

Polare Reaktionen an der covalenten Zinn-Phosphor-Bindung

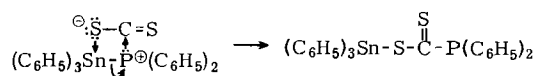
Von Dr. H. Schumann, Dr. P. Jutzi und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Übersichtliche Reaktionen ermöglichen seit kurzem einfache Synthesen von Organozinnphosphinen [1, 2] und damit das Studium der covalenten Sn-P-Bindung. Sie reagiert, wie am Beispiel des Diphenylphosphino-triphenylzinn gezeigt wird, beispielsweise mit CS₂, CSCI₂, CS(NH₂)₂, C₆H₅-NCO, C₆H₅-NCS (in siedendem Benzol) und COS (bei 100 °C im Bombenrohr), nicht aber mit CO₂. Dabei erhält man die in der Tabelle aufgeführten neuen Verbindungen. Man isoliert sie durch Einengen aus Benzol und Anreiben mit Pentan in kristalliner Form.

(C ₆ H ₅) ₃ Sn-P(C ₆ H ₅) ₂	Produkt	Fp [°C]	Ausb. [%]
CS ₂	R ₃ Sn-S-C(S)-PR ₂ (1)	68	64
COS	R ₃ Sn-O-C(S)-PR ₂ (2)	97	63
CSCI ₂	R ₃ Sn-S-CCl ₂ -PR ₂ (3)	93	87
CS(NH ₂) ₂	R ₃ Sn-S-C(NH ₂) ₂ -PR ₂ (4)	115	22
C ₆ H ₅ NCO	R ₃ Sn-N(C ₆ H ₅)-C(O)-PR ₂ (5)	58 (Zers.)	64
C ₆ H ₅ NCS	R ₃ Sn-N(C ₆ H ₅)-C(S)-PR ₂ (6)	87	71

Die den formal analogen „Einschiebungsreaktionen“ an der Si-N- und Sn-N-Bindung [3, 4] entsprechenden Umsetzungen verlaufen wohl nach einem polaren Vierzentren-Mechanismus, z. B.



Tetrakis-(diphenylphosphino)-zinn [1] reagiert mit CS₂ oder C₆H₅-NCO unter entsprechender Spaltung aller vier Sn-P-Bindungen im Molekül zu Zinn-tetrakis-(diphenylphosphino-dithiocarbonat), Fp = 55 °C, bzw. Zinn-tetrakis-(N-diphenylphosphinocarbonyl-N-phenylamid), Fp = 50 °C. Dagegen ist Tris-(triphenylstanny)-phosphin [2] solchen Spaltungsreaktionen nicht zugänglich. Dieser Befund spricht für einen polaren Mechanismus der hier beschriebenen Reaktionen. Das freie Elektronenpaar am Phosphor, das den Angriff beginnt, ist beim Tris-(triphenylstanny)-phosphin durch Wechselwirkung mit den drei Zinnatomen weitgehend „engagiert“.

In den IR-Spektren der Verbindungen (1) bis (4) wurde $\gamma(\text{Sn}-\text{S})$ bei 349 cm⁻¹ (1), 351 cm⁻¹ (3) und 352 cm⁻¹ (4), $\gamma(\text{Sn}-\text{O})$ bei 541 cm⁻¹ (2) gefunden. Die Struktur der Verbindungen (5) und (6) folgt aus der Abwesenheit der P-N-Frequenz im IR-Spektrum.

Eingegangen am 12. Juli 1965 [Z 22]

[1] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, J. organometallic Chem. 2, 159 (1964).

[2] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, Chem. Ber. 97, 2395 (1964).

[3] H. Brederveld, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 276 (1962).

[4] K. Jones u. M. F. Lappert, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 358.

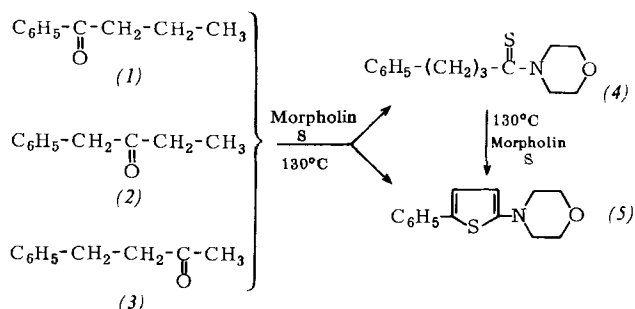
Bildung von 2-Morpholino-5-phenylthiophen bei der Willgerodt-Kindler-Reaktion mit stellungsisomeren 1-Phenylbutanon

Von Prof. Dr. F. Asinger und Dipl.-Chem. A. Mayer

Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Setzt man die 1-Phenylbutanone (1) bis (3) mit 2 Mol Morpholin und 2 g-Atomen Schwefel je Mol Keton bei der Siedetemperatur des Morpholins (ca. 130 °C) um, so erhält man

neben dem zu erwartenden 4-Phenylbuttersäure-thiomorpholid (4), Fp = 57 °C, in allen Fällen das 2-Morpholino-5-phenylthiophen [1] (5), Fp = 134 °C, UV: $\lambda_{\text{max}} = 210, 226, 328 \text{ m}\mu$ in Äthanol. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man (4) in die Reaktion einsetzt.



Die Struktur von (5) wurde durch Hydrolyse mit 50-proz. Schwefelsäure zur 4-Oxo-4-phenylbuttersäure und durch Synthese aus 4-Oxo-4-phenylbuttersäure-morpholid mit P₂S₅ sichergestellt.

Eingegangen am 12. Juli 1965 [Z 23]

[1] T. Bacchetti, A. Alemagna u. B. Danilic, Tetrahedron Letters 1965, 2001, berichteten kürzlich über die Bildung von Morpholino-thiophenen bei der Willgerodt-Kindler-Reaktion mit Alkylketonen und β -Diketonen.

Synthese von β -Methoxy- α -nitropropionsäuremethylester, einem „geschützten“ α -Nitroacrylsäure-ester

Von Prof. Dr. K.-D. Gundermann und Dipl.-Chem. H.-U. Alles [*]

Organisch-Chemisches Institut der Bergakademie – Technische Hochschule, Clausthal-Zellerfeld

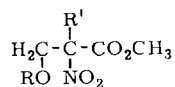
α -Nitroacrylsäure-ester sollten infolge des elektronenziehenden Effektes der Nitro- und der Estergruppe zu den reaktionsfähigsten Acrylsäure-Derivaten gehören. Frühere Versuche, α -Nitro- β -alkoxypropionsäure-ester, d. h. Verbindungen vom Typ (3), als Vorstufen der α -Nitroacrylsäure-ester zu erhalten, führten zu α, α' -Dinitro- α -alkoxymethylglutarsäure-estern, den Michael-Additionsprodukten aus α -Nitroacrylsäure-ester und (3) [1].

α -Nitro- β -methoxypropionsäure-methylester (3) konnte jetzt durch Enthalogenierung von α -Brom- α -nitro- β -methoxypropionsäure-methylester (2) mit Natriumborhydrid erhalten werden (Zutropfen einer 10-proz. wäßrigen NaBH₄-Lösung in 50-proz. Überschuß zu einer 5-proz. Lösung von (2) in Methanol bei Raumtemperatur, wobei der pH-Wert durch gleichzeitige Zugabe von 30-proz. Schwefelsäure auf 4 bis 5 gehalten wird. Nach Abdampfen des Methanols i. Vak. wird ausgeäthert und der mit Natriumhydrogencarbonat neutralisierte Ätherextrakt fraktioniert. Ausbeute 70 %, Kp = 69 °C/0,3 Torr, $n_D^{20} = 1,4313$). Die Enthalogenierung von (2) gelingt auch mit Kaliumjodid (in 10-proz. wäßrig-methanolischer Lösung bei -5 bis 0 °C; nach Abdampfen des Methanols i. Vak. wird ausgeäthert, der Ätherextrakt mit Natriumthiosulfat-Lösung vom Jod befreit und fraktioniert. Ausbeute ca. 70 %). Das Ausgangsmaterial (2), Kp = 73–75 °C/0,3 Torr, $n_D^{20} = 1,4655$, gewinnt man aus α -Brom- α -nitro- β -hydroxypropionsäure-methylester (1) [2] durch 4-tägiges Stehen mit Trimethyloxonium-fluoroborat oder weniger bequem durch Bromieren von α -Hydroxyimino- β -methoxypropionsäure-methylester [1] mit N-Bromsuccinimid und Oxidation des dabei entstehenden α -Brom- α -nitrosoesters mit KMnO₄.

Daß (3) leicht unter Methanolabspaltung in α -Nitroacrylsäure-methylester übergeht, wurde durch Abfangreaktionen bewiesen. So gibt das aci-Kaliumsalz von (3) in wäßriger

Lösung beim langsamen Versetzen mit 0,5 Äquivalenten Schwefelsäure das Michael-Addukt α,α' -Dinitro- α -alkoxymethylglutarsäure-dimethylester. Beim Erhitzen von (3) mit Anthracen entsteht 9.10-Dihydro-9.10-(1-nitro-1-methoxycarbonyl)äthano-anthracen (4).

Bei Raumtemperatur ist (3) monatelang unzerstört haltbar, im Gegensatz zum kürzlich beschriebenen [3] α -Nitro- β -hydroxypropionsäure-äthylester, der ebenfalls als ein „geschützter“ α -Nitroacrylsäure-ester angesehen werden kann.



- (1), R = H, R¹ = Br (4), R = NO₂, R¹ = CO₂CH₃
 (2), R = CH₃, R¹ = Br
 (3), R = CH₃, R¹ = H

Eingegangen am 12. Juli 1965 [Z 24]

[*] Vorgetragen am 18. Juni 1965 in Clausthal (GDCh-Ortsverband Harz).

[1] K.-D. Gundermann, W. Cohnen u. H.-U. Alles, Chem. Ber. 97, 647 (1964).

[2] A. Dornow u. A. Müller, Chem. Ber. 93, 27 (1960).

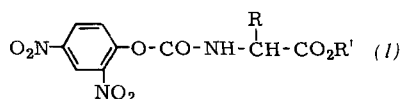
[3] K. K. Babiewskii, W. M. Belikow u. N. A. Tichonowa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 160, 103 (1965).

N-(2,4-Dinitrophenyloxycarbonyl)-aminosäure-ester, neue N-aktivierte Aminosäure-Derivate

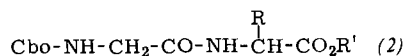
Von Dr. J. Gante

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Durch Umsetzung von Aminosäureestern mit Bis-(2,4-dinitrophenyl)-carbonat [1] (Molverhältnis 1:1) in wasserfreiem Essigester oder in Essigester/Äther (1:2) bei Raumtemperatur wurden die N-(2,4-Dinitrophenyloxycarbonyl)-aminosäureester (1a)–(1d) erhalten. Man isoliert sie nach Ausfällung mit Petroläther.



	R	R'	Ausb. [%]	Fp [°C]	opt. Drehung
(1a)	-H	-C ₂ H ₅	77	85–86	
(1b)	-CH ₃	-C ₂ H ₅	45	80–81	
DL-Form					
(1c)	-CH ₃	-CH ₂ -C ₆ H ₅	54	83–84	[α] _D ²⁰ = -53,9° (c = 1, Essigester)
L-Form					
(1d)	-CH ₂ -S-CH ₂ -C ₆ H ₅	-CH ₂ -C ₆ H ₅	72	87–88	[α] _D ²¹ = -43,4° (c = 1, Essigester)
L-Form					



	R	R'	Ausb. [%]	Fp [°C]	opt. Drehung
(2a)	-H	-C ₂ H ₅	64	79–80	
(2b)	-CH ₃	-C ₂ H ₅	35	Öl	
DL-Form					
(2c)	-CH ₃	-CH ₂ -C ₆ H ₅	36	77–78	[α] _D ²⁰ = -13,3° (c = 0,47, Aceton)
L-Form					
(2d)	-CH ₂ -S-CH ₂ -C ₆ H ₅	-CH ₂ -C ₆ H ₅	41	97	[α] _D ²⁵ = -38,6° (c = 1, Äthanol)
L-Form					

Die Verbindungen (1a)–(1d) sind farblose bis schwach gelbliche kristalline Substanzen, die sich als N-aktivierte Aminosäureester zur Peptidsynthese eignen. So ergab die Reaktion von (1a)–(1d) mit der äquimolaren Menge Carbobenzoxycystein unter Abspaltung von 2,4-Dinitrophenol und CO₂ die

Dipeptide (2a)–(2d). Die Umsetzung wurde entweder durch Zusammenschmelzen der Ausgangsstoffe bei 110°C oder in Pyridin oder Chloroform/Pyridin (5:1) bei Raumtemperatur durchgeführt.

Eingegangen am 22. Juli 1965 [Z 28]

[1] R. Glatthard u. M. Matter, Helv. chim. Acta 46, 795 (1963).

Photoinitiierte Hydrocarboxylierung von Monoolefinen

Von Dr. B. Fell und Dipl.-Chem. J. M. J. Tetteroo

Institut für Technische Chemie, Technische Hochschule Aachen

Bei der Hydrocarboxylierung [1] höhermolekularer n-Alkine unter Normaldruck zu α,β -ungesättigten Carbonsäuren hängen Inkubationszeit und Reaktionsgeschwindigkeit von der Intensität des einfallenden Lichtes ab [2]. Wir fanden, daß bei Durchführung der Reaktion in ultraviolettem Licht auch die der Hydrocarboxylierung sonst häufig nicht zugänglichen offenkettigen oder cyclischen Monoolefine mit guten Umsätzen und Ausbeuten zu den Carbonsäuren umgesetzt werden können. Ergebnisse zeigt die Tabelle. Jeder Ansatz be-

Olefin	Licht	Rkt.-Dauer [Std.]	Produkt	Umsatz [%]	Ausb. [%]
Cyclohexen	Dunkel Tageslicht UV-Licht UV-Licht	6	Hexahydrobenzoesäure	9,1	83
		6		24	58
		6		64	84
		9		96	83
n-1-Octen	Dunkel Tageslicht UV-Licht UV-Licht	6	keine Reaktion Gemisch isomerer Octancarbonsäuren [a]	9,1	55
		6		86,5	70
		6		98	70
		9			
cis-n-4-Octen	Tageslicht UV-Licht UV-Licht	6	keine Reaktion Gemisch isomerer Octancarbonsäuren [b]	68	17
		6		91	17
		9			

[a] 37% n-Octan-1-carbonsäure, 61% -2-carbonsäure, je 1% -3- und -4-carbonsäure.

[b] 2% n-Octan-2-carbonsäure, 3,5% -3-carbonsäure, 94,5% -4-carbonsäure.

stand aus 0,25 Mol Olefin, 0,15 Mol Nickelcarbonyl, 5 Mol Wasser, 0,5 Mol HCl (als konz. Salzsäure eingesetzt) und 200 ml Aceton. Bestrahlt wurde mit einer Tauchlampe Q 81, 70 Watt, der Quarzlampen-GmbH., Hanau. Reaktionstemperatur: 55 bis 60°C.