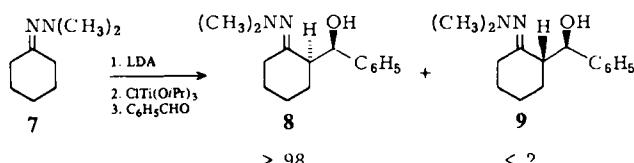


- [15] D. J. Tune, H. Werner, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 2240; H. Werner, A. Kühn, C. Burschka, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2291.
 [16] F. Bottomley, I. J. B. Lin, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 703.
 [17] J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5087.



Erythro-selektive aldolartige Addition von titanierten Aldehyd-Hydrazenen**

Von Manfred T. Reetz*, Rainer Steinbach und Kurt Käßeler

Anders als Metall-Enolate aus Ketonen und Carbonsäureestern sind die analogen Reagentien aus Aldehyden *nicht* zur diastereoselektiven Aldol-Addition geeignet^[1,2]. So zeigen z. B. Lithium- und Titan-Aldehyd-Enolate praktisch keine Diastereoselektivität^[3]. Während lithiierte Aldehyd-Hydrazone^[4] 2 keine Verbesserung bewirken (LDA = Lithiumdiisopropylamid), führt deren Titanierung mit Chlorotitantriisopropoxid oder Bromotitantris(diethylamid) zu den neuen Reagentien 3, die mit Aldehyden 4 unter Bildung der Addukte 5 und 6 *erythro*-selektiv reagieren (Tabelle 1). Ferner ist der chemische Umsatz von 3 (X = Isopropoxid) höher als der von 2. In der Titan-Serie sind die Alkoxide im allgemeinen deutlich effizienter als die Amide. Die Diastereomere 5 und 6 wurden durch Niederdruck-Flüssigkeitschromatographie isoliert und getrennt. Die Produkt-Verhältnisse wurden durch Analyse der 400 MHz-¹H-NMR-Spektren ermittelt.

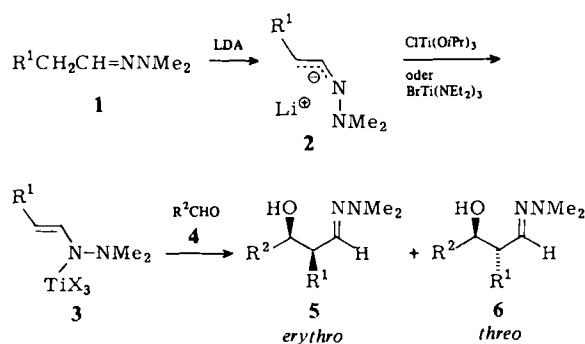


Tabelle 1. *Erythro*-selektive Addition der Titan-Reagentien 3 an Aldehyde 4.

R ¹	X	R ²	Umsatz [%]	5 : 6
CH ₃	OiPr	C ₆ H ₅	a (80)	91 : 9
CH ₃	NEt ₂	C ₆ H ₅	a (61)	85 : 15
C ₆ H ₅	OiPr	C ₆ H ₅	b (95)	98 : 2
C ₆ H ₅	OiPr	p-NO ₂ C ₆ H ₄	c (40)	98 : 2
C ₆ H ₅	OiPr	CH ₃	d (95)	96 : 4
C ₆ H ₅	NEt ₂	CH ₃	d (50)	≈ 90 : 10
C ₆ H ₅	OiPr	CH(CH ₃) ₂	e (78)	98 : 2
(CH ₃) ₂ CH	OiPr	C ₆ H ₅	f (78)	94 : 6
CH ₃	OiPr	CH ₃	g (61)	95 : 5
CH ₃	OiPr	C(CH ₃) ₃	h (70)	93 : 7

Erythro-Selektivität wird auch bei titanierten Keton-Hydrazenen beobachtet (z. B. 7 → 8), ein Befund, der mit dem *erythro*-selektiven Verhalten von Titan-Enolaten aus Ketonen zu vergleichen ist^[5].

Im Falle von 3, R¹ = C₆H₅, X = N(C₂H₅)₂, gelang es, ein ¹H-NMR-Spektrum aufzunehmen, welches die *E*-Konfiguration nahelegt. Die beobachtete Stereoselektivität ist daher überraschend, denn *E*-konfigurierte Keton-Enolate reagieren in der Regel *threo*-selektiv^[1,2]. Für einen cyclischen Übergangszustand kommt sowohl eine Sessel- als auch eine Boot-Form in Frage.

Neben Chlorotitantriisopropoxid kann auch Titan-tetraisopropoxid zur Titanierung verwendet werden. Es entstehen At-Komplexe, die jedoch eine etwas weniger ausgeprägte *erythro*-Selektivität zeigen. Schließlich reagieren titanierte Schiff-Basen ebenfalls *erythro*-selektiv.

Eingegangen am 13. Juli,
 in veränderter Fassung am 19. August 1982 [Z 90]
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1899–1905

- [1] C. H. Heathcock in T. Durst, E. Buncel: *Comprehensive Carbanion Chemistry*. Vol. 2, Elsevier, Amsterdam 1981.
 [2] D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, *Top. Stereochem.* 13 (1982) 1.
 [3] M. T. Reetz, R. Peter, unveröffentlicht.
 [4] K. G. Davenport, H. Eichenauer, D. Enders, M. Newcomb, D. E. Bergbreiter, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5654.
 [5] M. T. Reetz, R. Peter, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4691.

Die Sulfonierung aromatischer Isocyanate: Sulfonierte *p*-Tolylisocyanat – eine Röntgen-Strukturanalyse

Von Gerhard Ballé, Liborius Born, Dieter Dieterich*,
 Marcel Petinaux und Helmut Reiff

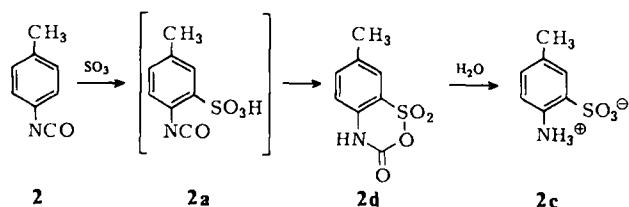
In memoriam Otto Bayer

Bei der Sulfonierung von aromatischen Mono- und Polyisocyanaten fanden wir, daß Verbindungen mit Isocyanat- und Sulfonsäure-Funktion in einem Molekül nur in den Fällen entstehen, in denen die Sulfogruppe in *ortho*-Stellung zur Isocyanatgruppe in den aromatischen Ring eintritt. Wir berichten über die Struktur des von *p*-Tolylisocyanat 2 abgeleiteten Sulfonierungsprodukts 2d, das durch Umsetzung von 2 mit gasförmigem Schwefeltrioxid oder mit Chloroschwefelsäure in Dichlorethan entsteht. 2d ist ein gelbliches, in üblichen inerten organischen Lösungsmitteln praktisch unlösliches Pulver, das mit Wasser im Überschuß unter CO₂-Entwicklung zur Aminosulfonsäure 2c zersetzt wird. Das IR-Spektrum von 2d weist eine scharf aufgelöste Bandengruppe im Bereich von 1200–1400 cm⁻¹ (Sulfonsäure-Derivat) und eine Carbonylbande bei 1780 cm⁻¹ auf. 2d verhält sich chemisch wie eine Isocyanatsulfonsäure, d. h. es gibt die üblichen Reaktionen von Isocyanat- und Sulfogruppe (Urethan- und Harnstoffbildung, Umwandlung in das Isocyanatsulfonylchlorid

[*] Prof. Dr. M. T. Reetz, R. Steinbach, K. Käßeler
 Fachbereich Chemie der Universität
 Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
 [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

oder in das Salz der Isocyanatsulfonsäure mit einem tertiären Amin).

Dabei verschwindet jeweils die Carbonylbande im IR-Spektrum. Der Eintritt der Sulfogruppe in *ortho*-Stellung zur NCO-Gruppe kann durch NMR-Spektroskopie an Derivaten gesichert werden. Im übrigen erscheint eine Strukturaufklärung auf chemischem Wege nicht möglich, denn bei allen Reaktionen wird ein wesentliches, durch die Carbonylbande charakterisiertes Strukturelement zerstört.



Da **2d** sich aus **2**, aber auch aus POCl_3 umkristallisiert lässt und gut ausgebildete, genügend große Kristalle vom $\text{Fp} 183^\circ\text{C}$ (Zers.) ergibt, konnte die Struktur durch Röntgenbeugung bestimmt werden. **2d** erwies sich als 7-Methyl-2,1,4-benzoxathiazin-3(4*H*)-on-1,1-dioxid (Fig. 1), ein cyclisches Carbamidsäure-Sulfonsäure-Anhydrid. Die Bil-

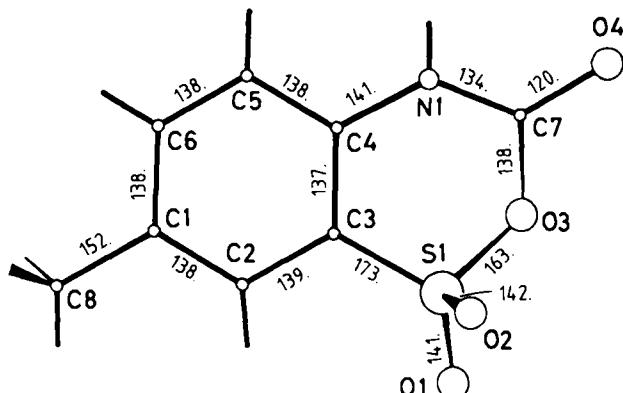


Fig. 1. Molekülstruktur von **2d** im Kristall samt Bindungslängen im pm (Standardabweichungen: 0.6 pm). Wichtigste Winkel: C3—S1—O3 99.2(2), S1—O3—C7 120.2(7), O3—C7—N1 115.1(4), C7—N1—C4 126.3(7)°. Abweichungen aus der Ebene des aromatischen Rings: N1: 5.5, C7: 47.4, O3: 76.4, S1: -11.8 pm. Der anellierte Oxathiazinring liegt also in einer verzerrten Halbwannenkonformation vor. - Alle Daten sind Mittelwerte aus den beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit.

dung dieses Produkts, das im Gegensatz zu den bekannten offenkettigen Carbamidsäure-Sulfonsäure-Anhydriden^[2] thermisch recht stabil ist, wird durch die Ringschlußmöglichkeit zum sechsgliedrigen Heterocycus begünstigt. Dieses Ringsystem ist neu. Das chemische Verhalten könnte mit einem temperaturabhängigen Gleichgewicht zwischen **2d** und der offenen Form **2a** erklärt werden. Hinweise darauf ergeben sich aus bei höheren Temperaturen in Lösung aufgenommenen IR-Spektren.

Eingegangen am 4. August,
in veränderter Fassung am 6. September 1982 [Z 120]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1875-1881

[2] S. Ozaki, *Chem. Rev.* 72 (1972) 472.

^{13}C - ^{13}C - sowie ^{13}C -H-Kopplungskonstanten und Elektronenstruktur von Cyclopropan, Cyclohexan und Propan

Von Jürgen Wardeiner, Wolfgang Lüttke*,
Rüdiger Bergholz und Reinhard Machinek

Professor Edgar Heilbronner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{CC}}$ und $^1J_{\text{CH}}$ gesättigter Kohlenwasserstoffe werden über den Fermi-Kontakt-Term fast ausschließlich von der Hybridisierung der koppelnden C-Atome bestimmt^[1]. Ein vollständiger Satz von $^1J_{\text{CC}}$ - und $^1J_{\text{CH}}$ -Werten sollte daher Aufschluß über die Hybridisierung der C-Atome geben. Um diese Informationen für Cyclopropan **1**, Cyclohexan **2** und Propan **3** zu erhalten, haben wir deren sämtliche 1J -Werte (Tabelle 1) an spezifisch ^{13}C - und ^2H -markierten Isotopomeren bestimmt und die Daten im Hinblick auf ihre durch die verschiedenen Bindungswinkel hervorgerufenen unterschiedlichen Orbitaleigenschaften vergleichend ausgewertet.

Tabelle 1. ^{13}C - ^{13}C - und ^{13}C -H-Kopplungskonstanten [Hz] von **1**, **2** und **3** [a].

	1	2	3
$^1J_{\text{CC}}$	12.4 ₀	32.7 ₀	34.6 ₅
$^1J_{\text{CH}}$	160.4 ₀	124.6 ₅	125.3 ₅ (CH_3) [b] 124.3 ₅ (CH_2) [b]
$^2J_{\text{CH}}$	-2.6	-4.0	-

[a] Mittlerer Fehler: ± 0.1 Hz. [b] R. E. Wasylyshen, T. Schaefer, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 3247.

Unter der Voraussetzung, daß in CH-Bindungen die Nichtkontakt-Anteile zur Kopplung kaum beitragen, lassen sich aus den $^1J_{\text{CH}}$ -Daten mit der Muller-Pritchard-Gleichung^[2a] unter Berücksichtigung des Summensatzes^[2b] der s-Charakter der Hybridorbitale und die Interorbitalwinkel aller C-Atome errechnen. Über die Orthogonalitätsbeziehungen^[3] für Molekülgruppen vom Typ L_2ZL_2 liefert der s-Charakter der einzelnen C-Orbitale weiterhin die Größe der CCC- und der HCH-Interorbitalwinkel von **1**, **2** und **3**. Die so erhaltenen Hybridisierungsgrößen (Tabelle 2) sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen^[4].

Tabelle 2. Hybridisierungsgrößen und Interorbitalwinkel von **1**, **2** und **3**.

	1	2	3	
		CH_2	CH_3	
s-Charakter	CH	0.3208	0.2492	0.2486
	CC	0.1792	0.2508	0.2514
Hybridisierungs-	CH	$\text{sp}^{2.12}$	$\text{sp}^{1.01}$	$\text{sp}^{2.99}$
indices	CC	$\text{sp}^{4.58}$	$\text{sp}^{2.99}$	$\text{sp}^{3.03}$
Interorbital-	HCH	118.2°	109.4°	109.3°
winkel	CCC	102.6°	109.6°	109.7°

Für Cyclohexan **2** und für Propan **3** erhält man eine fast ideale sp^3 -Hybridisierung. Dagegen spiegeln sich die besonderen Bindungseigenschaften des Cyclopropans **1** in dem stark unterschiedlichen s-Charakter der C-Orbitale seiner C—H- und CC-Bindungen wider; folgerichtig weichen auch die HCH- und CCC-Interorbitalwinkel stark von den Erwartungswerten ideal sp^3 -hybridisierter C-Atome ab: Der CCC-Interorbitalwinkel von 102.6° zeigt,

[*] Prof. Dr. W. Lüttke, Dr. J. Wardeiner, Dr. R. Bergholz, R. Machinek
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen