

- 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. Labryère, 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.

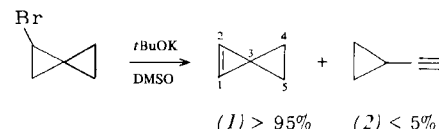
[7] S. Mitsu, Y. Senda, T. Shimodaira, H. Ichikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 38, 1897 (1965).

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.



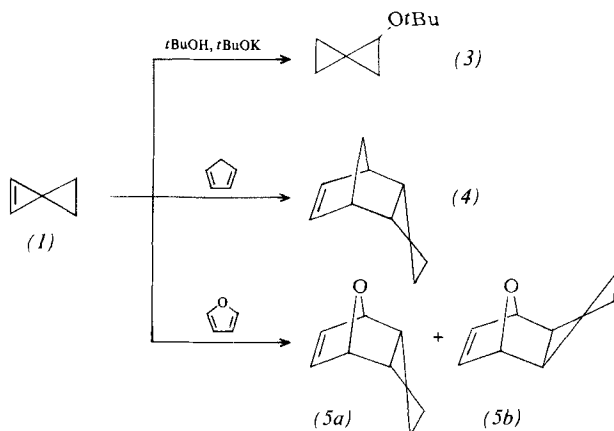
Obwohl der Kohlenwasserstoff (1) äußerst reaktiv ist und in kondensierter Phase schon bei -78 °C polymerisiert, ist er in Chloroform in Gegenwart einer Spur Hydrochinon einige Tage bei -30 °C beständig. Die physikalischen Daten von (1)^[5] sind denen einfacher Cyclopropane und Cyclopropene ähnlich; die 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

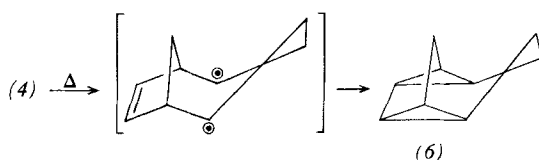
Laboratoire des Carbocycles – E.R.A. 316
Bât. 420 – Université de Paris XI
F-91405 Orsay (Frankreich)

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)



Die hohe Spannungsenergie von (1) zeigt sich in der im Vergleich zu 3,3-disubstituierten Cyclopropenen ungewöhnlichen Reaktivität. Die Cyclopropen-Doppelbindung ist wie erwartet äußerst reaktiv gegenüber Nucleophilen; z. B. addiert (1) in Gegenwart von KOrBu leicht *tert*-Butylalkohol zur Spiro-Verbindung (3)^[5]. Anders als 3,3-Dimethylcyclopropen^[8] reagiert Spiropenten (1) schon bei 0 °C schnell und quantitativ mit Cyclopentadien und Furan, ausschließlich^[9] zum *endo*-Addukt (4)^[5] bzw. zu den beiden Addukten (5a)^[5] und (5b) (1:3)^[10]. Für die Strukturzuordnungen sprechen die ¹H-NMR-Spektren: Deutliche Kopplungen zwischen den Brückenkopf- und den benachbarten Cyclopropylprotonen werden wie erwartet nur für die *endo*-konfigurierten Addukte erhalten^[10]; für diese ist auch eine stärkere Abschirmung der olefinischen Protonen als bei den *exo*-Addukten charakteristisch.



Die Thermolyse von (4) und (5) führt nicht zurück nach (1) (Retro-Diels-Alder-Reaktion), sondern im Falle von (5) zu mehreren nicht identifizierten Produkten. Aus (4) entsteht sowohl in der Gasphase bei 500 °C als auch in kondensierter Phase bei 180 °C nur Verbindung (6), die nach dem Massenspektrum ein Isomer von (4) sein muß; das ¹H-NMR-Spektrum von (6) weist nur Multipletts zwischen $\delta = 0.1$ und 2.0 auf. Der Kohlenwasserstoff (6) könnte über ein stabilisiertes 1,3-Diradikal entstanden sein; derartige Umlagerungen wurden an analogen Systemen schon früher beobachtet^[11].

Eingegangen am 16. Januar 1980 [Z 607]

- [1] J. Kao, L. Radom, J. Am. Chem. Soc. 100, 760 (1978).
 [2] a) W. M. Jones, M. E. Stowe, E. E. Wells, Jr., E. W. Lester, J. Am. Chem. Soc. 90, 1849 (1968); b) J. P. Zahra, B. Waegell, Tetrahedron Lett. 1970, 2537.
 [3] A. A. Formanovskii, I. G. Bolesov, Zh. Org. Khim. 14, 884 (1978).
 [4] J. M. Denis, R. Niamayoua, M. Vata, A. Lablache-Combier, Tetrahedron Lett. 1980, 515.
 [5] Spektroskopische Daten der neuen Verbindungen: (1): IR (CDCl₃) 3060, 1635, 1010 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.10$ (br. q, 2H, $J = 1.5$ Hz), 0.58 (br. q, 4H, $J = 1.5$ Hz); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 114.7$ (C2, C3), 16.8 (C1), 4.1 (C4, C5). (3): ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 3.32$ (m, 1H), 1.18 (s, 9H), 0.72–1.05 (m, 6H). (4): ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 5.83$ (t, 2H), 2.78 (m, 2H), 1.6–1.9 (m, 4H), 0.1–0.9 (m, 4H). (5a): ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 6.05$ (br. s, 2H), 4.76 (m, 2H), 2.12 (m, 2H), 0.35–1.05 (m, 4H). (5b): ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 6.46$ (br. s, 2H), 4.58 (br. s, 2H), 1.38 (s, 2H), 0.35–1.05 (m, 4H).
 [6] J. B. Stothers: Carbon-13 NMR Spectroscopy. Academic Press, New York 1972, S. 336.
 [7] W. A. Bennett, J. Chem. Educ. 45, 17 (1967).
 [8] G. L. Closs, Adv. Alicyclic Chem. 1, 77 (1966).

- [9] Ein zweites Produkt, das jedoch nicht abgetrennt werden konnte, entstand in weniger als 5% Ausbeute. Die chemische Verschiebung der olefinischen Protonen ($\delta = 6.35$) deutet allerdings auf das *exo*-Addukt hin.
 [10] Cyclopropen gibt mit Furan zwei Addukte im Verhältnis 1:1, siehe R. W. La Rochelle, B. M. Trost, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970, 1353.
 [11] R. Bloch, F. Leyendecker, N. Toshima, Tetrahedron Lett. 1973, 1025.

Untersuchung cyclischer Oligomere aus Propellanen und überbrückten Annulenen mit Bis(triazolindionen) durch ²⁵²Cf-Plasmadesorptions-Massenspektrometrie^[**]

Von P. Ashkenazi, R. D. Macfarlane, W. A. Oertling, Heinrich Wamhoff, K. M. Wald und David Ginsburg^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Wir studieren seit mehreren Jahren die Umsetzung ungesättigter Propellane wie (1) und überbrückter [10]Annulene mit 1,2,4-Triazolin-3,5-dionen und haben dabei recht überzeugende Beweise für die Annahme gefunden, daß *syn*-Angriff (bezogen auf den Heteroring) des Dienophils (2) stattfindet, weil sekundäre Orbitalwechselwirkungen zwischen den π^* -Carbonylorbitalen von (1) (LUMO) und der antisymmetrischen n_{N} -Kombination von lone-pair-Orbitalen am Stickstoff in (2) (HOMO) existieren^[1].

Die vielleicht interessanteste zusätzliche Stütze für diese Vorstellung ergab sich aus der Idee (von H. W.), die Propellan-Substrate mit Bis(triazolindionen) (3)^[2] umzusetzen, und zwar in der Hoffnung, daß sich cyclische [2+2]-Oligomere bilden. Diese Hoffnung erfüllte sich bei einigen 1,6-überbrückten [10]Annulenen. Wie bei den einfacheren Reaktionen mit (2) findet wegen sterischer Hinderung durch die Brücke ausschließlich *anti*-Angriff statt, und es bilden sich [2+2]-Oligomere (4), die einen langgestreckten Hohlraum enthalten.

Mit (1) konnten jedoch keine [2+2]-Oligomere beobachtet werden. Der Hohlraum in solchen Produkten ist anscheinend nicht groß genug, um die peripheren Gruppen aufzunehmen. Im Prinzip erfüllte sich unsere Hoffnung aber auch bei (1): Manche der Substrate bildeten Oligomere vom Typ [3+3] bis [6+6] (Tabelle 1). Ein Beispiel ist Struktur (5). Beim Bestrahlen von (5) und den analogen Produkten aus Tabelle 1 in Lösung verschwanden alle Doppelbindungen; die Signale der vinyliischen Protonen von (5) wurden durch die der Cyclobutanprotonen von (6) ersetzt. Wir müssen allerdings zugeben, daß wir die Konformation von (5) und (6) noch nicht eindeutig feststellen konnten, da es noch nicht gelang, geeignete Kristalle für die Röntgen-Strukturanalyse zu züchten.

Bei zwei 2:1-Addukten (Tabelle 1) ließ sich das Molekulargewicht nach *Rast* bestimmen (z. B. in Campher, Borneol oder Bornylamin), bei den übrigen gelang dies aus Temperatur- oder Löslichkeitsgründen nicht. Die einzige Methode,

[*] Dr. P. Ashkenazi, Prof. Dr. D. Ginsburg [*]
 Department of Chemistry, Israel Institute of Technology
 Haifa (Israel)

Prof. Dr. R. D. Macfarlane, Dr. W. A. Oertling
 Department of Chemistry, Texas A & M University
 College Station, Texas 77843 (USA)

Prof. Dr. H. Wamhoff, Dr. K. M. Wald
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

[*] Korrespondenzautor.

[**] Propellane, 60. Mitteilung. Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden von der National Science Foundation und der Robert A. Welch Foundation unterstützt (R. D. M. und W. A. O.); ohne die Publikation dieser Befunde wären die hier mitgeteilten Resultate nicht zustandegekommen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Bayer AG (H. W. und K. M. W.) unterstützt. Wir danken (P. A. und D. G.) Prof. Dr. A. Mandelbaum, der uns auf die ²⁵²Cf-Plasmadesorptions-Massenspektrometrie aufmerksam machte; Prof. Dr. E. Vogel danken wir für Proben der überbrückten Annulene und für Diskussionsbeiträge. – 59. Mitteilung: M. Landhear, D. Ginsburg, Heterocycles, im Druck.