

Konkurrenzversuche in 1:1-Gemischen aus α - und β -deuteriertem Diäthyläther einerseits – wobei fast ausschließlich der α -deuterierte Äther vom Perdeuteroäthyllithium angegriffen wurde – sowie α - und nicht-deuteriertem Diäthyläther andererseits – wobei beide Äther im gleichen Maße zersetzt wurden – zeigen, daß der undeuterierte Diäthyläther ebenso wie der α -deuterierte unter β -Eliminierung gespalten wird. Die Experimente gestatten allerdings keine Aussagen darüber, ob es sich hier ausschließlich um ionische Vorgänge handelt oder ob auch Radikal-Mechanismen im Spiel sind. Kinetische Messungen sowie Untersuchungen an anderen Äthern sind im Gange.

Eingegangen am 25. Oktober 1972 [Z 744]

solche α -Additionsprodukte als stabile Verbindungen isolieren.

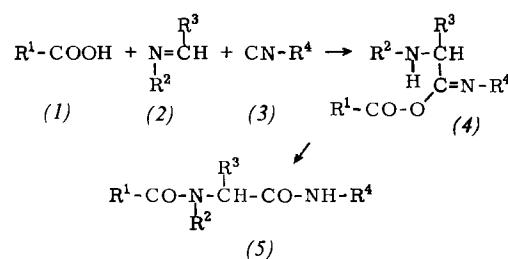
Die gut zugänglichen^[2] 1-Isocyano-cycloalkan-carbonsäureester (6) lassen sich leicht zu den wasserlöslichen Salzen (7) verseifen, die auch in Substanz einigermaßen stabil sind^[3]. Neutralisiert man die basisch reagierende, wäßrige Lösung von (7) in Gegenwart eines Aldimins (2) (z. B. $R^2 = \text{Benzyl}$, $R^3 = \text{Isopropyl}$) mit Mineralsäuren, so erhält man das Produkt (9), wenn es sofort in ein mit Wasser nicht mischbares inertes Lösungsmittel ausgeschüttelt wird. Setzt man (2) erst nach der Neutralisation zu, so entsteht (9) nicht.

Die freie 1-Isocyano-carbonsäure (8) konnte nicht isoliert werden, doch ist es plausibel anzunehmen, daß sie intermediär gebildet wird und die Vierkomponenten-Konden-

α -Additionsprodukte der Vierkomponenten-Kondensation

Von Dieter Marquarding*

Bei der Vierkomponenten-Kondensation^[**] nach Ugi^[1] reagieren Carbonsäuren (1) und Aldimine (2) mit Iso-



cyaniden (3) zu *N*-Acyl- α -aminosäure-amiden (5). Als Zwischenstufe wird das α -Additionsprodukt (4) angenommen, das sich irreversibel zu (5) stabilisiert. Wir konnten

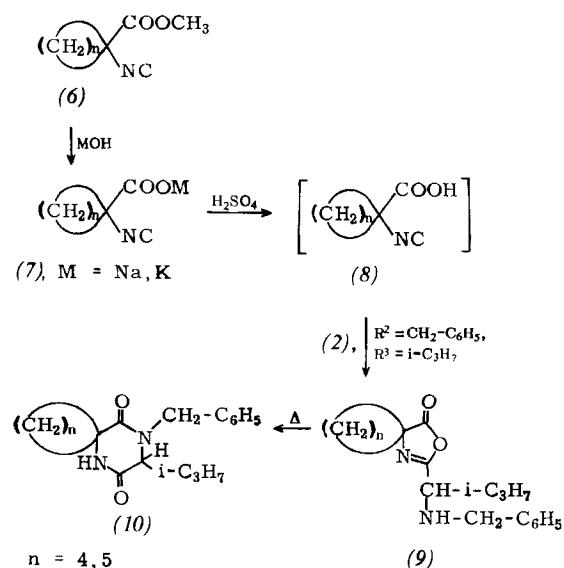


Tabelle 1. Eigenschaften der Verbindungen vom Typ (9) und (10).

Verb. Fp [°C]	Ausb. [%]	IR [cm ⁻¹] Azlacton	C≡N	C ₆ H ₅	CH ₂ -Ph	¹ H-NMR, δ [ppm] CH-iPr	Ring NH	CH(Me) ₂	(CH ₃) ₂ CH
(9), n=4 61–63 [a]	15	3305	1865 (s)	1665 (st)	7.32	3.76 [b]	3.18	1.96, 2.07	1.00, 0.93,
			1815 (st)		(s)	$J_{\text{gem}} = 13.0$	6.7 (d)	(m)	6.5 (d), 6.5 (d)
			1770 (s)		5 H	2 H	1 H	10 H	6 H
(9), n=5 66.5–68 [a]	77	3290	1812 (Sch)	1670 (st)	7.31	3.78 [b]	3.19,	1.70, 2.00	1.19, 0.96
			1815 (st)		(s)	$J_{\text{gem}} = 13.0$	6.7 (d)	(m)	6.5 (d), 6.5 (d)
			1885 (s)		5 H	2 H	1 H	12 H	6 H
Verb. Fp [°C]	Ausb. [%]	IR [cm ⁻¹] C=O	C ₆ H ₅	NH	CH ₂ Ph	¹ H-NMR, δ [ppm] CH-iPr	Ring	CH(Me) ₂	(CH ₃) ₂ CH
(10), n=4 144 [c]	90	3190	1675 (st)	7.24	≈ 7.75	5.48, 3.90, 3.71		≈ 1.8,	≈ 2.2
		(br.)	1645 (st)	(s)	(br.)	$J_{\text{gem}} = 15.0$	4.0 (d)	(m)	7.0 (d), 7.0 (d)
				5 H	1 H	1 H	2 H	9 H	6 H
(10), n=5 170–173 [c]	90	3200	1675 (st)		7.27	5.47; 3.92, 3.72,		≈ 1.6,	≈ 2.2
		(br.)	1655 (st)		(s)	$J_{\text{gem}} = 15.0$	4.0 (d)	(m)	6.9 (d), 6.9 (d)
			1638 (st)		6 H	1 H	2 H	11 H	6 H

[a] Aus Petroläther.

[b] δ -Wert, um den sich das AB-Quartett gruppieren. Der Abstand der inneren Linien beträgt 3.5 Hz. J_{gem} ist von der Größenordnung $\Delta\delta$.

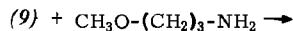
[c] Aus Methanol.

[*] Dr. D. Marquarding
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk

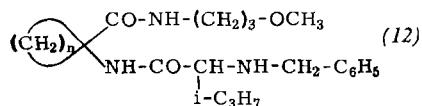
[**] Zu vier Komponenten kommt man, wenn man das Aldimin als Produkt aus Aldehyd und Amin auffaßt.

sation mit dem Aldimin (2) eingeht. Das α -Additionsprodukt muß hier das Azlacton (9) sein. Die physikalischen Daten^[4] (Tabelle 1) sind mit dieser Struktur vereinbar. Die Acylierung zu (10) (Tabelle 1) findet erst in der

Schmelze statt und verläuft fast quantitativ. Sowohl die intramolekulare Acylierung von (9) zu (10) als auch die Acylierung des primären Amins (11) durch (9), die zu (12) führt, sind weitere Bestätigungen der für (9) angenommenen Struktur [(12), n=4, Fp=80–81 °C, (12), n=5, Fp=74–75 °C, beide aus Petroläther.] Mit tert.-Butylamin reagiert (9) in benzolischer Lösung auch nach längerem Sieden nicht. Hierfür kann sterische Hinderung verantwortlich sein.



(11)



Die Struktur von (12) konnte sowohl durch IR- und NMR-Daten als auch durch eine unabhängige Synthese bestätigt werden [Vierkomponenten-Kondensation aus N-Benzylvalin (als Ammoniumsalz^[5]), Cyclopentanon oder -hexanon und 1-Isocyano-3-methoxypropan].

Die bemerkenswerte Stabilität von (9) kann auf seine Spirostruktur zurückgeführt werden, denn analoge Azlactone ohne Spirostruktur, z. B. von α -Isocyano- α -methylpropionsäure, werden zwar gebildet (starke Bande bei 1810 cm^{-1}), zersetzen sich aber beim Versuch der Isolierung.

2'-(1-Benzylamino-isobutyl)-cyclohexanspiro-4'-oxazolin-5-on (9), n=5

Man löst 0.01 mol (6), n=5, in 30 ml 1N Natronlauge, unterschichtet die klare Lösung mit Chloroform und gibt 0.02 mol (2), R²=Benzyl, R³=Isopropyl zu. Das Gemisch wird gut geschüttelt und mit 2N Schwefelsäure neutralisiert. Die Chloroformphase wird abgetrennt, getrocknet und in Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird über Kieselgel (Merck, 0.05–0.2 mm) (Petroläther-Essigester 10:1) gereinigt.

Eingegangen am 31. Oktober 1972 [Z 745]

[1] G. Gokel, G. Lüdke u. I. Ugi in I. Ugi: Isonitrile Chemistry. Academic Press, New York 1971, S. 145, und dort zit. Lit.

[2] I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer u. K. Offermann, Angew. Chem. 77, 492 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 472 (1965); in W. Foerst: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1966, Bd. IV, S. 37.

[3] D. Marquarding, unveröffentlichte Arbeiten (1969).

[4] IR-Daten vgl. E. Schnabel, Liebigs Ann. Chem. 688, 238 (1965).

[5] I. Ugi u. C. Steinbrückner, Chem. Ber. 94, 2802 (1961).

Synthese von 8,8'-Biheptafulvenyl

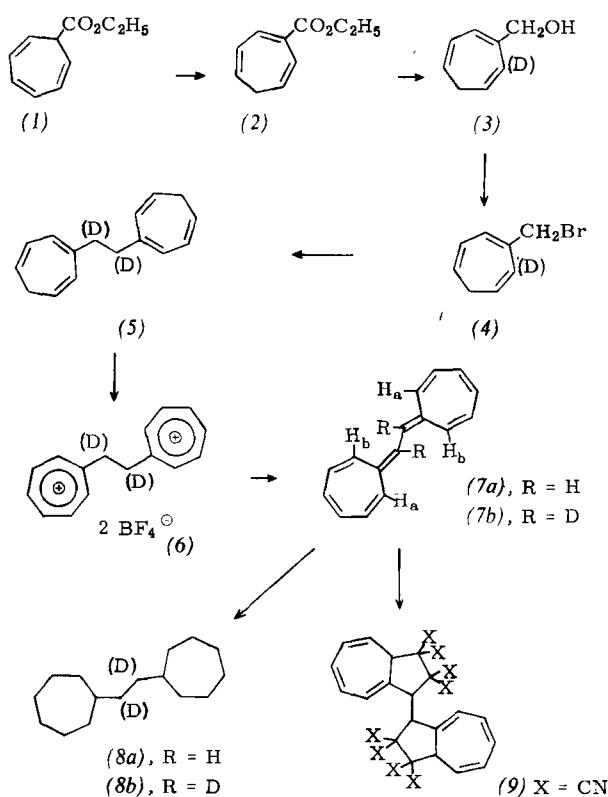
Von Shigeyasu Kuroda, Masaji Oda und Yoshio Kitahara^[*]

Wir erhielten 8,8'-Biheptafulvenyl (7a) auf folgendem Wege: Durch Erhitzen von 7-Cycloheptatriencarbonsäure-

[*] Dipl.-Chem. S. Kuroda, Dr. M. Oda und Prof. Dr. Y. Kitahara [**]
Department of Chemistry, Faculty of Science
Tohoku University, Sendai 980 (Japan)
Z. Zt. Department of Chemistry, Columbia University,
New York, N. Y. (USA)

[**] Korrespondenzautor

äthylester (1)^[1] (5 Std. in Xylool unter Rückfluß) entsteht das Produkt der 1,5-sigmatropen Wasserstoff-Verschiebung, der 3-Carbonsäureester (2) (verunreinigt mit ca. 5% 1-Ester). Die Reduktion von (2) mit LiAlH₄ ergibt in hoher Ausbeute den Alkohol (3) ($K_p=66$ –67 °C/1 Torr). Er läßt sich durch Umsetzung mit überschüssiger konzentrierter Bromwasserstoffsäure im Eisbad leicht in 63% Ausbeute in das Bromid (4) umwandeln ($K_p=69$ –72 °C/2 Torr). Bei Behandlung mit Magnesium in Äther kuppelt (4) in 85% Ausbeute zu 1,2-Di(3-cycloheptatrienyl)äthan (5) ($K_p=107$ –110 °C/0.2 Torr, m/e=210). Die Hydridabstraktion mit 2 Äquivalenten Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in Dichlormethan ergibt in 60% Ausbeute das Salz (6) ($F_p=228$ –230 °C), dessen Struktur ¹H-NMR-spektroskopisch gesichert wurde [60 MHz, in CF₃COOH, TMS, $\delta=9.33$ (m) und 4.08 ppm (s), Verhältnis 3:1].



8,8'-Biheptafulvenyl (7a) wurde aus (6) leicht in 46% Ausbeute durch Abspaltung von Tetrafluoroborsäure mit Triäthylamin in Dichlormethan erhalten. Das Dideuterio-Derivat (7b) ließ sich analog – unter Verwendung von LiAlD₄ – darstellen. (7a) und (7b) können durch Chromatographie der konzentrierten Reaktionsmischung an einer kurzen Kieselgel-Säule isoliert werden. Festes (7a) und (7b) zersetzen sich an der Luft bei Raumtemperatur in einem Tag vollständig, sind jedoch in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung mäßig beständig und nach einem Tag noch unverändert.

(7a) kristallisiert bei 20 °C aus n-Hexan/Dichlormethan in rotbraunen Nadeln, $F_p=120$ –121 °C; m/e=206 (M⁺), 128, 115, 103, 91 und 78; IR(KBr): $\nu_{max}=3010$ s, 1573 st, 924 m, 878 m, 744 st und 720 cm⁻¹; UV(Cyclohexan): $\lambda_{max}=242$ (log ε=4.20), 412 (4.61) und 438 nm (4.54). Die intensive Absorption im Sichtbaren liegt bei etwa 65 nm größerer Wellenlänge als beim Heptafulvalen (7,7'-Bicycloheptafulvenyliden)^[2, 3].