

was sich mit der leicht asymmetrischen Umgebung der beiden Sauerstoffatome in Bindungslängen und O—Br-Kontakten korrelieren läßt. Eine Abweichung von der gestreckten Anordnung O—H—O um etwa 5° wurde bisher bei allen H_3O^+ -Ionen beobachtet, die nicht durch ein Symmetriezentrum auf 180° festgelegt sind.

Im Gegensatz zu den terminalen Wasserstoffatomen zeigt das zentrale Atom seine größte Schwingungsamplitude annähernd in Bindungsrichtung – ein Befund, der in ähnlichen Fällen mit einer breiten, flachen Potentialmulde erklärt wurde^[6]. Es spricht nichts für eine Fehlordnung des Wasserstoffatoms zwischen zwei je halbbesetzten Teillagen.

Eingegangen am 23. April 1976 [Z 467]

CAS-Registry-Nummern:
 $\text{H}_3\text{O}^+\text{Br}^-$: 51222-77-6.

- [1] J. M. Williams u. S. W. Peterson, *Acta Crystallogr.* A25, S 113 (1969); J.-O. Lundgren u. J. M. Williams, *J. Chem. Phys.* 58, 788 (1973); J.-O. Lundgren u. R. Tellgren, *Acta Crystallogr.* B30, 1937 (1974).
 [2] J. M. Williams u. S. W. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 776 (1969); G. D. Brunton u. C. K. Johnson, *J. Chem. Phys.* 62, 3797 (1975).
 [3] Proben mit dem genauen Molverhältnis 1:2 wurden vorbereitet von Prof. J. E. Finholt, Carlton College, Northfield, Minn.
 [4] J.-O. Lundgren, *Acta Crystallogr.* B26, 1893 (1970).
 [5] H. W. B. Roozeboom, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 4, 344 (1885).
 [6] A. Sequeira, C. A. Berkebile u. W. C. Hamilton, *J. Mol. Struct.* 1, 283 (1967-1968); A. L. Macdonald, J. C. Speakman u. D. Hadzi, *J. Chem. Soc. Perkin II* 1972, 825.

Das Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptenyl-Kation, ein neues Isomer des Tropylium-Ions^[**]

Von Manfred Christl und Gertrud Freitag^[*]

Carbokationen der Summenformel C_7H_7^+ sind eingehend untersucht worden^[1], nicht zuletzt wegen des theoretischen Interesses an den Bindungsverhältnissen im Tropylium-Ion und im 7-Norbornadienyl-Kation. Obwohl Mitglied dieser Familie, blieb das Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptenyl-Kation (1) bisher unbekannt^[1b]. Wir berichten hier über einen ergiebigen Zugang zu diesem System und über seine Umlagerung.



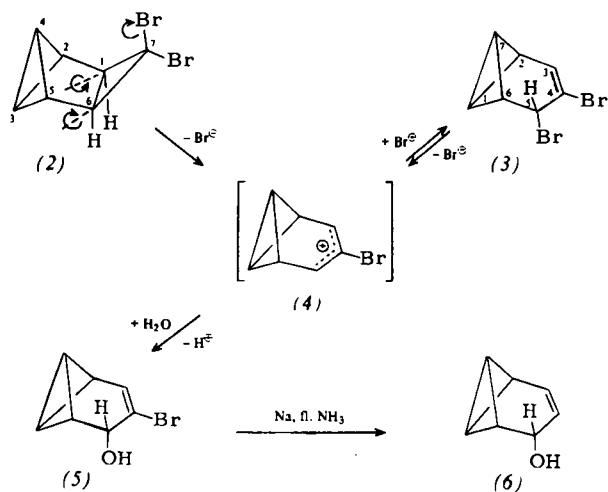
7,7-Dibromtetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (2) geht in inerten Lösungsmitteln wie Tetrachlormethan bei 80°C in 15 h glatt in 4,5-Dibromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (3) über^[2] und liefert so einen Hinweis auf die beachtliche Stabilität des 4-Bromtricycloheptenyl-Kations (4). Austritt des *endo*-ständigen Broms als Anion und disrotatorische Öffnung der 1,6-Bindung in (2) führen direkt zu (4), das durch das Bromid-Ion unter Bildung von (3) abgefangen wird. In 50proz. wäßrigem, triethylaminhaltigem Aceton ist (2) schon bei Raumtemperatur nicht mehr stabil. Das polare Solvens erleichtert die Ionisation zu (4), aus dem mit Wasser als Nucleophil der Alkohol (5)^[3], $\text{Kp}=40\text{--}60^\circ\text{C}$ (Bad)/0.01 Torr, $\text{Fp}=62\text{--}65^\circ\text{C}$, hervorgeht. (5) ist auch aus (3) erhältlich, und zwar in 60–70 % Ausbeute durch Solvolysen in triethylaminhaltigen Tetrahydrofuran- oder Aceton-Wasser-Gemischen bei Raumtemperatur. Mit Natrium in flüssigem Ammoniak bei -70°C geht (5) in ca. 60 % Ausbeute in das bromfreie Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-

[*] Dr. M. Christl und G. Freitag
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Am Hubland, 8700 Würzburg

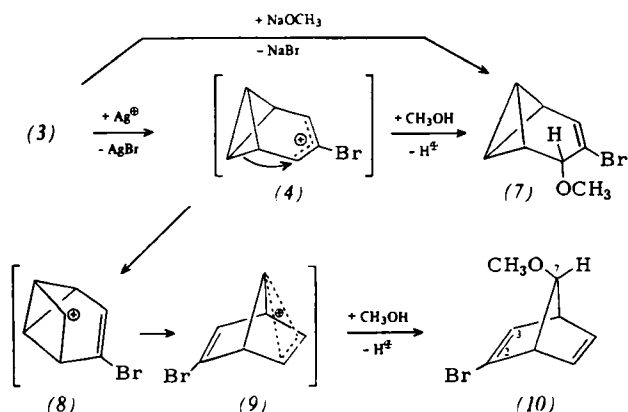
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

hept-4-en-3-ol (6)^[3], $\text{Kp}=75\text{--}78^\circ\text{C}/15$ Torr, $\text{Fp}=16\text{--}19^\circ\text{C}$, über, das kürzlich auf anderem Wege synthetisiert wurde^[4].

Aus (5) und (6) sind mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in der üblichen Weise die 3,5-Dinitrobenzoate darstellbar. Wie aufgrund des Solvolyseverhaltens von (3) nicht anders zu erwarten war, erhielten wir aus dem (5)-Dinitrobenzoat^[3], $\text{Fp}=122\text{--}124^\circ\text{C}$, bei 6 h Rückflußkochen in 65proz. wäßrigem Aceton in Gegenwart von Diisopropylethylamin lediglich (5) in 65 % Ausbeute. Dagegen isolierten wir bei der Solvolysereaktion des (6)-Dinitrobenzoats^[3], $\text{Fp}=94^\circ\text{C}$, im gleichen Medium nach 3 h bei 70°C in 60 % Ausbeute ein 7:3-Gemisch aus (6) und Di-2,4,6-cycloheptatrienylether. Wir vermuten, daß intermediär auftretendes (1) sich in das 7-Norbornadienyl-Kation umlagert und mit Wasser zum 7-Norbornadienol reagiert (s.u.). Die leichte Umwandlung des letzteren in Di-2,4,6-cycloheptatrienylether in wäßrig-alkalischer Lösung wurde kürzlich beschrieben^[5].



Einen besseren Einblick in das Umlagerungsgeschehen gestattet das Kation (4) in weniger nucleophilem Medium. Tropft man bei Raumtemperatur benzolisches Silberperchlorat in eine Lösung von (3) in einem 15:4:2-Gemisch aus Ether, Methanol und Triethylamin^[6], so fällt momentan Silberbromid aus, und man isoliert in 60 % Ausbeute 4-Brom-5-methoxytricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (7) und 2-Brom-*syn*-7-methoxynorbornadien (10) im Verhältnis 88:12. Vereinigt man Toluollösungen von (3) und Silberperchlorat bei Raumtemperatur oder bei -70°C und fügt nachträglich Methanol zu, so ist mit 60 % Ausbeute (10)^[3], $\text{Kp}=95\text{--}105^\circ\text{C}$ (Bad)/14 Torr, das alleinige Produkt. Die Stereochemie an C-7 folgt aus der 1.1-Hz-Kopplung von H-7 mit H-3^[7]. (7)^[3], $\text{Kp}=44\text{--}45^\circ\text{C}/0.04$ Torr, entsteht in 95 % Ausbeute aus (3) mit Natriummethanolat in Methanol.



Es ist unwahrscheinlich, daß die Silber(I)-Ionen die Umlagerung des Kations (4) beeinflussen, da sie unter den Reaktionsbedingungen selbst das neutrale (7) nicht angreifen. Der Übergang in das 7-Norbornadienyl-System wird am einfachsten durch eine 1,2-Verschiebung einer der vier peripheren Bicyclobutanbindungen zum benachbarten kationischen Zentrum hin erklärt. Aus (4) resultiert so (8), das 2-Brom-7-norbornadienyl-Kation in einer der klassischen Schreibweisen^[1c]. (9) entspricht der allgemein akzeptierten Bishomocyclopropenyl-Struktur^[1]. Daß das Nucleophil Methanol von der Seite der freien, hier bromsubstituierten Doppelbindung her an C-7 eintritt, ist kennzeichnend für 7-Norbornadienyl-Kationen^[1c].

Als Triebkraft für die Umlagerung, der immerhin die Allylmesomerie in (4) zum Opfer fällt, dürfte die Verminderung der Spannungsenergie bei der Ringerweiterung (4) → (8) und schließlich die hohe Stabilität von (9) wirken.

Eingegangen am 6. Mai 1976 [Z 471]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 59574-39-9 / (2): 50399-12-7 / (3): 52911-87-2 / (5): 59574-40-2 / (5)-Dinitrobenzoat: 59574-41-3 / (6): 59574-42-4 / (6)-Dinitrobenzoat: 59574-43-5 / (7): 59574-44-6 / (10): 59574-45-7 / 3,5-Dinitrobenzoylchlorid: 99-33-2 / Di-2,4,6-cycloheptatrienylether: 16273-47-5 / AgBr: 7785-23-1 / AgClO₄: 7783-93-9.

- [1] a) G. A. Olah u. P. v. R. Schleyer: Carbonium Ions. Wiley-Interscience, New York; b) R. E. Leone, J. C. Barborak u. P. v. R. Schleyer in [1a], Bd. 4, S. 1837 (1973); c) P. R. Story u. B. C. Clark, Jr. in [1a], Bd. 3, S. 1007 (1972).
- [2] M. Christl u. G. Brüntrup, Angew. Chem. 86, 197 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 208 (1974).
- [3] Elementaranalysen, Massen- und ¹H-NMR-Spektren aller neuen Verbindungen stehen mit den angegebenen Strukturen im Einklang.
- [4] H. Prinzbach, H. Babsch u. H. Fritz, Tetrahedron Lett. 1976, 2129. Wir danken Herrn Prof. Prinzbach für die Absprache hinsichtlich der Darstellung von (1) aus (6).
- [5] B. Franzus, M. L. Scheinbaum, D. L. Waters u. H. B. Bowlin, J. Am. Chem. Soc. 98, 1241 (1976).
- [6] In Abwesenheit von Silberperchlorat ist (3) in diesem Gemisch stabil.
- [7] Vgl. E. I. Snyder u. B. Franzus, J. Am. Chem. Soc. 86, 1166 (1964).

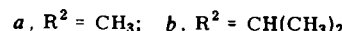
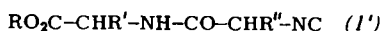
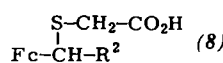
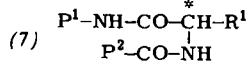
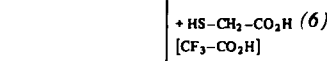
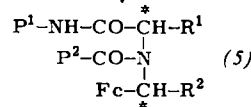
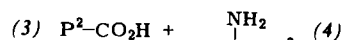
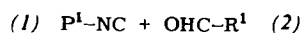
Wiedergewinnung der chiralen α-Ferrocenylalkylamine bei der stereoselektiven Peptid-Synthese durch Vierkomponenten-Kondensation^[**]

Von Gerhard Eberle und Ivar Ugi^[*]

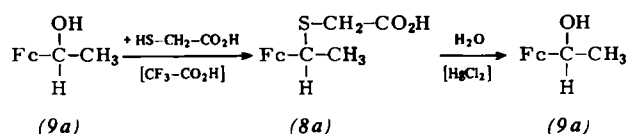
Als chirale Amin-Komponenten für stereoselektive Peptid-Synthesen durch Vierkomponenten-Kondensation haben sich α-Ferrocenylalkylamine (4) besonders bewährt^[1]. In Kombination mit der kürzlich gefundenen Stereoselektivitäts-Multiplikation^[2] und der Stereoselektivitäts-Erhöhung durch Zusatz von quartären Ammoniumsalzen der Säure-Komponente (3)^[3] lassen sich mit den Aminen (4), vor allem α-Ferrocenylisobutylamin (4b)^[1,2], stereochemisch praktisch einheitliche Produkte (5) [und (7)] erhalten (Schema 1).

Bei den bisher gebräuchlichen Methoden zur Abspaltung der chiralen Ferrocenylalkylgruppe aus dem Kondensationsprodukt (5)^[1,2] gelang es nicht, das chirale Amin (4) zurückzugewinnen. Dies ist ein erheblicher Nachteil, da die Amine (4) nur mit relativ großem Aufwand darstellbar sind^[1].

Kürzlich berichteten Ratajczak und Misterkiewicz^[4], daß α-Ferrocenylethanol (9a) in Gegenwart von Trifluoressigsäure mit Thioglycolsäure (6) zu (8a) reagiert und daß sich (9a) aus (8a) durch Hydrolyse in Gegenwart von HgCl₂



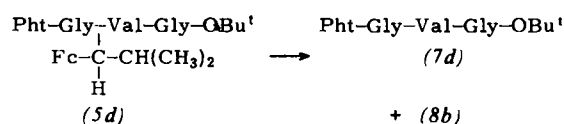
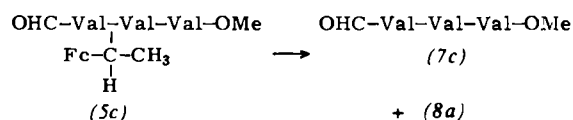
Schema 1. Stereoselektive Synthese der Peptid-Derivate (5) durch Vierkomponenten-Kondensation der Verbindungen (1) bis (4), Spaltung von (5) mit Thioglycolsäure (6) in Gegenwart von Trifluoressigsäure zu den Peptiden (7) und (α-Ferrocenylalkylthio)essigsäuren (8) sowie Rückgewinnung der chiralen Ausgangskomponente (4). (1) ist ein Isocyanid, das sich von einem α-Aminosäure- oder Peptidester ableitet, vorzugsweise ein N-(α-Isocyanoacyl)-α-aminosäureester (1'). (2) ist ein α-Aminoaldehyd OHC-CHR-NH₂ und (3) eine α-Aminosäure oder ein Peptid mit N-terminaler Schutzgruppe. Fc = Ferrocenyl.



wiedergewinnen läßt, wobei die Reaktion (8a) → (9a) dem retentiven S_N1-Typ^[5] angehört.

Wir fanden nun, daß N-(α-Ferrocenylalkyl)-Peptid-Derivate (5) von (6) in Gegenwart von Trifluoressigsäure glatt zu (7) und (8) gespalten werden, und zwar unter vollständiger Retention der Konfiguration des Chiralitätszentrums, welches den Ferrocenyl-Liganden trägt.

Aus dem Tripeptid-Derivat (5c)^[6] lassen sich beispielsweise bei Raumtemperatur in 0.05 M Acetonlösung mit überschüssiger Thioglycolsäure (6) und einer katalytischen Menge Trifluoressigsäure in 24 h mit 94 % Ausbeute die Spaltprodukte (8a) und (7c) gewinnen. – Läßt man (5d)^[6] in Trifluoressigsäure 48 h mit Thioglycolsäure (6) reagieren, erhält man (8b) und (7d) in 87 % Ausbeute.



Die so erhaltenen (α-Ferrocenylalkylthio)essigsäuren (8a) und (8b) sind optisch rein, wie der Vergleich mit Literaturwerten und die Weiterreaktion zu den Aminen (4) zeigten. Löst man (R)-(8a) oder (R)-(8b) in konzentriertem Ammoniak und gibt NH₄Cl und HgCl₂ zu (Molverhältnis 1:2:2), so entsteht in 7 bis 9 h bei 25°C (4a) in 78 % bzw. (4b) in 73 % Ausbeute. Beide Amine (4) sind 98 bis 99 % optisch rein.

[*] Dipl.-Chem. G. Eberle und Prof. Dr. I. Ugi
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
Atcsstraße 21, 8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.