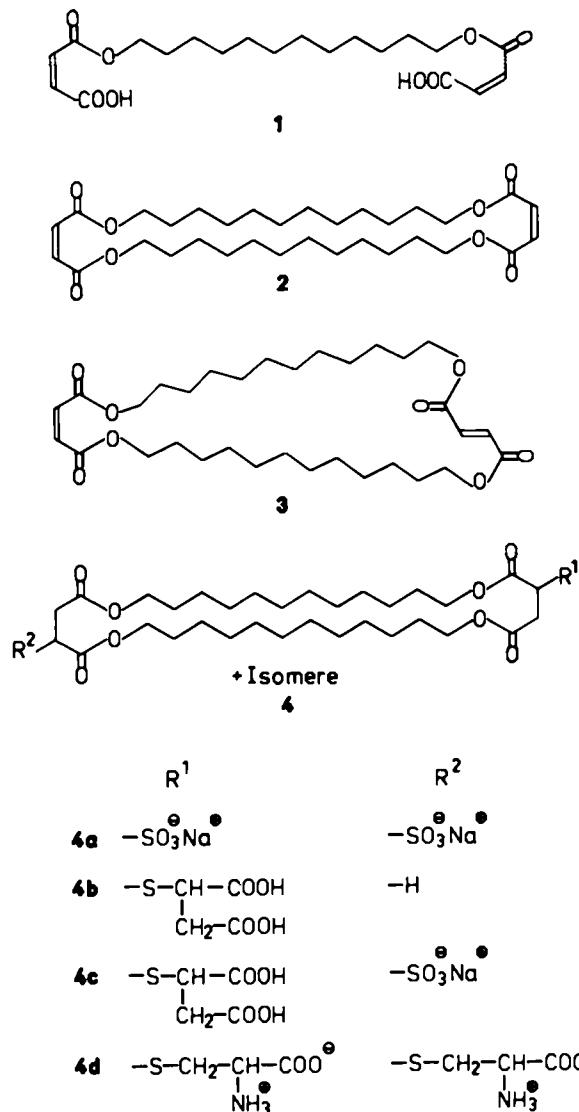


langketige hydrophobe Moleküle nützlich, in die sich zwei  $\alpha,\omega$ -ständige hydrophile Köpfe einführen lassen. Wenn diese „Hydrophilisierung“ in guten Ausbeuten gelingt, kann man die hydrophoben Edukte und amphiphilen Produkte durch einfache Kristallisation trennen. Wir berichten nun über die erste Synthese von Maleinsäuremakrotetroliden, die mit Sulfiden und Sulfiten in guten Ausbeuten leicht isolierbare Membranbildner ergeben.



Maleinsäureanhydrid reagiert mit 1,12-Dodecanediol zur Dicarbonsäure **1** (100%), die mit weiterem 1,12-Dodecanediol zum 36gliedrigen *Z,Z*-Makrotetrolid **2** cyclisiert werden kann. **2** (40%) wird durch einmalige Kristallisation aus Essigester isoliert<sup>[4,5]</sup>. Durch photochemische Isomerisierung lässt sich das vermutlich keilförmige *E,Z*-Stereoisomer **3** (70%)<sup>[5]</sup>, durch Erhitzen einer ethanolischen Lösung in Gegenwart von Piperidin das *E,E*-Diastereomer<sup>[5]</sup> erhalten.

Umsetzung des Makrotetrolids **2** in Isopropanol-Wasser 4 : 1 mit Natriumhydrogensulfit ergibt nach Kristallisation aus Methanol-Wasser die analysenreine Disulfonsäure **4a**<sup>[6]</sup>. Addition von Thiobornsteinsäure an **2** führt zum Monoaddukt **4b**<sup>[6]</sup> (90%), das mit Natriumhydrogensulfit zum unsymmetrisch substituierten Makrotetrolid **4c** (80% Gesamtausbeute) reagiert. Aus **2** und Cystein erhielten wir **4d**.

Das in Wasser unlösliche **4c** ergab bei Ultrabeschallung Vesikel; bei **4a** war Vesikelbildung nach Zusatz von Cyclo-

hexylamin und Ultrabeschallung zu beobachten. Molekülmodelle zeigen, daß die Monoschicht-Membranen nur etwa 20 Å dick sein dürfen.

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 113]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 980–985

[4] Alle neuen Verbindungen ergaben befriedigende Elementaranalysen und die erwarteten spektroskopischen Daten (<sup>1</sup>H-NMR, IR, MS) und waren dünnschichtchromatographisch einheitlich.

[5] Chromatographiert an Silbernitrat-imprägnierten Silicagelplatten. <sup>1</sup>H-NMR: *Z*-Methin:  $\delta = 6.24$ ; *E*-Methin:  $\delta = 6.86$ .

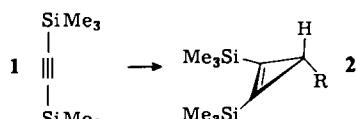
[6] <sup>1</sup>H-NMR: **4a** (in DMSO): dd (AB)  $\delta = 3.65$  für Methinproton neben SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; **4b** (in CDCl<sub>3</sub>, als Dimethylester): 2 dd (AB) bei  $\delta = 4.09$  und 4.17 für die beiden Methinprotonen neben S.

## Synthese und Eigenschaften von [2,3-Bis(trimethylsilyl)-2-cyclopropen-1-yl]-diazomethan\*\*

Von Günther Maier\*, Manfred Hoppe,  
Hans Peter Reisenauer und Carl Krüger

Substituierte Cyclopropenyldiazomethane – potentielle Vorläufer für Tetrahydiane – sind mehrfach untersucht worden. Bisher ist nicht bekannt, wie sich ein Cyclopropenylcarben in Argon bei 10 K verhält. Um die Schwierigkeiten der Synthese zu verringern, haben wir die Trimethylsilyl-Analoga gewählt, in der Hoffnung, die Schutzgruppen am Ende der Synthesesequenz abspalten zu können<sup>[4]</sup>.

Die CuBr-katalysierte Thermolyse von Diazoessigsäuremethylester in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetylen **1** ergibt den Cyclopropencarbonsäureester **2a**<sup>[6]</sup>. Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid führt zum Alkohol **2b**, anschließende Oxidation mit Silbercarbonat/Celite zum Aldehyd **2c**. Kondensation mit Tosylhydrazid gibt glatt Tosylhydrazone **2d** (Tabelle 1), welches mit Butyllithium zum Salz **2e** reagiert.



**2a**, R = CO<sub>2</sub>Me; **2b**, R = CH<sub>2</sub>OH; **2c**, R = CHO;  
**2d**, R = CH=N-NHTos; **2e**, R = CH=N-NLiTos; **2f**, R = CHN<sub>2</sub>

Tabelle 1 (Auszug). **2a–2d**: Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Eigenschaften; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ -Werte rel. TMS). Alle Substanzen geben korrekte Elementaranalysen.

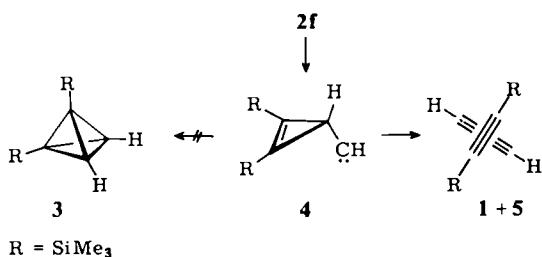
<b>2a</b> :	18%; Öl [6]; <sup>1</sup> H-NMR: 0.23 (s, 18 H), 1.86 (s, 1 H), 3.64 (s, 3 H)
<b>2b</b> :	90%; Öl; Kp = 100 °C/15 Torr; <sup>1</sup> H-NMR: 0.20 (s, 18 H), 1.47 (t, 1 H, J = 5 Hz), 1.0–1.5 (br. s, OH), 3.41 (d, 2 H, J = 5 Hz)
<b>2c</b> :	73%; Öl; Kp = 97 °C/15 Torr; <sup>1</sup> H-NMR: 0.13 (s, 18 H), 2.15 (d, 1 H, J = 8 Hz), 8.57 (d, 1 H, J = 8 Hz)
<b>2d</b> :	69%; Fp = 138–140 °C ( <i>E/Z</i> -Gemisch); <sup>1</sup> H-NMR: 0.13 (s, 18 H), 1.84/2.00 (d, zus. 1 H, J = 8 Hz), 2.43 (s, 3 H), 5.87/6.52 (d, zus. 1 H, J = 8 Hz), 7.15–8.00 (AA'BB', 4 H)

[\*] Prof. Dr. G. Maier, M. Hoppe, Dr. H. P. Reisenauer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Prof. Dr. C. Krüger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[\*\*] Kleine Ringe, 43. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 42. Mitteilung: G. Maier, T. Sayrac, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.*, im Druck – Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **2f** können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50189, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Erhitzt man **2e** in einem an den Vakuummantel eines Kryostaten angeflanschten Ofen auf 110 °C, so bildet sich die Diazoverbindung **2f**, die sich unzersetzt mit Argon auf ein 10 K kaltes Fenster aufdampfen und danach photochemisch ( $\lambda = 366 \text{ nm}$ ) spalten läßt. Das Experiment zeigt, daß das zunächst entstehende Carben **4** keine intramolekulare Addition zum Tetrahedran **3** eingeht, sondern selbst unter Matrixbedingungen in die Bruchstücke **1** und **5** zerfällt. – Desilyliertes **2d** konnte nicht in das entsprechende Diazomethan umgewandelt werden.



R = SiMe<sub>3</sub>

Angemerkt sei, daß bei der CuBr-katalysierten Carben-addition an **1** außer **2a** ein farbloses Festprodukt entsteht, das sich erst oberhalb von 110 °C zersetzt und nach der Röntgen-Strukturanalyse ein  $\pi$ -Komplex zwischen CuBr und **1** ist. **1**·CuBr wird problemlos in langen, farblosen Nadeln erhalten; dies ist mit der großen Bereitschaft von **1** zur Komplexbildung mit anderen Übergangsmetallen<sup>[10]</sup> in Einklang.

Eingegangen am 12. März 1982 [Z 106a]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1061–1071

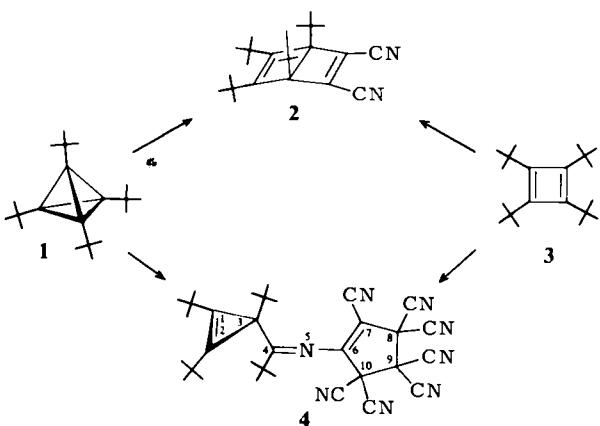
- [4] G. Maier, H. W. Lage, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 976.
- [6] I. E. Dolgii, G. P. Okonnishnikova, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1970, 197.
- [10] Zusammenfassung: I. Haiduc, V. Popa, *Adv. Organomet. Chem.* 15 (1977) 113.

## Radikalionenpaare als Zwischenstufen bei Reaktionen von Tetra-*tert*-butyltetrahedran und Tetra-*tert*-butylcyclobutadien\*\*

Von Günther Maier\*, Klaus-Albert Schneider,  
Klaus-Dieter Malsch, Hermann Irngartinger und  
Andrea Lenz

Tetra-*tert*-butyltetrahedran **1** ist unter Normalbedingungen an der Luft beständig<sup>[1]</sup>, während Tetra-*tert*-butylcyclobutadien **3** leicht mit Sauerstoff oder Wasser reagiert<sup>[2]</sup>. **1** wird jedoch sehr reaktiv, sobald ein Acceptor zugegen ist. Die Folgechemie ist häufig nicht einfach; deshalb teilen wir nur zwei übersichtliche Beispiele mit.

Bildung des Addukts **2** vom „Diels-Alder-Typ“ über ein Radikalionenpaar: Während **3** trotz der großen sterischen Behinderung noch eine Diensynthese mit Acetylendicarbonsäureester eingeht<sup>[3]</sup>, bleibt **1** unter diesen Bedingungen unverändert. Bei Verwendung von Dicyanacetylen geben unverändert. Bei Verwendung von Dicyanacetylen geben jedoch sowohl **1** als auch **3** das formale Diels-Alder-Addukt **2**. Die Erklärung ist naheliegend: Das Oxidationspotential von Dicyanacetylen reicht aus, um aus **1** und **3** das Radikalkation **5** zu erzeugen. Rekombination mit dem dabei gebildeten Radikal anion **6** führt zum Zwitterion **7**, welches zu **2** cyclisiert (Tabelle 1).



Bei Verwendung von Dicyanacetylen geben unverändert. Bei Verwendung von Dicyanacetylen geben jedoch sowohl **1** als auch **3** das formale Diels-Alder-Addukt **2**. Die Erklärung ist naheliegend: Das Oxidationspotential von Dicyanacetylen reicht aus, um aus **1** und **3** das Radikalkation **5** zu erzeugen. Rekombination mit dem dabei gebildeten Radikal anion **6** führt zum Zwitterion **7**, welches zu **2** cyclisiert (Tabelle 1).

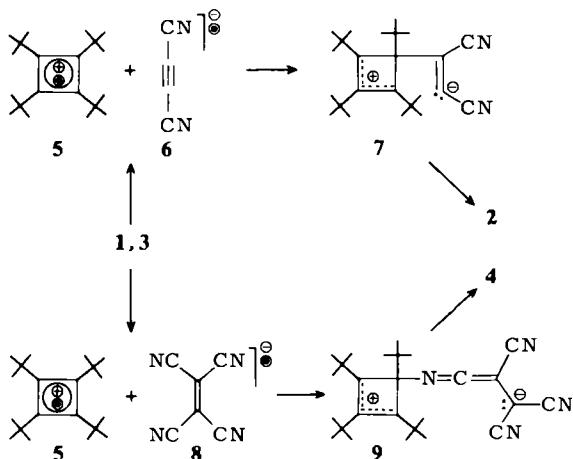


Tabelle 1 (Auszug). **2** und **4**: Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Eigenschaften; IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]; NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte rel. TMS, p = primär, q = quartär). Beide Substanzen gaben korrekte Elementaranalysen.

**2**: 74% aus **1**, 63% aus **3**; Fp = 229 °C; IR: 2210 (C≡N), 1610 (C=C);  $^1\text{H-NMR}$ : 1.41 (s, 18 H), 1.38 (s, 18 H)

**4**: Quant. aus **1** oder **3** (NMR-spektroskopisch; große Verluste bei Reinigung), Fp = 100 °C (Zers.); IR: 2255, 2215 (C≡N), 1755 (sst, br.), 1525 (m);  $^1\text{H-NMR}$ : 1.43 (s, 18 H), 1.39 (s, 9 H), 1.11 (s, 9 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (-40 °C): 195.9 (C4), 141.9 (C6), 126.6/123.6 (C1/2), 64.8 (C7), 50.2 (C3), 47.9 (C10), 46.7 (C9), 45.7 (C8) usw.

Bildung des Addukts **4** mit ungewöhnlicher Struktur über ein Radikalionenpaar: Es ist zu erwarten, daß auch Tetracyanethylen (TCNE) **1** und **3** zu oxidieren vermag. Es entsteht aber kein zu **2** analoges 1:1-, sondern überraschenderweise das 1:2-Addukt **4** (Tabelle 1). Dessen Strukturaufklärung hat große Mühe bereitet: Zum einen kennt man kein Olefin, das analog reagiert, zum anderen schienen  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (C1/2 magnetisch nicht äquivalent) und IR-Spektrum auf den ersten Blick nicht mit **4** vereinbar zu sein. Die Röntgen-Strukturanalyse räumt aber jeden Zweifel aus.

Überraschend ist das IR-Spektrum von **4** mit einer sehr intensiven Bande bei 1755 und einer mäßig intensiven bei 1525  $\text{cm}^{-1}$ . Sie lassen sich vermutlich durch die besonderen Eigenschaften des fixierten Strukturelements

[\*] Prof. Dr. G. Maier, K.-A. Schneider, K.-D. Malsch  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Prof. Dr. H. Irngartinger, A. Lenz  
Organisch-chemisches Institut der Universität D-6900 Heidelberg

[\*\*] Kleine Ringe, 44. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 43. Mitteilung: G. Maier, M. Hoppe, H. P. Reisenauer, C. Krüger, *Angew. Chem.* 94 (1982) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 6.