

Die Dimerisierung „push-pull“-substituierter Allene

Von Rolf W. Saalfrank^[*]

Die Dimerisierung von Allenen in einer [2+2]-Cycloaddition^[11], die zu 1,2-Bis(methylen)cyclobutan-Derivaten führt, ist hinreichend bekannt. Weit weniger untersucht sind Allendimerisierungen, die unter Beteiligung der Substituenten ablaufen, wie die Bildung von Dehydrazetsäure aus Allencarbonäure^[12] oder die Dimerisierung von Triphenylchlorallen zu Rubren-Derivaten^[13]. Im folgenden wird über die Dimerisierung der Diäthoxyvinyliden-tetrahydrofuranone (1a) und -cyclopantanone (1b)^[14] zu den Tetracyclen (2a) bzw. (2b) berichtet, die der genannten Dimerisierung von Triphenylchlorallen ähneln.

Die Diäthoxyopyrane (2) gehen beim Kochen in Eisessig nahezu quantitativ in die kondensierten α -Pyrone (4) über. Diese sind stark fluoreszierende Substanzen, die bei Anregung ihrer gesättigten Methylenchloridlösungen mit einem Stickstofflaser starke Emission zeigen. Wegen ihrer auffallenden Stabilität sind sie als Laserfarbstoffe besonders gut geeignet. Für die Verbindungen (4a) und (4b) ergeben sich die weiteren, nicht in Tabelle 1 aufgeführten spektralen Daten: UV-Spektrum (C_2H_5OH): $\lambda_{max} = 410$ nm ($\epsilon = 10\,500$) bzw. 420 nm (12\,100); Farbstofflaser-Emissionsspektrum (CH_2Cl_2): $\lambda_{max, \text{Laser}} \approx 485$ und 510 nm bzw. 495 und 515 nm^[6].

Bei der Reduktion der α -Pyrone (4) mit Zink in Eisessig entstehen in guten Ausbeuten die kondensierten Lactone (5)^[7].

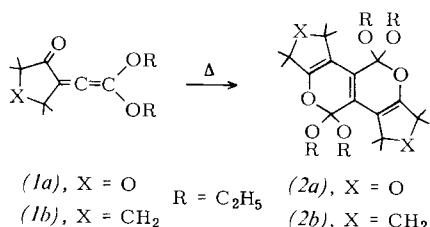
Tabelle 1. Daten der Verbindungen (2a), (2b), (4a), (4b), (5a) und (5b) [5].

Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	¹ H-NMR (60 MHz, τ -Werte, TMS intern, in $CDCl_3$)
(2a)	48 [a]	140	1634	8.91 (12H, t); 8.55 (12H, s); 8.25 (12H, s); 6.33 (8H, q) [c]
(2b)	45 [a]	144	1621	8.85 (12H, t); 8.84 (12H, s); 8.70 (12H, s); 8.35 (4H, s); 6.42 (8H, q)
(4a)	96	291 [b]	1730, 1608	8.55 (12H, s); 8.34 (12H, s)
(4b)	93	252 [b]	1727, 1590	8.73 (12H, s); 8.55 (12H, s); 8.09 (4H, s)
(5a)	65	215	1773, 1704	8.81 (12H, s); 8.71 (6H, s); 8.68 (6H, s); 7.06 (2H, s) [c]
(5b)	63	179	1764, 1695	8.85 (24H, s); 8.25 (4H, s); 6.54 (2H, s)

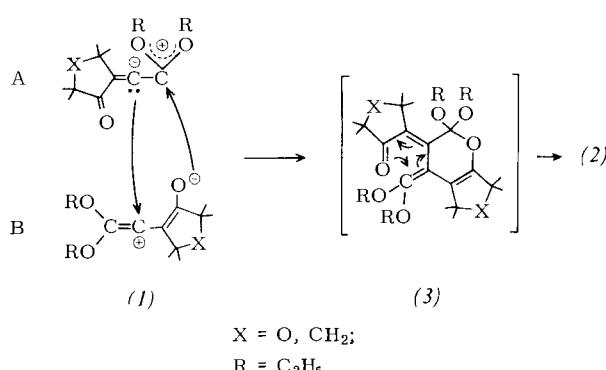
[a] Bezogen auf eingesetztes 2,2-Diäthoxyvinyl-phosphoniumsalz.

[b] Langsame Sublimation ab ca. 200 °C.

[c] In C_6D_6 .



Die Allene (1) lassen sich durch die mesomeren Grenzstrukturen A und B beschreiben. Es wird angenommen, daß durch 1,4-dipolare Cycloaddition des α , β -ungesättigten Ketosystems eines Allenmoleküls an die ketenacetalische Doppelbindung eines zweiten zunächst die cisoide 2,2-Diäthoxypyran-Zwischenstufe (3) entsteht. Diese geht schließlich in einer elektrocyclischen, der Hexatrien-Cyclohexadien-Isomerisierung analogen Reaktion in die Dimeren (2) über, deren Struktur eindeutig aus den in Tabelle 1 angegebenen spektralen Daten hervorgeht.

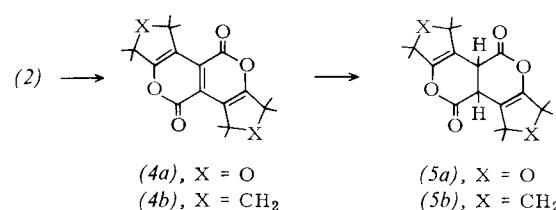


[*] Dr. R. W. Saalfrank

Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

4,4,9,9-Tetraäthoxy-1,1,3,3,6,6,8,8-octamethyl-1,3,4,6,8,9-hexahydro-2,5,7,10-tetraoxaindene[5,4-e]inden (2a) und -1,2,3,4,6,7,8,9-octahydro-5,10-dioxaindene[5,4-e]inden (2b)

Zu der aus 18.0 g (40 mmol) 2,2-Diäthoxyvinyl-triphenylphosphonium-tetrafluoroborat hergestellten, gekühlten benzolischen Lösung von 2,2-Diäthoxyvinyliden-triphenylphosphoran^[1a] tropft man unter Rühren rasch eine benzolische Lösung von 5.5 g (35 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyltetrahydrofuran-3,4-dion oder 5.4 g (35 mmol) 3,3,5,5-Tetramethyl-1,2-cyclopentandion. Man zieht das Lösungsmittel bei Raumtemperatur ab, extrahiert den harzigen Rückstand mehrmals mit Petroläther und filtriert vom Triphenylphosphinoxid ab. Nach Abziehen des Petroläthers und anschließender Kugelrohrdestillation (ca. 110 °C/0.5 Torr) erhält man 5.1 g (20 mmol) 2-(2,2-Diäthoxyvinyliden)-3,3,5,5-tetramethylcyclopantanone



(1b), das bei längerem Erhitzen auf etwa 140–160 °C fast vollständig zu (2b) dimerisiert. Unter den angewendeten Bedingungen kann 4-(2,2-Diäthoxyvinyliden)-2,2,5,5-tetramethyltetrahydrofuran-3-on (1a) nicht isoliert werden. Nach Abziehen des Petroläthers erhält man in diesem Falle direkt (2a). Die Dimeren (2) lassen sich aus Äther umkristallisieren.

1,1,3,3,6,6,8,8-Octamethyl-1,3,6,8-tetrahydro-2,5,7,10-tetraoxaindene[5,4-e]inden-4,9-dion (4a) und -1,2,3,6,7,8-hexahydro-5,10-dioxaindene[5,4-e]inden-4,9-dion (4b)

5 mmol (2a) oder (2b) werden in 20 ml Eisessig 30 min unter Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen, filtriert und wäscht

die grünlich-gelben, stark fluoreszierenden Kristalle von (4a) bzw. (4b) mit Methanol.

eingegangen am 3. Dezember 1973 [Z 967]

[1] a) H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank u. J. P. Snyder, *Chem. Ber.* 106, 2601 (1973); b) O. J. Muscio Jr. u. T. L. Jacobs, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2867; c) T. L. Jacobs u. O. J. Muscio Jr., *ibid.* 1970, 4829; d) E. V. Dehmlow u. G. C. Ezimora, *ibid.* 1972, 1265.

[2] G. Eglington, E. R. H. Jones, G. H. Mansfield u. M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 1954, 3197.

[3] P. D. Landor u. S. R. Landor, *J. Chem. Soc.* 1963, 2707.

[4] R. W. Saalfrank, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3985.

[5] Alle Verbindungen ergaben korrekte Werte bei der C,H-Analyse. In den Massenspektren trat jeweils die zu erwartende Molekül-Massenlinie auf.

[6] Ich danke Herrn Prof. Dr. F. P. Schäfer, Göttingen, für die Aufnahme der Farbstofflasers-Emissionsspektren. Vgl. hierzu auch D. Basting, F. P. Schäfer u. B. Steyer, *Appl. Phys.*, im Druck.

[7] Die Bestimmung der Stereochemie der Lactone (5) durch röntgenographische Kristallstrukturanalyse ist noch nicht abgeschlossen.

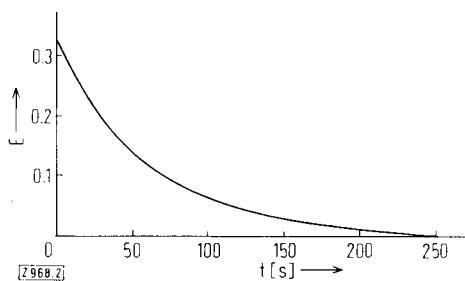


Abb. 2. Kinetischer Verlauf der Kupplungsreaktion

H-Gly-Ala-Pro-PEG (10^{-2} mol/l) + Ac_2O (10^{-2} mol/l)

Verfolgung der Anhydridbande bei 1820 cm^{-1} . v_{rel} (bezogen auf Reaktion a in Abb. 1) = 1.11.

v_{rel} kann in einem Konzentrationsbereich von 10^{-1} bis 10^{-3} mol/l gemessen werden. Zur Ermittlung absoluter Geschwindigkeitskonstanten muß eine Eichkurve aufgenommen und in hoher Verdünnung gearbeitet werden.

Die Änderung der Absorptionsbanden kann direkt in der Reaktionslösung im Durchflußverfahren gemessen werden. Daher eignet sich das Verfahren auch für heterogene Reaktionen, z. B. für die Peptidsynthese an festen Trägern^[3]. Durch die Einfachheit der Methodik ist eine breite Anwendung der IR-Spektroskopie zu kinetischen Untersuchungen denkbar.

eingegangen am 29. Oktober 1973 [Z 968]

[1] J. J. Maher, M. E. Furey u. L. J. Greenberg, *Tetrahedron Lett.* 1971, 27; R. H. Andreatta u. H. Rink, *Helv. Chim. Acta* 56, 1205 (1973); E. Bayer, M. Mutter, R. Uhmann, J. Polster u. H. Mauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck.

[2] H. Schüssler u. H. Zahn, *Chem. Ber.* 95, 1076 (1962); H. Hagenmaier u. H. Frank, *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.* 353, 1973 (1972).

[3] R. B. Merrifield, *Advan. Enzymol.* 32, 221 (1969).

[4] M. Mutter, H. Hagenmaier u. E. Bayer, *Angew. Chem.* 83, 883 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 811 (1971); M. Mutter u. E. Bayer, *Nature* 237, 512 (1972); *Angew. Chem.* 86, 101 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 88 (1974).

Kinetische Untersuchung der Peptidkupplung^[**]

Von Manfred Mutter und Hanspaul Hagenmaier^[*]

Bis heute gibt es nur wenig Informationen über die Kinetik der Peptidkupplung^[1], obwohl gerade diese Kenntnisse Voraussetzung jeglicher Optimierung der Peptidsynthese sind. Die IR-Spektroskopie ist unseres Wissens noch nicht zu derartigen Untersuchungen herangezogen worden. Das Prinzip sei an einigen Beispielen illustriert. Bei der Peptidsynthese mit symmetrischen Anhydriden^[2] wird die Anhydridbande bei 1810 bis 1820 cm^{-1} schwächer, während zwischen 1640 und 1700 cm^{-1} eine Amidbande entsteht.

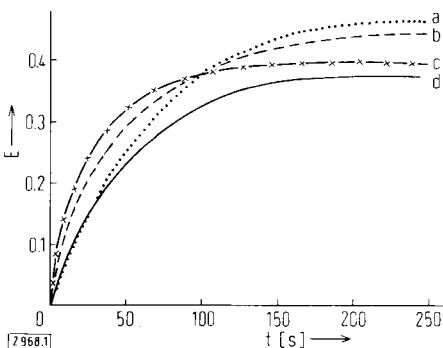


Abb. 1. Verfolgung von Kupplungsreaktionen nach der „stop-flow“-Methode im Bereich der Amidbande (1635 – 1645 cm^{-1}). Konzentration sämtlicher Reagenzien: 10^{-2} mol/l in Methylchlorid. PEG = Polyäthylenglykol. In Klammern: relative Reaktionsgeschwindigkeit v_{rel} . a) Dibutylamin + Boc-Pro-Anhydrid (1.00); b) H-Gly-OC₂H₅ + Ac₂O (1.64); c) H-Pro-PEG [4] + Ac₂O (2.57); d) Dibutylamin + Ac₂O (1.36). Die Reaktionslösungen wurden mit einer Zweikolbenpumpe in einem pfeilförmigen Mischblock in gleichem Volumen zusammengeführt und in die Durchflußküvette (Schichtdicke 0.2 mm, NaCl) gepumpt.

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen den kinetischen Verlauf einiger Kupplungs-(N-Acylierungs-)reaktionen. Aufgetragen ist die zeitliche Änderung der Amid- bzw. Anhydridbande. Es wurden jeweils beide Banden verfolgt; beide Kurven ergeben erwartungsgemäß die gleichen Geschwindigkeitskonstanten. Zur Bestimmung relativer Kupplungsgeschwindigkeiten

[*] Dr. M. Mutter und Prof. Dr. H. Hagenmaier
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Auf der Morgenstelle

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Synthese von Tetrahydrocyclotetradeca[*c*]furanen („Didehydro[14]annuleno[*c*]furanen“), 18π -Elektronen-Analoga von Isobenzofuran^{[1][****]}

Von Philip J. Beeby, Rex T. Weavers und Franz Sondheimer^[*]

Die Anellierung von Carbocyclen mit maximaler Anzahl nicht-kumulierter Doppelbindungen an die C-3—C-4-Bindung von Furan führt zu einer interessanten Verbindungsklasse. Beispiele sind die $4n$ π -Elektronensysteme Cyclobuta[*c*]furan (1)^[2] und Cycloocta[*c*]furan (3)^[3] sowie das $(4n+2)\pi$ -Elektronensystem Isobenzofuran (2)^[4]. Wir beschreiben hier die Synthese der beiden ersten makrocyclischen Beispiele dieser Reihe, der $(4n+2)\pi$ -Elektronensysteme 10,11,12,13-Tetrahydro-6,7,8,9,14,15,16,17-octahydro-dibenzo[6,7:12,13]cyclotetradeca[*c*]furan (9) und 7,12-Dimethyl-8,9,10,11-tetrahydrocyclotetradeca[*c*]furan (12).

Die Wittig-Reaktion von 3,4-Furandicarbaldehyd (4)^[5,6] und 2 Äquivalenten des Phosphoniumsalzes (6)^[7] in Dimethylformamid mit Lithiumäthanolat in Äthanol bei 80°C führt

[*] Dr. P. J. Beeby^[**], Dr. R. T. Weavers^[***] und Prof. Dr. F. Sondheimer
Chemistry Department, University College
Gordon Street, London WC1H 0AJ (England)

[**] Neue Adresse: Syntex Research, Palo Alto, California 94304 (USA)

[***] Neue Adresse: Chemistry Department, University of Otago, Dunedin (Neuseeland)

[****] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council unterstützt.