

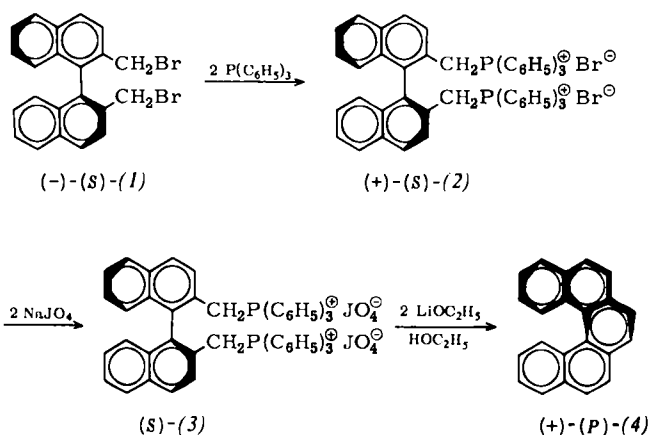
das [1,3]-Anion (4) entstehen und im Sinne einer [1,3]-anionischen Cycloaddition (Ein- oder Zweistufenprozeß) zu (5) reagieren. Da das Tolan unverändert blieb, ist (4) offenbar nicht in der Lage, sich rasch an die von Phenylkernen flankierte CC-Dreifachbindung zu addieren.

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].

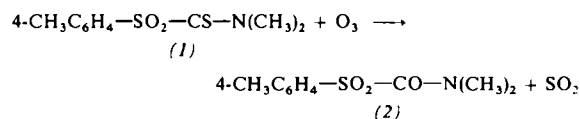
Eingegangen am 13. Dezember 1971 [Z 575]

- [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).

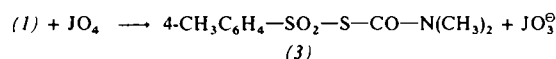
Oxidative Umlagerung von C-Sulfonylthioformamiden

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).



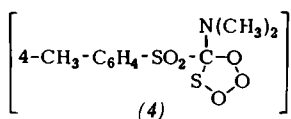
[*] Amanuensis cand. scient. N. H. Nilsson und
Lektor fil. lic. A. Senning
Kemisk Institut
Aarhus Universitet
DK-8000 Århus C (Dänemark)

Der Strukturbeweis für (3) fußt auf dem IR-Spektrum (in KBr; $\nu_{\text{CO}}=1695\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{SO}_2}=1335$ und 1150 cm^{-1}), einer NMR-spektroskopisch nachweisbaren Rotationsbarriere der Amid-C—N-Bindung ($\Delta G^\ddagger = 15.6\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; die entsprechende Barriere für Rotation um die S—N-Bindung des isomeren Sulfenamids $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{—CO—S—N(CH}_3)_2$ würde nach unseren Erfahrungen mit Sulfenamiden^[2] wesentlich tiefer liegen) und der Spaltung mit Chlor (in CCl_4 bei 25°C), nach der sich *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid und *p*-Toluolsulfonylchlorid quantitativ nachweisen lassen.

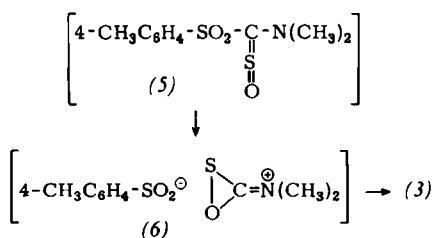
Die Oxidation von (1) zu (3) gelingt außer mit Metaperjodat auch mit Wasserstoffperoxid, Peressigsäure und *m*-Chlorperbenzoesäure, dagegen nicht mit Stickoxiden.

Bei der Ozonolyse von (1) (in CHCl_3 bei 25°C) isolierten wir durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel; Äther/Petroläther) neben 13% (2) auch 4% (3). Da (3) von Ozon nicht angegriffen wird, ist die Reaktionsfolge (1) \rightarrow (3) \rightarrow (2) auszuschließen.

Wir erklären unsere Befunde damit, daß das Ozon das Kohlenstoff- und das Schwefelatom der Thiocarbonylgruppe gleichzeitig angreift [über das Zwischenprodukt (4), das anschließend in (2) und SO_2 zerfällt], während die anderen Oxidationen über das instabile S-Oxid (5) verlaufen. Die darauf folgende Isomerisierung von (5)



zu (3) läßt sich als Retro-Mannich-Kondensation und



anschließende Rekombination des Ionenpaares (6) auffassen. Eine analoge Umlagerung tritt bei der Oxidation von Thiurammonosulfiden auf^[3].

S-Tosyl-*N,N*-dimethyl-thiourethan (3)

12.2 g (0.05 mol) (1) werden in 300 ml Eisessig und 75 ml Wasser aufgeschlämmt und unter Rühren im Laufe von 1 Std. mit einer Lösung von 13.0 g (0.06 mol) Natriummetaperjodat in 75 ml Wasser versetzt. Die homogene Lösung wird auf Eis gegossen und auf ein Volumen von 800 ml gebracht. Das ausgefallene hellgelbe (3) wird abfiltriert,

zweimal mit je 400 ml Wasser gewaschen und zweimal aus lauwarmem Äthanol umkristallisiert. Die letzten Reste anhaftenden Jods werden mit wenig CCl_4 ausgewaschen. Man erhält 4.2 g (32%) (3), $\text{Fp} = 121\text{--}122^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 26. August 1971 [Z 574]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

Trifluormethansulfonsäure-carbonsäure-anhydride, hochwirksame Acylierungsmittel^[1]

Von Franz Effenberger und Gerhard Eppe^[*]

Bei Solvolysereaktionen hat sich das Trifluormethansulfonat-Anion als die bislang beste Austrittsgruppe erwiesen^[2]. Bei Acylierungsreaktionen mit Säurederivaten dagegen läßt sich der Einfluß der Austrittsgruppe auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht so eindeutig abschätzen, da je nach Substrat und Reaktionsbedingungen mehrere mechanistische Alternativen mit unterschiedlicher Abhängigkeit von der Austrittsgruppe gegeben sind^[3]. Neuere Untersuchungen zeigen jedoch, daß die – schon länger bekannten – gemischten Sulfonsäure-carbonsäure-anhydride ein höheres Acylierungspotential als Carbonsäureanhydride aufweisen^[4,5]. Bei Trifluormethansulfonsäure-carbonsäure-anhydriden (3) ist daher eine weitere Steigerung der Reaktivität zu erwarten.

Die gemischten Anhydride (3) konnten wir durch Umsetzung des Silbersalzes (1) mit Carbonsäurechloriden darstellen (Methode A, Tabelle 1); in geringeren Ausbeuten entstehen sie auch bei der Einwirkung freier Trifluormethansulfonsäure auf die Säurechloride (2) (Methode B, Tabelle 1).

Während die Anhydride aromatischer Carbonsäuren [(3), R=Aryl] unzersetzt destillieren, sind die aliphati-

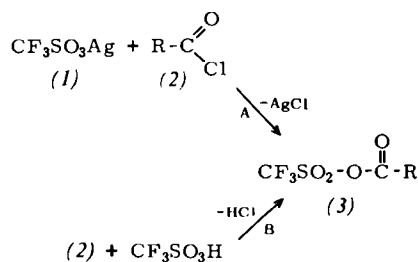


Tabelle 1. Anhydride (3) aus (2) mit (1) (Methode A) oder mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (Methode B).

R	Methode	Kp ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$)	Ausb. (%) [a]
C_6H_5	A	98–101/11	90
<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4$	A	$\text{Fp} = 40\text{--}53^\circ\text{C}$	80
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4$	A	62/0.3	94
<i>p</i> - $\text{Cl—C}_6\text{H}_4$	A	78/0.2	100
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	A	[b]	66
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$	A	54–58/0.1	36
C_6H_5	B	96–101/11	35
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4$	B	57–60/0.1	39
<i>p</i> - $\text{Cl—C}_6\text{H}_4$	B	73–75/0.1	63

[a] Es sind jeweils Rohausbeuten angegeben. Aufgrund der extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Anhydride (3) ergibt die Elementaranalyse häufig keine ganz exakten Werte. [b] Zersetzt sich bei der Destillation.

[*] Prof. Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. G. Eppe
Institut für Organische Chemie der Universität
7000 Stuttgart, Azenbergstraße 14–18

[1] A. Senning, O. N. Sørensen u. C. Jacobsen, *Angew. Chem.* 80, 704 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 734 (1968).

[2] H. J. Jakobsen, A. Senning u. S. Kaae, *Acta Chem. Scand.* 25, 3031 (1971).

[3] L. A. Brooks u. R. T. O'Shaughnessy, *Franz. Pat.* 1381692 (1964), R. T. Vanderbilt Co.; *Chem. Abstr.* 62, 9024 (1965); vgl. E. C. Cregg jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 3691 (1952).