

Tabelle 1. Gaschromatographische Enantiomerentrennung an den stationären Phasen (1)–(4).

Phase (1): (S)-Mandelsäure-(S)- α -phenylethylamid
 Phase (2): O-Benzoyloxycarbonyl-(S)-mandelsäure-(S)- α -phenylethylamid

Phase (3): O-Benzoyloxycarbonyl-(S)-mandelsäure-*tert*-butylamid
 Phase (4): N-[{(S)-Mandeloyl}-(S)-valin-cyclohexylester]

Racemat	Phase (1)	Trennfaktor α /Säulentemperatur [°C] Phase (2)	Phase (3)	Phase (4)
DL-Mandelsäure [a]	1.032/90	1.019/118	1.018/110	1.018/90
DL-3-Phenylmilchsäure [a]	—	1.010/113	1.008/110	—
DL-2-Hydroxy-4-methylpentansäure [a]	—	1.008/89	1.014/80	—
DL-2-Hydroxyhexansäure [a]	—	1.010/89	1.011/80	—
DL-2-Hydroxyoctansäure [a]	—	1.014/89	1.015/80	—
DL-2-Hydroxydodecansäure [a]	—	1.014/120	[e]	—
DL-Alanin [b]	1.053/70	1.016/100	1.020/90	1.020/90
DL-Valin [b]	1.075/70	1.017/100	1.020/90	1.025/90
DL-Alaninol [c]	1.029/90	1.010/123	—	1.017/90
DL-Valinol [c]	1.025/90	—	1.005/110	1.012/90
DL-2-Aminopentan [d]	—	—	1.010/100	1.014/90
DL-2-Aminoheptan [d]	[e]	—	1.015/100	1.022/90
DL-2-Amino-6-methylheptan [d]	[e]	—	1.015/100	1.024/90
DL-2-Aminoocatan [d]	1.048/80	—	1.014/100	1.024/90
DL- α -Phenylethylamin [d]	1.090/90	—	1.033/110	1.055/110

[a] Getrennt als 2-(Trifluoracetoxycarbonyl)carbonsäure-isopropylester. [b] Getrennt als 2-(Trifluoracetylaminocarbonyl)carbonsäure-isopropylester. [c] Getrennt als 2-(Trifluoracetylaminooxyl)-trifluoracetat. [d] Getrennt als N-(2-Methylalkyl)-trifluoracetamid. [e] Nicht getestet.

Eingegangen am 2. Mai 1980 [Z 596]

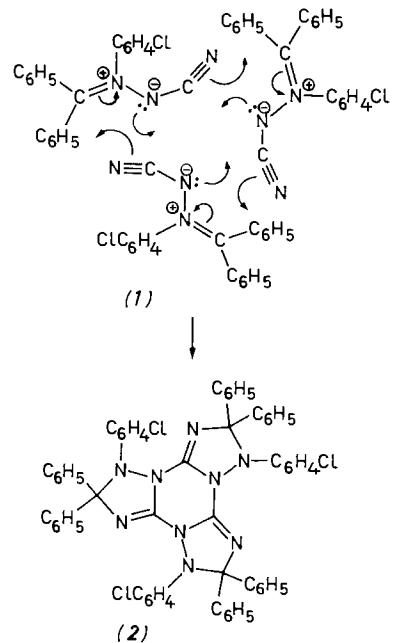
- [1] E. Gil-Av, B. Feibush, R. Charles-Sigler in A. B. Littlewood: Gas-Chromatography 1966, Institute of Petroleum, London 1967, S. 227; W. A. König, G. J. Nicholson, Anal. Chem. 47, 951 (1975).
- [2] U. Beitler, B. Feibush, J. Chromatogr. 123, 149 (1976); S. Weinstein, B. Feibush, E. Gil-Av, ibid. 126, 97 (1976); H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, Angew. Chem. 90, 396 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 363 (1978).
- [3] B. Feibush, A. Balan, B. Altman, E. Gil-Av, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1979, 1230.
- [4] K. Störling, W. A. König, Chromatographia 9, 331 (1976); W. A. König, K. Störling, K. Kruse, ibid. 10, 444 (1977).
- [5] Y. Kishimoto, N. S. Radin, J. Lipid Res. 4, 139 (1963).
- [6] Y. Kishimoto, N. S. Radin, Lipids 1, 47 (1966).

Trimerisierung eines Azomethin-imins durch drei aufeinanderfolgende 1,3-dipolare Cycloadditionen^[**]

Von Judith L. Flippin-Anderson, Isabella Karle,
Rolf Huisgen und Hans-Ulrich Reiβig^(*)

Die Reaktion der elektrophilen aromatischen Diazocyanide mit den nucleophilen Diaryldiazomethanen erbrachte erstmals stabile, kristalline Azomethin-imine, z. B. (1) aus *p*-Chlorbenzol-*anti*-diazocyanid und Diphenyldiazomethan^[1]. Reaktionen von Azomethin-iminen dieses Typs dienten als früher Test^[2] für das synthetische Potential der 1,3-dipolaren Cycloaddition; mit olefinischen^[3] und acetylenischen^[4] Dipolarophilen bildeten sich Pyrazolidine bzw. 3-Pyrazoline. Die orangefarbenen *C,C,N*^α-Triaryl-*N*^β-cyan-azomethin-imine des Typs (1) sind im Kristall stabil, während sie sich in heißer Lösung in farblose Trimere umwandeln^[5]. Dampfdruckosmometrie und Massenspektrum (300 °C) sicherten die Molekülmasse des bei 288–289 °C schmelzenden Trimmers aus

(1). Neben dem 1,3-dipolaren Azomethin-imin-System enthält (1) die dipolarophile Cyangruppe. Es war denkbar, daß die Trimerisation von (1) durch eine Folge von drei 1,3-dipolaren Cycloadditionen zustande kommt, von denen die dritte intramolekular abläuft und (2) ergibt.



Die Struktur (2) für das Trimer wurde durch Röntgenstrukturanalyse an lösungsmittelfreien Einkristallen gesichert, die in 6 Wochen aus Aceton/Methanol erhalten wurden (Abb. 1).

Der zentrale Ring von (2) ist annähernd planar, wobei die drei N-Atome etwas auf die eine und die drei C-Atome etwas auf die andere Seite der Ebene verschoben sind. Lediglich das tetracyclische Heterosystem in (2) zeigt näherungsweise dreizählige Symmetrie; diese verschwindet, wenn man die Arylgruppen einbezieht. Der Iminiumstickstoff von (1) wird im Cycloaddukt (2) pyramidal. Zwei *p*-Chlorphenylgruppen befinden sich auf der einen Seite der Ringebene, die dritte auf der anderen (Abb. 1). Darüber hinaus variieren die Rotationswinkel der sechs Phenylgruppen, vermutlich infolge intra- und intermolekulärer Kräfte. Mit 1.26 Å ist die CN-

[*] Dr. J. L. Flippin-Anderson, Dr. I. Karle
Laboratory for the Structure of Matter,
Naval Research Laboratory
Washington, D. C. 20375 (USA)

Prof. Dr. R. Huisgen
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2
Dr. H.-U. Reiβig
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] 1,3-Dipolare Cycloadditionen, 86. Mitteilung. — 85. Mitteilung: R. Huisgen, T. Schmidt, Justus Liebigs Ann. Chem. 1978, 29.

Doppelbindung kürzer als „normal“^[9], obwohl die Amidino-hydrazin-Teilstruktur in (2) eine CN-Bindungsordnung unter 2 erwarten läßt.

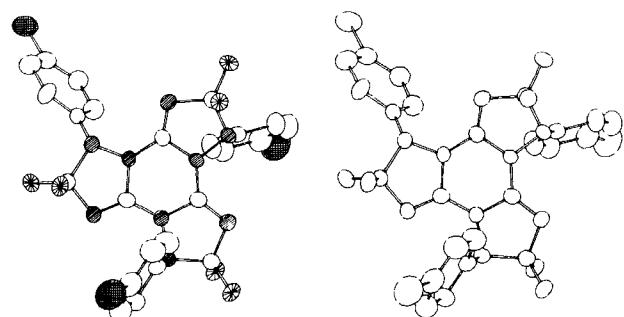


Abb. 1. Stereomodell der Molekülstruktur von 1,5,9-Tris(*p*-chlorphenyl)-1,2,5,6,9,10-hexahydro-2,2,6,6,10,10-hexamphenyl-tris[1,2,4]triazolo[1',5'-a; 1'',5''-e][1,3,5]triazin (2). Die Verbindung kristallisiert triklin-raumzentriert mit $a = 16.102$, $b = 24.894$, $c = 13.241$ Å, $\alpha = 96.7$, $\beta = 102.1$, $\gamma = 106.8^\circ$ und $z = 4$; die reduzierten Zelldimensionen betragen $a = 13.242$, $b = 13.558$, $c = 16.103$ Å, $\alpha = 108.5$, $\beta = 91.2$, $\gamma = 111.6^\circ$ und $z = 2$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden [6] gelöst und mit einem eingeschränkten Fehlerquadrat-Verfahren [7] verfeinert bis zu einem R-Faktor von 6.5% für 6053 gemessene Intensitäten [8]. – Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Phenylgruppen durch \oplus ersetzt, $\text{Cl} = \bullet$, $\text{N} = \oplus$.

Die gleiche Additionsrichtung wie in (2) wurde auch bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Azomethin-iminen des Typs (1) an Cyanameisensäureester beobachtet^[10], während Benzonitril und Acetonitril nicht reagierten.

Eingegangen am 20. Juni 1980 [Z 595]

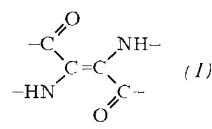
- [1] R. Huisgen, R. Fleischmann, A. Eckell, Tetrahedron Lett. 1960, Nr. 12, S. 1; Chem. Ber. 110, 500 (1977).
- [2] R. Huisgen, A. Eckell, Tetrahedron Lett. 1960, Nr. 12, S. 5.
- [3] R. Huisgen, A. Eckell, Chem. Ber. 110, 522, 540 (1977).
- [4] A. Eckell, R. Huisgen, Chem. Ber. 110, 559 (1977).
- [5] R. Huisgen, R. Fleischmann, A. Eckell, Chem. Ber. 110, 514 (1977).
- [6] J. Karle, I. L. Karle, Acta Crystallogr. 21, 849 (1966).
- [7] J. Konnert, Acta Crystallogr. A 32, 614 (1976); J. Konnert, W. Hendrickson, ibid. A 36, 344 (1980).
- [8] Einzelheiten der Lösung und Verfeinerung siehe J. L. Flippin-Anderson, J. Konnert, R. D. Gilardi, Acta Crystallogr. B, im Druck.
- [9] E. M. Layton, R. D. Kross, V. A. Fassel, J. Chem. Phys. 25, 135 (1956).
- [10] A. Eckell, R. Huisgen, Chem. Ber. 110, 571 (1977).

Capo-dative Substituenteneffekte und der Indigo-Grundchromophor

Von Martin Klessinger^[*]

Das kürzlich von Viehe et al.^[1] diskutierte Prinzip der Radikalstabilisierung durch capo-dative Substitution erweist sich als grundlegendes Modell zum Verständnis vieler Eigenschaften organischer Verbindungen, das nicht nur bei Synthesen mit Radikalen und Radikophilen von Bedeutung ist. Dies sei am Beispiel des Indigo-Grundchromophors (1) erläutert, dessen ungewöhnliche Farbigkeit^[2] sich auf der Grundlage des Prinzips der capo-dativen Substitution leicht erklären läßt. Zugleich zeigt dieses Beispiel, daß die Effekte

der capo-dativen Substitution mit dem einfachen HMO-Modell besonders leicht abgeschätzt werden können.



Das π -Elektronensystem des Indigo-Grundchromophors läßt sich nach Abbildung 1 formal aus zwei gleichen Teilstücken aufbauen, wobei die Verknüpfung zweier radikalischer Zentren ein bindendes und ein antibindendes π -MO der mit je zwei Donor- und Acceptorgruppen substituierten

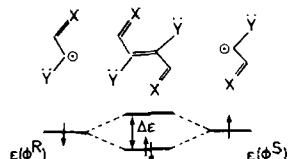


Abb. 1. Aufbau des Indigo-Grundchromophors aus zwei capo-dativ stabilisierten Radikalen; Wechselwirkung der einfach besetzten π -MOs.

zentralen Doppelbindung liefert. Ist die energetische Aufspaltung dieser beiden MOs hinreichend klein, so bilden sie das HOMO und das LUMO des Gesamtsystems, und die Differenz $\Delta\epsilon$ ihrer Orbitalenergien ist für die langstwellige Lichtabsorption ausschlaggebend.

Im Bereich der HMO-Näherung gilt nach der Störungstheorie 1. Ordnung^[3]

$$\Delta\epsilon = 2 c_p^R c_\sigma^S \beta_{\mu\sigma}$$

Die Orbitalenergiedifferenz $\Delta\epsilon$ ist also um so geringer, je kleiner dem Betrage nach die LCAO-MO-Koeffizienten c_p^R und c_σ^S der einfach besetzten MOs ϕ^R und ϕ^S der Teilsysteme R und S an den Verknüpfungsstellen ρ und σ sind. Diese Koeffizienten lassen sich ebenfalls mit der Störungstheorie in Abhängigkeit von den HMO-Parametern h_X und h_Y für die Coulomb-Integrale $\alpha_X = \alpha + h_X \beta$ bzw. $\alpha_Y = \alpha + h_Y \beta$ der Heteroatome X und Y abschätzen^[4]; ausgehend vom Butadienid-Ion als isoelektronischem Kohlenwasserstoff findet man

$$c_p^R = -0.372 + 0.184 h_X - 0.304 h_Y$$

c_p ist also um so kleiner, je elektronegativer X und je weniger elektronegativ Y ist, je ausgeprägter also die Acceptor- und Donoreigenschaften der Substituenten $-\text{C}=\text{X}$ und $-\text{Y}$ am radikalischen Zentrum sind. Dies sind genau die Bedingungen, die einer möglichst weitgehenden Delokalisierung des ungepaarten Elektrons entsprechen.

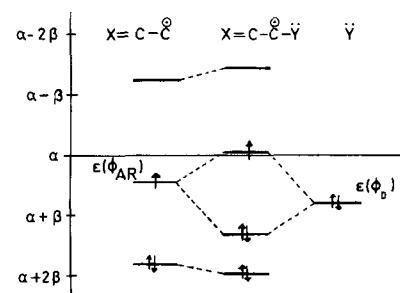


Abb. 2. Orbitalenergie-Korrelationsdiagramm für die capo-dative Stabilisierung eines Radikalzentrums durch die Substituenten $-\text{C}=\text{X}$ und $-\text{Y}$ (die Daten wurden aus einer HMO-Rechnung mit $h_X = 1.0$ und $h_Y = 0.8$ gewonnen).

[*] Prof. Dr. M. Klessinger
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster