

Reaktion von 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion mit Fulvenen: [1,3]-sigmatrope Verschiebung unter Beteiligung einer dipolaren Zwischenstufe**

Von Henrik Olsen*

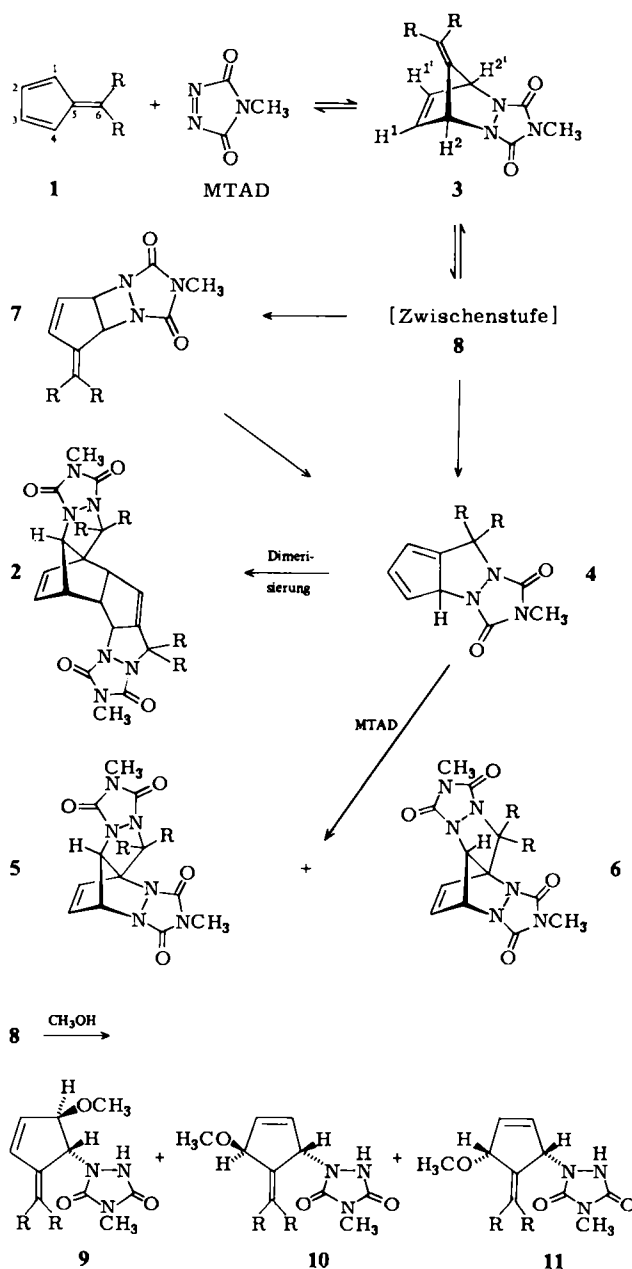
Diels-Alder-Reaktionen von Azodicarbonyl-Verbindungen mit Fulvenen führten zu einer Vielzahl polycyclischer *N*-Heterocyclen. Wir fanden nun, daß sich 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (MTAD) mit den Fulvenen **1a** und **1b** zu einem neuen Produkttyp, den Heptacyclen **2a** bzw. **2b**, umsetzt; die Verbindungen entstehen formal durch sukzessive [6+2]- und [4+2]-Cycloaddition. Da jedoch eine [$\pi 6_s + \pi 2_s$]-Cycloaddition nach den Woodward-Hoffmann-Regeln verboten ist, untersuchten wir den Mechanismus der Reaktion näher.

Überraschenderweise reagiert **1a** mit MTAD bei Raumtemperatur nicht zu dem erwarteten Diels-Alder-Addukt **3a**. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des mit 72% Ausbeute isolierten Produkts ist in Einklang mit der Struktur des Bisaddukts **2a**: Neben sechs Singulets der Methylgruppen ($\delta = 3.00, 2.98, 1.78, 1.65, 1.44, 1.41$) erscheinen acht Signalgruppen für die acht anderen Protonen. **1b** setzt sich mit MTAD analog zum Bisaddukt **2b** um (86% Ausbeute). Die Bildung der Heptacyclen **2** deutet darauf hin, daß MTAD mit **1** primär zu den 1,6-Addukten **4** reagiert. Wird **1a** und **1b** mit MTAD im Verhältnis 1:2 umgesetzt, so entstehen die 1:2-Addukte **5a** (49%) und **6a** (36%) bzw. **5b** (88%); die Diels-Alder-Reaktion von **4a** und **4b** mit MTAD muß demnach wesentlich schneller sein als ihre Dimerisierung.

Um zu klären, ob **4** aus **1** und MTAD über eine [4+2]-Cycloaddition, gefolgt von einer [1,3]-sigmatropen Verschiebung, oder direkt durch [6+2]-Cycloaddition entsteht, setzten wir eine CD_2Cl_2 -Lösung von Dimethylfulven **1a** im NMR-Röhrchen bei -78°C mit MTAD (1:1) um. Nach dem $^1\text{H-}$ [(100 MHz) $\delta = 6.57$ (AA'-Teil eines AA'X'-X'-Systems, 1- und 1'-H), 5.41 (X,X'-Teil, 2- und 2'-H), 2.94 (s, NCH_3), 1.72 (s, CH_3)] und dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bildet sich primär das [4+2]-Cycloaddukt **3a**. Bei -10°C lagert sich **3a** in **4a** und **7a** um; gegen Ende der Reaktion konnten nur noch **1a**, **2a**, **5a** und **6a** nachgewiesen werden. **1b** setzt sich mit MTAD bei -78°C zu **3b** um, das schon bei -10°C zu **2b** weiterreagiert.

Vorläufige Untersuchungen zum Mechanismus (konzentriert, diradikalisch oder zwitterionisch) ergaben für die Umwandlung **3b** \rightarrow **4b** eine bemerkenswert niedrige Energiebarriere ($\Delta H^\ddagger = 21.7 \pm 0.2$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = 6.5 \pm 0.6$ cal/mol K). Wird **1b** mit MTAD in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (1:5) umgesetzt, so bildet sich bei -45°C primär **3b**. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur entstehen die Methanol-Addukte **9b**, **10b** und **11b**; dies deutet darauf hin, daß die Zwischenstufe **8** zwitterionischen Charakter hat^[17]. Da aber die Geschwindigkeit der Umwandlung **3b** \rightarrow **4b** im großen und ganzen von der Polarität des Solvens unabhängig ist ($k_{\text{CD}_2\text{Cl}_2}/k_{\text{DMSO}} = 2.2$), sollte die Zwischenstufe **8** eher diradikalischen Charakter haben^[21]. Wir betrachten **8** folglich als Resonanzhybrid der beiden Grenzstrukturen

Diradikal und Zwitterion^[23]. Die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Addukten sind in Schema 1 wiedergegeben. Die Zwischenstufe **8** kann zu **7** und **4** weiterreagieren; **7** müßte sich dann konzertiert über eine [1,5]-



a, R = Me; b, R = Ph

Schema 1.

sigmatrope Verschiebung oder stufenweise in **4** umwandeln; **4** könnte allerdings auch nur über **7** entstehen und nicht direkt aus **8**. Dies wäre in Übereinstimmung mit dem Verhalten des [2+4]-Cycloaddukts aus Tetracyanethen und Dicyclopropylfulven, das über zwitterionische Intermediate nacheinander [2+2]- und [2+6]-Cycloaddukte bildet^[22]. Bei der NMR-Untersuchung der Umsetzung von **1a** mit MTAD zeigte sich, daß die Signale von **1a**, **5a** und **6a**, bezogen auf einen internen Standard, konstant bleiben, sobald **3a** aus dem Reaktionsgemisch verschwunden ist; dies stützt die Annahme eines Gleichgewichts $1 + \text{MTAD} \rightleftharpoons 3$.

[*] Dr. H. Olsen [*]
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätsstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[*] Neue Adresse:
Teknologisk Institut
Griegersvej, DK-2630 Tåstrup (Dänemark)

[**] Diese Arbeit wurde vom Danish National Science Research Council unterstützt. Prof. Dr. J. F. M. Oth (Zürich) und Dr. R. Dyllick-Brenzinger (Ludwigshafen) danke ich für Diskussionen.

Ein ähnliches Gleichgewicht ist bekannt^[26]. Eine andere Möglichkeit wäre die Dissoziation von **8** in **1** und MTAD.

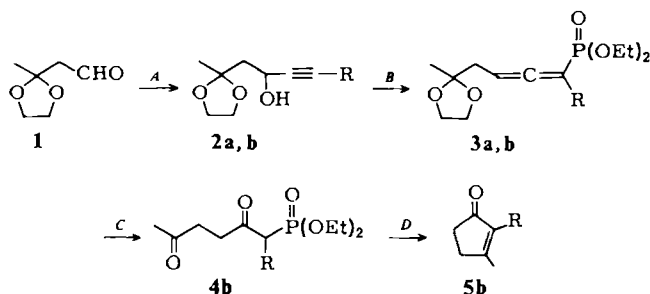
Eingegangen am 13. Mai 1980,
in veränderter Fassung am 22. März 1982 [Z 87]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 893–906

- [17] R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 199, zit. Lit.
[21] Zum Lösungsmiteleinfluß auf Reaktionen, die über Zwitterionen verlaufen, vgl. R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 117, zit. Lit.
[22] A. Cornelis, P. Laszlo, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 244.
[23] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* 84 (1972) 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 92.
[26] G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus, H. Goetz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 648 (1961) 57.

β,ε-Dioxophosphonate durch reduktive nucleophile Acylierung von 1,3-Dioxoverbindungen: Einfache Synthese von Jasmonen**

Von Hans-Josef Altenbach* und Rainer Korff

Die Cyclisierung von 1,4-Diketonen ist immer noch die am breitesten anwendbare Synthese für Cyclopentenone; anstelle der klassischen Aldolkondensation haben für den Ringschluß auch Wittig- und Wittig-Horner-Reaktionen Anwendung gefunden. Ein von uns ausgearbeitetes Verfahren, β-Oxophosphonate durch reduktive nucleophile Acylierung von Ketonen oder Aldehyden zugänglich zu machen^[4], legte den Versuch nahe, die als Edukte für solche cyclisierenden Olefinierungsreaktionen geeigneten β,ε-Dioxophosphonate (Typ **4**) aus partiell geschützten 1,3-Dioxoverbindungen (Typ **1**) zu gewinnen. Die Methode sei am Beispiel der Synthese von Dihydro- **5b** und Dehydrojasmon **5c** vorgestellt.



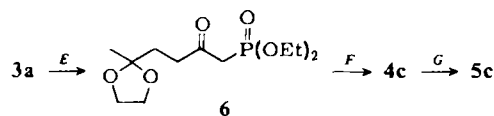
a, R = H; b, R = *n*-C₄H₉; c, R = CH₂C≡CC₂H₅
A 1) LiC≡CR in THF, -78°C, 2) NH₄Cl; B ClP(OEt)₂, Et₃N, CH₂Cl₂ (14 h, RT) [3b: Kurzwegdestillation 120°C/0.1 Torr, Ausb. 88%]; C 1) NaOEt in EtOH (2 h, Rückfluß), 2) 10proz. HCl (0.5 h, RT); D NaH in THF (12 h, RT).

Als Edukt für **5b** und **5c** dient das aus Acetessigester leicht erhältliche geschützte 3-Oxobutanal **1**^[6]. Auf dem Weg zum Dihydrojasmon **5b** wird **1** in das Alkinol **2b** umgewandelt, aus dem über den Phosphorigsäureester durch Propargylumlagerung^[7] das α-Pentyl-substituierte Allenphosphonat **3b** entsteht. Das mit Natriumethanolat erhaltene Additionsprodukt von **3b** wird mit Salzsäure zu dem schon auf anderem Wege hergestellten β,ε-Dioxophosphonat **4b** hydrolysiert^[3a]. Die intramolekulare Olefinierung von **4b** zu **5b** kann, wie Heathcock et al. erwähnten^[3a], mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran (THF) realisiert werden (Ausb. 60%).

[*] Dr. H.-J. Altenbach, R. Korff
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] 2. Mitteilung über Phosphor- und Schwefel-substituierte Allene in der Synthese. – 1. Mitteilung: [4].

Bei der Synthese des Dehydrojasmons **5c** wird die ungesättigte Seitenkette nicht im Alkinierungsschritt sondern später eingeführt. Dies ist möglich, da das Allenphosphonat **3a** durch Umsetzen mit Diethylamin in Ether und anschließende Hydrolyse zum β-Oxophosphonat **6** hydratisiert werden kann, ohne daß die Ketalfunktion abgespalten wird.



R = CH₂C≡CC₂H₅
E 1) HNEt₂ in Et₂O (12 h, RT), 2) 30proz. wäßrige NH₄Cl-Lösung, Et₂O (4 h, RT) [6: Kp = 134–136°C/0.3 Torr, Ausb. 62%]; F 1) NaH oder KN(SiMe₃)₂, 2) RBr, 3) 10proz. HCl, Et₂O (24 h, RT) [Chromatographie: Silicagel/Essigester: 4c: Kurzwegdestillation 90–100°C/0.4 Torr, Ausb. 48%]; G NaN(SiMe₃)₂ in THF (2 h, RT).

Das Anion von **6** wird von 1-Brom-2-pentin zwar teilweise dialkyliert, das gewünschte Monoalkylierungsprodukt **4c** kann aber nach Hydrolyse der Ketalfunktion säulenchromatographisch isoliert und mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid zu **5c** cyclisiert werden (Ausb. 62%).

Eingegangen am 9. Oktober 1981,
in veränderter Fassung am 22. März 1982 [Z 86]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 777–784

- [3] a) R. D. Clark, L. G. Kozar, C. H. Heathcock, *Synth. Commun.* 5 (1975) 1.
[4] H.-J. Altenbach, R. Korff, *Tetrahedron Lett.* 1981, 5175.
[6] T. Oishi, M. Nagai, Y. Ban, *Tetrahedron Lett.* 1968, 491; T. R. Kelly, W. G. Tsang, *ibid.* 1978, 4457.
[7] Übersicht: V. Mark in B. S. Thyagarajan: *Mechanisms of Molecular Migrations*, Vol. 2, Wiley, New York 1971, S. 319.

Schwarze Lipidmembranen aus polymerisierbaren Lipiden**

Von Roland Benz, Werner Praß und Helmut Ringsdorf*

Die Stabilisierung von Modellmembranen durch Polymerisation der Lipidmoleküle wurde in letzter Zeit an Monoschichten und Liposomen^[6] untersucht. Wir berichten nun über die Stabilisierung eines weiteren Membran-Modellsystems, der planaren bimolekularen Lipidmembran (BLM) – auch schwarze Lipidmembran genannt; die Lebensdauern dieses Systems liegen je nach Lipid nur im Bereich von Minuten bis Stunden.

Von den untersuchten synthetischen Lipiden und Lysolipiden, die die polymerisierbare Gruppe entweder im hydrophoben oder im hydrophilen Teil des Moleküls enthalten^[6], bilden einige Monomere BLMs. An den schwarzen Lipidmembranen aus **3**, **4** und **8**, die länger als 5 min stabil sind, wurden die Membranwiderstände und die Kapazitäten gemessen (vgl. Tabelle 2). Zum Vergleich sind in diese Tabelle noch die Werte von BLMs aus Ei-Lecithin aufgenommen^[13].

[*] Prof. Dr. H. Ringsdorf, W. Praß
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz
Priv.-Doz. Dr. R. Benz
Fachbereich Biologie der Universität
D-7750 Konstanz

[**] Polyreaktionen in orientierten Systemen, 25. Mitteilung. – 24. Mitteilung: H. Ringsdorf, H. Schupp, *J. Macromol. Sci. Chem. A15* (1981) 1015.