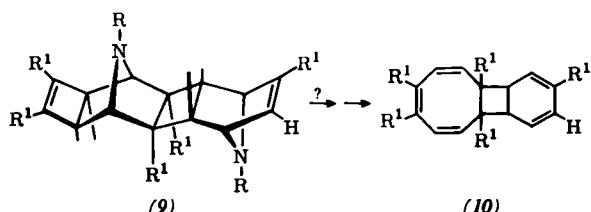


Tabelle 1. 9-Azatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadiene (8) und Pentamethyl-15,16-ditosyl-15,16-diazahexacyclo[8.4.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{11,14}]hexadeca-5,12-dien-2,5,9,12,13-pentacarboxylat (9).

Verb.	Fp (°C)	UV [a] λ _{max} (nm)	Molekülion bei m/e	NMR [b] (τ, TMS = 10)
(8a)	151	225 (23400)	505	2,36 (2,D,J= 8 Hz), 2,72 (2,D,J= 8 Hz), 5,16 (2,S), 6,17 (6,S), 6,25 (6,S), 7,04 (2,S), 7,60 (3,S)
(8b)	187	223 (20700)	447	2,45 (2,D,J= 8 Hz), 2,74 (2,D,J= 8 Hz), 3,24 (1,D,J= 2,2 Hz), 5,12 (1,S), 5,30 (1,D,J= 2,2 Hz), 6,14 (6,S), 6,31 (3,S), 7,21 (2,S), 7,62 (3,S)
(8c)	137	210 (18600)	393	4,60 (ca. 1,S), 5,00 (ca. 1,S), 6,18 (12,S), 6,94 (2,br.S), 8,08 (3,S)
(8d)	116–118	210 (17500)	335	2,77 (ca. 0,7; D; J= 2,6 Hz), 2,82 (ca. 0,3; D; J= 2,6 Hz), 4,62 (ca. 0,3; S), 4,81 (ca. 0,7; D; J= 2,6 Hz), 5,02 (ca. 0,7; S), 5,23 (ca. 0,3; D; J= 2,6 Hz), 6,14–6,20 (9,br.S), 7,15 (2,S), 8,10 (ca. 2,1,S), 8,12 (ca. 0,9,S)
(9)	287–290 (Zers.)	230 (28200)	811	2,3–3,1 (8,M), 3,86 (1,D), 4,9–5,7 (4,M), 6,18–6,35 (15), 6,69 (2,S), 7,60 (3,S), 7,68 (3,S), 8,22 (2,br.S)

[a] In Äthanol. [b] In CDCl₃ (ca. 36 °C).

(8) als Dienophil zu konkurrieren; z.B. gibt (8b) mit (6a) ein Produkt, dem wir vorläufig aufgrund der Spektren (Tabelle 1) die Struktur (9) zuordnen. Wir überprüfen gegenwärtig, ob die damit gut zugänglichen 15,16-Diazahexacyclo-[8.4.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{11,14}]hexadeca-5,12-dien-Derivate (9) durch Eliminierung der beiden Azabrücke als Ausgangsprodukte für die Darstellung von C₁₄-Verbindungen des Typs (10) dienen können.



R = SO₂C₆H₄CH₃, R' = CO₂CH₃

Eingegangen am 24. Mai 1968 [Z 823b]

[1] XIX. Mitteilung in der Reihe Photochemische Umwandlungen. – XVIII. Mitteilung: H. Prinzbach, P. Würsch, P. Vogel, W. Tochtermann u. C. Franke, Helv. chim. Acta 51, 911 (1968).

[2] H. Prinzbach u. J. Rivier, Angew. Chem. 79, 1102 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1069 (1967); C. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 88, 4273 (1966).

[3] H. Prinzbach, M. Argüelles, P. Vogel u. W. Eberbach, Angew. Chem. 79, 1103 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1070 (1967); P. Deslongchamps u. J. Kallos, Canad. J. Chem. 45, 2235 (1967).

[4] H. Prinzbach, R. Fuchs u. R. Kitzing, Angew. Chem. 80, 78 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 67 (1968).

[5] R. Kitzing, R. Fuchs, M. Joyeux u. H. Prinzbach, Helv. chim. Acta 51, 888 (1968).

[6] H. Prinzbach u. R. Fuchs, unveröffentlicht.

[7] Übersichtsreferat: H. Prinzbach, Pure appl. Chem. 16, 17 (1968).

Umordnung von Liganden an trigonal bipyramidalen Atomen

Von J. D. Dunitz und V. Prelog [*]

Vor kurzem hat *Muetterties*^[1] für die gegenseitige Umwandlung der Isomeren [A(1,2,3,4,5)] mit trigonal bipyramidaler Anordnung der Liganden den Ablauf: trigonale Bipyramide → tetragonale Pyramide → trigonale Bipyramide^[2] diskutiert. Unabhängig davon, ob die tetragonale Pyramide einen Übergangszustand oder ein Zwischenprodukt darstellt, wird in diesem Prozeß (Abb. 1) der Winkel zwischen einem apikalen Ligandenpaar (1,2) von 180° auf 120° vermindert, während der Winkel zwischen einem äquatorialen Ligandenpaar (3,4) von 120° auf 180° vergrößert wird. In einem Zwischenstadium muß der Winkel zwischen 1 und 2 gleich dem Winkel zwischen 3 und 4 sein, wodurch die Liganden die tetragonal pyramidale Anordnung annehmen.

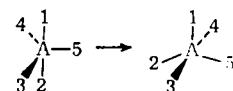


Abb. 1. Isomerisierung von [A(1,2,3,4,5)] mit trigonal bipyramidaler Konfiguration.

Das Problem, die verschiedenen möglichen Umordnungswege zwischen den zehn möglichen diastereomeren Enantiomerenpaaren zu verfolgen, scheint auf den ersten Blick kompliziert; es ist zum Beispiel nicht sofort ersichtlich, wie ein gegebenes Diastereomer in sein Enantiomerumgewandelt werden kann und daß dafür eine Folge von mindestens fünf Umordnungen nötig ist^[1]. Im Hinblick auf das gegenwärtige Interesse an Problemen dieser Art, z.B. in der Chemie der Phosphor-Verbindungen^[1,3,4], möchten wir auf die Nützlichkeit der einfachen Theorie der Graphen für ihre Lösung hinweisen.

Wir nehmen wie *Muetterties* an, daß das Ergebnis eines jeden solchen Umordnungsschrittes nur von dem Ergebnis des unmittelbar vorhergehenden Schrittes, nicht jedoch von früheren Umordnungen abhängig ist. Dann läßt sich jede mögliche Folge von Umordnungen, unabhängig davon, von welchem Zustand des Systems man ausgeht, durch eine Markovsche Kette^[5] oder ein entsprechendes Baum-Diagramm^[5] beschreiben. Im besonderen werden alle diejenigen Umordnungsfolgen, die von einem Stereoisomeren zum anderen führen, durch einen Petersenschen Graphen, einen brückenlosen regulären Graphen dritten Grades, dargestellt. Dieser kann wie folgt^[6] konstruiert werden: man läßt die zehn Amben (1,2), (1,3)... (4,5), die man aus fünf Elementen bilden kann, je einem Knotenpunkt entsprechen und verbindet die Knotenpunkte dann und nur dann mit einer Kante, wenn die entsprechenden Amben kein gemeinsames Element enthalten (Abb. 2).

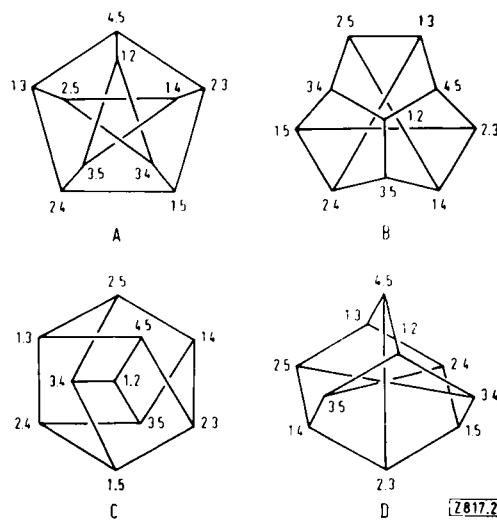


Abb. 2. Petersen-Graph.

Die zehn diastereomeren Enantiomerenpaare, die durch Permutation von fünf verschiedenen Liganden eines trigonal bipyramidalen Atoms erhalten werden, lassen sich durch die beiden Liganden in apikaler Lage (1,2), (1,3)...(4,5) spezifizieren. Wenn man diese zu Knotenpunkten eines Petersen-Graphen macht, so stellt jede der fünfzehn Kanten des Graphen eine Umordnung dar. Jede Umordnungsfolge entspricht demnach einem Kantenzug zwischen Knotenpunkten des Graphen. Bei jedem solchen Kantenzug hängt die Chiralität des Diastereomeren am Ende des Kantenzuges von der Chiralität des Diastereomeren am Ausgangspunkt und von der Parität des Kantenzuges ab, d.h. davon, ob die Zahl der durchlaufenden Kanten gerade oder ungerade ist. Im besonderen führt ein zyklischer Kantenzug zum ursprünglichen Enantiomeren, wenn die Zahl der Umordnungen gerade, und zu seinem Spiegelbild, wenn sie ungerade ist. Aus Abbildung 2 folgt, daß ein zyklischer Kantenzug, der einer Umwandlung des ursprünglichen Diastereomeren in sein Enantiomeres entspricht, wenigstens fünf Umordnungen darstellen muß. Die Wahrscheinlichkeit, daß eine willkürliche Folge von fünf Umordnungen zurück zum Ursprung führt, ist – wie man leicht ersehen kann – $3 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 1 / 3^5$ oder 4/81.

Verschiedene stereochemische Einschränkungen (z.B. zwei Liganden, die so verknüpft sind, daß sie nicht gleichzeitig in apikaler Lage sein können, oder ein Ligand, der nur in äquatorialer Lage sein kann) lassen sich durch entsprechende Modifikationen des Graphen berücksichtigen (z.B. kann man alle Kantenzüge, die durch die entsprechenden Knotenpunkte gehen, als verboten betrachten).

Zusätzlich zu den üblichen Darstellungen A, B und C des Petersenschen Graphen ist in Abbildung 2 eine weitere Darstellung D wiedergegeben, welche für Chemiker von mnemotechnischem Wert sein dürfte. In dieser Darstellung sitzen die zehn Amben (1,2), (1,3)...(4,5) auf den zehn Ecken eines Adamantan-Gerüstes, in dem die sechs sekundären Atome durch die drei Diagonalen des dadurch definierten Oktaeders verbunden sind. Es sei hervorgehoben, daß alle zyklischen Kantenzüge, die entlang des Adamantan-Gerüstes laufen, eine gerade Anzahl von Kanten enthalten und demnach zum ursprünglichen Enantiomeren führen; in zyklischen Kantenzügen, die aus einer ungeraden Zahl von Kanten bestehen, muß die Zahl der durchlaufenden Diagonalen ungerade sein.

Eingegangen am 20. Juni 1968 [Z 817]

[*] Prof. Dr. J. D. Dunitz und Prof. Dr. V. Prelog
Organisch-Chemisches Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6 (Schweiz)

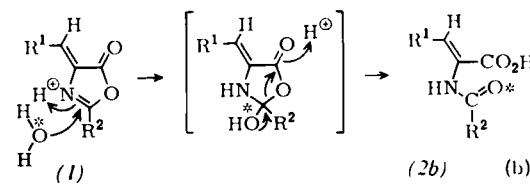
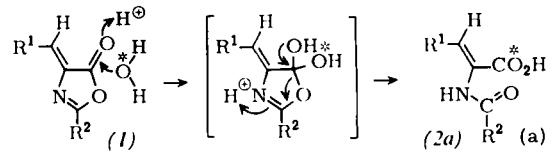
- [1] E. L. Muetterties, Inorg. Chem. 6, 635 (1967).
- [2] Dieser Prozeß wird manchmal „Pseudorotation“ benannt, eine Bezeichnung, welche früher in einem anderen Zusammenhang verwendet wurde; vgl. J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer u. R. Spitzer, J. Amer. chem. Soc. 69, 2483 (1947).
- [3] M. J. Gallagher u. I. D. Jenkins in E. L. Eliel u. N. L. Allinger: Topics in Stereochemistry, Bd. 3. Interscience, New York 1968, im Druck.
- [4] F. H. Westheimer, Accounts chem. Res. 1, 70 (1968).
- [5] Vgl. z.B. S. Lipschutz: Finite Mathematics. Schaum Publishing Co., New York 1966.
- [6] D. König: Theorie der endlichen und unendlichen Graphen. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1936, S. 194.

Zum Ablauf der sauren Hydrolyse von 4-Alkylen- und 4-(Arylalkylen)oxazol-5-onen

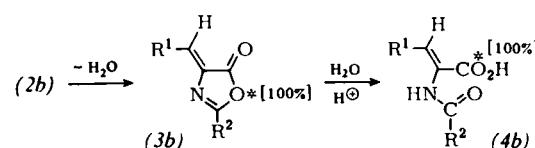
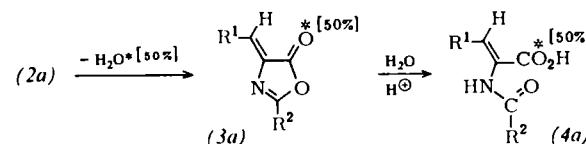
Von W. Steglich, V. Austel und A. Prox[*]

Bei der sauren Hydrolyse von 4-Alkylen- und 4-(Arylalkylen)oxazol-5-onen (1) zu α -Acylamino-acrylsäuren (2) kann sich das Wasser prinzipiell an die C=O- oder an die C=N-Bindung anlagern.

Verwendet man $H_2^{18}O$, so wird nach Weg a die Carboxygruppe der α -Acylamino-acrylsäure (2a) markiert, nach



Weg b jedoch der Acylrest in (2b). Die Stellung der Markierung kann leicht ermittelt werden, wenn man die α -Acylamino-acrylsäuren (2) mit Trifluoressigsäureanhydrid zu den Oxazolonen (3) recyclisiert und diese mit $H_2^{18}O/H^+$ zu den α -Acylamino-acrylsäuren (4) öffnet.



(2a) verliert bei der Cyclisierung 50 % des ^{18}O , während bei (2b) die Markierung vollständig erhalten bleibt. Die Öffnung von (3a) mit $H_2^{18}O$ nach Weg a ergibt (4a), das gegenüber (2a) nur noch 50 % ^{18}O in der Carboxygruppe enthält. (2b) liefert dagegen nach Weg b ohne Verlust von ^{18}O (4b). Bei der Umwandlung von (2b) in (4b) wandert die Markierung vom Acylrest in die Carboxygruppe.

Für einen massenspektrometrischen Vergleich des ^{18}O -Gehaltes von (2) und (4) wurden einige 4-Alkylen- und 4-Aryliden-oxazol-5-one mit $H_2^{18}O$ /Trifluoressigsäure zu (2) hydrolysiert und diese in der beschriebenen Weise in (4) übergeführt. Den ^{18}O -Gehalt in (2) und (4) zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Massenspektrometrisch bestimmter Gehalt an ^{18}O -markierten α -Acylamino-acrylsäuren (2) und (4) [a].

(1)		(2) Gehalt an ^{18}O -(2) (%)	(4) Gehalt an ^{18}O -(4) (%)
R ¹	R ²		
H	CH ₃	56	56
CH ₃	CF ₃	54	55
C ₆ H ₅	CH ₃	56	55
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	14,5 [b]	

[a] 0,5 mmol (1) wurden in 0,7 ml CF₃CO₂H mit 0,04 ml H₂¹⁸O (61-proz.) versetzt und 3 Std. bei Raumtemperatur oder im Falle von (1), R¹=R²=C₆H₅, 1,5 Std. in einer Bombe bei 90 °C aufbewahrt.

Nach Abdestillieren von CF₃CO₂H im Vakuum wurde (2) direkt mit einem Massenspektrometer MS 9 (AEI) bei 20 eV vermessen. Zur Überführung in (4) wurde (2) mit 1 ml Trifluoressigsäureanhydrid 15 min stehengelassen und nach dem Eindampfen im Vakuum (3) wie oben mit H₂¹⁸O umgesetzt.

[b] Infolge langsamer Hydrolyse trat Verdunstung des H₂¹⁸O durch Austausch mit CF₃CO₂H ein. Das Isotopenverhältnis des Benzoylrestes (13,5 % m/e 107) zeigt, daß ^{18}O im Benzoylrest sitzt.