

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)

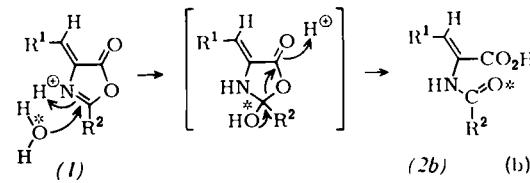
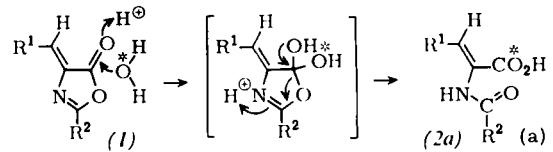
- [1] E. L. Muetterties, Inorg. Chem. 6, 635 (1967).
- [2] Dieser Prozeß wird manchmal „Pseudorotation“ benannt, eine Bezeichnung, welche früher in einem anderen Zusammenhang verwendet wurde; vgl. J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer u. R. Spitzer, J. Amer. chem. Soc. 69, 2483 (1947).
- [3] M. J. Gallagher 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

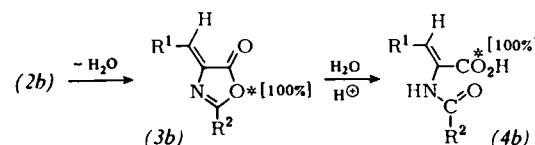
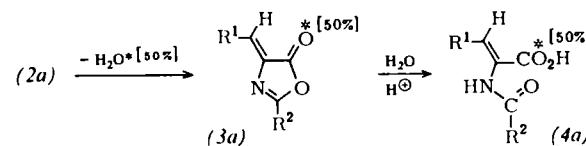
Von W. Steglich, V. Austel und A. Prox[*]

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 %/e 107) zeigt, daß ^{18}O im Benzoylrest sitzt.

Danach tritt in keinem der untersuchten Beispiele beim Übergang von (2) in (4) ein Verlust von ^{18}O ein, womit Weg b bewiesen ist. Einen zusätzlichen Beweis bietet das massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten von (2) und (4), aus dem hervorgeht, daß sich alles ^{18}O bei (2) im Acylrest, bei (4) dagegen in der Carboxygruppe befindet.

Eine 1,4-Addition bei der Wasseranlagerung wird durch die Hydrolyse von 2-Trifluormethyl-4-äthyliden-oxazol-5-on mit $\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ ausgeschlossen, bei der nach dem NMR-Spektrum kein Deuterium in die β -Stellung der entstehenden α -Trifluoracetamino-crotonsäure eingebaut wird. $\text{H}_2\text{S}^{(1)}$ und $\text{HN}_3^{(2)}$ lagern sich ebenfalls an C-2 an.

Eingegangen am 28. Juni 1968 [Z 819]

[*] Doz. Dr. W. Steglich, Dr. V. Austel und Dr. A. Prox
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule
8 München, Arcisstraße 21

[1] J. W. Cornforth: The Chemistry of Penicillin. Princeton University Press, Princeton, N.J. 1949, S. 791.

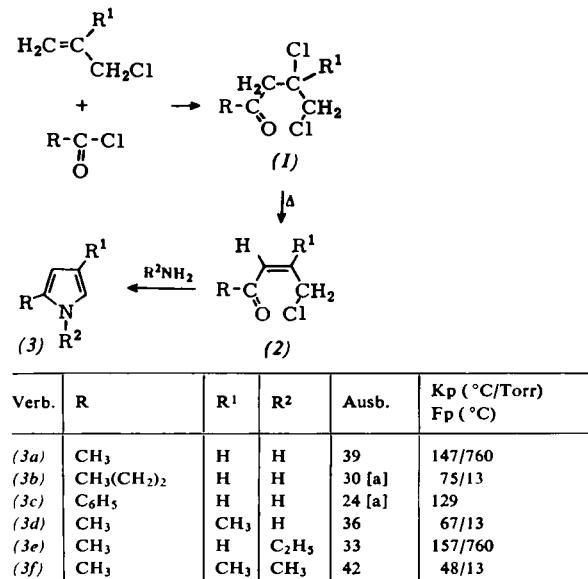
[2] H. Behringer u. W. Grimme, Chem. Ber. 92, 2967 (1959); vgl. auch W. I. Awad, A. F. M. Fahmy u. A. M. A. Sammour, J. org. Chemistry 30, 2222 (1965).

Eine gezielte Synthese von Pyrrol-Derivaten

Von P. Rosenmund und K. Grübel[*]

Wir beschreiben eine gezielte Synthese, die von technisch leicht zugänglichen und damit billigen Produkten ausgeht und in annehmbarer Ausbeute zu alkylsubstituierten Pyrolen führt.

Die Addition von Säurechloriden an Alkene unter Friedel-Crafts-Bedingungen ist bekannt. Wir ließen Komplexe von Säurechloriden mit AlCl_3 unseres Wissens erstmals auf Allyl- oder Methallylchlorid einwirken und erhielten dabei nicht ganz einheitliche Additionsprodukte in 80- bis 90-proz. Ausbeute. Hauptsächlich dürfte das der Markownikoff-Regel entsprechende β,γ -Dichlor-keton (1) entstehen, welches sich



[a] Statt 3 mol Säurechlorid pro mol Allylchlorid kann man 1,2 mol Säurechlorid + 200 ml CH_2Cl_2 verwenden.

selbst unter schonendsten Bedingungen nicht völlig unzersetzt destillieren ließ. (1) spaltet – z.B. bei leichtem Erwärmen mit Dicyclohexyläthylamin – 1 mol HCl ab und geht dabei in das scharf riechende α,β -ungesättigte Keton (2) über. Zur Darstellung der Pyrrol-Derivate wird rohes (1) in Methanol mit einem Überschuß Amin R^2NH_2 in einem Autoklaven mehrere Stunden auf 150–200 °C erhitzt. Es resultieren die entsprechend den Ausgangsmaterialien sub-

stituierten Pyrrole (3) (siehe Tabelle), die auch aus (2) und dem Amin erhalten werden können.

Der Bildungsweg der Pyrrole ist noch nicht geklärt. Beim Arbeiten unter 100 °C wurde eine wasser dampfflüchtige Substanz erhalten, die bei 75 bis 80 °C zu sieden begann und nach Destillation weniger heftig explodierte. Möglicherweise lag ein Aziridin vor.

2-Methylpyrrol (3a):

Zu 3 mol Acetylchlorid werden unter gutem Rühren und Kühlung auf –5 °C 1,1 mol wasserfreies Aluminiumchlorid gegeben. Nach Kühlung auf unter –10 °C wird 1 mol Allylchlorid so langsam zugetropft, daß die Temperatur –5 °C nicht übersteigt (Reaktionswärme!) und danach noch etwa 1/4 Stunde gerührt. Beim langsamen Eintropfen in eine heftig gerührte Eis-Wasser-Mischung hydrolysiert das Reaktionsgemisch. Nach Zersetzung des Acetylchlorids wird die Hydrolyseflüssigkeit mehrmals mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die organische Phase mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und im Vakuum bei Raumtemperatur im Rotationsverdampfer bis zur Gewichtskonstanz behandelt. Es hinterbleiben 85 bis 90 % des Additionsproduktes, berechnet auf 4,5-Dichlor-2-pentanon (1), $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}^1=\text{H}$.

Das Dichlorketon wird ohne weitere Reinigung mit der zehnfachen Gewichtsmenge Methanol und der zehnfach molaren Menge Ammoniak in einen Autoklaven gegeben und 4 Std. bei 170–190 °C gehalten. Aus dem Inhalt des Autoklaven wird sodann das Methanol über eine Kolonne weitgehend abdestilliert und der Rückstand einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach Ausäthern erhält man 0,39 mol 2-Methylpyrrol, $K_p = 147$ °C.

Eingegangen am 8. Juli 1968 [Z 830]

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Rosenmund und cand. chem. K. Grübel
Institut für organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7/9

Substituierte 1-Phospha-barrelene^[1]

Von G. Märkl und F. Lieb[*]

Die Dienreakтивität 2,4,6-trisubstituierter Phosphorine (1)^[2] ist gering. 2,4,6-Triphenylphosphorin (1a), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$, reagiert z. B. weder mit Acetyldicarbonsäure-diäthylester noch mit Maleinsäureanhydrid; mit Tetracyanäthylen ist nur eine Charge-transfer-Bande bei 450 nm zu beobachten^[3].

Das hochreaktive Dienophil Hexafluor-2-butin reagiert hingegen bereits bei 100 °C mit 2,4,6-triaryl- oder -alkylsubstituierten Phosphorinen, während die analoge Umsetzung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Benzol und Durol^[4,5], erst bei etwa 200 °C gelingt.

In Übereinstimmung mit dem beim Durol^[4] beobachteten Reaktionsablauf erfolgt die Cycloaddition von Hexafluorbutin mit den Phosphorinen (1) ausschließlich in 1,4-Stellung zu den in der Tabelle beschriebenen substituierten 1-Phospha-barrelenen (2).

Das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht (in CHCl_3) von (2a) beträgt 474,5 (ber. 486,4).

NMR-Spektren von (2) (in CDCl_3): (2a): Aromatische Protonen (15 H), $\tau = 2,12$ –2,88 (M); Ringprotonen (2 H), $\tau = 2,0$ (D), ${}^3\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 7$ Hz. (2b): $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ (18 H), $\tau = 8,86$ (S); CH_3- (3 H), $\tau = 8,0$ (Q), ${}^5\text{J}_{\text{F}-\text{H}} = 2,7$ Hz; Ringprotonen (2 H), $\tau = 3,39$ (D); ${}^3\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 7$ Hz. (2c): Aromatische Protonen und Ringprotonen (7 H), $\tau = 2,22$ –2,83 (M); CH_3- (6 H), $\tau = 7,92$ (Dublett von Doublets), ${}^3\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 14$ Hz, ${}^4\text{J}_{\text{H}-\text{H}} = 2$ Hz.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigen die symmetrische Struktur von (2). Die Protonen im Heteroringssystem liegen bei tieferem Feld als die der bekannten homoannularen Barrelen^[1,4–6]. Die ^{31}P -Resonanz (H_3PO_4 als externer Standard) für (2a) beträgt +65 ppm (in Benzol) und bestätigt gegenüber dem Wert für (1a) (–178 ppm^[2]) das Vorliegen