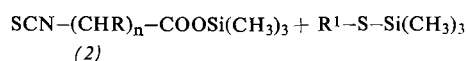
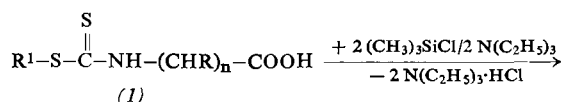


Isothiocyancarbonsäuren und 2-Thioxo-5-oxazolidone

Von Hans R. Kricheldorf^[*]

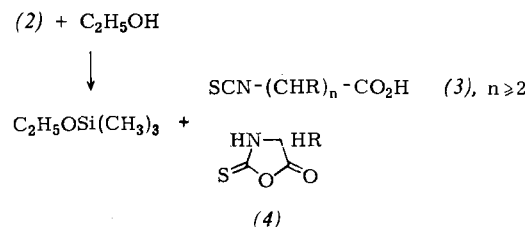
Isothiocyancarbonsäuren (3) und 2-Thioxo-5-oxazolidone (4) lassen sich unter Abspaltung von COS zu Polyamiden oder gegebenenfalls Peptiden polymerisieren.

Als Ausgangsstoffe für die Herstellung von (3) und (4) eignen sich die bisher unbekannten Isothiocyancarbonsäure-trimethylsilylster (2), die durch Silylierung der N-Dithiocarbonylaminosäure-Derivate (1) zugänglich sind ($R^1 = \text{CO-OC}_2\text{H}_5$ ^[1], C_2H_5 ^[2], $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ ^[3], R und n siehe Tabelle). (2b) liegt in der D,L-Form, (2c) und (2d) liegen in der L-Form vor.



	R	n	(2) Kp (°C/Torr)	(3) Fp (°C)	(4) Fp (°C)
a	H	1	67–70/1	—	—
b	CH ₃	1	52–55/10 ⁻²	—	—
c	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	1	75–78/10 ⁻³	—	70–72
d	CH ₂ -C ₆ H ₅	1	122–125/10 ⁻³	—	93–95
e	H	2	81–84/1	10–12	—
f	H	3	70–73/10 ⁻²	18–20	—
g	H	5	95–98/10 ⁻³	32–34	—

Die Freisetzung der Carbonsäuren (3) aus den Silyestern (2) gelingt mit Äthanol bei 0 °C in Ausbeuten von 85–95 %.



Bei den α -Verbindungen (2a)–(2d) wurden ausschließlich die 2-Thioxo-5-oxazolidinone (4) isoliert. Die Thermostabilität dieser Verbindungen ist gering; so zerfallen (4a) und (4b) schon in wenigen Stunden bei Raumtemperatur und, wenn auch langsamer, selbst bei ca. –20 °C. Verbindungen mit größerem Kohlenstoffrest, z.B. (4c) und (4d), haben dagegen einen definierten Schmelzpunkt und sind bei –20 °C einige Wochen haltbar. Der Zerfall führt unter Abspaltung von COS zu Peptiden; parallel dazu, jedoch in wesentlich geringerem Ausmaß, erfolgt eine Isomerisierung zu den stabileren Thiazolidin-2,5-dionen.

Auch die β -Isothiocyancarbonsäure (3e) polymerisiert im Lauf einer Woche bei +25 °C zu Oligo- β -alanin. Demgegenüber sind die γ -Isothiocyancarbonsäure (3f) und die schon auf anderem Wege hergestellte^[4] ϵ -Isothiocyancarbonsäure (3g) bei Raumtemperatur haltbar. Diese Verbindungen polymerisieren erst bei ca. 150 °C oder in Gegenwart von Triäthylamin (nicht Pyridin!) oberhalb +50 °C. Aus Mischungen von Monomeren lassen sich Copolymere erhalten^[5].

Alle hier angeführten, neu synthetisierten Substanzen wurden durch C-, H-, N-Elementaranalyse und IR-Spektren sowie teilweise auch durch NMR-Spektren charakterisiert.

Isocyancarbonsäuren (3) und 2-Thioxo-5-oxazolidone (4)

1 mol (1) mit $R^1 = \text{CO-OC}_2\text{H}_5$, C_2H_5 oder $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ wird mit 2 mol Trimethylchlorosilan in ca. 1.5 l wasserfreiem Toluol erwärmt. Nach Zutropfen von 2.1 mol Triäthylamin

wird die Lösung 2 Std. zum Sieden erhitzt und danach vom Triäthylammoniumchlorid abfiltriert. Die Ester (2) lassen sich durch fraktionierende Destillation in 70–90 % Ausbeute isolieren. — 0.1 mol (2), gelöst in 100–150 ml Petroläther, werden bei 0 °C mit 0.1 mol wasserfreiem Äthanol und einer katalytischen Menge wasserfreiem Halogenwasserstoff versetzt. Die Lösung wird bei 0 °C gerührt, bis das Produkt [(3) oder (4)] abgeschieden ist (5–30 min). Die 2-Thioxo-5-oxazolidone (4) müssen sofort abfiltriert, im Hochvakuum getrocknet und verwendet werden. (4b) wandelt sich schon ca. 20 min nach der Isolierung bei +20 °C in einen festen Schaumstoff aus Poly-D,L-alanin um!

Eingegangen am 21. April 1970, ergänzt am 8. Mai 1970 [Z 220]

[*] Dr. H. R. Kricheldorf

Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

[1] T. Higashimura, H. Kato, K. Suzuki u. S. Okamura, Makromolekulare Chem. 90, 243 (1966).

[2] A. Fredga, Svensk. kem. Tidskr. 54, 26 (1942); Chem. Abstr. 40, 2797 (1946).

[3] Ch. E. Dalglish, J. chem. Soc. (London) 1949, 2373.

[4] A. D. Grabenko, V. V. Stophan, M. N. Danchenko, T. I. Cherepenko u. P. S. Pel'kis, Fiziol. Aktiv. Veshestva, Akad. Nauk Ukr. SSR, Repub. Mezhvedom. Sb. 1966, 104; Chem. Abstr. 67, 3037 (1967).

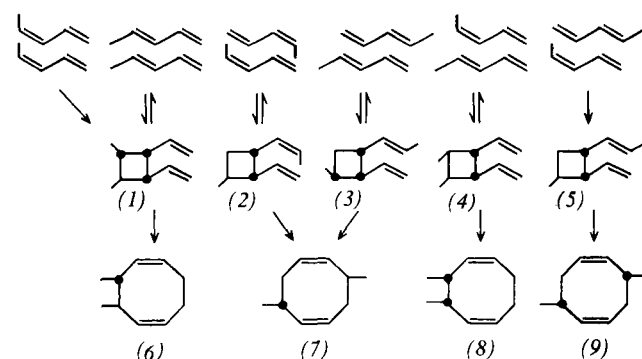
[5] Die β -, γ - und ϵ -Isothiocyancarbonsäure und ihre Silylster sind äußerst wirksame Nesselstoffe. Sie verursachen schon in großer Verdünnung schmerzhaftes Blasen und Wunden.

Stereochemie der katalytischen Cyclodimerisation von Piperylen

Von Paul Heimbach und Hansjörg Hey^[*]

An Nickel-Ligand-Katalysatoren bildet sich bis zu einem Umsatz von 85 % des eingesetzten Butadiens neben *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dien in Ausbeuten bis zu 40 % *cis*-1,2-Divinylcyclobutan^[1,2]. Den stereochemischen Verlauf dieser katalytischen Bildung vier- und achteckiger Ringe haben wir jetzt am Beispiel der Cyclodimerisation der Piperylene (1,3-Pentadiene) untersucht^[3].

Neben den achteckigen Ringen (6)–(9) bilden sich stereospezifisch fünf der möglichen zehn isomeren Dimethyl-Derivate des *cis*-1,2-Divinylcyclobutans in Ausbeuten von 16–92 %.



Aus zwei Molekülen *trans*-Piperylen erhält man die viergliedrigen Ringe (1) und (3), aus zwei Molekülen *cis*-Piperylen die viergliedrigen Ringe (1) und (2) und aus je einem Molekül *cis*- und *trans*-Piperylen die viergliedrigen Ringe (4) und (5).

Die optimalen Ausbeuten sind abhängig von der Art des Liganden (Phosphine oder Phosphite) im Nickel-Katalysator, von der Zusammensetzung des Piperylens und vom Umsatz des 1,3-Diens.

Die Strukturen und speziell die Konfigurationen der isolierten Vierring-Derivate wurden IR- und ¹H-NMR-spektro-

skopisch bestimmt. Sie stehen in Einklang mit dem Verhalten der Verbindungen (1)–(5) bei der thermischen Cope-Umlagerung^[4].

Im Zuge dieser Untersuchungen wurde erstmalig ein *thermodynamisches Gleichgewicht* zwischen 1,3-Dienen und *cis*-1,2-Divinylcyclobutanen beobachtet.

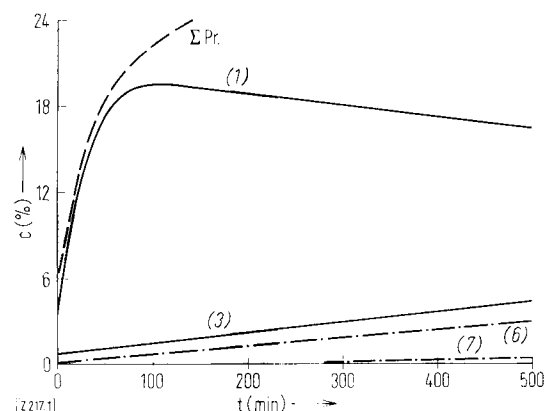
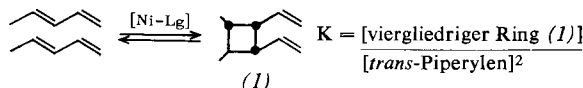


Abb. 1. Konzentrations-Zeit-Kurven für die vier- und achtgliedrigen Ringe aus *trans*-Piperylen am Nickel-Tricyclohexylphosphin-Katalysator. Temperatur: 30 °C Ni : Dien = 1 : 48. —: viergliedrige, — —: achtgliedrige Ringe.

So läßt sich z. B. der Verlauf der Konzentrations-Zeit-Kurve des viergliedrigen Rings (1) (s. Abb. 1) bei der Umsetzung von *trans*-Piperylen am Nickel-Tricyclohexylphosphin-Katalysator nur durch ein Gleichgewicht zwischen dem 1,3-Dien und dem entsprechenden *cis*-1,2-Divinylcyclobutan erklären.



Die Gleichgewichtskonstante *K* hat unabhängig von der Art des Liganden am Nickel bei 30 °C den Wert $(2.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$ l/mol. Das Gleichgewicht verschiebt sich bei tieferen Temperaturen zugunsten des viergliedrigen Rings (1).

Neben der Cyclisierung bewirken die Katalysatoren eine *Isomerisierung* von *cis*- zu *trans*-Piperylen über den viergliedrigen Ring (1). Dieser neuartige Verlauf einer Isomerisierung wird besonders durch die Kinetik der Cyclodimerisation von reinem *cis*-Piperylen gestützt.

Aus zwei Molekülen *cis*-Piperylen bildet sich am Nickel-Tricyclohexylphosphin-Katalysator zuerst langsam der viergliedrige Ring (1). Etwa dreimal so schnell, jedoch mit einer deutlichen Inkubationsperiode, entsteht der viergliedrige Ring (4) aus je einem Molekül *cis*- und *trans*-Piperylen. Erst nach Spaltung von (1) steht das zur Bildung von (4) benötigte *trans*-Piperylen zur Verfügung.

Die katalytische Rückspaltung der reinen viergliedrigen Ringe (2)–(4) verläuft ebenfalls stereospezifisch. Ihre oben angegebene stereospezifische Bildung wird dadurch bestätigt. Eindeutige Ergebnisse erhält man jedoch nur, wenn man bei 30 Torr das gebildete 1,3-Dien sofort aus dem Reaktionsgemisch abzieht. Daneben bilden sich aus den viergliedrigen

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Heimbach und Dr. H. Hey
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] P. Heimbach u. W. Brenner, *Angew. Chem.* 79, 813 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 800 (1967).

[2] W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Müller u. G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 727, 161 (1969).

[3] H. Hey, Dissertation, Universität Bochum 1969.

[4] P. Heimbach u. H. Hey, unveröffentlicht.

[5] P. Heimbach u. W. Brenner, *Angew. Chem.* 79, 814 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 800 (1967).

[6] F. D. Mango, *Tetrahedron Letters* 1969, 4813.

Ringen durch „katalytische Cope-Umlagerung“^[5] stereospezifisch die entsprechenden achtgliedrigen Ringe (6)–(8).

Mango nimmt an, daß sich das *cis*-1,2-Divinylcyclobutan katalytisch in einem suprafacialen, konzertierten Prozeß bildet^[6]. Die gefundene Stereospezifität der Bildung der viergliedrigen Ringe aus den Piperylenen steht im Widerspruch zu dieser Hypothese.

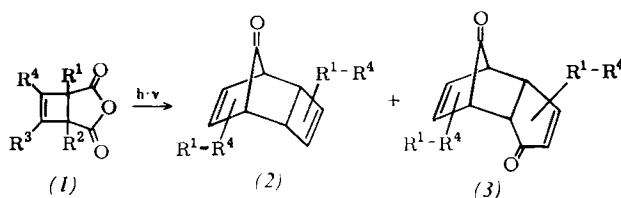
Eingegangen am 23. Januar 1970,
in veränderter Form am 13. Mai 1970 [Z 217]

Alkylsubstituierte Cyclobutadiene^{[1] [*]}

Von Günther Maier, Giseler Fritschi und Bernd Hoppe^[*]

Die Photofragmentierung von Cyclobuten-dicarbonsäureanhydriden bei Raumtemperatur führt zu Produkten, deren Entstehung sich unter der Annahme von Cyclopentadienonen und Cyclobutadienen als Zwischenstufen zwanglos deuten läßt^[1b, 1c].

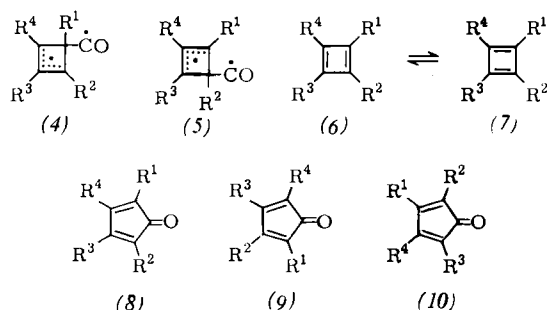
Werden die Anhydride (1a)–(1c) in einer 2-Methyltetrahydrofuran-Matrix bei –196 °C belichtet, dann tritt eine gelbe Farbe auf, die beim Auftauen sofort verschwindet, und



	(a)	(b)	(c)	(d)
R ¹	CH ₃	H	H	H
R ²	CH ₃	CH ₃	H	H
R ³	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃
R ⁴	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃

zwar bei einer Temperatur, bei welcher das organische Glas gerade beweglich wird. Als Produkte der Tieftemperatur-Photolyse können nur die Addukte (2) von Cyclobutadienen an Cyclopentadienonen und die Dimeren (3) der Cyclopentadienone isoliert werden.

Dies gilt nicht nur für die Anhydride (1a) und (1c)^[1a], sondern auch für das Trimethyl-Derivat (1b). Die Verteilung der Methylgruppen in den Produkten spricht dafür, daß bei der Bestrahlung der Anhydride zunächst CO₂ eliminiert wird, die dabei entstehenden diradikalischen Bruchstücke (4) und (5) dann unter Verlust von CO in die Cyclobutadiene (6) und (7) – bei Singulett-Cyclobutadienen sind zwei valenzisomere Formen zu diskutieren – übergehen oder zu stellungsisomeren Bicyclo[2.1.0]pentenen cyclisieren,



die ihrerseits unter Ringöffnung zu den Cyclopentadienonen (8), (9) und (10) isomerisieren können. Die Tatsache, daß die isolierten Addukte (2) und (3) nach Art einer Diels-Alder-Reaktion gebildet werden und *endo*-Konfiguration haben^[1a], läßt schon vermuten, daß die Cyclobutadiene und Cyclopentadienone bei –196 °C in einer Matrix eingefroren als Monomere stabil sind und Singulett-Charakter besitzen.