

(5) mit (1) gebildete Intermediärprodukt (6) spaltet unter Cyclisierung Dimethylamin ab. Man erhält die Ylide (7), die in weitere Reaktionen^[2] eingesetzt werden können (Tabelle 1).

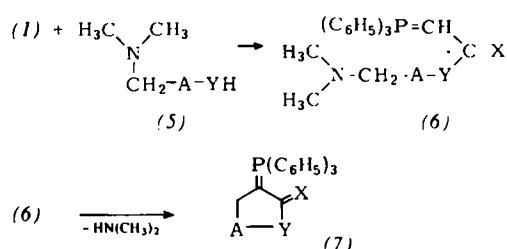


Tabelle 1. Heterocyclische Verbindungen (4) und (7) aus kumulierten Yliden (1) und Molekülen der allgemeinen Struktur (2) bzw. (5).

(2)	(4)	X	(4) Fp [°C]	Ausb. [%]
		O N—C ₆ H ₅ C ₁₃ H ₈ [a]	117 137 197	73 68 41
		C ₁₃ H ₈ [a]	162	78
		O N—C ₆ H ₅	149 209	58 29
		N—C ₆ H ₅	183	71
		O N—C ₆ H ₅	81 99	86 81
(5)	(7)	X	(7) Fp [°C]	Ausb. [%]
		O	217	69
		S	172 [b]	93

[a] C₁₃H₈=9-Fluornylidien.

[b] Erweichungsbeginn ohne definierten Schmelzpunkt.

Für alle in Tabelle 1 angeführten Verbindungen (4) und (7) liegen korrekte Elementaranalysen und spektroskopische Daten vor.

Heterocyclen (4)

10 mmol (1) in 30 ml wasserfreiem Benzol werden unter Rühren mit 10 mmol (2) versetzt. Man lässt 2–3 Tage stehen oder erwärmt ca. 24 h unter Rückfluß, zieht das Lösungsmittel ab, gibt heißes Methanol oder Isopropanol zum Rückstand und filtriert. Beim Stehen der Lösung im Kühlschrank kristallisieren die Verbindungen (4) aus. Sie werden durch Umkristallisieren aus Isopropanol oder Benzol/Methanol gereinigt.

Phosphorane (7)

Man führt eine Lösung von 10 mmol (1) und 10 mmol (5) in 50 ml wasserfreiem Benzol unter Rückfluß und leitet zugleich einen schwachen N₂-Strom durch die Apparatur.

Wenn die Dimethylamin-Entwicklung beendet ist, lässt man noch 1 h röhren, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und kristallisiert den Rückstand aus Essigester oder Benzol/Essigester um.

Eingegangen am 31. Oktober 1975,
ergänzt am 20. November 1975 [Z 342]

[1] Neue Darstellungsmethoden für die Verbindungen (1) vgl. H. J. Bestmann u. G. Schmid, Angew. Chem. 86, 479 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 473 (1974); H. J. Bestmann u. D. Sandmeier, Angew. Chem. 87, 630 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 634 (1975).

[2] Zusammenfassungen: H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609, 651, 850 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 585, 645, 830 (1965); H. J. Bestmann u. R. Zimmermann, Fortschr. Chem. Forsch. 20, 1 (1971).

Die absolute Konfiguration von 2-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidien-aminoxy)propionsäure (TAPA)^[**]

Von Thorsten Kemmer, William S. Sheldrick und Hans Brockmann jr.^[*]

2-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidien-aminoxy)propionsäure (TAPA) (1) hat sich seit ihrer Anwendung zur Enantiomerentrennung von Hexahelicen^[1, 2] als wertvolles Reagens zur Spaltung racemischer Lewis-Basen erwiesen, insbesondere solcher, die keine funktionellen Gruppen enthalten und daher

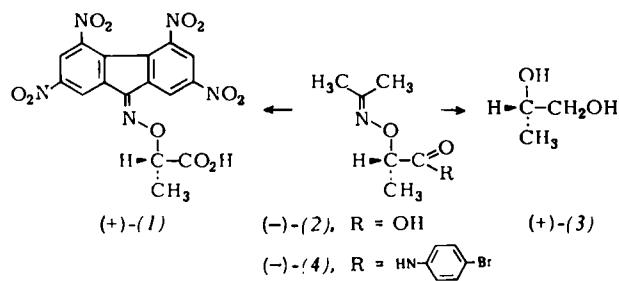
[*] Dipl.-Chem. T. Kemmer, Dr. W. S. Sheldrick und Prof. Dr. H. Brockmann jr.

Gesellschaft für Molekulargenetische Forschung mbH
Mascheroder Weg 1, 3300 Braunschweig-Stöckheim

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

nicht mit herkömmlichen Mitteln in die Enantiomeren getrennt werden können.

Zum besseren Verständnis der Wechselwirkungen im diastereomeren Charge-transfer-Komplex erschien uns die Kenntnis der absoluten Konfiguration von (1) unerlässlich.



Wir haben dazu zwei unabhängige Methoden angewendet: Die chemische Korrelation von (1) über 2-(Isopropylidenaminoxy)propionsäure (2) mit 1,2-Propandiol (3) und die Röntgen-Strukturanalyse eines Derivats von (2). Auf beiden Wegen erhielten wir übereinstimmende Ergebnisse.

(-)-(2) lässt sich durch Umoximierung mit 2,4,5,7-Tetranitrofluoren in (+)-(1) überführen^[1]. Reduziert man (2) mit LiAlH₄ in Äther, so gelangt man zum 1,2-Propandiol (3), das zur besseren Charakterisierung und Reinigung in das Dibenzooat umgewandelt wurde. Durch anschließende Hydrolyse erhielten wir aus (-)-(2) $[\alpha]_{D}^{25} = -34^\circ$; c = 1, H₂O; S-(+)-(3)^[3] $[\alpha]_{D}^{25} = +8.2^\circ$; c = 0.17; CH₃OH; analog führte (+)-(2) zu (-)-(3)^[4]. Da bei dieser Korrelation kein Angriff am Asymmetriezentrum stattfindet, ist somit für (+)-TAPA S-Konfiguration bewiesen.

Zur Röntgen-Strukturanalyse wurde ein Kristall des (-)-2-(Isopropylidenaminoxy)propionsäure-p-bromanilids (4) ($[\alpha]_D^{25} = -29^\circ$; c = 1, Benzol) vermessen, das aus (-)-(2) ($[\alpha]_D^{25} = -32^\circ$; c = 1, H₂O) durch Aminolyse des entsprechenden Carbonsäureimidazolidins^[5] mit p-Bromanilin leicht zugänglich ist. (4) kristallisiert monoklin, P2₁, mit a = 12.979(5), b = 10.411(6), c = 10.138(4) Å; $\beta = 96.95(4)^\circ$; Z = 4; d_{ber} = 1.46 g cm⁻³. Die Struktur wurde durch Patterson- sowie anschließende Differenz-Fourier-Synthese gelöst und für 3242 unabhängige Reflexe [Syntex P2₁, Vierkreisdiffraktometer, ($\Theta - 2\Theta$)-Betrieb, I $\geq 2\sigma(I)$] zu R = 0.066, R_G = 0.082 verfeinert.

Die Methylwasserstoffatome konnten nicht eindeutig lokalisiert werden. Die berechneten Lagen der restlichen Wasserstoffatome waren mit den zugehörigen isotropen Temperaturfaktoren in die letzten Zyklen einbezogen. Alle anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Das Kristallgitter von (4) enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich hinsichtlich der geometrischen Parameter nicht signifikant unterscheiden und beide S-Konfiguration aufweisen.

Mit den inversen Koordinaten ($-x, -y, -z$) des Moleküls (d. h. mit denen der R-Form) verschlechtern sich R und R_G auf 0.081 bzw. 0.107. Die S-Konfiguration von (-)-(4) und daraus folgend (+)-(1) ist somit eindeutig bewiesen.

Eingegangen am 18. Dezember 1975 [Z 365]

[1] M. S. Newman, W. B. Lutz u. D. Lednicer, J. Am. Chem. Soc. 77, 3420 (1955).

[2] M. S. Newman u. D. Lednicer, J. Am. Chem. Soc. 78, 4765 (1956).

[3] K. Freudenberg: Stereochemie. Deuticke, Leipzig 1933, S. 677; Beilstein, E. III, 1, 2158.

[4] Der Drehwert von (-)-(3) wurde nur qualitativ aus dem Hydrolysegemisch des Dibenzooats bestimmt.

[5] H. A. Staab, Angew. Chem. 74, 407 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 351 (1962).

Synthese des 2*H*-1-Thiacyclobutabenzo-Systems^[**]

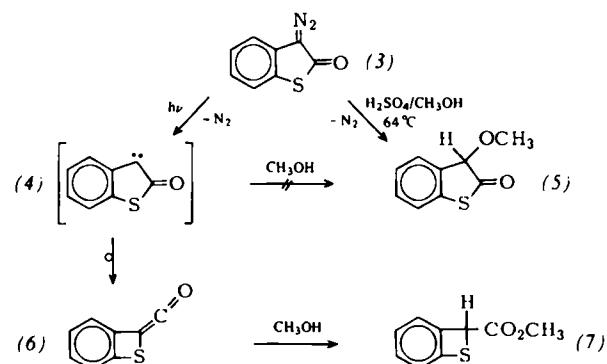
Von Erika Voigt und Herbert Meier^[*]

Thiet (1) und seine einfachen Derivate sind bei Raumtemperatur labile, zur Polymerisation neigende Verbindungen^[1]. Wesentlich stabiler und besser zu handhaben sind ihre 1,1-Dioxide (2)^[2]. Eine zweite Stabilisierungsmöglichkeit ist durch Einbau der Doppelbindung in einen Benzolring gegeben.



Die erste Synthese eines Heterocyclus vom Typ des 2*H*-1-Thiacyclobutabenzo-Systems (2*H*-1-Benzothiets) ist uns durch Photolyse ($\lambda > 290$ nm) des 3-Diazo-2-oxo-2,3-dihydro-benzo[*b*]-thiophens (3) gelungen.

Im photochemischen Primärsschritt entsteht das Carben (4), das sich in das Keten (6) umlagert. Die Addition von Methanol an (6) führt zu Methyl-2*H*-benzothiet-2-carboxylat (7), K_p = 73°C/0.06 Torr, Ausbeute 30%. Als alternative Reaktionsweise könnte für (4) die Insertion in die O—H-Bindung des Methanols unter Bildung des 3-Methoxy-2-oxo-2,3-dihydro-benzo[*b*]thiophens (5) in Frage^[3]. Zur Sicherung der Struktur von (7) haben wir (5), F_p = 50°C, in 40% Ausbeute auf unabhängigem Weg durch säurekatalysierte Zersetzung von (3) dargestellt.



Anders als bei den entsprechenden Aza-Verbindungen lässt sich (5) durch Photolyse von (3) nicht gewinnen^[4].

Für die spektroskopische Charakterisierung von (7) ist ein Vergleich mit (5) und (3) nützlich. Die CO-Valenzschwingung im IR-Spektrum von (3) tritt – wie für α -Diazocarbonylverbindungen üblich – bei kleinen Wellenzahlen auf (in KBr: 1640 cm⁻¹). Im Thiolacton (5) ist die Absorption kurzwellig verschoben nach 1705 cm⁻¹, und bei (7) erreicht sie den für gesättigte aliphatische Ester normalen Wert von 1740 cm⁻¹.

Das in CDCl₃ aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum von (5) zeigt je ein Singulett für den tertiären Wasserstoff und die Methylprotonen bei $\delta = 5.0$ bzw. 3.5 ppm. Beide Signale sind im Ester (7) zu tieferem Feld verschoben ($\delta = 5.2$ bzw. 3.8 ppm). Besonders informativ sind die ¹³C-NMR-Spektren. Der Carbonylkohlenstoff und das benachbarte C-Atom geben eine markante Hochfeldverschiebung von ca. 35 ppm beim Gang von (5) über (3) nach (7) ($\delta = 203.1, 186.4$ bzw. 169.4 ppm; $\delta = 85.1, 70.6$ bzw. 49.2 ppm; in CDCl₃, TMS intern)^[5]. Die

[*] Prof. Dr. H. Meier und E. Voigt

Institut für Organische Chemie der Universität
7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle 18

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