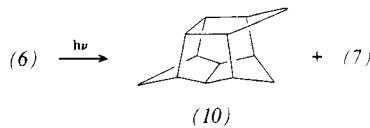
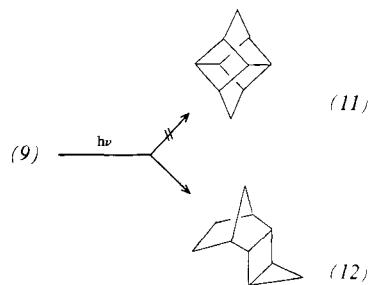


Die direkte Belichtung einer ca. $3 \cdot 10^{-3}$ M CH_3CN -Lösung von (6) [$\varepsilon_{212\text{ nm}} = 2950$; -35°C , 150W-Hg-Hochdruckbrenner, Quarzgefäß, 70 % Umsatz (96 h)] führt laut GC-Kontrolle zu einem Gemisch (ca. 65 %) von Hexacyclo-[5.5.1.0^{2,6}.0^{3,11}.0^{5,9}.0^{8,12}]tridecan (10) (farblose Kristalle, $\text{Fp} = 222$ bis 223°C)^[6] und Hydrierungsprodukt (7) ($\text{Fp} \approx -20^\circ\text{C}$), welches chromatographisch (Al_2O_3 , 20 % AgNO_3) von restlichem (6) und polymerem Produkt befreit und durch GC (SE 30/10%, 100 °C) getrennt wird (27 bzw. 23 % isoliert, bezogen auf umgesetztes (6)).

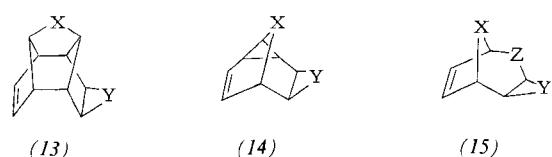


Die Umwandlung von (9) [$\varepsilon_{220\text{ nm}} = 700$] ist unter gleichen Bedingungen vergleichbar langsam; DC- und GC-Analyse lassen neben polymerem Produkt kein (11)^[7], sondern nur die zunehmende Bildung des Dihydroproduktes (12) erkennen; letzteres wird nach vollständigem Verbrauch an (9) in ca. 55 % Ausbeute isoliert.



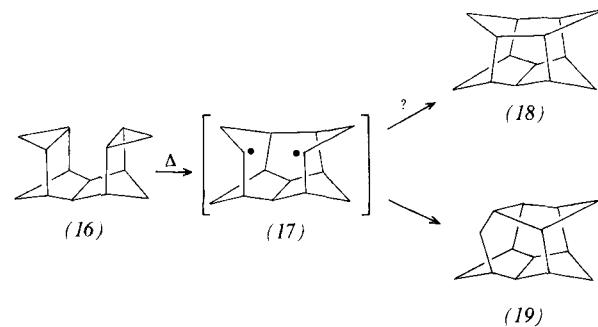
Der Photolyseverlauf bei (6) und (9) entspricht insofern den Erwartungen, als bei der notwendigerweise sehr kurzweligen Anregung die $[2\pi+2\sigma]$ -Cycloaddition neben der Hydrierung als wesentliche Konkurrenzreaktion nur bei sehr günstigen Überlappungsverhältnissen, d.h. großem β -Parameter, zum Zuge kommt.

Detaillierteren Einblick erwarten wir von Homodienen des Typs (13)–(15) mit systematisch varierten Abständen und Winkelverhältnissen zwischen den π/σ -Bindungen.



$X, Y, Z = -(\text{CH}_2)_n-, \text{O}, \text{NR}$

In dem bei der Herstellung von (6) mitgebildeten (16)^[2] sind die sterischen Verhältnisse für die schon früher angestrebte $[2\sigma+2\sigma]$ -Cycloaddition^[8] zu (18) vorteilhaft. Bei der Gas-



phasenpyrolyse ist (16) bis ca. 500°C stabil, polymerisiert und verkohlt aber oberhalb 750°C in unübersichtlicher Weise. Zwischen 630 und 670°C hingegen entsteht mit einem geringen Anteil an Nebenprodukten [(18)?] in 60–70 proz. Ausbeute ein zu (16) isomerer Kohlenwasserstoff. Nach Ausweis der spektroskopischen Daten handelt es sich dabei nicht um das hochsymmetrische Cycloaddukt (18), sondern um das – wahrscheinlich aus der Zwischenstufe (17) unter Wasserstoffwanderung hervorgehende – Hexacyclo-[6.5.1.0^{2,6}.0^{3,12}.0^{5,10}.0^{9,13}]tetradecan (19) ($\text{Fp} = 199$ bis 200°C).

Eingegangen am 2. November 1976 [Z 604]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 1594-94-0 / (4): 1076-13-7 / (5): 1076-12-6 / (6): 61177-04-6 /
(7): 61140-68-9 / (8): 15564-45-1 / (9): 30358-36-2 /
(10): 24856-73-3 / (12): 53862-36-5 / (16): 61140-69-0 /
(18): 61140-70-3 / (19): 61248-60-0.

[1] H. Prinzbach u. D. Hunkler, Chem. Ber. 106, 1804 (1973); zit. Lit.

[2] Hergestellt durch Cyclopropanierung von (4) [Diazomethan, CuBr , Ether; bei totalem Umsatz 56 % (6) ($\text{Fp} \approx 20^\circ\text{C}$) und 35 % (16) ($\text{Fp} = 78^\circ\text{C}$); Trennung an $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%$ AgNO_3/n -Pentan]. Die Strukturen der neuen Verbindungen (6), (7), (16) und (19) sind durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten (IR, UV, MS, ^1H -, ^{13}C -NMR) abgesichert.

[3] H.-D. Martin, S. Kagabu u. R. Schwesinger, Chem. Ber. 107, 3130 (1974).

[4] H.-D. Martin u. R. Schwesinger, Chem. Ber. 107, 3143 (1974).

[5] P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach u. H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta 54, 1072 (1971).

[6] J. M. Brown, J. Chem. Soc. B 1969, 868.

[7] E. T. McBee, W. L. Dilling u. H. P. Braendlin, J. Org. Chem. 27, 2704 (1962).

[8] H. Prinzbach u. H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta 51, 438 (1968); A. Bruggink u. H. Hogeveen, Tetrahedron Lett. 1972, 4961.

Cycloaddition von Phenylisocyanat an ein Diaziridinimin^[**]

Von Helmut Quast und Erwin Spiegel^[*]

Cycloadditionen an Heteroanaloge von Methylencyclopropanen gewinnen zunehmende präparative und mechanistische Bedeutung. Wir berichten hier über die $[3+2]$ -Cycloaddition von Phenylisocyanat an Triisopropyldiaziridinimin (1a)^[1].

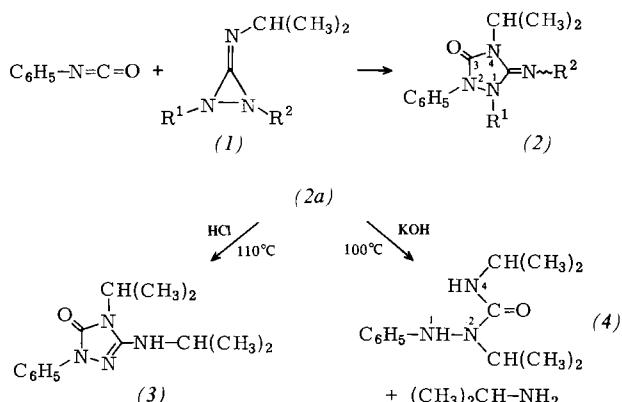
Bereits bei tiefer Temperatur entsteht aus äquimolaren Mengen beider Komponenten in Ether mit 82 % Ausbeute ein 1:1-Addukt, dessen 1,2,4-Triazolidin-Struktur (2a) durch Spektren, Abbaureaktionen und unabhängige Synthese aus 1-Anilino-1,2,3-triisopropylguanidin mit Phosgen bewiesen wurde. Der hochsubstituierte Triazolidinring erwies sich als überraschend stabil. Nach drei Tagen in siedender konzentrierter Salzsäure war nur die Isopropylgruppe an N-1 abgespalten worden. Das mit 77 % Ausbeute isolierte Triazolinon (3) wurde auf unabhängigem Wege aus 1-Anilino-2,3-diisopropylguanidin und Phosgen erhalten. Erst durch längeres Erhitzen von (2a) mit KOH in Wasser/Methanol (1:1) im Bombenrohr auf 100°C tritt Ringöffnung und Hydrolyse zu Isopropylamin (84 % als Pikrat) und 2,4-Diisopropyl-1-phenylsemicarbazid (4) (Ausbeute 60 %) ein, das aus 1-Isopropyl-2-phenylhydrazin und Isopropylisocyanat leicht zugänglich ist.

Wie andere Guanidin-Derivate^[2] kann (2a) mit einem Isocyanat die Iminogruppe austauschen. Erwärmen von (2a)

[*] Prof. Dr. H. Quast, Dipl.-Chem. E. Spiegel
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind der geplanten Dissertation von E. Spiegel entnommen.

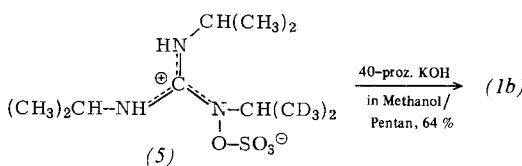
mit Phenylisocyanat ergibt quantitativ Isopropylisocyanat und (2d).



| | 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).

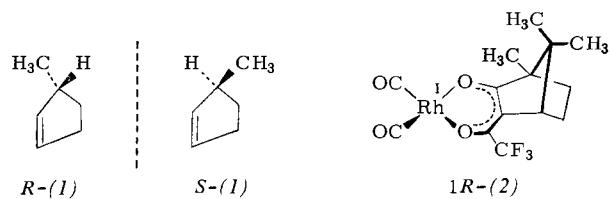
[4] M. Komatsu, Y. Ohshiro, H. Hotta, M. Sato u. T. Agawa, J. Org. Chem. 39, 948 (1974).

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.