

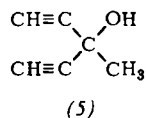
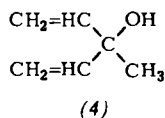
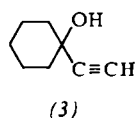
Tabelle 1. Umsetzung der Acetate (1a) oder (1b) (jeweils 2 g; Ausnahme: Nr. 1 und 7 jeweils 10 g) mit 2 mol Grignard-Reagens (Ausnahme: Nr. 5 bis 8 je 4 mol Grignard-Reagens) zu Allenen vom Typ (2a) bzw. (2b). Ihre IR-, NMR- und Massenspektren ähneln denjenigen von (2aa).

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)	$sec\text{-C}_4\text{H}_9$	68 [b]	0
6 (1b)	2-Iodoctan	(2bf)	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{—C}_6\text{H}_{13}$	20 [b]	25
7 (1a)	2-Brom-2-methylpropan	(2ag)	$tert\text{-C}_4\text{H}_9$	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)	C_6H_5	10	

[a] Reinigung durch Säulenchromatographie an Silicagel (Elutionsmittel: Petrolether).

[b] Isolierung durch präparative Dünnschichtchromatographie.

Zur Umsetzung mit (1a) wurden auch ungesättigte Grignard-Verbindungen herangezogen. Phenylmagnesiumiodid gibt nur 10 % des erwarteten Allens β -Cyclohexylidenstyrol (2ai) neben 1-Ethylcyclohexanol (3). Die Grignard-Reagentien 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 MgBr_2 (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 -Propyljodid und 2.93 g (0.12 mol) Mg hergestellten Grignard-Reagens in 100 ml Ether unter N_2 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 \times 50 ml). Die vereinigten Extrakte werden zur oberen Schicht gegeben, die langsam mit etwa 50 ml Sproz. wäßriger NaOH hydrolysiert wird. Übliche Aufarbeitung und Chromatographie an Silicagel (Merck 70–230 mesh) mit Petrolether ergaben 6.5 g (72 %) gas- und dünn-schichtchromatographisch reines (2aa). IR: $\nu(\text{C}=\text{C})=1965\text{ cm}^{-1}$; MS: $m/e=150$ (17 %) M^{+} , 79 (100 %); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=0.92$ (t, 3 H, $J=6.5$ Hz), 1.15–1.90 (10 H), 1.90–2.30 (4 H), 4.88 (1 H, t \times 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.

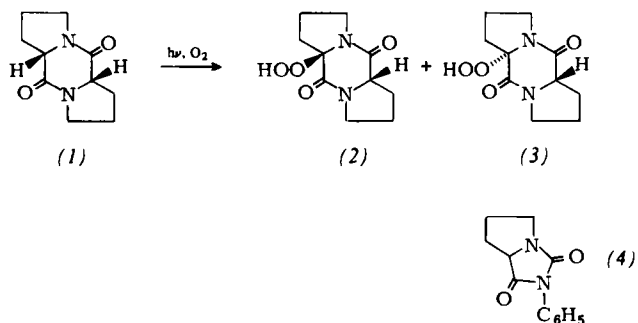
[1] M. L. Roumestant u. J. Gore, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 591; F. Coulomb-Delbecq u. J. Gore, J. Organomet. Chem. 87, C23 (1975); F. Coulomb-Delbecq, M. L. Roumestant u. J. Gore, Bull. Soc. Chim. Fr. 1976, 533; F. Coulomb-Delbecq u. J. Gore, ibid. 1976, 541.

Radikalische Oxidation von Aminosäure-Derivaten

Von Ulrich Schmidt und Johannes Häusler^[*]

Professor Helmut Zahn gewidmet

Derivate – und insbesondere Dioxopiperazine – von α -Hydroxy-, α -Mercapto- und α,β -Dehydroamino-säuren sind in den letzten Jahren häufig als Pilzmetabolite aufgefunden worden^[1]. 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^[2].



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 -Phenylhydantoin-Derivat (4) ließ sich nur peroxidisch katalysiert zum Mono-hydroperoxid oxidieren.

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(- α -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

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

zwei Tagen in Form von büschelartigen Kristallen. Man filtrierte alle zwei Tage das kristalline Produkt ab (Rohausbeute 90 %). Durch Umkristallisieren aus Chloroform/Essigester entfernte man ausgefallenes (1). Die Trennung von (2) und (3) (Verhältnis 94:6) und Spuren des *trans*-Bis-hydroperoxids gelang säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Merck; Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol 4:1). (2) und (3) bilden farblose Kristalle vom Zers.-P. >140°C (racemisches (2) vgl. [2a]).

Eingegangen am 14. Mai 1976 [Z 475]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 19943-27-2 / (2): 59685-08-4 / (3): 59643-65-1.

[1] H. Poisel u. U. Schmidt, Chem. Ber. 108, 2547 (1975), zit. Lit.; P. G. Sammes, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 32, 51 (1975).

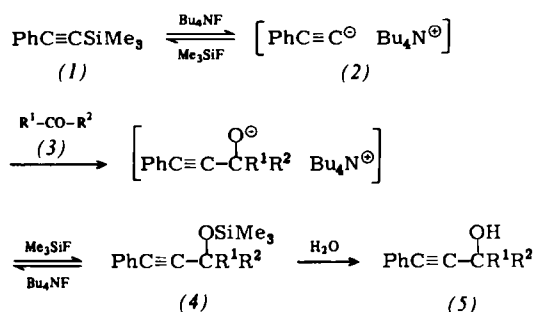
[2] a) E. Öhler, F. Tataruch u. U. Schmidt, Chem. Ber. 106, 165 (1973); b) *ibid.* 106, 396 (1973); c) J. Häusler u. U. Schmidt, *ibid.* 107, 2804 (1974).

Fluorid-katalysierte Addition von Silylacetylenen an Carbonylverbindungen

Von Eiichi Nakamura und Isao Kuwajima^[*]

Neuere Fortschritte bei der Erzeugung von Tetraalkylammoniumenolaten^[1] haben es ermöglicht, die einzigartige Reaktivität dieser Spezies zu erkennen^[2]. Darüber hinaus können Enole dank dieser Arbeiten ohne Anwendung starker Basen oder starker Säuren synthetisiert werden^[1]. Wir berichten hier über Umsetzungen neuartiger, aus Trimethylsilylacetylenen wie (1) hergestellter Acetylde (2) mit Carbonylverbindungen (3). Synthesereaktionen in stark saurer Lösung, bei denen ein Acetylen durch eine Silylgruppe aktiviert wird, sind bekannt^[3]. Die hier mitgeteilte Methode ist das erste Beispiel für eine derartige Verwendung von Silylgruppen unter praktisch neutralen Bedingungen.

Eine katalytische Menge Tetrabutylammoniumfluorid^[2] bewirkt die Addition von 1-Phenyl-2-trimethylsilylacetylenen (1) an Carbonylverbindungen (3), z. B. Aldehyde und aliphatische wie aromatische Ketone. Die Reaktion wird gewöhnlich in THF mit etwa 3 Mol-% des Katalysators durchgeführt und verläuft bei -78 bis +25°C meist glatt und in guten Ausbeuten (Tabelle 1). Die Addukte können entweder in silylierter Form (4) oder nach Hydrolyse mit verdünnter Essigsäure als Alkohole (5) isoliert werden. α,β -ungesättigte Alkohole verhalten sich uneinheitlich. Während Chalcon (3f) ausschließlich und in guter Ausbeute das Addukt (4f) liefert, reagieren gewöhnliche konjugierte Ketone, z. B. 2-Cyclohexanon, Methylvinylketon, Benzylidenaceton kaum oder gar nicht zu Addukten vom Typ (4). Demnach ist das Acetylid (2) weniger reaktiv als Lithiumphenylacetylid, das auch mit konjugierten Ketonen zufriedenstellende Resultate ergab. Die katalysierte Reaktion verläuft wahrscheinlich wie im Formelschema angegeben^[1].



[*] E. Nakamura und Prof. Dr. I. Kuwajima
Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 (Japan)

Tabelle 1. Tetrabutylammoniumfluorid-katalysierte Reaktion von 1-Phenyl-2-trimethylsilylacetylen (1) mit Carbonylverbindungen (3). Die Reaktionen wurden in THF bei -20 bis 0°C unter Zusatz von 3 Mol-% des Katalysators durchgeführt.

	R ¹	R ²	(4) Ausb. [%]	(5) Ausb. [%]
a	H	Ph	76	
b	H	nC ₇ H ₁₅	70	
c	H	iBu		84
d	H	CH=CMc(CH ₂) ₂ CH=CMc ₂ [a]	62	
e	Ph	Ph	79	
f	Ph	CH=CH-Ph	83	
g	Ph	Et		72
h	—	—(CH ₂) ₅ —	87	

[a] Citral.

Die Methode läßt sich auch mit anderen Silylacetylenen als (1) anwenden. Beispielsweise reagierte 1-Trimethylsilyl-1-octin bei Raumtemperatur mit Benzophenon in guter Ausbeute zum Addukt.

Kürzlich sind ein allgemeiner Weg zu 1-Aryl-2-trialkylsilylacetylenen^[4] und eine Vorschrift zur Silylierung von Acetylenen in neutraler Lösung^[2] veröffentlicht worden. Die äußerst milden Bedingungen in Kombination mit der Zugänglichkeit der Silylacetylene machen die katalytische Reaktion auch zu einem wertvollen Hilfsmittel der Synthese.

1-(Phenylethynyl)-1-trimethylsilyloxycyclohexan (4h)

Eine Lösung von 287 mg (1.65 mmol) (1) und 147 mg (1.50 mmol) (3h) in 2 ml THF wird bei -20°C mit 14 mg (0.05 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid versetzt und nach 5 min auf 0°C erwärmt. Nach 1 h wird die gelbe Reaktionsmischung mit Hexan verdünnt und filtriert. Das nach dem Eindampfen verbleibende gelbe Öl wird durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt; Ausbeute 354 mg (87 %), K_p=115–117°C/1.0 Torr.

Eingegangen am 17. Mai 1976 [Z 478]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 2170-06-1 / (3a): 100-52-7 / (3b): 124-13-0 / (3c): 590-86-3 / (3d): 5392-40-5 / (3e): 119-61-9 / (3f): 94-41-7 / (3g): 93-55-0 / (3h): 108-94-1 / (4a): 59738-52-2 / (4b): 59738-53-3 / (4d): 59738-54-4 / (4e): 59738-55-5 / (4f): 59738-56-6 / (4h): 59738-57-7 / (5c): 15212-29-0 / (5g): 59738-58-8 / Bu₄NF: 429-41-4.

[1] I. Kuwajima u. E. Nakamura, J. Am. Chem. Soc. 97, 3257 (1975); E. Nakamura, M. Shimizu u. I. Kuwajima, Tetrahedron Lett. 1976, 1699.

[2] E. Nakamura, T. Murofushi, M. Shimizu u. I. Kuwajima, J. Am. Chem. Soc. 98, 2346 (1976).

[3] L. Birkofer, A. Ritter u. H. Uhlenbrauck, Chem. Ber. 96, 3280 (1963); D. R. M. Walton u. F. Waugh, J. Organomet. Chem. 37, 45 (1972); P. Burgeois, G. Merault u. R. Calas, *ibid.* 59, C4 (1973).

[4] R. Oliver u. D. R. M. Walton, Tetrahedron Lett. 1972, 5209.

Selbstkondensation von β -Dialkylaminocrotonaten: eine einstufige N,N-Dialkylanthranilat-Synthese^[**]

Von Roger L. N. Harris, John L. Huppertz und John N. Phillips^[*]

Die Selbstkondensation von Ethyl- β -aminocrotonat in Gegenwart von Phosphoroxidchlorid zum Pyridin (3) ist seit 1901 bekannt^[1]. Ein Schlüsselschritt dieser Reaktion ist der

[*] Dr. R. L. N. Harris, Dr. J. L. Huppertz und Dr. J. N. Phillips
CSIRO, Division of Plant Industry
P.O. Box 1600, Canberra City, A.C.T. (Australien)

[**] Amid-Säurechlorid-Addukte in der organischen Synthese, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: Aust. J. Chem., im Druck.