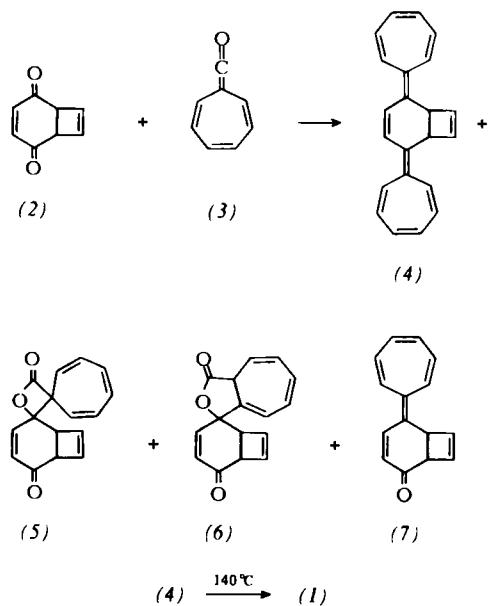


Die erfolgreiche thermische Isomerisierung von 2,5-Bis(diphenylmethylene)bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien zu 5,8-Bis(diphenylmethylene)-1,3,6-cyclooctatrien<sup>[1]</sup> veranlaßte uns, Verbindung (1) durch eine analoge Reaktion darzustellen.

Die Umsetzung<sup>[2]</sup> von Bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-2,5-dion (2)<sup>[3]</sup> mit 2.5 Äquiv. *in situ* aus 1-Cycloheptatrien-carbonsäurechlorid und Triethylamin (16 h in Benzol bei Raumtemperatur) dargestelltem 7-Carbonylcycloheptatrien (3)<sup>[4]</sup> ergab nach Chromatographie an Silicagel (in der Reihenfolge der Elution) 2,5-Bis(7-cycloheptatrienyliden)bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien (4), das  $\beta$ -Lacton (5), eine Mischung von  $\gamma$ -Lactonen, die sich durch die Anordnung der Doppelbindungen im siebengliedrigen Ring unterscheiden [Beispiel: Verbindung (6)], und das Heptafulven-Derivat (7) in 2.5, 32.1, 4.8 bzw. 3.2% Ausbeute<sup>[5]</sup>. (7) ist bei Raumtemperatur ziemlich beständig, während (4) äußerst lufotempfindlich ist.



Beim Rückflußkochen in Benzol lagerte sich (5) zu 64 % in (6) (und isomere  $\gamma$ -Lactone) um; das erwünschte decarboxyierte Produkt (7) entstand nur in 32 % Ausbeute. Wie wir fanden, katalysiert Silicagel in Benzol die quantitative<sup>[5]</sup> Decarboxylierung von (5) zu (7) bei Raumtemperatur. Die Umsetzung von (7) mit (3) in siedendem Benzol ergab (4) in 28 % Ausbeute. Ein einfacher Zugang zu (4) (18 % Ausbeute) war die 10minütige Umsetzung von (2) und (3) in siedendem Benzol.

Beim Erhitzen einer benzolischen Lösung von (4) auf 140°C im verschlossenen Rohr ( $N_2$ -Atmosphäre) verschwand das NMR-Signal der Brückenkopfprotonen von (4) nach 2 h. Verbindung (1) wurde durch vorsichtige Chromatographie unter  $N_2$  an einer kurzen Silicagelsäule (Elution mit *n*-Hexan) als rotbraunes, lufotempfindliches Öl in 73 % Ausbeute erhalten.

Tabelle 1. Physikalische Daten von (1) und (4).

(1): rotbraunes Öl; IR (rein): $\nu_{\text{max}} = 3010, 1552, 1260, 727 \text{ cm}^{-1}$ ; UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 226$ ( $\epsilon = 18600$ ), 414 nm (15100); $^1\text{H-NMR}$ ( $C_6D_6$ , 100 MHz): $\delta = 5.5-6.3 \text{ ppm}$ [m einschließlich eines Singulets bei 6.16 ppm (ca. 2H; H-6, H-7)]
(4): dunkelrotbraune Nadeln; $F_p = 148-149^\circ\text{C}$ (verschlossenes Rohr); IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3020, 1559, 730 \text{ cm}^{-1}$ ; UV ( $CH_2Cl_2$ ): $\lambda_{\text{max}} = 237$ ( $\epsilon = 22400$ ), 434 nm (43600); $^1\text{H-NMR}$ ( $CDCl_3$ ): $\delta = 3.74$ (2H, s; H-1, H-6), 5.43-6.45 (12H, m), 6.16 (2H, s), 6.38 ppm (2H, s)

Physikalische Daten von (1) und (4) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, daß (1) nicht aromatisch ist. Die UV-Spektren von (1) und (4) ent-

sprechen denjenigen der diphenylmethylen-substituierten Analogen<sup>[1]</sup>. Der achtgliedrige Ring in (1) ist möglicherweise ebenfalls nicht planar.

Eingegangen am 22. März 1976 [Z 455b]

CAS-Registry-Nummern:

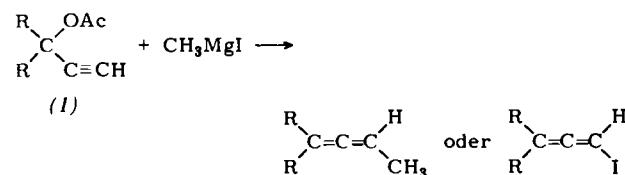
(1): 7443-79-0 / (2): 54251-47-7 / (3): 36374-18-2 /  
(4): 59247-43-7 / (5): 59247-44-8 / (6): 59247-45-9 /  
(7): 59247-46-0

- [1] Y. Kitahara, M. Oda u. Y. Kayama, Angew. Chem. 88, 536 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 8 (1976)  
[2] Alle Reaktionen wurden unter  $N_2$  durchgeführt.  
[3] M. Oda, Y. Kayama u. Y. Kitahara, Tetrahedron Lett. 1974, 2019.  
[4] T. Asao, N. Morita u. Y. Kitahara, J. Am. Chem. Soc. 94, 3655 (1972); Synth. Commun. 1972, 353.  
[5] Die Ausbeuten an isoliertem Material, speziell (5) und (7), hingen von den Bedingungen bei der Chromatographie ab.

## Trialkylallene aus 1,1-disubstituierten Propargylacetaten

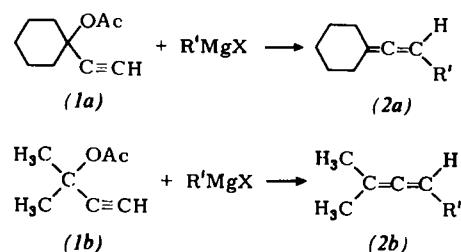
Von Françoise Delbecq und Jacques Gore<sup>[\*]</sup>

Wir haben vor einiger Zeit mitgeteilt, daß die Reaktion von 1.2 Äquivalenten Methylmagnesiumiodid mit 1,1-disubstituierten Propargylacetaten (1) in Ether je nach den experimentellen Bedingungen selektiv zu Methylallenen oder Iodallenen führt<sup>[1]</sup>.



Wie wir jetzt fanden, kann diese Reaktion auch auf andere Grignard-Reagentien übertragen werden; dies eröffnet einen guten Zugang zu Trialkylallenen (2). Vorzugsweise wird die Lösung des Grignard-Reagens in Ether zur Lösung von 1 mol des Acetats (1) und 4 mol  $MgBr_2$  im gleichen Solvens gegeben. Alle in Tabelle 1 zusammengestellten Reaktionen wurden in dieser Art durchgeführt. Wieviele Äquivalente des Grignard-Reagens verwendet werden müssen, hängt vom Typ des Halogenids sowie der Leichtigkeit der Bildung und weiteren Umsetzung des Radikals  $R'$  ab.

Mit Grignard-Verbindungen aus sekundären Halogeniden verläuft die Reaktion weniger zufriedenstellend als mit solchen aus primären Halogeniden; Iodide geben zwar bessere Ergebnisse als Bromide, doch konnten trotz zahlreicher Versuche keine Bedingungen gefunden werden, unter denen sehr gute Allen-Ausbeuten bei weitgehender Umsetzung des Acetats zu erhalten sind. Bei Anwendung größerer Mengen des Grignard-Reagens oder bei längerer Reaktionszeit sinken die Ausbeuten; es entstehen überwiegend höhermolekulare, nicht identifizierte Verbindungen.



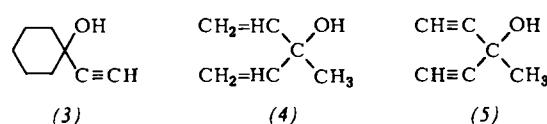
[\*] Dr. F. Delbecq und Prof. Dr. J. Gore  
Laboratoire de Chimie Organique, E.R.A. No. 611  
Université Claude Bernard  
43, Boulevard du 18 November 1918, F-69621 Villeurbanne (Frankreich)

Tabelle 1. Umsetzung der Acetate (*1a*) oder (*1b*) (jeweils 2 g; Ausnahme: Nr. 1 und 7 jeweils 10 g) mit 2 mol Grignard-Reagens (Ausnahme: Nr. 5 bis 8 je 4 mol Grignard-Reagens) zu Allenen vom Typ (*2a*) bzw. (*2b*). Ihre IR-, NMR- und Massenspektren ähneln denjenigen von (*2a*).

Nr. (1)	Grignard-Reagens aus	Allen	R' in (2a) oder (2b)	Ausb. [%]	Restliches (1) [%]
1	(1a) 1-Iodpropan	(2aa)	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	72 [a]	0
2	(1b) 1-Iodoctan	(2bb)	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	64 [b]	0
3	(1a) 5-Iod-1-penten	(2ac)	$(\text{CH}_2)_3\text{—CH=CH}_2$	60 [b]	0
4	(1a) 2-Iodpropan	(2ad)	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	44 [b]	28
5	(1a) 2-Iodbutan	(2ae)	$\text{sec-C}_4\text{H}_9$	68 [b]	0
6	(1b) 2-Iodoctan	(2bf)	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{—C}_6\text{H}_{13}$	20 [b]	25
7	2-Brom-2-methylpropan	(2ag)	<i>tert</i> $\text{-C}_4\text{H}_9$	80 [a]	0
8	(1a) 2-Brom-2-methylbutan	(2ah)	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{—C}_2\text{H}_5$	55 [b]	0
9	(1a) Iodbenzol	(2ai)	$\text{C}_6\text{H}_5$	10	

- [a] Reinigung durch Säulenchromatographie an Silicagel (Elutionsmittel: Petrolether).
- [b] Isolierung durch préparative Dünnenschichtchromatographie.

Zur Umsetzung mit (1a) wurden auch ungesättigte Grignard-Verbindungen herangezogen. Phenylmagnesiumiodid gibt nur 10% des erwarteten Allens  $\beta$ -Cyclohexylidenstyrol (2ai) neben 1-Ethynylcyclohexanol (3). Die Grignard-Reagenzien aus Allyl- und Propargylbromid führen nur zu einer Mischung der Alkohole (3) und (4) bzw. (5).



### 1-Cyclohexyliden-1-penten (2aa)

10 g (0.06 mol) (1a) werden zur Lösung von 0.24 mol MgBr2 (aus 45 g 1,2-Dibromethan und 5.85 g Mg) in 110 ml Ether gegeben und 30 min bei 25 °C gerührt. Danach wird die Lösung des nach der üblichen Methode aus 20.5 g (0.12 mol) *n*-Propyl-iodid und 2.93 g (0.12 mol) Mg hergestellten Grignard-Reagens in 100 ml Ether unter N2 so schnell zugefügt, daß der Rückfluß in Gang bleibt. Nach der Zugabe wird noch 30 min gerührt. Die untere Schicht trennt man ab und extrahiert sie mit Ether (3 × 50 ml). Die vereinigten Extrakte werden zur oberen Schicht gegeben, die langsam mit etwa 50 ml 5proz. wässriger NaOH hydrolysiert wird. Übliche Aufarbeitung und Chromatographie an Silicagel (Merck 70–230 mesh) mit Petrol-ether ergaben 6.5 g (72%) gas- und dünnenschichtchromatographisch reines (2aa). IR:  $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C}) = 1965 \text{ cm}^{-1}$ ; MS: m/e = 150 (17 %) M^+, 79 (100 %); <sup>1</sup>H-NMR (CCl4):  $\delta = 0.92$  (t, 3 H,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ ), 1.15–1.90 (10 H), 1.90–2.30 (4 H), 4.88 (1 H, t × Quintuplett,  $J = 6$  und 2 Hz).

Eingegangen am 10. Mai 1976 [Z 474]

### CAS-Registry-Nummern:

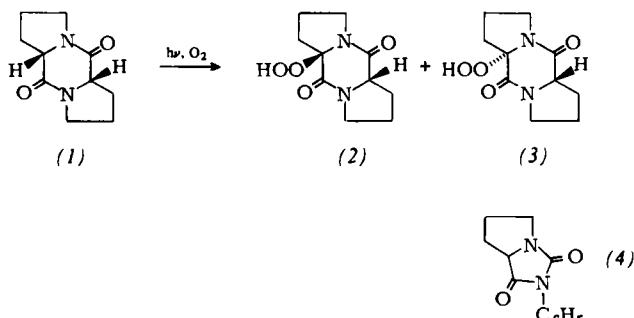
(1a): 5240-32-4 / (1b): 1604-29-1 / (2aa): 59643-57-1 /  
 (2ac): 59643-58-2 / (2ad): 59643-59-3 / (2ae): 59643-60-6 /  
 (2ag): 59643-61-7 / (2ah): 59643-62-8 / (2ai): 59643-63-9 /  
 (2bb): 56956-49-1 / (2bf): 59643-64-0 / 1-Iodpropan: 107-08-4 /  
 1-Iodoctan: 629-27-6 / 5-Iod-1-penten: 7766-48-5 /  
 2-Iodpropan: 75-30-9 / 2-Iodbutan: 513-48-4 / 2-Iodoctan: 557-36-8 /  
 2-Brom-2-methylpropan: 507-19-7 / 2-Brom-2-methylbutan: 507-36-8 /  
 Iodbenzol: 591-50-4.

## Radikalische Oxidation von Aminosäure-Derivaten

Von *Ulrich Schmidt* und *Johannes Häusler* [•]

Professor Helmut Zahn gewidmet

Derivate – und insbesondere Dioxopiperazine – von  $\alpha$ -Hydroxy-,  $\alpha$ -Mercapto- und  $\alpha, \beta$ -Dehydroaminosäuren sind in den letzten Jahren häufig als Pilzmetabolite aufgefunden worden<sup>[1]</sup>. Überlegungen zu ihrer Biosynthese bestimmten uns, die Autoxidation von Dioxopiperazinen wie (1) zu untersuchen: Wir fanden, daß sie sich radikalisch leicht zu Hydroperoxiden wie (2) und (3) oxidieren lassen. Diese sind leicht zu den Alkoholen reduzierbar, die mit Schwefelwasserstoff in die Mercapto-dioxopiperazine umgewandelt werden können<sup>[2]</sup>.



Dioxopiperazine sind cyclische Dipeptide. Ihre Autoxidation lässt sich photochemisch mit Benzophenon als Sensibilisator oder im Dunkeln unter der Einwirkung radikalischer Initiatoren (Peroxide, Azoverbindungen) unter Sauerstoffdruck durchführen. Besonders die Reaktion unter Belichtung verläuft in einigen Fällen sehr leicht, und es ist schwer begreiflich, daß diese Empfindlichkeit der cyclischen Dipeptide bisher nicht aufgefallen ist: Ein 3,6-Diethyl-1,4-dimethyl-2,5-piperazindion-Präparat, in einer schlecht verschlossenen Flasche vier Jahre aufbewahrt, war in dieser Zeit nahezu vollständig zu einer Mischung aus Mono- und Bis-hydroperoxid oxidiert worden. Nahezu alle Dioxopiperazin-Derivate, die nicht sauerstofffrei gelagert werden, erweisen sich nach einiger Zeit als peroxidhaltig.

*cyclo*(-L-Pro-L-Pro-) (1), *cyclo*(-L-Pro-Gly-), *cyclo*(-L-Pro-Sar-) und 3,6-Diethyl-1,4-dimethyl-2,5-piperazindion wurden zu Mono- und Bis-hydroperoxiden oxidiert. Das *N*-Phenyl-hydantoin-Derivat (4) ließ sich nur peroxidisch katalysiert zum Mono-hydroperoxid oxidierten.

Am Beispiel von (1) sollen die Bedingungen erläutert werden. Durch 15 h Bestrahlung (Rayonet-Reaktor, Licht der Wellenlänge 350 nm) von (1) in Ethylacetat mit 1 Mol-% Benzophenon unter 5 atm Sauerstoff bildete sich unter nahezu vollständiger Umsetzung ein Gemisch, das etwa zur Hälfte aus *cis*-Mono-hydroperoxid (2) und *cis*-Bis-hydroperoxid bestand. Als Hauptprodukt erhält man (2), wenn man kürzere Zeit oxidiert. Die besten Ausbeuten an (2) ergibt die Reaktion im Tageslicht (siehe Arbeitsvorschrift).

*cis- und trans-cyclo(- $\alpha$ -Hydroperoxy-L-Pro-L-Pro-) (2) bzw. (3)*

Eine Lösung von 1.98 g (1) und 20 mg Benzophenon in 50 ml destilliertem Ethylacetat wurden in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben, der mit einem Wattestopfen verschlossen war, dem Sonnenlicht ausgesetzt (Wien, Juli, größtenteils unbewölkt). Die Abscheidung der Hydroperoxide begann nach

[1] M. L. Rou mestant u. J. Gore, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 591; F. Coulomb-Delbecq u. J. Gore, J. Organomet. Chem. 87, C23 (1975); F. Coulomb-Delbecq, M. L. Rou mestant u. J. Gore, Bull. Soc. Chim. Fr. 1976, 533; F. Coulomb-Delbecq u. J. Gore, ibid. 1976, 541.

[\*] Prof. Dr. U. Schmidt und Dr. J. Häusler  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
Währinger Straße 38, A-1090 Wien (Österreich)