

Tabelle 1. Beispiele für Reaktionen nach Schema 1.

| R ¹ | R ² | R ³ | Fp [°C] | Ausb. [%] |
|-------------------------------------|-----------------|---|---------|-----------|
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 141 | 80,5 |
| C ₆ H ₅ | H | C ₆ H ₅ | 164–165 | 49 |
| C ₆ H ₄ (p)Cl | H | C ₆ H ₅ | 201 | 82 |
| C ₆ H ₅ | H | C ₆ H ₄ (p)Cl | 212–213 | 79,7 |
| C ₆ H ₅ | H | C ₆ H ₄ (p)OCH ₃ | 199–200 | 79,2 |
| C ₆ H ₄ (p)Cl | H | C ₆ H ₄ (p)OCH ₃ | 210 | 42 |
| 3,4,5-Methoxyphenyl | H | C ₆ H ₄ (p)Cl | 213–214 | 41 |

unter Ringschluß zu Derivaten des 1,2,6-Thiadiazin-1,1-dioxyds. Die Umsetzung wird zweckmäßig 1–2 h unter Rückfluß oder durch 15- bis 20-stündiges Rühren bei 20 bis 25 °C vorgenommen. Besonders glatt verläuft die Cyclisierung von Derivaten des Benzalacetophenons, die in p-Stellung mit Halogen substituiert sind. Tabelle 1 zeigt Beispiele.

Maleinsäure oder deren Ester werden von Sulfurylamid in Fumarsäureester umgelagert. Eine Cyclisierung wurde bisher nicht erreicht.

Eingegangen am 1. Oktober 1963 [Z 592]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

21. Internationaler IUPAC-Kongreß

vom 10. bis 17. Juli 1963 in London

Vom 10. bis 17. Juli 1963 veranstaltete die IUPAC in London den 21. Kongreß für reine und angewandte Chemie.

Aus den Vorträgen:

Asymmetrische Bromierung von Olefinen und ungesättigten Säuren

G. Berti und A. Marsili, Pisa (Italien)

Optisch aktive Dibromalkane lassen sich durch Behandlung von Olefinen mit Brom in Gegenwart von Cinchona-Alkaloiden erhalten. β - γ - und γ - δ -ungesättigte Säuren ergeben unter diesen Bedingungen optisch aktive Bromlactone. Diese neuartige asymmetrische Synthese gelang mit verschiedenen terminalen Alkenen sowie mit cis-2-Buten, Cyclopenten und Cyclohexen, aber nicht mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Verbindungen, welche dreifach substituierte Doppelbindungen besitzen.

Führt man die Reaktion in Gegenwart von Cinchonin oder Chinidin aus, so erhält man Produkte, in denen das (R)- oder (R:R)-Dibromid überwiegt, während bei Verwendung von Cinchonidin oder 9-Chlor-desoxycinchonidin das (S)- oder (S:S)-Enantiomere vorherrscht.

Die optische Aktivität der Produkte läßt sich durch die Annahme erklären, daß die von den Cinchona-Alkaloiden gebildeten Brom-Komplexe als asymmetrische Bromierungsmittel wirken und daß das Olefin den Komplex bevorzugt in der Weise angreift, daß die Wechselwirkung zwischen den Substituenten am Alkaloid und an der Doppelbindung möglichst klein bleibt.

Die neue Methode eröffnet einen einfachen Weg zur Darstellung optisch aktiver Halogenide, die auf andere Weise nur schwer zugänglich sind. Obwohl die optische Reinheit der Produkte gering ist, können sie für die Herstellung stereochemischer Beziehungen oder für die Untersuchung von Reaktionsmechanismen verwendet werden.

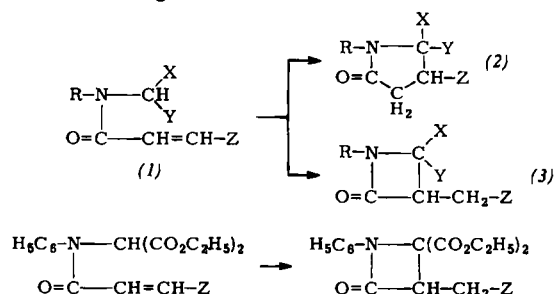
Eine neue β -Lactam-Synthese [1]

Ajay K. Bose und M. S. Manhas, Hoboken, N.J. (USA)

Die Cyclisierung eines substituierten Acrylamids (1) könnte ein γ -(2) oder ein β -Lactam (3) ergeben. Es erschien möglich, die intramolekulare Michael-Addition zu beeinflussen; wenn nämlich Z in (1) stärker elektronenentziehend

wirkt als die Carbonyl-Gruppe, sollte ein β -Lactam entstehen.

Tatsächlich bildete sich beim Behandeln von (4) mit Piperidin ein β -Lactam [2], dessen IR-Spektrum bei 5,64 μ (β -Lactam-Carbonyl) [3] und bei 5,75 μ (Ester-Carbonyl) starke Maxima zeigte.



(4) Z = CO₂C₂H₅

(5) Z = C₆H₄NO₂ (p), Fp = 137 °C

(6) Z = C₆H₄NO₂ (o), Fp = 88 °C

(7) Z = C₆H₄NO₂ (m), Fp = 119 °C

(8) Z = CO₂C₂H₅

(9) Z = C₆H₄NO₂ (p), Fp = 119 °C

(10) Z = C₆H₄NO₂ (o), Fp = 78 °C

Das p-Nitrozimtsäure-Derivat (5) konnte in 80 bis 90 % Ausbeute zum β -Lactam (9) cyclisiert werden, dessen Struktur durch IR- und NMR-Spektrum sowie durch Analyse bestätigt wurde. Das o-Nitrozimtsäure-Derivat (6) ergab (10), während (7) – nicht unerwartet – keinen Lactamring bildete. Der Einfluß mehrerer elektronenentziehender Gruppen [X, Y in (1)] auf die Aktivierung des Methin-Wasserstoffs in (1) (Z = C₆H₄NO₂) wurde geprüft. Eine aktivierende Gruppe bewirkte keine Cyclisierung (X = H, Y = C₆H₅, CN, CO₂R oder COC₆H₅). Ringschluß trat ein, wenn X = Y = CO₂R war und wenn X = C₆H₅ und Y = CN waren. Dabei entsteht ein β -Lactam mit dem Fp = 157–159 °C.

Ein neuer Typ von Aromaten-Komplexen

J. Chatt und J. M. Davidson, Runcorn Heath, Cheshire (England)

Bei dem Versuch, den ebenen d⁸-Ru(0)-Komplex [Ru(PP)₂] (PP = (CH₃)₂P-CH₂-CH₂-P(CH₃)₂) durch Reduktion des d⁶-Komplexes [RuCl₂(PP)₂] mit Na/C₁₀H₈ in Tetrahydrofuran darzustellen, entstand ein Komplex [RuC₁₀H₈(PP)₂].

[2] Diese Verbindung wurde noch nicht völlig rein erhalten.

[3] J. C. Sheehan u. A. K. Bose, J. Amer. chem. Soc. 72, 5158 (1950); 73, 1761 (1951).

[1] Untersuchungen über Lactame IV. III. Mitteil.: A. K. Bose u. M. S. Manhas, J. org. Chemistry 27, 1244 (1962).