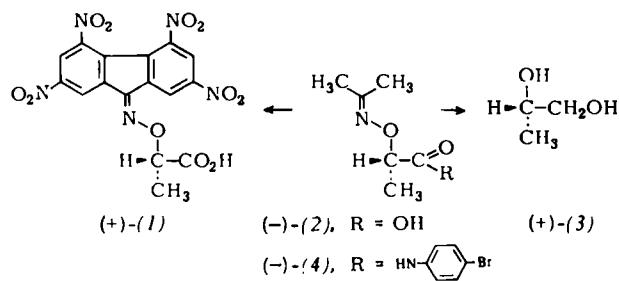


nicht mit herkömmlichen Mitteln in die Enantiomeren getrennt werden können.

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^[**]

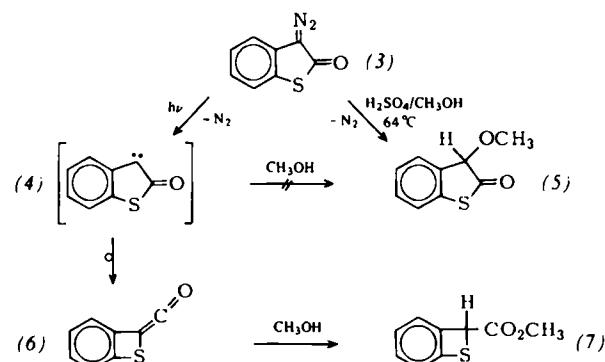
Von Erika Voigt und Herbert Meier^[*]

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

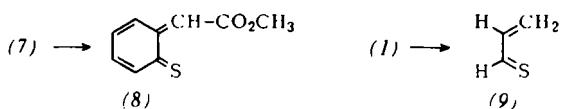
Institut für Organische Chemie der Universität
7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle 18

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

Resonanz des Methyl-C-Atoms von (5) liegt bei tieferem als diejenige von (7) ($\delta = 56.7$ bzw. 52.8 ppm).

Im Gegensatz zu (3) und (5) erweist sich das bicyclische Grundgerüst von (7) gegenüber der Fragmentierung im Massenspektrometer als weitgehend stabil.

Die größere thermische Stabilität von (7) im Vergleich zu (1) führen wir darauf zurück, daß die Ringöffnung (7) \rightarrow (8) energetisch sehr viel ungünstiger ist als (1) \rightarrow (9).



Eingegangen am 12. Dezember 1975 [Z 362]

- [1] D. C. Dittmer, K. Takahashi u. F. A. Davis, Tetrahedron Lett. 1967, 4061.
- [2] D. C. Dittmer u. M. E. Christy, J. Org. Chem. 26, 1324 (1961).
- [3] Vgl. dazu H. Meier u. K.-P. Zeller, Angew. Chem. 87, 52 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 32 (1975).
- [4] E. Voigt u. H. Meier, Angew. Chem. 87, 109 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 103 (1975); Chem. Ber. 108, 3326 (1975).
- [5] Zum ^{13}C -NMR-Spektrum des 1,2-Dihydrocyclobutabenzols vgl. H. Günther, G. Jikeli, H. Schmidkler u. J. Prestien, Angew. Chem. 85, 826 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 760 (1973); W. Adcock, B. D. Gupta, T. C. Khor, D. Doddrell, D. Jordan u. W. Kitching, J. Am. Chem. Soc. 96, 1595 (1974).

RUNDSCHEAUS

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet L. D. Hall in der „Tate and Lyle Lecture“ als vierte Dimension der ^1H -NMR-Spektroskopie. Bei ^1H -NMR-Spektren werden üblicherweise drei Arten von Parametern ausgewertet: Chemische Verschiebung, Kopplungskonstanten und Flächen unter den Signalen. Mit neu entwickelten Instrumenten und Techniken ist eine Routinemessung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten (T_1 -Werte) möglich geworden. Die T_1 -Werte spiegeln u.a. die räumliche Anordnung der betrachteten Protonen wider; am Beispiel von Kohlenhydraten wird die Nützlichkeit dieser Methode demonstriert. [Spin-Lattice Relaxation: A Fourth Dimension for Proton N.M.R. Spectroscopy. Chem. Soc. Rev. 4, 401–420 (1975); 33 Zitate]

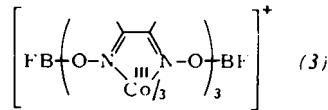
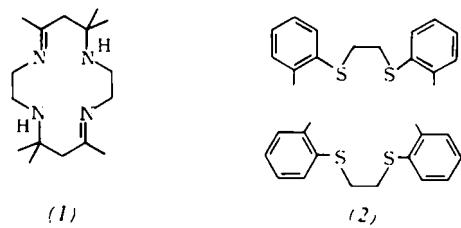
[Rd 821 -F]

Mit synthetischem amorphem Calciumphosphat und seiner Beziehung zur mineralischen Substanz der Knochen befassen sich A. S. Posner und F. Betts. Anorganische Bestandteile der Knochen sind vor allem Calciumphosphat mit dem gleichen Ca:P-Verhältnis wie im Hydroxylapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) sowie CO_3^{2-} neben Spuren Citrat und Metallionen. Die äußerst geringe Größe der Kristalle in der Knochensubstanz (200–300 Å) verbietet Röntgen-Strukturuntersuchungen an Einkristallen. Modellversuche ergaben, daß bei der Füllung von Hydroxylapatit aus stark übersättigten Lösungen stets zuerst ein amorphes Calciumphosphat ausfällt, das autokatalytisch in Hydroxylapatit übergeht, aber stabilisiert werden kann. So erhaltenes amorphes Calciumphosphat, äußerst feinteiliger synthetischer Hydroxylapatit und mineralische Knochensubstanz wurden mit Röntgenbeugungsverfahren verglichen. Demnach besteht die mineralische Knochensubstanz beim Erwachsenen wahrscheinlich überwiegend aus carbonat-haltigem Hydroxylapatit, dessen Struktur durch Fehlordnung gekennzeichnet ist. [Synthetic Amorphous Calcium Phosphate and Its Relation to Bone Mineral Structure. Acc. Chem. Res. 8, 273–281; 42 Zitate]

[Rd 816 -L]

Übergangsmetall-Komplexe mit synthetischen makrocyclischen Liganden bespricht L. F. Lindoy. Als Liganden wurden neben cyclischen Polyethern vom „Kronen“-Typ vor allem Ringsyste-

me mit Stickstoff als Donor, z.B. (1), überprüft. Auch Schwefel und Phosphor können als Donoratom fungieren. Kronen-Verbindungen bilden i.a. keine stabilen Komplexe mit Übergangsmetall-Ionen, wohl aber Liganden vom Typ (1). Um ein Übergangsmetall-Ion der ersten Reihe vollständig zu umschließen, ist ein 13- bis 16gliedriger Ring erforderlich, in dem die Stickstoffatome so angeordnet sein müssen, daß beider Koordination des Metall-Ions fünf-, sechs- oder sieben-



gliedrige Ringe entstehen. Liganden mit größeren Ringen wie (2) müssen sich verdrillen. Ein Beispiel eines dreidimensionalen „käfig-artigen“ Komplexes ist (3). – Neben Synthesen und Reaktionen dieser Verbindungen werden Modelle für biologische makrocyclische Systeme wie Vitamin B₁₂ besprochen. [Transition Metal Complexes of Synthetic Macrocyclic Ligands. Chem. Soc. Rev. 4, 421–441 (1975); 93 Zitate]

[Rd 822 -F]

Mit dem Elektron als chemische Einheit befaßt sich F. S. Dainton in der „Faraday Lecture“. Nach theoretischen Betrachtungen über das Elektron in kondensierten Systemen wird besprochen, wie diese Spezies erzeugt werden kann und wie ihre wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften aufgeklärt wurden. Die Kenntnisse über das solvatisierte Elektron tragen u.a. zum besseren Verständnis auch technisch wichtiger Prozesse bei, so der Hydrodimerisierung von Acrylverbindungen (z. B. Acrylnitril \rightarrow Hexandinitril) oder der Kupplung von Pyridin zu Bipyridyl. [The Electron as a Chemical Entity. Chem. Soc. Rev. 4, 323–362 (1975); 58 Zitate]

[Rd 819 -F]