

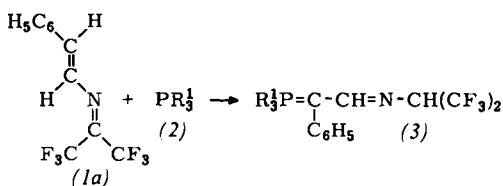
Addition von Phosphanen und Phosphiten an

trifluormethyl-substituierte

2-Aza-1,3-butadiene^{**}^[1,2]

Von Klaus Burger, Josef Fehn, Josef Altenbauer und Josef Friedl^[*]

4-Phenyl-1,1-bis(trifluormethyl)-substituiertes 2-Aza-1,3-butadien (1,1,1-Trifluor-2-trifluormethyl-5-phenyl-3-azabutadien) (1a)^[3] reagiert mit den Phosphanen (2a) und (2b) zu den 1:1-Addukten (3a) bzw. (3b). Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt für (3a) und (3b) Signale bei -15.4 bzw. -34.5 ppm (85-proz. Phosphorsäure als externer Standard) und schließt das Produkt einer [4+1]-Cycloaddition zu einem Phosphorheterocyclohexen mit pentakovalentem Phosphor aus, wie wir sie für die Reaktion von N-Hexafluorisopropyliden-carbonsäureamiden mit Phosphiten gefunden haben^[4]; der Wert liegt im Bereich von Phosphor-yliden^[5]. In den IR-Spektren treten Absorptionen im Doppelbindungsbereich bei 1540 bis 1570 cm⁻¹ auf; ähnliche Werte werden für α -Carbonyl-ylide beobachtet^[6]. Die Kopplungskonstanten J_{PH} für das Proton an C-2 betragen 28–35 Hz.



(3)	R ¹	Ausb. (%)	Fp (°C)	IR (cm ⁻¹) [a]
(a)	C ₆ H ₅	62	138 (Zers.)	1565 [7]
(b)	CH(CH ₃) ₂	84	84	1560

[a] In KBr mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord.

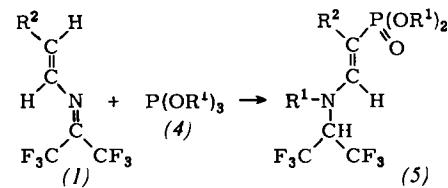
Wir nehmen an, daß primär durch den nucleophilen Angriff des Phosphans in Position 4 ein Phosphonium-betain entsteht, das sich anschließend durch 1,4-Protonenwanderung zum Ylid (3) stabilisiert. Das Signal des gewanderten Protons tritt im NMR-Spektrum bei δ =3.62 ppm (CCl₄, TMS) auf; es ist durch die benachbarten CF₃-Gruppen zum Septett aufgespalten (J_{HF} =7.0 Hz). Ähnliche 1,4- wie auch 1,2-Protonenverschiebungen sind bekannt. Die Hydrolyse von (3a) liefert Phenylacetaldehyd, der als Dinitrophenylhydrazone charakterisiert wurde.

Phosphite (4) reagieren mit den Verbindungen (1) ebenfalls zu 1:1-Addukten, und zwar zu den Phosphonsäureestern (5). Das ³¹P-NMR-Spektrum^[8] zeigt Signale bei -21 bis -25 ppm, das ¹H-NMR-Spektrum [(5a), (5c)] bei δ =3.6 ppm (6H/d, J_{PH}=11.0 Hz), die charakteristisch für eine Phosphon-Gruppierung sind^[9]. Das Signal des gewanderten Protons erscheint als Septett [J_{HF} =7.5 Hz bei δ =6.0 (5a), 5.4 (5b) und 5.8 ppm (5c) (CCl₄, TMS)]. Im IR-Spektrum ist eine Doppelbindungsbande bei 1610–1620 cm⁻¹ vorhanden sowie

[*] Dr. K. Burger, Dipl.-Chem. J. Fehn, cand. chem. J. Altenbauer und stud. rer. nat. J. Friedl
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

die für die Phosphonsäureester-Gruppe charakteristischen Absorptionen bei 1250 (P=O), 1180 (P—OCH₃), 1060 und 1025 cm⁻¹ (P—O-Alkyl). Kopplungskonstanten J_{PH} von 18–19.2 Hz sprechen für eine *cis*-Anordnung von Phosphongruppe und Proton^[10]. Diese Annahme wird durch den beträchtlichen Unterschied der chemischen Verschiebung für die N-Methylgruppe für (5a) (δ =2.5 ppm) sowie (5c) (3.12 ppm) gestützt. Die Reaktion (1)→(5) dürfte wie die Reaktion (1a)→(3) verlaufen, jedoch wird das Ylid durch den Stickstoff entalkyliert^[11]. Diese Stufe ist dem letzten Schritt der Arbusov-Reaktion^[12] analog, für die ein bimolekularer Verlauf bewiesen wurde^[13].

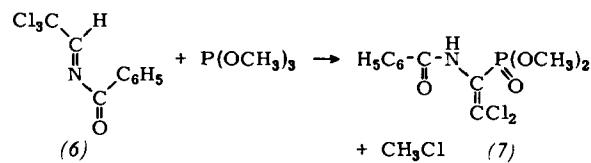


(5)	R ¹	R ²	Ausb. (%)	Fp (°C)	IR (cm ⁻¹) [a]
(a)	CH ₃	C ₆ H ₅	51	179	1618
(b)	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	38	121	1615
(c)	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	40	97–98	1610

[a] In KBr mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord.

4,4-Disubstituierte Derivate von (1) reagieren unter den gewählten Bedingungen nicht; das eingesetzte Trimethylphosphit wird lediglich zum Phosphonsäureester umgelagert.

Anders als die analogen N-Hexafluorisopropyliden-carbonsäureamide, jedoch ähnlich wie die 2-Azabutadiene (1), reagiert N-(2,2,2-Trichloräthyliden)benzamid (6)^[14] mit Trimethylphosphit. Die Struktur des unter Eliminierung von Methylchlorid erhaltenen α -Benzoyl- β , β -dichloräthylen-phosphonsäure-dimethylesters (7) wird durch die spektralen Daten eindeutig belegt [NMR(CDCl₃, TMS): δ =3.85 (2CH₃/d, J_{PH}=11.8 Hz), 7.35–7.6 (m) und 7.9–8.1 (m) (3 bzw. 2 aromat. H), 9.15 ppm (NH/d, J=2.5 Hz). Diese Strukturelemente werden durch das IR-Spektrum bestätigt: 3160 (NH), 1660, 1570, 1280 (Amid), 1240, 1180, 1050 und 1030 cm⁻¹ (Phosphonsäure-dimethylester)].



5,5,5-Trifluor-1-phenyl-4-trifluormethyl-3-azabutadien-triisopropyl-phosphoran (3b)

Zu 2.67 g (10 mmol) (1a)^[3], in 10 ml n-Hexan gelöst, werden unter Rühren und Kühlung mit Eis/Kochsalz 1.6 g (10 mmol) Triisopropylphosphan (2b), ebenfalls in n-Hexan gelöst, langsam getropft. Nach dreitägigem Stehen im Kühlschrank wird eingedampft. Die Kristalle werden aus n-Hexan unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert (Kältebad); Ausbeute 3.6 g (84%) (3b).

5,5,5-Trifluor-3-methyl-1-phenyl-4-trifluormethyl-3-aza-1-penten-phosphonsäure-dimethylester (5a)

5.34 g (20 mmol) (1a)^[3] werden mit 2.48 g (20 mmol) Trimethylphosphit (4a) fünf Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Danach wird aus CCl_4 umkristallisiert; Ausbeute 4.0 g (51%) (5a).

Eingegangen am 2. November 1971 [Z 571]

[1] Additionsreaktionen an trifluormethyl-substituierte 2-Aza-1,3-butadiene, 2. Mitteilung. – Als 1. Mitteilung gilt: K. Burger, G. George u. J. Fehn, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] K. Burger, vorgetragen beim 6. Internat. Symposium on Fluorine Chemistry, Juli 1971, Durham, England.

[3] K. Burger, G. Dirnsteiner u. J. Fehn, Liebigs Ann. Chem. 747, 45 (1971).

[4] K. Burger, J. Fehn u. E. Moll, Chem. Ber. 104, 1826 (1971).

[5] S. O. Grim u. J. H. Ambrus, J. Org. Chem. 33, 2993 (1968).

[6] A. J. Speziale u. K. W. Ratts, J. Org. Chem. 28, 465 (1963).

[7] G. George, Diplomarbeit, Technische Universität München 1971.

[8] Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter, Universität München, danken wir für die Aufnahmen der ^{31}P -NMR-Spektren.

[9] F. Ramirez, O. P. Madan u. S. R. Heller, J. Amer. Chem. Soc. 87, 731 (1965).

[10] A. M. Aguiar u. D. Daigle, J. Org. Chem. 30, 3527 (1965); W. A. Anderson, R. Freeman u. C. A. Reilly, J. Chem. Phys. 39, 1518 (1963); S. Cawley u. S. S. Danyluk, J. Phys. Chem. 68, 1240 (1964); S. L. Manatt, G. L. Juicinal u. D. D. Elleman, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2664 (1963).

[11] F. Ramirez u. G. V. Loewengart, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2293 (1969).

[12] A. Michaelis u. R. Kaeche, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1048 (1898); A. E. Arbusov, J. Russ. Phys. Chem. Soc. 38, 687 (1906).

[13] W. Gerrard u. W. J. Green, J. Chem. Soc. 1951, 2550.

[14] F. Weygand, W. Steglich, I. Lengyel, F. Fraunberger, A. Maierhofer u. W. Oettmeier, Chem. Ber. 99, 1944 (1966).

Verb.	Ausb. (%)	Fp (°C) des Rohprodukts
Boc-Ala-OCH ₃	80	33–34
Boc-Arg(NO ₂)	82	122–124
Boc-Cys[<i>p</i> -OCH ₃ (BzI)]-DCHA [a]	90	132
Boc-Glu(OBzI)-DCHA	87	139–140
Boc-Leu	94	Öl [c]
Boc-Lys(Z)-DCHA [b]	82	154–155
Boc-Met	100	Sirup
Boc-Phe	78	85–86
Boc-Pro	93	134–135
Boc-Ser(C ₄ H ₉)	100	Öl [c]

[a] BzI = Benzyl, DCHA = Dicyclohexylammonium.

[b] Z = Benzyloxycarbonyl.

[c] Erstarrt nach einigen Tagen.

Arbeitsvorschrift:

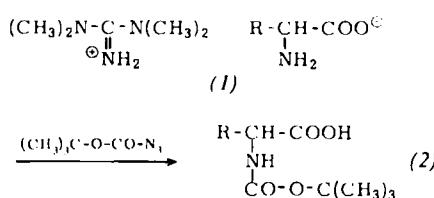
11.5 g (0.1 mol) Prolin wurden in 200 ml Dimethylformamid und 23 g (0.2 mol) 1,1,3,3-Tetramethylguanidin suspendiert. Zu dieser Mischung wurden unter Rühren und Kühlung im Eisbad 21.5 g (0.15 mol) tert.-Butyloxycarbonylazid innerhalb von 30 min getropft, wobei Lösung eintrat. Der Ansatz wurde noch drei Tage bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 500 ml Äthylacetat und 200 ml 20-proz. Citronensäure-Lösung aufgenommen. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, nochmals mit 300 ml Äthylacetat extrahiert und die vereinigten Auszüge dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Die Kristallisation des Rückstandes aus Äthylacetat/Petroläther ergab 20.0 g (93%) *N*-tert.-Butyloxycarbonylprolin.

Eingegangen am 3. November 1971 [Z 564]

Vereinfachte Synthese einiger Boc-Aminosäuren^{[1][]}**

Von Akhtar Ali, Falk Fahrenholz und Boris Weinstein^[1]

Bekanntlich sind tert.-Butyloxycarbonyl-(Boc)-Aminosäuren häufig verwendete Zwischenprodukte für die Peptidsynthese; es gibt mehrere Methoden für ihre Darstellung^[2]. Wir fanden jetzt, daß auch bei der Reaktion der 1,1,3,3-Tetramethylguanidinium-Salze einiger Aminosäuren (1) mit tert.-Butyloxycarbonylazid^[3] in Dimethylformamid als Lösungsmittel Boc-Aminosäuren (2) entstehen. Die hier wiedergegebene einfache Vorschrift erlaubt eine bequeme Aufarbeitung und ergibt eine Reihe von Boc-Aminosäuren (Tabelle) in ausgezeichneten Ausbeuten. Die Boc-Derivate von Ala, Asp, Asn, Glu, Gln und Tyr erhielten wir dagegen nur in mäßigen Ausbeuten.



[*] Dr. A. Ali, Dr. F. Fahrenholz und Prof. Dr. B. Weinstein
Department of Chemistry
University of Washington
Seattle, Washington 98195 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch Grant GM-12616 der National Institutes of Health, U.S. Department of Health, Education and Welfare, unterstützt.

Cyclovinylogen [2π → 2σ]-Photoadditionen^[]**

Von Gerd Kaupp^[1]

Vor kurzem wurde der zweistufige Verlauf formal symmetrieerlaubter [$\pi^2_s + \pi^2_s$]-Singulettphotoadditionen bei intramolekularen Modellen kinetisch nachgewiesen^[1]. Wir berichten jetzt über analoge Mechanismen bei einigen cyclovinylogen^[2] [2π → 2σ]-Photoadditionen.

Elektronenarme Alkene (2) lassen sich photochemisch im Sinne einer [4π + 2π]-Reaktion an Anthracen (1) zu (4) oder (5) addieren (s. Tabelle). Sie konkurrieren dabei mit der [4π + 4π]-Dimerisierung von (1) zu (6). Bei der selektiven Anregung von (1) ($\lambda > 330$ nm) bildet sich aus Fumar-[*trans*-(2b)] und Maleinsäure-dimethylester[*cis*-(2b)] überwiegend das stabilere *trans*-Addukt (4b) [(4b)/(5b) ≈ 98/2]^[2], mit Zimtsäure-methylester [*trans*-

[*] Dr. G. Kaupp
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.