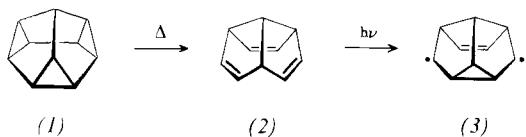
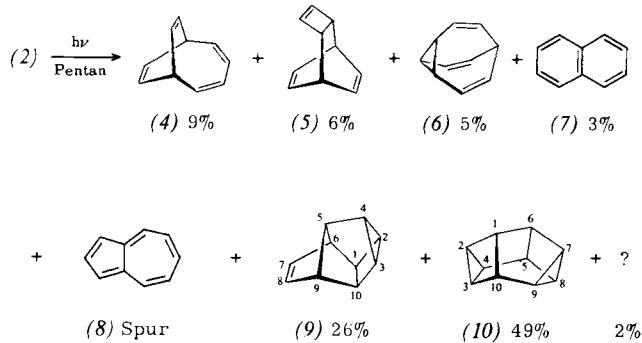


bar. Wegen der im Molekül (2) vorhandenen Di- $\pi$ -Methansysteme<sup>[2]</sup> sollte bei der Lichtanregung von (2) als erste Zwischenstufe ein Diradikal der Struktur (3) gebildet werden. Es stellt sich somit die interessante Frage, ob in (3) eine intramolekulare Cycloaddition zu (1) eintreten kann.



Dazu haben wir eine 0.8-proz. Pentanlösung von (2) in einer Fallfilm-Umlaufapparatur bei  $-40^\circ\text{C}$  mit einer 150-Watt-Hg-Mitteldrucklampe (Hanau TQ 150, Quarztauchkühler) bestrahlt. Nach 30–50 h hatten sich ca. 39–45% des Ausgangsmaterials umgesetzt. Neben polymerem Material ließen sich im Reaktionsgemisch mindestens acht neue Komponenten gaschromatographisch nachweisen. Bisher konnten sieben dieser Produkte identifiziert werden.

Es handelt sich um die drei bekannten  $(\text{CH})_{10}$ -Isomeren Bicyclo[4.2.2]decatetraen (4) (rel. Anteil 9%), Tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-trien (5) (6%) und Bullvalen (6) (5%) sowie Naphthalin (7) (3%) und Azulen (8) (Spur). Die beiden Hauptprodukte waren nach massenspektrometrischer Molekulargewichtsbestimmung ebenfalls Isomere der Summenformel  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ ; ihnen wurden aufgrund ihres spektroskopischen und chemischen Verhaltens die bislang unbekannten Strukturen des Pentacyclo[4.4.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]dec-7-ens (9)<sup>[3]</sup> und des Hexacyclo[4.4.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,8</sup>.0<sup>7,9</sup>]decans (10)<sup>[4]</sup> zugeordnet (s. Tabelle 1).



Das Moleköl (10) ( $\text{Fp}=42^\circ\text{C}$ ) ist zwar hochgespannt, doch thermisch relativ stabil; nach 5 h Erhitzen in Toluollösung auf  $200^\circ\text{C}$  war keine Umlagerung festzustellen.

Tabelle 1. NMR-Spektren von (9) und (10) [a].

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ( $\tau$ ) in $\text{CCl}_4$	$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\delta$ ) [b] [5]
(9)	4.56 (A <sub>2</sub> -Teil eines $\text{A}_2\text{X}_2$ -Systems, H <sup>7</sup> , H <sup>8</sup> ) 7.11 (m, H <sup>5</sup> ) 7.22 (m, H <sup>6</sup> , H <sup>9</sup> ) 7.84 (dt, H <sup>2</sup> , H <sup>3</sup> ) 7.99 (m, H <sup>1</sup> , H <sup>10</sup> ) 8.79 (m, H <sup>4</sup> )	
(10)	7.13 (m, H <sup>1</sup> , H <sup>6</sup> , H <sup>5</sup> , H <sup>10</sup> ) 8.11 (m, H <sup>3</sup> , H <sup>8</sup> ) 8.47 (m, H <sup>2</sup> , H <sup>7</sup> ) 9.03 (m, H <sup>4</sup> , H <sup>9</sup> )	14.39 (d, C <sup>3</sup> , C <sup>8</sup> ; $J_{13\text{C}3-\text{H}3}=179\text{ Hz}$ ) 19.10 (d, C <sup>4</sup> , C <sup>9</sup> ; $J_{13\text{C}4-\text{H}4}=163\text{ Hz}$ ) 22.24 (d, C <sup>2</sup> , C <sup>7</sup> ; $J_{13\text{C}2-\text{H}2}=183\text{ Hz}$ ) 36.83 (d, C <sup>5</sup> , C <sup>10</sup> ; $J_{13\text{C}5-\text{H}5}=143\text{ Hz}$ ) 52.66 (d, C <sup>1</sup> , C <sup>6</sup> ; $J_{13\text{C}1-\text{H}1}=149\text{ Hz}$ )

[a] Die Zuordnung wurde zusätzlich durch Doppelresonanzexperimente gestützt.

[b] Relativ zu Tetramethylsilan.

Bei der katalytischen Hydrierung (10% Pd/C) nahm (10) rasch 2 mol Wasserstoff auf und ergab das bekannte Tetrahydro[5.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>4,8</sup>]decan (Fp=158°C), das durch Vergleich seines charakteristischen NMR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe<sup>[7]</sup> identifiziert wurde.

Diademan (1) ist bei der Photolyse von (2) mit Sicherheit nicht gebildet worden. Mit (9) und (10) sind von den 91 theoretisch möglichen  $(\text{CH})_{10}$ -Isomeren<sup>[6]</sup> nunmehr 23 bekannt.

Eingegangen am 9. Juli 1974 [Z 72]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 6053-74-3 / (9): 52674-18-7 / (10): 52674-19-8.

[1] A. de Meyere, D. Kaufmann u. O. Schallner, Angew. Chem. 83, 404 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 417 (1971).

[2] S. S. Hixson, P. S. Mariano u. H. E. Zimmermann, Chem. Rev. 73, 531 (1973).

[3] E. L. Allred (persönliche Mitteilung) und L. A. Paquette (vgl. M. J. Wyrratt u. L. A. Paquette, Tetrahedron Lett. 1974, 2423) haben den  $(\text{CH})_{10}$ -Kohlenwasserstoff (9) unabhängig auf anderen Wegen erhalten.

[4] Nach einem Vorschlag von Prof. W. Walter, Hamburg, nennen wir diesen neuen  $(\text{CH})_{10}$ -Kohlenwasserstoff „Baretan“, da seine Molekülgestalt an eine mützenartige Kopfbedeckung erinnert.

[5] Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wurde von Herrn Dr. S. Braun, Darmstadt, aufgenommen.

[6] A. T. Balaban, Rev. Roum. Chim. 11, 1097 (1966); 17, 865 (1972); A. L. Allred u. B. R. Beck, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2393 (1973).

[7] Dargestellt durch katalytische Hydrierung des Pentacyclo[5.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,8</sup>]decans. J. E. Baldwin, Eugene, Oregon, persönliche Mitteilung.

## Modifizierte Horeau-Analyse zur Chiralitätsbestimmung von Aminen, Alkoholen und Carbonsäuren<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans Brockmann jr. und Nikolaus Risch<sup>[\*]</sup>

Stereospezifische Reaktionen können zu Konfigurationskorrelationen zwischen chiralen Verbindungen herangezogen werden, wenn ihr Verlauf aufgrund empirischer Regeln oder theoretischer Überlegungen vorhersagbar ist. Ist die absolute Konfiguration eines Reaktionspartners bekannt, lässt sich so die Chiralität eines zweiten ableiten. Besonders für die Konfigurationsbestimmung sekundärer Alkohole haben sich zwei auf diesem Prinzip beruhende Verfahren bewährt: Die asymmetrisch induzierte Synthese von Atrolactinsäureestern<sup>[1]</sup>, die sich mit dem Strukturmodell von Ruch und Ugi<sup>[2]</sup> beschreiben lässt, und die von Horeau<sup>[3,4]</sup> entwickelte Methode der partiellen kinetischen Racematspaltung von 2-Phenylbuttersäureanhydrid. Leider lassen sich Horeau-Analysen nicht zur Konfigurationsbestimmung von Aminen heranziehen<sup>[5]</sup>.

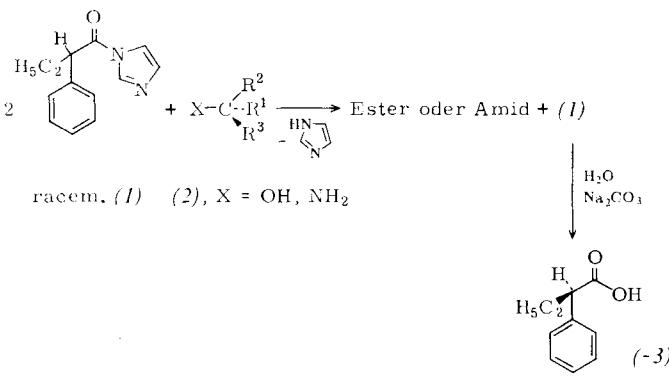
Wir ersetzten das 2-Phenylbuttersäureanhydrid durch das aus 2-Phenylbuttersäure und *N,N'*-Carbonyldiimidazol leicht zugängliche 2-Phenylbuttersäureimidazolid (1) und fanden (Tabelle 1), daß dessen Alkoholyse und Aminolyse in Benzol oder THF als Lösungsmittel mit gleicher Stereoselektivität verlaufen.

Während das neue Verfahren – mit reinem (1) oder als „Eintopf-Reaktion“ – bei der Chiralitätsbestimmung von Alkoholen längere Reaktionszeiten beansprucht und etwas niedrigere optische Ausbeuten liefert als die konventionelle Horeau-Analyse, ist die Stereoselektivität bei Aminolysen von (1) meist höher als bei Aminolysen von 2-Phenylbuttersäureanhydrid (die optische Ausbeute bei Versuch Nr. 6, Tabelle 1, beträgt je nach Reaktionstemperatur 14 bis 36%<sup>[6]</sup>).

(1) läßt sich aus optisch aktiver 2-Phenylbuttersäure (3) leicht in hoher Enantiomerenreinheit herstellen und zu partiell-

[\*] Doz. Dr. H. Brockmann und Dipl.-Chem. N. Risch  
Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH  
33 Braunschweig-Stöckheim, Mascheroder Weg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Technologie-Programm des Bundesministeriums für Forschung und Technologie und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



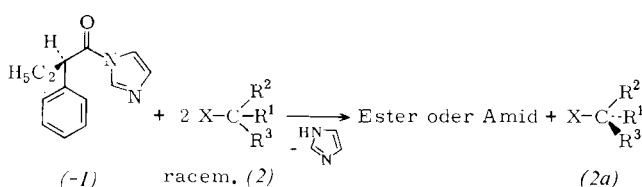
• R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>: Substituenten mit steigender Raumbeanspruchung

Tabelle 1. Versuche zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von Alkoholen und Aminen. Die Versuche Nr. 1-3, 6 und 7 wurden auch mit den Enantiomeren durchgeführt.

Nr.	Untersuchte Verbindung (2)	Vorzeichen d. opt. Drehung von (3)	Abs. Konfiguration ber.	Abs. Konfiguration laut Lit.
1.	(+)-1-Phenyläthanol	+	R	R
2.	(+)-1-( <i>o</i> -Naphthyl)äthanol	+	R	R
3.	(-)-Pinakolylalkohol	+	R	R
4.	(-)-Menthol	+	R	R
5.	(+)-Testosteron	-	S	S
6.	(+)-1-Phenyläthylamin	+	R	R
7.	(+)-1-( <i>o</i> -Naphthyl)äthylamin	+	R	R
8.	L-Alaninäthylester	-	S [a]	S
9.	L-Leucinmethylester	-	S [a]	S
10.	L-Tryptophanmethylester	+	S [a]	S

[a] Bei der Berechnung wurde davon ausgegangen, daß die Äthoxy- oder Methoxycarbonylgruppen sterisch anspruchsvoller als CH<sub>3</sub>- und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>- sind, aber weniger raumerfüllend als der Indolrest des Tryptophans sind.

len kinetischen Racematspaltungen von Alkoholen und Aminen verwenden. Setzt man dabei (−1) ein, so kann man für die Konfiguration der zurückbleibenden überschüssigen Verbindung (2) die Chiralität (2a) voraussagen.



Schließlich gestattet das Imidazolid-Verfahren auch die Konfigurationsbestimmung chiraler Carbonsäuren: läßt man nämlich einen Überschuß von racem. (5) auf ein optisch aktives Carbonsäureimidazolid (4) einwirken, so kann man aus dem Vorzeichen der optischen Drehung des zurückbleibenden Amins auf die Konfiguration der untersuchten Carbonsäure gemäß den angegebenen Formeln schließen (Tabelle 2).

Obwohl das von uns verwendete Reagens (1) sowie die Imidazolide (4) der in Tabelle 2 aufgeführten Carbonsäuren der Chiralitätsklasse A<sup>[2]</sup> angehören, erscheint uns eine Beschreibung des Reaktionsablaufes mit dem Strukturmodell nach Ruch und Ugi<sup>[21]</sup> ebenso problematisch wie die von konventionellen Horeau-Analysen, da die beiden diastereomeren Reakti-

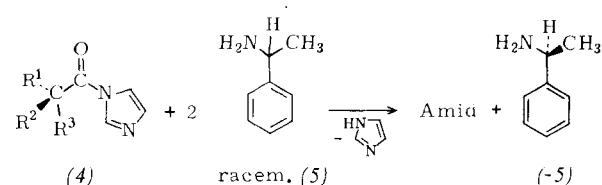


Tabelle 2. Versuche zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von Carbonsäuren über ihre Imidazolide (4).

Nr.	Untersuchte Säure	Vorzeichen d. opt. Drehung von (5)	Abs. Konfiguration ber.	Abs. Konfiguration laut Lit.
1.	(−)-2-Phenylbuttersäure	−	R	R
2.	(−)-Hydratropäsäure	−	R	R
3.	(+)-O-Acetylmandelsäure	+	R	R
4.	(−)-2-( <i>N</i> -Carbazolyl)-propionsäure	−	S	?

onsprodukte über mehr als zwei korrespondierende Übergangskomplexe gebildet werden können.

#### Arbeitsvorschrift:

328 mg (2 mmol) (3) werden zu einer Suspension von 324 mg (2 mmol) *N,N'*-Carbonyldiimidazol in 4 ml wasserfreiem Benzol gegeben und 10 min bei 22 °C gerührt, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung beendet ist. Dann fügt man tropfenweise 121 mg (1 mmol) (+5) in 1 ml wasserfreiem Benzol hinzu und beläßt das Reaktionsgemisch 15 h bei 22 °C. Anschließend wird zwischen 20 ml Benzol und 20 ml 10proz. wäßriger NaOH-Lösung unter mehrfachem Schütteln verteilt, die abgetrennte wäßrige Phase nochmals mit Benzol gewaschen, mit 5 N HCl angesäuert und das ausgefallene (3) mit Benzol extrahiert. Nach zweimaligem Waschen mit Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Verdampfen des Lösungsmittels verbleiben 140 mg (3),  $[\alpha]_{D}^{25} = +13.4^{\circ}$  in Benzol. Aus der Benzolphase läßt sich durch Chromatographie an Kieselgel das Gemisch der diastereomeren Amide erhalten, dessen Isomerieverhältnis <sup>1</sup>H-NMR-spektrometrisch zu 57:43 bestimmt werden kann.

Eingegangen am 15. Juli 1974 [Z 73]

CAS-Registry-Nummern:

(±)-(−1): 52699-46-4 / (−)-2-(*N*-Carbazolyl)propionsäure:

52730-59-3

[1] V. Prelog, Bull. Soc. Chim. Fr. 1956, 987.

[2] E. Ruch u. I. Ugi, Top. Stereochem. 4, 99 (1969).

[3] A. Horeau, Tetrahedron Lett. 1961, 506; 1962, 965.

[4] A. Horeau u. H. Kagan, Tetrahedron 20, 2431 (1964).

[5] H. Brockmann jr. u. J. Bode, Liebigs Ann. Chem. 748, 20 (1971).

[6] Erniedrigung der Reaktionstemperatur setzt zwar die Reaktionsgeschwindigkeit herab, steigert aber die Stereospezifität. Die optische Ausbeute von 36% wurde bei −22 °C erzielt.

#### Antimon(V)-Übergangsmetall-Verbindungen mit kovalentem und ionischem Bauprinzip<sup>[1]</sup>

Von Wolfgang Malisch und Peter Panster<sup>[\*]</sup>

Beim Studium der Reaktivität von als Einkern-Komplexe existenzfähigen Dialkylarseno- sowie Dialkylantimonido-Übergangsmetall-Verbindungen<sup>[1, 2]</sup> haben wir gefunden, daß die Einwirkung von Halogenen, z. B. Brom, nicht wie bei vergleichbaren Systemen zur Spaltung der Element-Metall- oder Element-Kohlenstoff-Bindung führt<sup>[3]</sup>, sondern zur oxidativen Anlagerung des Agens unter Bildung metallsubstituierter Element(V)-dihalogениde. Komplexe dieses Typs wurden bisher lediglich als kurzlebige Intermediärverbindungen postuliert<sup>[4]</sup>. Besonders leicht zugänglich sind die Antimon(V)-Derivate (1) von Metallen der VI. Nebengruppe, die unter milden Reaktionsbedingungen (20°C, Cyclohexan, hohe Verdünnung) direkt als in unpolaren Lösungsmitteln wenig lösliche, gelbe Kristalle erhalten werden<sup>[5]</sup>.

Die Komplexe (1) sind in Lösung monomer und nach Leitfähigkeitsmessungen nur unwesentlich dissoziiert [z. B. (1c)]:

[\*] Dr. W. Malisch und Dipl.-Chem. P. Panster  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Am Hubland