

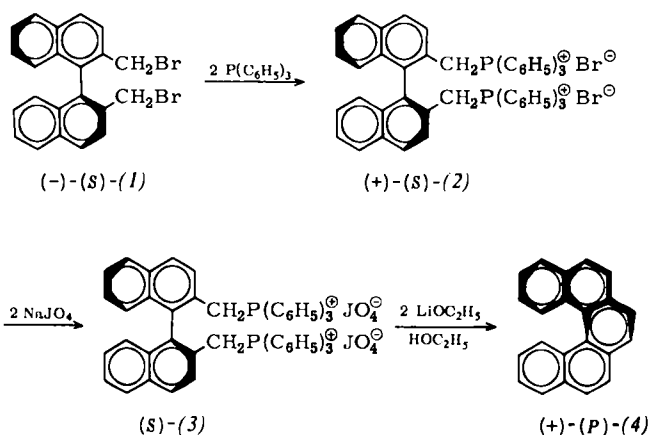
das [1,3]-Anion (4) entstehen und im Sinne einer [1,3]-anionischen Cycloaddition (Ein- oder Zweistufenprozeß) zu (5) reagieren. Da das Tolan unverändert blieb, ist (4) offenbar nicht in der Lage, sich rasch an die von Phenylkernen flankierte CC-Dreifachbindung zu addieren.

Eingegangen am 13. Dezember 1971 [Z 576]

### Bestimmung der absoluten Konfiguration von (+)-Pentahelicen

Von Hans Jürgen Bestmann und Wolfgang Both<sup>[\*]</sup>

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



Nach den grundlegenden Untersuchungen von Mislow et al.<sup>[2]</sup>, die später durch Röntgen-Strukturanalyse bestätigt wurden<sup>[3]</sup>, 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.)<sup>[4]</sup>), das sich mit NaJO<sub>4</sub> in das (S)-Bisphosphoniumperjodat (3) überführen läßt. Aus (3) erhält man bei –5 bis 0°C<sup>[4]</sup> 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<sup>[5]</sup> 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,  $[\alpha]_{578}^{26} = -1670^\circ$ <sup>[1]</sup>,  $[\alpha]_{546}^{26} = -2025^\circ$ <sup>[1]</sup>,  $[\alpha]_{436}^{26} = -4950^\circ$ <sup>[1]</sup> in Isooctan; Fp = 159–161°C, Fp(Racemat<sup>[4]</sup>) = 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<sup>[6,7]</sup> und (+)-Heptahelicen<sup>[7]</sup> ebenfalls der (P)-Reihe zuzuordnen<sup>[8]</sup>. Wir vermuten, daß allen (+)-Helicenen die (P)- und allen (-)-Helicenen die (M)-Konfiguration zukommt<sup>[9]</sup>.

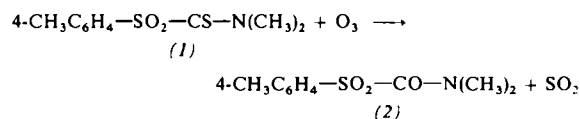
Eingegangen am 13. Dezember 1971 [Z 575]

- [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).

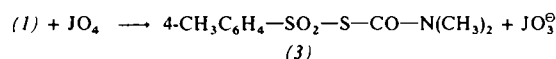
### Oxidative Umlagerung von C-Sulfonylthioformamiden

Von Nils Henning Nilsson und Alexander Senning<sup>[\*]</sup>

Wie wir bereits früher mitteilten<sup>[1]</sup>, 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)