

Die auffallendste Abweichung von den kinetischen Daten bimolekularer Diels-Alder-Reaktionen (ΔS^\ddagger variierend von -30 bis -40 cal grad $^{-1}$ mol $^{-1}$ und $\log A=4.0$ bis 7.0 ^[10]) ist der höhere Wert für den Häufigkeitsfaktor und, wie erwartet, ein bedeutend weniger negativer Entropiefaktor. Während die Parameter dieser intramolekularen Reaktion den erhöhten Ordnungszustand des Substrates widerspiegeln, äußert sich die besondere Geometrie des Übergangszustandes dieser Vierzentrenreaktion trotzdem noch in einem relativ stark negativen ΔS^\ddagger -Wert. Der Betrag liegt jedoch in der gleichen Größenordnung wie die beobachtete Entropie ($\Delta S^\ddagger = -11$ cal grad $^{-1}$ mol $^{-1}$ und $E_a=25.8$ kcal/mol^[11]) der Cope-Umlagerung, einer anderen intramolekularen Vierzentrenreaktion ($[\pi_2+\sigma_2+\pi_2]$ -Cycloaddition)^[2].

Eingegangen am 23. November 1971 [Z 573]

[1] Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Band VII 1c, Thieme-Verlag, Stuttgart 1970, S. 1113; A. A. Krantz, Dissertation, Yale Universität 1967; Chem. Abstr. 69, 35526c (1968); D. Bilović, Croat. Chem. Acta 40, 15 (1968); A. L. Johnson u. H. E. Simmons, J. Org. Chem. 34, 1139 (1969); L. H. Klemm, R. A. Klemm, P. S. Santhanam u. D. V. White, J. Org. Chem. 36, 2169 (1971).

[2] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[3] A. Hassner, J. Org. Chem. 33, 2684 (1968).

[4] Vgl. auch W. Oppolzer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3833, 3834, 3836 (1971).

[5] Synthetisiert in 58% Gesamtausbeute aus *p*-Methoxybenzaldehyd + a) Li-C≡C-CH=CHOCH₃, b) LiAlH₄, c) H₃O⁺, d) NH₂CH₃/Na₂SO₄, e) NaBH₄ (Hydrochlorid Fp=190°C).

[6] Ob (4a), das in geringer Menge in der Mutterlauge von (3a) vorhanden ist, ein eigentliches Primärprodukt der *exo*-Addition ist, oder ob sich (in Pyridin) ein Gleichgewicht zwischen (3a) und (4a) einstellte, wurde nicht untersucht.

[7] Gemessen bei 70.0 und 85.0°C in C₆D₆ durch Vergleich der Flächen unter den NCH₃- und OCH₃-Signalen von Edukt und Produkt. Die nach dieser Methode ermittelten Geschwindigkeitskonstanten stimmten mit den oben angegebenen Werten gut überein (größerer Fehler).

[8] Gemessen in Decahydronaphthalin (spectro-grade, Aldrich) bei vier Temperaturen. Die zeitliche Abnahme der Eduktkonzentration wurde durch Messung des Absorptionsmaximums ($\epsilon_{294\text{nm}}$) verfolgt.

[9] Die kinetischen Daten sowie deren Standard-Abweichungen wurden auf IBM-Computern (Modell 1130 bzw. 1108) unter Verwendung von Standardprogrammen berechnet (z. B. ACTENG, zusammengestellt von D. F. de Tar, Florida State University).

[10] J. Sauer, H. Wiest u. A. Mielert, Chem. Ber. 97, 3183 (1964); J. Sauer, D. Lang u. A. Mielert, Angew. Chem. 74, 352 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 268 (1962); R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 742 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 633 (1963).

[11] G. Foster, A. C. Cope u. F. Daniels, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1893 (1947); W. von E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963).

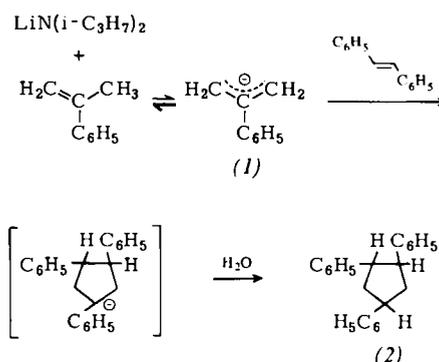
Synthese fünfgliedriger Carbocyclen durch [1,3]-anionische Cycloaddition^{[1][**]}

Von Rudolf Eidenschink und Thomas Kauffmann^[*]

In der Übertragung der negativen Ladung von den peripheren C-Atomen des 2-Azallylsystems auf das stärker elektronegative, zentrale N-Atom wird eine wesentliche Triebkraft für die glatte Cycloaddition von 2-Azallyl-Anionen an Mehrfachbindungen gesehen^[2]. Der Cycload-

dition von Allyl-Anionen^[3] an Mehrfachbindungen sollte daher alles förderlich sein, was die Elektronenaufnahme am zentralen C-Atom des Allylsystems erleichtert. Ein Phenylrest am zentralen C-Atom oder die Erhöhung der Elektronegativität dieses Atoms durch Änderung des Hybridisierungsgrades ($sp^2 \rightarrow sp$) sollten daher günstig sein. Dies wurde überprüft.

Nach vergeblichen Versuchen, aus α -Methylstyrol durch Umsetzen mit Lithiumdiisopropylamid in THF das 2-Phenylallyl-Anion (1) darzustellen^[4], haben wir α -Methylstyrol in Gegenwart eines Äquivalents Stilben in THF bei 45°C 150 Std. mit Lithiumdiisopropylamid umgesetzt. Nach der Hydrolyse mit Wasser wurde in 41-proz. Ausbeute ein Kohlenwasserstoff vom Fp=62°C erhalten, dem aufgrund der Analysenwerte sowie der Spektren (IR, NMR, MS) die Struktur eines 1,2,4-Triphenylcyclopentans (2) zukommt, wobei die Konfiguration der Phenylreste noch ungeklärt ist^[5]. Offenbar bilden sich in einer Gleichgewichtsreaktion geringe Mengen des 2-Phenylallyl-Anions (1), das mit *trans*-Stilben die erwartete Cycloaddition eingeht und laufend nachgebildet wird^[6].



Außerdem haben wir eine *n*-Hexan-Lösung äquimolarer Mengen Lithiumdiisopropylamid, 1,3-Diphenylpropin und Tolan 24 Std. auf 60°C erwärmt. Nach der Hydrolyse mit Wasser wurde neben unverändertem Tolan (95%) in 61-proz. Ausbeute ein anscheinend noch nicht beschriebener Kohlenwasserstoff vom Fp=129°C erhalten, dem aufgrund der Analysenwerte und Spektren (UV, IR, NMR, MS) die Struktur (6) zukommt. Die Konfiguration der Phenylreste konnte noch nicht geklärt werden.

Wir deuten dieses Ergebnis so, daß aus dem 1,3-Diphenylpropin nebeneinander 1,3-Diphenylallen (3)^[7] und

[1] [1,3]-Anionische Cycloaddition, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: Th. Kauffmann, K. Habersaat u. E. Köppelmann, Angew. Chem. 84, 262 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 4 (1972).

[2] Th. Kauffmann, D. Berger, B. Scheerer u. A. Woltermann, Angew. Chem. 82, 987 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 961 (1970).

[3] Die Cycloaddition cyclischer Allylanionen an Dehydrobenzol ist bekannt: G. Wittig u. E. Knauss, Chem. Ber. 91, 895 (1958); C. F. Huebner u. E. M. Donoghue, J. Org. Chem. 33, 1678 (1968); W. T. Ford, R. Radue u. J. A. Walker, Chem. Commun. 1970, 966.

[4] Es trat schwache Rotfärbung der Lösung ein. In dem nach D₂O-Zusatz isolierten α -Methylstyrol konnte NMR-spektroskopisch kein Deuterium nachgewiesen werden.

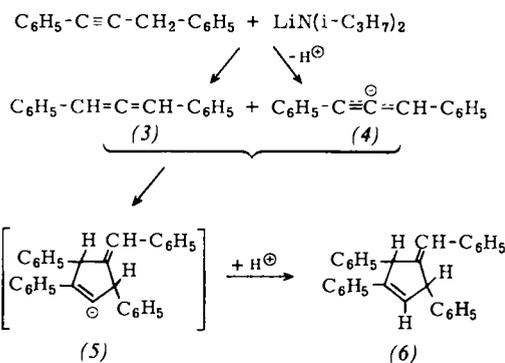
[5] F. H. Newman, Liebigs Ann. Chem. 302, 239 (1898), beschrieb ein flüssiges 1,2,4-Triphenylcyclopentan.

[6] Die Bildung eines cyclischen Dimeren (39%) bei der Einwirkung von Natrium auf α -Methylstyrol (M. Kolobielski u. H. Pines, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5820 (1957)) erfolgt vermutlich analog.

[7] Umlagerung von 1,3-Diphenylpropin zu 1,3-Diphenylallen unter der Einwirkung von Basen: E. V. Dehmlow, Chem. Ber. 100, 3260 (1967), und dort zit. Lit.

[*] Dipl.-Chem. R. Eidenschink und Prof. Dr. Th. Kauffmann Organisch-Chemisches Institut der Universität 44 Münster, Orleans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



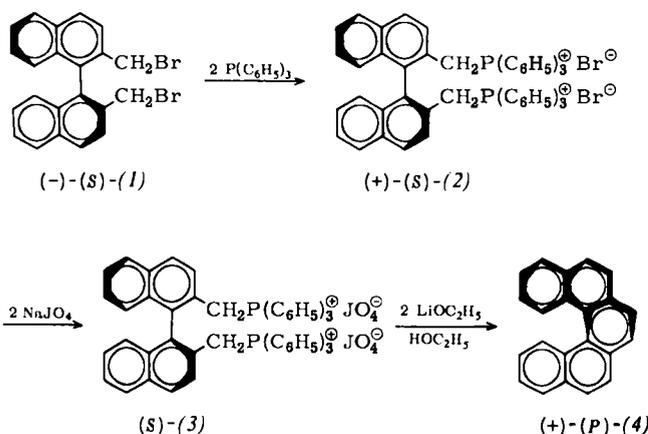
das [1,3]-Anion (4) entstehen und im Sinne einer [1,3]-anionischen Cycloaddition (Ein- oder Zweistufenprozeß) zu (5) reagieren. Da das Tolan unverändert blieb, ist (4) offenbar nicht in der Lage, sich rasch an die von Phenylkernen flankierte CC-Dreifachbindung zu addieren.

Eingegangen am 13. Dezember 1971 [Z 576]

Bestimmung der absoluten Konfiguration von (+)-Pentahelicen

Von Hans Jürgen Bestmann und Wolfgang Both^[*]

Die Racematspaltung des Pentahelicens (4) wurde kürzlich beschrieben^[1]. Uns gelang jetzt erstmals die Bestimmung der absoluten Konfiguration eines Helicens, und zwar von (+)-(4).



Nach den grundlegenden Untersuchungen von Mislow et al.^[2], die später durch Röntgen-Strukturanalyse bestätigt wurden^[3], gehört (-)-2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl (1) der (S)-Reihe an. Aus der optisch reinen Verbindung (-)-(1) bildet sich mit Triphenylphosphan im Molverhältnis 1:2 das (+)-S-Bisphosphoniumsalz (2) ($[\alpha]_{578}^{23} = +117,3^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = +138,7^\circ$, $c = 5,48 \text{ mg/cm}^3$ in Chloroform; Fp = 274–277°C (Zers.), Fp(Racemat) = 289–290°C (Zers.)^[4]), das sich mit NaJO₄ in das (S)-Bisphosphoniumperjodat (3) überführen läßt. Aus (3) erhält man bei -5 bis 0°C^[4] mit Lithiumäthanolat das (+)-Pentahelicen (4), das in seiner absoluten Konfiguration aufgrund seines Darstellungsweges ausgehend

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. W. Both
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

von (-)-(S)-(1), der (P)-Reihe^[5] zuzuordnen ist ($[\alpha]_{578}^{23} = 2260^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = 2730^\circ$, $[\alpha]_{436}^{23} = 6820^\circ$, $c = 2,90 \text{ mg/cm}^3$ in Chloroform, $[\alpha]_{578}^{26} = -1670^\circ$ ^[1], $[\alpha]_{546}^{26} = -2025^\circ$ ^[1], $[\alpha]_{436}^{26} = -4950^\circ$ ^[1] in Isooctan; Fp = 159–161°C, Fp(Racemat^[4]) = 176–177°C). Da wir von optisch reinem (-)-(S)-(1) ausgegangen sind und (4) bei 0°C darstellten – einer Temperatur, bei der keine Racemisierung der Verbindung zu beobachten ist – nehmen wir an, daß optisch reines (+)-(P)-Pentahelicen entstanden ist.

Wie Berechnungen ergaben, denen zum Teil CD-Messungen zugrundelagen, sind (+)-Hexahelicen^[6,7] und (+)-Heptahelicen^[7] ebenfalls der (P)-Reihe zuzuordnen^[8]. Wir vermuten, daß allen (+)-Helicenen die (P)- und allen (-)-Helicenen die (M)-Konfiguration zukommt^[9].

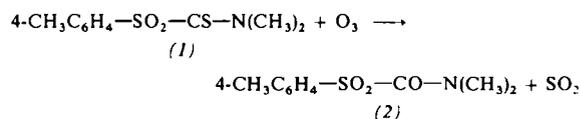
Eingegangen am 13. Dezember 1971 [Z 575]

- [1] Ch. Goedicke u. H. Stegemeyer, *Tetrahedron Lett.* 1970, 937.
 [2] D. D. Fitts, M. Siegel u. K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 480 (1958); K. Mislow u. F. A. McGinn, *ibid.* 80, 6036 (1958); K. Mislow, V. Prelog u. H. Scherrer, *Helv. Chim. Acta* 41, 1410 (1958); vgl. auch die Übersicht K. Mislow, *Angew. Chem.* 70, 687 (1958).
 [3] H. Akimoto, T. Shioiri, Y. Jitaka u. S. Yamada, *Tetrahedron Lett.* 1968, 97.
 [4] H. J. Bestmann, R. Armsen u. H. Wagner, *Chem. Ber.* 102, 2259 (1969).
 [5] Zur Nomenklatur der Helicene vgl. R. S. Cahn, *Sir Ch. Ingold u. V. Prelog*, *Angew. Chem.* 78, 413 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 385 (1966).
 [6] D. D. Fitts u. I. G. Kirkwood, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 4940 (1955); I. Tinoco u. R. Woody, *J. Chem. Phys.* 40, 160 (1964); J. H. Brewster, *Topics Stereochem.* 2, 40 (1967).
 [7] G. Wagnière in: *Aromaticity, Pseudoaromaticity, Antiaromaticity. The Jerusalem Symposium of Science, Jerusalem 1971.*
 [8] Den einzigen Widerspruch findet man bei A. Moskowitz, *Dissertation, Harvard University 1957; Advan. Chem. Phys.* 4, 67 (1962).
 [9] Vgl. dazu die Übereinstimmung bei Thia-heterohelicenen: M. B. Groen, G. Stuten, G. I. Visser u. H. Wynberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 7218 (1970).

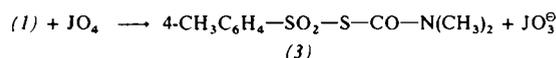
Oxidative Umlagerung von C-Sulfonylthioformamiden

Von Nils Henning Nilsson und Alexander Senning^[*]

Wie wir bereits früher mitteilten^[1], führt die Ozonolyse des C-Sulfonylthioformamids (1) zum C-Sulfonylformamid (2).



Die weitere Untersuchung der Oxidation von (1) hat inzwischen ergeben, daß die Ozonolyse ein Spezialfall ist. Mit anderen Oxidationsmitteln entstehen unter Umlagerung S-Sulfonylthiourethane (3).



[*] Amanuensis cand. scient. N. H. Nilsson und
Lektor fil. lic. A. Senning
Kemisk Institut
Aarhus Universitet
DK-8000 Århus C (Dänemark)