

zugänglich. Addition von Brom und doppelte HBr-Eliminierung mit 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]undec-7-en liefert das Anhydrid (5a) (Fp=112–114°C), Einwirkung von CH₂N₂ in CH₃OH auf (5a) führt zum Diester (5c) (Fp=110°C), Reduktion mit LiAlH₄ zum Alkohol (5d) (Fp=165°C), daraus entsteht bei der Reaktion mit 1 mol p-Toluolsulfonsäurechlorid der Äther (5b) (Fp=124–125°C). Die Strukturen von (5a)–(5d) sind durch die spektralen Daten sichergestellt. Daß der Cyclobutadien-Ring leicht abgespalten wird, folgt aus den Massenspektren. (5c) und (5d) besitzen entgegen der Erwartung^[5] ein intaktes Bicyclo[4.2.0]octadien-Ringgerüst, obwohl ein zusätzlicher Fünfring als Klammer fehlt^[6].

Belichtung (Hg-Niederdrucklampe, Vycor) der Photovorstufen (5) bei Raumtemperatur führt zur glatten Spaltung im gewünschten Sinne. Es entstehen der *syn*-Tricyclus (6) und das entsprechende Benzol-Derivat. Als besonders geeignet erweist sich die Photospaltung (Hg-Hochdrucklampe, Solidex) in Aceton.

Sensibilisierte und direkte Belichtung von (5a)–(5d) geben die gleichen Produkte. Im Gegensatz dazu liefert der Heterocyclus (3) bei Sensibilisierung mit Benzophenon anstatt (6) ausschließlich Octamethyl-cyclooctatetraen^[7].

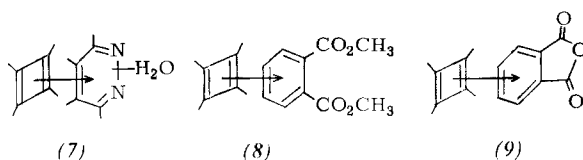
Selbst durch Matrixbestrahlung (Hg-Niederdrucklampe, Vycor) bei –196°C werden (5a)–(5d) leicht in Tetramethyl-cyclobutadien (2) und die aromatischen Partnermoleküle gespalten. Nach dem Auftauen lassen sich außer sehr geringen Mengen Octamethyl-cyclooctatetraen wiederum nur der Tricyclus (6) und das zugehörige Benzol-Derivat nachweisen.

Danach sollte bei der Tieftemperatur-Spaltung von (5a)–(5d) und von (3) dasselbe UV-Maximum auftreten. Das experimentelle Ergebnis ist völlig anders. Bei Bestrahlung des Anhydrids (5a) wird die Matrix rot (Äther, Pentan, Tetrahydrofuran; λ_{\max} =495 nm), beim Diester (5c) gelb (2-Methyl-tetrahydrofuran; λ_{\max} =385 nm), bei (5b) (Rigisolve) und (5d) (2-Methyl-tetrahydrofuran) bleibt sie farblos.

Das heißt: Ausgehend von sechs Vorstufen wird jedesmal ein anderes UV-Spektrum gemessen, obwohl sicher ist, daß in der Matrix jeweils dieselbe Spezies, nämlich Tetramethyl-cyclobutadien, vorliegt. Unsere Erklärung für diese widersprüchlichen Ergebnisse ist folgende: Entsteht bei der Photospaltung neben dem extrem guten Elektronendonator (2) ein Acceptor-Molekül, kann sich in der Matrix ein Charge-transfer-Komplex ausbilden. Die notwendige geometrische Anordnung ist durch die Ausgangsstoffe (3) und (5) bereits vorgegeben. Beim Anhydrid (1) fehlt diese Möglichkeit.

Daraus ergibt sich: Das bei der Spaltung von (1) beobachtete Maximum bei 423 nm (2-Methyl-tetrahydrofuran) stammt vom Tetramethyl-cyclopentadienion; die Bande bei 375 nm (Äther, Isopentan, Äthanol) im Falle von (3) hat ihre Ursache in der Ausbildung des Charge-transfer-Komplexes (7). Diese Wechselwirkung ist noch ausgeprägter in den Komplexen (8) und insbesondere in (9). Parallel zu den besseren Acceptor-Eigenschaften von Phthalsäuredimethylester und -anhydrid verschiebt sich die Absorptionsbande nach 385 bzw. 495 nm. Lediglich bei der Fragmentierung von (5b) und (5d) liegt „freies“ Tetramethyl-cyclobutadien (2) vor – Phthalan und Phthalalkohol sind zu schlechte Acceptoren. Nichtkomplexiertes (2) weist also analog dem Tri-tert.-butyl-cyclobutadien^[8] keine Absorptionsbande oberhalb von 300 nm auf. Dieser Befund ist im Einklang mit den Voraussagen^[9] für ein rechteckiges

Singulett-Cyclobutadien, das oberhalb einer Bande bei 198 nm keine weiteren erlaubten Übergänge haben soll.



Dagegen wird für quadratisches Triplett-Cyclobutadien ein Maximum bei 380 nm berechnet. Unsubstituiertes^[10, 11] und Mono-tert.-butyl-cyclobutadien^[10] zeichnen sich durch eine Absorptionsbande bei 305 nm aus. Eine Entscheidung, ob die UV-Spektren tatsächlich derartige Rückschlüsse zulassen und abhängig von der Zahl der Substituenten ein Multiplizitätswechsel auftritt, erfordert weitere Versuche.

Wichtig in diesem Zusammenhang ist, daß (5a), (5c) und (5d) auch thermisch Tetramethyl-cyclobutadien (2) – wiederum unter Ausbildung von (6) – abspalten. Das Anhydrid (5a) fragmentiert, wenn auch sehr langsam, bereits bei Raumtemperatur^[12]. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, durch Pyrolyse in der Gasphase auch Informationen über die Eigenschaften von Tetramethylcyclobutadien bei hohen Temperaturen zu erhalten.

Eingegangen am 25. September 1973 [Z 938b]

- [1] Kleine Ringe, 16. Mitteilung. – 15. Mitteilung: [8].
 [2] G. Maier u. U. Mende, *Angew. Chem.* 80, 532 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 537 (1968).
 [3] G. Maier u. M. Schneider, *Angew. Chem.* 83, 885 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 809 (1971).
 [4] G. Maier, G. Fritschi u. B. Hoppe, *Angew. Chem.* 82, 551 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 529 (1970).
 [5] G. Maier: Valenzisomerisierungen. Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 117ff.
 [6] Diese Aussage gründet sich auf die ¹³C-NMR-Spektren, für deren Aufnahme wir Herrn Prof. Dr. H. Günther, Köln, herzlich danken.
 [7] Versuche von M. Schneider.
 [8] G. Maier u. A. Alzérreca, *Angew. Chem.* 85, 1056 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 12 (1973).
 [9] N. L. Allinger u. J. C. Tai, *Theor. Chim. Acta* 12, 29 (1968).
 [10] G. Maier u. B. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* 1973, 861.
 [11] S. Masamune, M. Suda, H. Ona u. L. M. Leichter, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 1268.
 [12] Dadurch ist verständlich, daß bei Thermolysen Verbindungen vom Typ (5) als Zwischenprodukte nicht nachweisbar sind: H.-D. Martin u. M. Hekman, *Angew. Chem.* 85, 615 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 572 (1973).

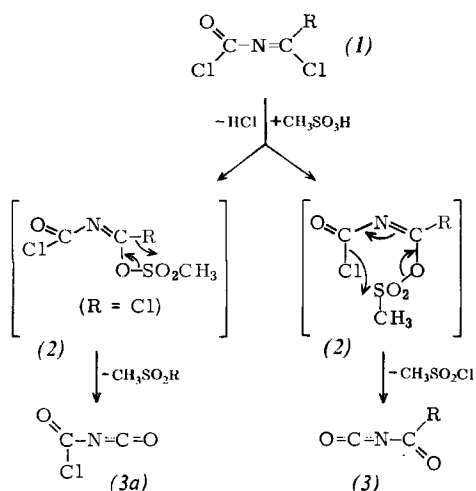
Acyl-isocyanate aus N-Chlorcarbonyl-imidsäurechloriden

Von Hermann Hagemann^[*]

Acyl-isocyanate (3) sind äußerst reaktionsfähige Verbindungen, die im Gegensatz zu den vergleichbar reaktiven Sulfonylisocyanaten nicht durch Phosgenierung der entsprechenden Amide hergestellt werden können. Daß sie durch partielle Verseifung der leicht zugänglichen Imidsäu-

[*] Dr. H. Hagemann
 Wissenschaftliches Hauptlaboratorium, Bayer AG
 509 Leverkusen

rechloride (1)^[1-3] darstellbar sind, wurde durch folgende Überlegungen und Experimente gefunden.



Isocyaniddichloride lassen sich allgemein, z.B. mit Methansulfonsäure, unter Austausch beider Chloratome gegen ein Sauerstoffatom in Isocyanate überführen^[4]. Aus *N*-Chlorcarbonyl-isocyaniddichlorid (1*a*) erhielt man *N*-Chlorcarbonyl-isocyanat (3*a*) aber auch dann, wenn nur ein Chloratom der Isocyaniddichloridgruppe und als zweites das Chloratom der Chlorcarbonylgruppe ausgetauscht würden. Aus dem hypothetischen Zwischenprodukt (2) müßte anstelle einer 1,2- eine 1,4-Eliminierung des Methansulfonylchlorids erfolgen. Daß eine solche Reaktion statt-

Tabelle 1. Aus *N*-Chlorcarbonyl-imidsäurechloriden (1) erhaltene Acylisocyanate (3).

R	K _p [°C/Torr]	Ausb. [%]	Lit.
a Cl	64/760	88	[4c, 6]
b Phenylthio	120/14	92	[7]
c <i>p</i> -tert.-Butylphenoxy	140/13	75	
d Phenyl	90/12	90	[8]

finden kann, zeigt die Überführung der *N*-Chlorcarbonyl-imidsäurechloride (1*b*)–(1*d*), R ≠ Cl^[1-3], in die Acylisocyanate (3*b*)–(3*d*) (Tabelle 1)^[5].

N-Chlorcarbonyl-isocyanat (3*a*)

Zu einer Lösung von 1530 g (9.33 mol) (1*a*)^[3,9] in 600 ml Toluol werden bei ca. 30 °C 924 g (9.53 mol) Methansulfonsäure getropft. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung erhitzt man bis zu einer Badtemperatur von 125 °C und spült das im Rückflußkühler auskristallisierende *N*-Chlorcarbonyl-carbamidsäurechlorid (Cl–CO–NH–CO–Cl) kontinuierlich mit heißem Toluol (ca. 230 ml) in den Kolben zurück. Über eine Kolonne wird reines (3*a*) abdestilliert. Sobald der Siedepunkt steigt, wird die Kolonne verschlossen und über einen Rückflußkühler erneut Chlorwasserstoff abgespalten. Man erhält 887 g (3*a*).

N-(Phenylthio)carbonyl-isocyanat (3*b*)

133.5 g (0.57 mol) (1*b*) werden vorgelegt und bei 50 °C in ca. 1 h 54.8 g (0.57 mol) Methansulfonsäure zugetropft. Dabei tritt eine starke HCl-Entwicklung auf, die nach

2 h Erhitzen auf 100 °C beendet ist. Durch destillative Trennung von Methansulfonylchlorid erhält man 94 g (3*b*).

Eingegangen am 3. August 1973,
ergänzt am 3. Oktober 1973 [Z 915]

[1] (1*b*) kann durch Addition von Phosgen an Phenylthiocyanat hergestellt werden; H. Herzog, unveröffentlicht.

[2] E. Grigat, *Angew. Chem.* 81, 623 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 607 (1969).

[3] H. Holtschmidt, *Angew. Chem.* 74, 848 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 632 (1962).

[4] a) E. Kühle, B. Anders, E. Klauke, H. Tarnow u. G. Zumach, *Angew. Chem.* 81, 18 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 20 (1969); b) D. Arlt, *Synthesis* 1970, 21; c) H. Hagemann u. D. Arlt, *Dt. Pat.-Anm.* P 1 768 179-7 (1968); *Belg. Pat.* 731 350 (1969), Bayer.

[5] H. Hagemann, *Dt. Pat.-Anm.* P 1 947 498-7 (1969), Bayer.

[6] N. Gottardi u. D. Henn, *Monatsh. Chem.* 100, 1860 (1969).

[7] W. Klebert u. E. Müller, *Dt. Pat.-Anm.* 1 518 806-4 (1965).

[8] R. Neidlein u. N. Haussmann, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2423; *Chem. Ber.* 99, 239 (1966).

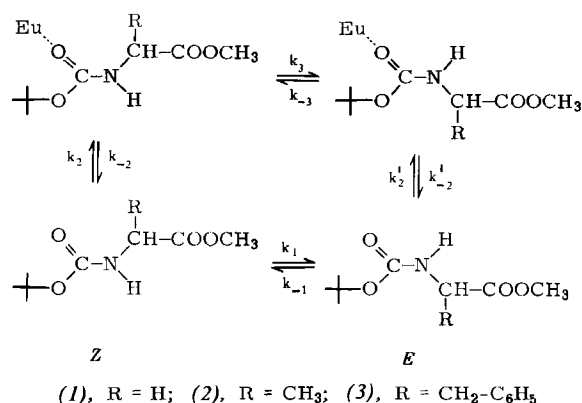
[9] H. Hagemann, *Dt. Pat.-Anm.* P 1 668 011-8 (1967), Bayer.

Dynamische NMR-Messungen an Boc-Aminosäureestern unter Verwendung von Lanthanoiden-Verschiebungsreagentien^{[1][**]}

Von Horst Kessler und Michael Molter^[*]

Hochaufgelöste NMR-Spektren eignen sich vorzüglich zur Erfassung von intramolekularen Beweglichkeiten. Die Methode versagt aber, wenn sich die NMR-Spektren der Isomeren nicht genügend unterscheiden (zufällige Äquivalenz) oder wenn das Gleichgewicht bevorzugt auf einer Seite liegt. Wir fanden, daß die Anwendung von Lanthanoiden-Verschiebungsreagentien wie Eu(fod)₃ [Tris(6,6,7,7,8,8,8-heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandionato)europium(III)] auch in solchen Fällen zum Erfolg führen kann.

Die ¹H-NMR-Spektren von Boc-Glycinmethylester (1) und Boc-L-Alaninmethylester (2) in CDCl₃ bei 90 MHz sind temperaturunabhängig und lassen keine Rotationshinderung um die Urethan-N–C-Bindung erkennen. Bei Zu-



satz von Eu(fod)₃^[2] beobachtet man jedoch im Spektrum von (1) oder (2) in C₂D₂Cl₄ bei 0 °C eine Verdopplung sämtlicher Signale und somit beide Rotamere nebeneinan-

[*] Prof. Dr. H. Kessler und Dipl.-Chem. M. Molter
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt (Main), Sandhofstraße

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