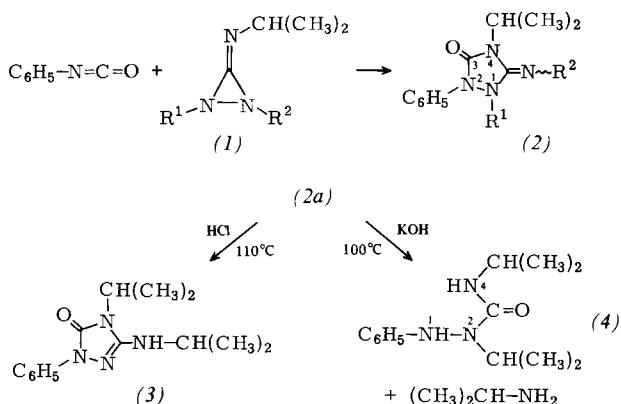


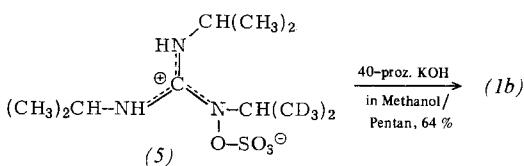
mit Phenylisocyanat ergibt quantitativ Isopropylisocyanat und (2d).



	R ¹	R ²
(a)	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂
(b)	CH(CD ₃) ₂ [a]	CH(CD ₃) ₂ [a]
(c)	CH(CD ₃) ₂ [a]	CH(CH ₃) ₂
(d)	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅

[a] CH(CD₃)₂ entspricht 50 % Deuteriummarkierung der Methylgruppen.

Um zu prüfen, welche N-Atome bei der [3+2]-Cycloaddition von Phenylisocyanat an (1a) beteiligt sind, synthetisierten wir aus [D₆]-Isopropylhydroxylamin-O-sulfonsäure und Diisopropylcarbodiimid die Hydroxyguanidin-O-sulfonsäure (5). Entsprechend der allgemeinen Diaziridinimin-Synthese^[11] entstand daraus (1b), bei dem nur die beiden ringständigen Isopropylgruppen (zu je 50 %) markiert waren.



¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des Addukts (2) von (1b) und Phenylisocyanat zeigten zwar unmittelbar, daß nur zwei seiner Isopropylgruppen markiert waren und schlossen damit Mechanismen aus, die eine Symmetrisierung der N-Atome erwarten lassen. Die Festlegung der Markierung im Additionsprodukt gelang jedoch *nicht* aufgrund chemischer Verschiebungen. Beim längeren Erhitzen (2–3 Wochen, 80°C) des markierten Addukts in einem hohen Überschuß von Isopropylisocyanat wurde eine markierte Isopropylgruppe in einer Reaktion ausgetauscht, die der Umsetzung von (2a) mit Phenylisocyanat entspricht. Unterwirft man sowohl diese Verbindung als auch das ursprüngliche Addukt von (1b) und Phenylisocyanat den für (2a) beschriebenen Abbaureaktionen, dann ist eine eindeutige Strukturzuordnung im Sinne von (2b) und (2c) möglich.

Mit (2b) konnten Anhaltspunkte für den Ablauf der Hydrolyse der Triazolidine (2) gewonnen werden. Während (2b) nach 10 Tagen bei 80°C in [D₆]-Benzol oder [D₄]-Methanol unverändert war, bewirkte 2 N KOH in Methanol (3 d, 90°C) einen Austausch der Isopropylgruppen an N-4 und an der Iminogruppe, was auf eine reversible Ringöffnung nach Addition eines Nucleophils an C-3 schließen läßt. Dementsprechend verteilt sich die Markierung der Iminoisopropylgruppe von (2b) beim alkalischen Abbau gleichmäßig auf das ent-

stehende Isopropylamin und die Isopropylgruppe an N-4 des Semicarbazids (4).

Das den Diaziridiniminen verwandte 1,2-Di-*tert*-butyl-diaziridinon reagiert mit Heterocumulenen völlig anders^[3]. Das Gleiche gilt für postulierte, ringoffene Diaziridinimin-Äquivalente^[4]. Die beschriebene Cycloaddition von Phenylisocyanat ist leicht auf andere Diaziridinimine übertragbar.

Arbeitsvorschrift

Zu 10.0 g (54.6 mmol) (1a)^[11] in 15 ml wasserfreiem Ether werden bei –78°C 6.50 g (54.6 mmol) Phenylisocyanat gegeben. Man läßt die Mischung in 15 h auf 20°C kommen, saugt die Kristalle ab und wäscht mit Pentan. Einengen der Mutterlauge im Vakuum ergibt eine zweite Fraktion vom gleichen Fp. Ausbeute: 13.5 g (82 %) (2a) als farblose Kristalle vom Fp = 89–90°C.

Eingegangen am 11. November 1976 [Z 603]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 61193-67-7 / (1b): 61193-73-5 / (2a): 61193-68-8 / (2b): 61193-74-6 / (2d): 61193-69-9 / (3): 61193-70-2 / (4): 61193-71-3 / (5): 61193-72-4 / Phenylisocyanat: 103-71-9 / Isopropylamininpikrat: 61193-75-7 / 1-Isopropyl-2-phenylhydrazin: 5203-42-9 / Isopropylisocyanat: 1795-48-8 / D₆-Isopropylhydroxylamin-O-sulfonsäure: 61193-76-8 / Diisopropylcarbodiimid: 693-13-0.

[1] K.-H. Ross, Dissertation, Universität Würzburg 1974; H. Quast u. K.-H. Ross, noch unveröffentlicht.

[2] H. Ulrich, Acc. Chem. Res. 2, 186 (1969).

[3] Y. Ohshiro, M. Komatsu, Y. Yamamoto, K. Takaki u. T. Agawa, Chem. Lett. 1974, 383; C. A. Renner u. F. D. Greene, J. Org. Chem. 41, 2813 (1976).

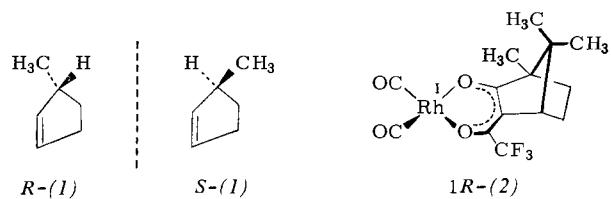
[4] M. Komatsu, Y. Ohshiro, H. Hotta, M. Sato u. T. Agawa, J. Org. Chem. 39, 948 (1974).

Enantiomerentrennung eines chiralen Oleins durch Komplexierungschromatographie an einem optisch aktiven Rhodium(I)-Komplex^[**]

Von Volker Schurig^[*]

Die chromatographische Spaltung racemischer Substrate an optisch aktiven stationären Phasen^[11] ist eine elegante Methode zur Absolutbestimmung chiroptischer Eigenschaften wie optische Reinheit und optische Rotation. Während die Trennung racemischer Aminosäurederivate an optisch aktiven Dipeptiden^[11] oder „host“-Kronenethern^[12] auf diastereomere Wasserstoffbrücken- und Dipol-Wechselwirkungen zurückgeführt wird, beruht die inhärent asymmetrischer Helicene an optisch aktiven aromatischen Acceptor-molekülen^[3] auf der selektiven diastereomeren Charge-Transfer-Komplexierung.

Uns ist jetzt erstmalig die von Gil-Av^[4] postulierte gaschromatographische Enantiomerentrennung an optisch aktiven Metallkomplexen im hinsichtlich der asymmetrischen Homogenkatalyse interessanten System Olefin/Rhodium(I) gelungen.



[*] Univ.-Doz. Dr. V. Schurig

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

[**] Diese Arbeit wurde teilweise am Department of Chemistry, Weizmann Institute of Science, Rehovoth (Israel) durchgeführt und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Chirales 3-Methylcyclopenten (1) wurde gaschromatographisch mit einer Hochauflösungskapillarsäule (200 m), die mit dem für Alkene^[5a] und isotopenmarkierte Ethylene^[5b] hochselektiven optisch aktiven Dicarbonylrhodium(I)-3-trifluoracetyl-(1R)-campherat^[6], 1R-(2), in Squalanlösung belegt wurde, in 3 h bei 22°C quantitativ in die Antipoden gespalten (Abb. 1).

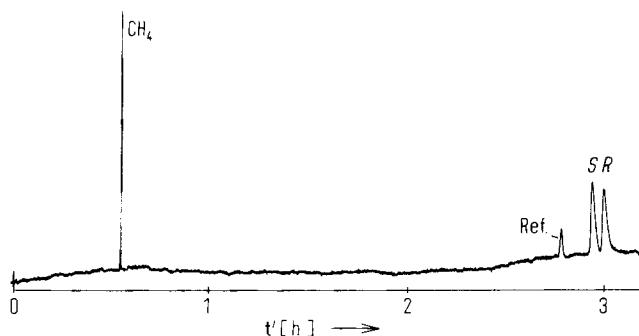


Abb. 1. Enantiomerentrennung von (1) durch Komplexierungsgaschromatographie an 1R-(2) in Squalan (0.15 m) bei 22°C; $\alpha = 1.025$, Peakflächenverhältnis 1:1. Chromatographische Bedingungen siehe [5b]. Referenzstandard: Methylcyclohexan [$r_R = 1.095$, $r_S = 1.07$, $r_{0(R,S)} = 0.26$ (reines Squalan)].

Die Trennung wird auf die unterschiedliche π -Komplexierungsstärke K der Enantiomere R-(1) und S-(1) mit dem Rhodiumkomplex 1R-(2) zurückgeführt. Der nach der Beziehung $K \cdot m_{Rh} = r/r_0 - 1^{[5a]}$ berechnete Unterschied der freien Assoziierungsenthalpie $\Delta_{R,S}(\Delta G^0)$ beträgt -19 cal/mol (295 K).

Die Zuordnung der Antipoden (vgl. Abb. 1) ergab sich aus der Darstellung von angereichertem R-(+)-3-Methylcyclopenten, R-(1), durch saure Dehydratisierung von R-cis,trans-3-Methylcyclopentanol, das durch LiAlH₄-Reduktion aus R-3-Methylcyclopentanon zugänglich ist. Komplexierungschromatographie der Olefinmischung ermöglichte die Trennung der Stellungsisomere (1-Methylcyclopenten, 15%; 4-Methylcyclopenten, 40%) und zugleich die Bestimmung der optischen Reinheit von R-(1) (69%)^[7].

Ein eindeutiger Beweis für die gelungene Enantiomerentrennung von (1) wurde durch Verwendung des Rhodiumkomplexes entgegengesetzter Konfiguration, 1S-(2), erhalten, wobei Peakinversion für die mit dem R-Antipoden angereicherte Oleinfraktion (1) auftrat. Außerdem wurde mit dem racemischen Komplex 1S,1R-(2)^[8] Peakkoaleszenz beobachtet.

Die hier vorgestellte Methode sollte sich prinzipiell für alle denkbaren Ligand-Metall-Wechselwirkungen erweitern lassen.

Eingegangen am 6. Dezember 1976 [Z 619]

- [1] E. Gil-Av, B. Feibusch, R. Charles-Sigler in A. B. Littlewood: Gas Chromatography 1966. Institute of Petroleum, London 1967, S. 227; und folgende Publikationen.
- [2] G. Dotsevi, Y. Sogah, D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 97, 1259 (1975); und folgende Publikationen.
- [3] F. Mikeš, G. Boshart, E. Gil-Av, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 99.
- [4] E. Gil-Av, persönliche Mitteilung.
- [5] a) V. Schurig, E. Gil-Av, Chem. Commun. 1971, 650; E. Gil-Av, V. Schurig, Anal. Chem. 43, 2030 (1971); b) V. Schurig, Angew. Chem. 88, 336 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 304 (1976).
- [6] V. Schurig, Inorg. Chem. 11, 736 (1972).
- [7] Vorläufige Ergebnisse zeigen, daß der für R-(1) von M. Mousseron et al. (Bull. Soc. Chim. Fr. 1946, 222) angegebene Drehwert ($[\alpha]_{597} + 77.9^\circ$) zu niedrig ist.
- [8] Darstellung nach [6]. Im Gegensatz zu 1R-(2) und 1S-(2) (gelbe Kristalle) ist der racemische Komplex 1R,1S-(2) im festen Zustand tiefrot.

Wir bezeichnen diese interessante Erscheinung als „Chirodichroismus“.

Nachweis von S₆ und S₇ in geschmolzenem Cyclooctaschwefel^[1]

Von Ralf Steudel und Hans-Joachim Mäusle^[*]

Die molekulare Zusammensetzung von geschmolzenem Cyclooctaschwefel ist trotz zahlreicher experimenteller und theoretischer Arbeiten umstritten. Einige Autoren nehmen an, daß neben S₈-Ringen (S₈^R) und (oberhalb 160°C) größeren Ketten- oder Ringmolekülen (S_n^K) auch S₈-Ketten (S₈^K) oder „Komplexe“ zwischen S₈^R und S₈^K (S₈^R·S₈^K) existieren, andere postulieren eine Mischung aus Ringmolekülen S₆, S₇, ..., S₃₀ oder S₉, S₁₀, ... Für die mit steigender Temperatur beobachtete Farbvertiefung von gelb nach dunkelrotbraun werden schließlich S₃- und S₄-Moleküle unbekannter Struktur verantwortlich gemacht.

Da die IR- und Raman-Spektren der Ringe S₆^[2], S₇^[3], S₈^[4], S₁₀^[3b] und S₁₂^[5] sowie der kettenförmigen Polysulfid-Ionen S_n²⁻ (n = 3 bis 8)^[6] bekannt sind, sind die Voraussetzungen für die qualitative Analyse der Schwefelschmelze durch Schwingungsspektroskopie gegeben.

Wir haben die Spektren von Schmelzen reinsten Schwefels (S₈^R) untersucht, die in einem Aluminiumgefäß^[7] unter Stickstoff 5 h auf eine konstante Temperatur zwischen 120 und 160°C erhitzt worden waren und dann durch ein enges Loch im Boden des Gefäßes unter Rühren in flüssigen Stickstoff einlaufen gelassen und dabei in 1 bis 2 s abgeschreckt wurden. Diese Präparate (A), die nur unter Kühlung (< -50°C) und Lichtausschluß gehandhabt wurden, waren bei -196°C gelbe Pulver der maximalen Teilchengröße 1 mm. Von ihnen wurden durch Extraktion mit CS₂ (intensiv gelbe Lösung B) oder n-Pentan oder n-Hexan (schwach gelbe Lösung C) bei 25°C „ π -Schwefelösungen“^[8] hergestellt. Aus B läßt sich der größte Teil des S₈^R bei -78°C auskristallisieren (es verbleibt Lösung E). Durch Ausfrieren von C bei -78°C oder durch Versetzen von E mit Hexan bis zur beginnenden Trübung bei 25°C und Abkühlen auf -78°C erhält man honigartigen Schwefel (D). Von A, D und E wurden bei -70 bis -100°C Raman-Spektren aufgenommen, und zwar mit Krypton-Laser-Anregung (647.1 nm), die unter diesen Bedingungen auch instabile Schwefelringe nicht zersetzt. Von D und E wurden bei 25°C IR-Spektren (200 bis 700 cm⁻¹) registriert^[9].

Außer S₈^R waren S₆^R und S₇^R durch folgende IR-Absorptionen oder Raman-Linien nachweisbar:

- S₆ IR: 313 (a_{2u}); Raman: 265 (a_{1g}), 203 (e_g) cm⁻¹
- S₇ IR: 516, 481, 400, 270; Raman: 518, 481, 402, 360, 239 cm⁻¹

Diese Frequenzen sind nicht durch Koinzidenzen mit Banden des oft in großem Überschuß vorhandenen S₈^R gestört. Bei geringen S₈-Gehalten wurden weitere S₆- und S₇-Banden gefunden. Bei der Zuordnung durch Vergleich mit den Spektren der reinen Verbindungen wurde auf die Übereinstimmung der Wellenzahlen, der relativen Intensitäten und der Bandenformen geachtet. Abbildung 1 zeigt, daß bei tiefer Temperatur und kleiner spektraler Spaltbreite (1.5 cm⁻¹) auch dicht beieinander liegende Raman-Banden gut aufgelöst werden, wodurch der Nachweis von S₆ mit seinem linienarmen Spektrum möglich wurde.

S₆ und S₇ waren in allen Proben nachweisbar. In A war ihr Gehalt bei 160°C Schmelztemperatur bezogen auf S₈ deutlich größer als bei 120°C und betrug schätzungsweise einige Prozent, was mit dem aus der Schmelzpunktserniedrigung ermittelten π -Schwefelgehalt von 5.5%^[8a] übereinstimmt.

[*] Prof. Dr. R. Steudel, H.-J. Mäusle

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12