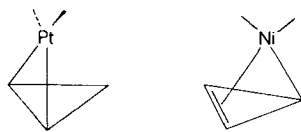


Überlappung zwischen b_2 und II groß, zwischen b_1 und I hingegen nur gering. Die Kürze der „Basis“-C—C-Bindung im C_3Ph_3 -Ring – sie ist mit 1.35 Å kaum länger als die Doppelbindung im Ethylen (1.337(2) Å)^[4] – deutet auf eine sehr geringe Wechselwirkung zwischen dieser Bindung und Nickel hin. (Zur Diskussion siehe auch ^[5].)

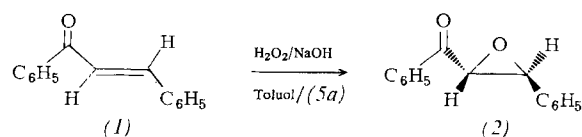


Arbeitsvorschrift

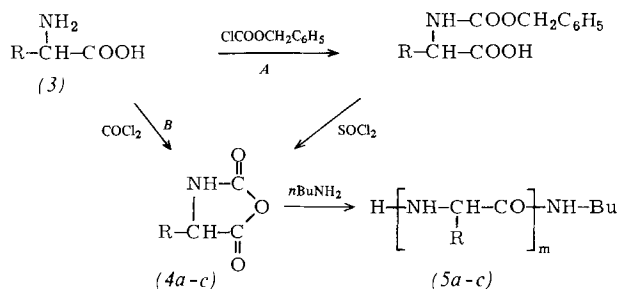
Alle Versuche wurden unter N_2 in sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. 366 mg (1 mmol) Triphenylcyclopropenylumperchlorat in 20 ml Methanol wurden zu einer Lösung von 611 mg (1 mmol) $(C_2H_4)Ni(PPh_3)_2$ in 20 ml Benzol gegeben. Nach Zusatz von 386 mg (1 mmol) Bu_4NPF_6 in 20 ml Butanol läßt man die Lösungsmittel langsam verdampfen; dabei bilden sich rote Kristalle; Ausbeute 75%.

Eingegangen am 24. April 1980 [Z 609]

- [1] M. D. McClure, D. L. Weaver, J. Organomet. Chem. 54, C59 (1973).
 [2] Philips PW 1100 automatisches Diffraktometer, $a = 15.815(4)$, $b = 13.781(4)$, $c = 12.764(4)$ Å, $\alpha = 114.06(9)$, $\beta = 95.92(9)$, $\gamma = 97.74(9)$, Punktgruppe $P1$, $Z = 2$; $R = 0.079$ für 2919 Reflexe mit $|I| > 3(I)$.
 [3] T. A. Albright, R. Hoffmann, Yuk-Ching Tse, T. D'Ottavio, J. Am. Chem. Soc. 101, 3812 (1979).
 [4] L. S. Bartell, E. A. Roth, C. D. Hollowell, K. Kuchitsu, J. E. Young, J. Chem. Phys. 42, 2683 (1965).
 [5] T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, L. Thorn, J. Am. Chem. Soc. 101, 3801 (1979).



interessante Alternative zur Verwendung von Enzymen^[1]. Jedoch haben viele der bisher bekannten Beispiele^[2] erhebliche Nachteile, sei es eine zu geringe optische Ausbeute^[2a], eine extrem lange Reaktionszeit^[2b] oder die Notwendigkeit der Anwendung großer Proteinmengen^[2c,d]. Wir beschreiben hier das unseres Wissens erste Beispiel einer nahezu stereospezifischen Reaktion mit einem leicht zugänglichen synthetischen chiralen Polypeptid, die keinen der genannten Nachteile hat. Mit Poly[(S)-alanin] (5a), Poly[5-benzyl-(S)-glutamat] (5b) und Poly[5-butyl-(S)-glutamat] (5c) als Katalysato-



a , $R = CH_3$; b , $R = (CH_2)_2COOCH_2C_6H_5$;
 c , $R = (CH_2)_2COO(CH_2)_3CH_3$
 $m = 10$

Schema 1

Tabelle 1. Epoxidierung von Chalkon (1) in Gegenwart von Polypeptiden (5). In allen Fällen entstand linksdrehendes Epoxid (2) [a].

Nr.	Poly-peptid	(1) [g]	NaOH/H ₂ O ₂ [b] [ml]	Toluol [g]	(5) [g]	(5):(1)	t [h]	chem. Ausb. [c] [%]	opt. Ausb. [d] [%]
1	—	1	4.4	6	—	—	48	0	—
2	(5a)	1	4.4	6	0.2	0.2:1	48	76	86
3	(5a)	1	4.4	6	0.4	0.4:1	48	70	86
4	(5a)	1	4.4	6	0.8	0.8:1	48	26	97
5	(5a)	0.5	4.4	6	0.4	0.8:1	24	85	93
6	(5a)	0.5	8.8	6	0.4	0.8:1	48	80	93
7 [e]	(5a)	0.5	4.4	6	0.4	0.8:1	48	36	72
8	(5b)	1	4.4	6	1.3	1.3:1	48	6	57
9	(5b)	1	8.8	13	0.65	0.65:1	144	12	11
10	(5b)	1	8.8	26	1.3	1.3:1	144	8	11
11	(5c)	1	4.4	6	0.98	0.98:1	48	10	28

[a] Reaktionsbedingungen siehe Arbeitsvorschrift. [b] Festes NaOH in 30% H₂O₂ (0.08 g/ml). [c] Säulenchromatographisch über Silicagel isoliertes Produkt. [d] $100 \times [\alpha]_{578}^{20}/214$; Maximalwert $[\alpha]_{578}^{20} = -214$ ($c = 1.6$ in Dichlormethan). [e] Einmal zurückgewonnenes Polymer.

„Synthetische Enzyme“: Hochstereoselektive Epoxidierung von Chalkon im Dreiphasensystem Toluol-Wasser-Poly[(S)-alanin]^[**]

Von Sebastián Juliá, Jaume Masana und Juan Carlos Vega^[*]

Die Anwendung synthetischer Peptide als stereoselektive Katalysatoren in organischen Reaktionen erwies sich als in-

[*] Prof. Dr. S. Juliá, Chem. Eng. J. Masana
 Departamento de Química Orgánica
 Instituto Químico de Sarriá
 Barcelona 17 (Spanien)
 Dr. J. C. Vega
 Pontificia Universidad Católica de Chile
 Santiago (Chile)

[**] Diese Arbeit wurde von INAPE (J. M.) und dem spanischen Ministerio de Universidades e Investigación (J. C. V.) unterstützt.

ren bei der Epoxidierung von Chalkon (1) erreichten wir bei gutem Umsatz optische Ausbeuten an linksdrehendem Epoxid (2) von über 90%.

Epoxychalkon (2), dessen absolute Konfiguration kürzlich bestimmt wurde^[3], ist schon früher mit Benzylchininiumchlorid als Phasen-Transfer-Katalysator, jedoch mit einer optischen Ausbeute von nur 34%, erhalten worden^[2a]. Die Synthese der Polypeptide gelang nach den in Schema 1 gezeigten Methoden^[4], wobei sich A für Polyalanin und B für die Polyglutamate als geeigneter erwies.

Die N-Carboxy-anhydride (4) wurden mit n-Butylamin polymerisiert; das Molverhältnis 10:1 deutet darauf hin, daß die Peptide im Durchschnitt zehn Aminosäuren enthalten. Sie liegen nach ihren IR-Daten sowohl in gestreckter als auch in helicoïder Konformation vor^[5].

Aus den Ergebnissen der Experimente (Tabelle 1) lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- a) Die Polyglutamate (5b) und (5c) führen zu geringerer optischer und chemischer Ausbeute als Polyalanin (5a) (Nr. 8–11).
- b) Ohne Polyalanin (5a) findet keine Epoxidierung statt, was darauf hindeutet, daß die Reaktion an der Grenze der chiralen Phase abläuft (Nr. 1).
- c) Eine Änderung des Gewichtsverhältnisses Chalkon (1): Polymer (5) beeinflußt die Stereoselektivität der Reaktion kaum (Nr. 2, 3, 5 und 9, 10), wenn auch die optische Ausbeute nur bei einem Verhältnis von 1:0.8 über 90% liegt (Nr. 4–6, aber nicht Nr. 7).
- d) Zurückgewonnenes Polyalanin (5a)^[6] ergibt nur noch schlechte chemische und mäßige optische Ausbeuten (Nr. 7).
- e) Die relativen Mengen an flüssigen und festen Phasen scheinen für die Reaktion von Bedeutung zu sein; verwendet man mehr Polymer bei gleichbleibenden Mengen Toluol und wäßriger Phase, so sinkt der Umsatz drastisch; mehr Toluol unter sonst gleichen Bedingungen führt zu geringerer optischer Ausbeute (Nr. 3 und 4, Nr. 8 und 10).

Diese Ergebnisse zeigen, daß einfache Polypeptide als „synthetische Enzyme“ die Ausführung stereoselektiver Reaktionen ermöglichen können.

Arbeitsvorschrift

Poly[(S)-alanin] (5a): 0.728 g (0.01 mol) *n*-Butylamin werden zu einer Lösung von 11.39 g (0.1 mol) (S)-*N*-Carboxy-alaninanhidrid^[4b] in 400 ml Acetonitril (getrocknet über P₂O₅) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 4 d gerührt; dabei fällt ein weißer Festkörper aus. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, das Polymer mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 7.5 g; Fp > 300 °C; IR (KBr): 3370, 3060, 1655, 1630, 1540 cm⁻¹; ¹H-NMR (CF₃COOH): δ = 7.3 (—NH), 4.2 (—NH—CH—CO), 3.0 (—CH₂—*n*-C₃H₇), 1.1 (—CH₂—CH₂—CH₂—CH₃) und NH—CH(CH₃)—CO, 0.5 (—(CH₂)₃CH₃); [α]₅₈₉²⁰ = -120.5 (*c* = 0.996 in CF₃COOH).

(-)-1,3-Diphenyl-(2*R*,3*S*)-epoxypropan-1-on (2) (siehe Tabelle 1, Nr. 3): Zu einer Lösung von 1.00 g (4.8 mmol) (1) in 6.00 g Toluol werden 0.40 g (0.5 mmol) (5a) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 min gerührt, woraufhin eine Lösung von NaOH in 30proz. H₂O₂ (0.8 g/ml) langsam zuge tropft und weitere 48 h gerührt wird. Danach wird die farblose Emulsion filtriert und der Katalysator mit 50 ml Dichlormethan gewaschen; die organische Phase wird dreimal mit Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird der Rückstand säulenchromatographisch (100 g SiO₂, Merck 0.2–3.0, 20 cm, Eluens: Toluol) gereinigt. Ausbeute: 0.754 g (70%); [α]₅₇₈²⁰ = -184 (*c* = 2.717 in Dichlormethan); Fp = 59–61 °C. Die IR- und ¹H-NMR-Daten stimmen mit Literaturwerten^[7] überein. Nach einmaliger Umkristallisation des Epoxides aus *n*-Hexan betrug der Drehwert [α]₅₇₈²⁰ = -214 (212^[3]) und der Fp 63–65 °C; diese Werte veränderten sich durch weitere Umkristallisation nicht. Das aus Experiment 6 erhaltene Rohprodukt wurde zur Hälfte wie beschrieben chromatographiert, wobei eine optische Ausbeute von 93% erhalten wurde; die andere Hälfte wurde direkt aus Hexan kristallisiert und ergab das Epoxid mit 96% optischer Ausbeute.

Eingegangen am 2. April 1980 [Z 608]

[1] S. Inoue, Adv. Polym. Sci. 21, 78 (1976).

[2] a) J. Oku, N. Ito, S. Inoue, Makromol. Chem. 180, 1089 (1979); b) K. Ueyanagi, S. Inoue, ibid. 178, 235 (1977); c) T. Sugimoto, Y. Matsumura, S. Tanimoto, M. Okano, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 926; N. Baba, Y. Matsumura, T. Sugimoto, Tetrahedron Lett. 1978, 4281; T. Sugimoto, T. Kokubo, J. Miyazaki, S. Tanimoto, M. Okano, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 402; d) ibid. 1979, 1052.

[3] B. Marsman, H. Wynberg, J. Org. Chem. 44, 2312 (1979).

[4] a) H. Fukushima, S. Inoue, Makromol. Chem. 177, 2617 (1976); b) L. A. A. Sluyterman, B. Labruière, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 73, 347 (1954); c) Y. Iwakura, K. Uno, M. Oya, J. Polym. Sci. A-1, 6, 2165 (1968).

[5] D. W. Jones: Introduction to the Spectroscopy of Biological Polymers. Academic Press, New York 1976.

[6] Das Polymer wird nacheinander mit Wasser, Aceton und Ether gewaschen und anschließend getrocknet.

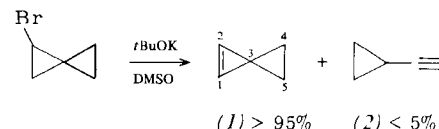
[7] S. Mitsu, Y. Senda, T. Shimodaira, H. Ichikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 38, 1897 (1965).

Spiropenten

Von Robert Bloch und Jean Marc Denis^[*]

Spiropenten (1), in dem Cyclopropan und Cyclopropan spiroverknüpft vorliegen, war bisher nicht bekannt; eine Ursache für die Schwierigkeiten bei seiner Synthese dürfte seine Spannungsenergie von ≈ 90 kcal/mol sein^[1]. So wurden bisher nur zwei hochsubstituierte Derivate des Spiropentens (1) beschrieben^[2]. Wir berichten hier über die Synthese der Stammverbindung und über einige ihrer Eigenschaften.

4-Brom-1,1-dimethylspiropentan reagiert mit überschüssigem Kalium-*tert*-butylalkoholat in Dimethylsulfoxid (DMSO) bei 25 °C mit 30% Ausbeute zu 1,1-Dimethyl-2-ethinyl-cyclopropan^[3]. Die Bildung von Ethinylcyclopropan (2) beobachteten wir bei der Reaktion von gasförmigem Bromspiropentan mit festem KO^tBu auf Silicagel^[4] [dabei entstanden auch NMR-spektroskopisch nachweisbare Spuren an Spiropenten (1)]. Die langsame Zugabe einer Lösung von KO^tBu in DMSO zu einer 90 °C heißen Lösung von Bromspiropentan in DMSO bei 80 Torr führte jedoch in 60–70% Ausbeute zu Spiropenten (1)^[5] und nur 2–4% (2). Unter diesen Bedingungen destillierte (1) sofort nach seiner Bildung aus der Reaktionslösung ab und konnte in einer Kühlfalle in einem Lösungsmittel aufgefangen werden. (1) wurde bisher nur als Chloroformlösung mit 2–4% (2) und 10–15% *tert*-Butylalkohol erhalten.



Obwohl der Kohlenwasserstoff (1) äußerst reaktiv ist und in kondensierter Phase schon bei -78 °C polymerisiert, ist er in Chloroform in Gegenwart einer Spur Hydrochinon einige Tage bei -30 °C beständig. Die physikalischen Daten von (1)^[5] sind denen einfacher Cyclopropane und Cyclopropene ähnlich; die ¹³C-H-Kopplungskonstanten (158 und 225 Hz) sind besonders charakteristisch und kommen denen in Cyclopropan (161 Hz) und Cyclopropan (220 Hz) sehr nahe^[6], was auf die gleiche Hybridisierung der Molekülorbitale der entsprechenden C—H-Bindungen hinweist. (1) ist daher als normale Spiroverbindung zu betrachten, in der eine Wechselwirkung zwischen den Walsh-Orbitalen des Cyclopropan und dem π-Orbital des Cyclopropens (Pseudokonjugation)^[7], falls überhaupt vorhanden, nicht von Bedeutung ist. Eine Bestätigung durch UV- und PE-Spektren ist wegen der Verunreinigungen in (1) noch nicht möglich.

[*] Dr. R. Bloch

Laboratoire des Carbocycles – E.R.A. 316
Bât. 420 – Université de Paris XI
F-91405 Orsay (Frankreich)

Dr. J. M. Denis

Laboratoire de Chimie Organique Physique – E.R.A. 827
Université des Sciences et Techniques de Lille I
F-59655 Villeneuve d'Ascq (Frankreich)