

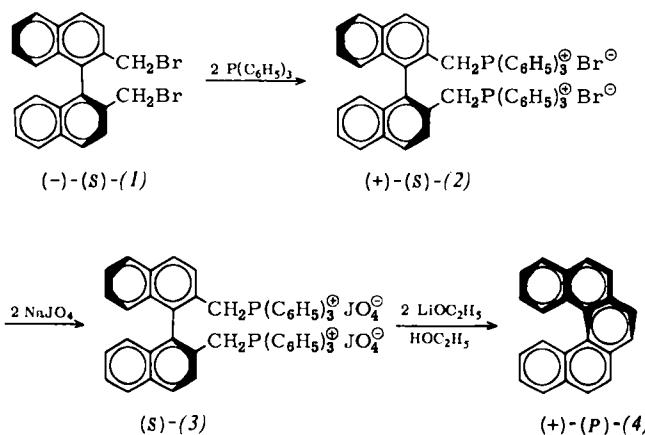
das [1,3]-Anion (4) entstehen und im Sinne einer [1,3]-anionischen Cycloaddition (Ein- oder Zweistufenprozeß) zu (5) reagieren. Da das Tolan unverändert blieb, ist (4) offenbar nicht in der Lage, sich rasch an die von Phenylkernen flankierte CC-Dreifachbindung zu addieren.

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 Helicen, 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; $\text{Fp} = 274-277^\circ\text{C}$ (Zers.), $\text{Fp}(\text{Racemat}) = 289-290^\circ\text{C}$ (Zers.)^[4]), das sich mit NaJO_4 in das (S)-Bisphosphoniumperjodat (3) überführen lässt. Aus (3) erhält man bei -5 bis 0°C ^[4] mit Lithiummäthanolat 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; $\text{Fp} = 159-161^\circ\text{C}$, $\text{Fp}(\text{Racemat}) = 176-177^\circ\text{C}$). 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. Hedicke 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.

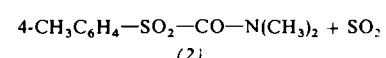
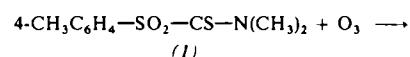
[8] Den einzigen Widerspruch findet man bei A. Moskowitz, Dissertation, Harvard University 1957; Advan. Chem. Phys. 4, 67 (1962).

[9] Vgl. dazu die Übereinstimmung bei Thia-heterohelicen: M. B. Groen, G. Stuten, G. J. Visser u. H. Wynberg, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7218 (1970).

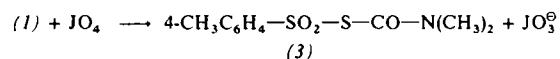
Oxidative Umlagerung von C-Sulfonylthioformamiden

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)