

[5] Aufgrund der geringen thermischen Stabilität des Phosphirans konnte kein brauchbares Massenspektrum erhalten werden. Mol.-Gew. (kryoskopisch in C_6H_{12}) 308, 312 (396,62).

[6] Die bei niedrigeren Wellenzahlen erscheinenden CH_2 -Valenzschwingungen werden durch die bei 3000 cm^{-1} einsetzenden intensitätsstarken Absorptionen der Trimethylsilylgruppen überdeckt.

[7] W. Buchner u. W. Wolfsberger, Z. Naturforsch. 29b, 328 (1974); sowie eigene noch unveröffentlichte Ergebnisse.

[8] M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, L. H. Letcher, V. Mark u. J. R. Van Wazer, Top. Phosphorus Chem. 5, 236 (1967); G. Mavel, Annu. Rep. NMR Spectrosc. 5 B, 95 (1973).

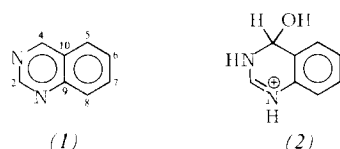
[9] Feuchtigkeit führt bei der Iminophosphan-Oxidation u. a. zur Bildung von $R_2N-P(OCH_3)_3=NR$, das sich destillativ nur unvollständig vom Phosphiran trennen läßt.

Kovalente Hydratation – neue Befunde mit ^{13}C -NMR-Spektroskopie^[1]

Von Ulrich Ewers, Harald Günther und Lothar Jaenicke^[*]

Die Struktur kovalenter Hydrate, die bei der Addition von Wasser an CN-Doppelbindungen in Stickstoff-Heterocyclen entstehen^[2], ist bisher vorwiegend UV-spektroskopisch untersucht worden^[2, 3]. Wir zeigen, daß die ^{13}C -NMR-Spektroskopie dank der Empfindlichkeit der chemischen Verschiebung für Hybridisierungsunterschiede und Substituenteneffekte wesentlich präziser und verlässlichere Aussagen ermöglicht.

Chinazolin (1,3-Diazanaphthalin) liegt nach bisherigen Ergebnissen^[4] in CDCl_3 als Neutramolekül (1) und in 2 N H_2SO_4 als protoniertes Hydrat (2) vor. ^{13}C -NMR-spektroskopisch



erkennt man die Hydratbildung an der starken Abschirmung, die C-4 erfährt (Tabelle 1), dessen Resonanz mit 72.4 ppm nun in den für „Carbinol“-Kohlenstoffe typischen Bereich fällt. Daneben dokumentiert sich die Protonierung an N-1 durch Hochfeldverschiebungen für C-2 und C-9. Protonierung allein verändert $\delta(4)$ nicht signifikant, denn für das wasserfreie Kation (1)⁺ (CF_3COOH) finden wir 159.2 ppm.

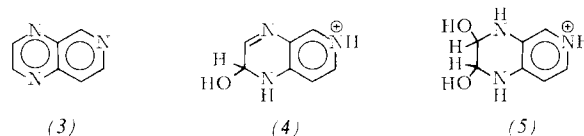
Tabelle 1. $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte (in ppm, bez. auf TMS) von Heteroaromaten und ihren Hydraten.

		C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
(1)	CDCl_3	156.1	—	161.1	128.1	128.8	135.1	129.3	151.3	126.0
(2)	2 N H_2SO_4	148.1	—	72.4	118.3	129.2	129.2	131.7	130.4	121.4
(3)	CDCl_3	150.2	148.4	—	155.8	—	147.8	122.8	146.3	139.0
(5)	1 N H_2SO_4	74.5	73.7	—	133.5	—	124.0	108.8	145.2	128.2
(6)	CDCl_3	160.0	—	164.6	—	148.8	153.4	—	153.4	135.9
(6)	H_2O	158.7	—	164.2	—	149.9	154.7	—	154.7	134.9
		CHOH			C(sp ²)					
(7)+(8)	H_2O	73.7, 73.9, 75.1			153.4, 151.7, 149.4, 148.4, 145.7, 141.9, 137.8, 136.1, 124.6					

Zuordnungen nach Inkrementrechnungen und aufgrund der ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten: vorläufige Zuordnungen sind kursiv gedruckt. Nach neueren Befunden [8] müssen die früheren Zuordnungen für $\delta(2)$ und $\delta(4)$ in (1) [9] und (6) [7] vertauscht werden. Messungen bei 22.63 MHz mit einem Bruker-HX-90-Spektrometer; Standard externes Dioxan. Die Umrechnung der δ -Werte auf die δ_{TMS} -Skala erfolgte mit $\delta_{\text{TMS}}(\text{Dioxan}) = 67.4\text{ ppm}$.

[*] Prof. Dr. H. Günther und Dipl.-Chem. U. Ewers
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47
Prof. Dr. L. Jaenicke
Institut für Biochemie der Universität
5 Köln, An der Bottmühle 2

Pyrido[3,4-*b*]pyrazin (1,4-6-Triazanaphthalin) (3) ist in 1 N H_2SO_4 anfänglich als protoniertes Monohydrat (4)^[12], später als Dihydrat (5)^[5] formuliert worden. Wir finden im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 1) zwei Resonanzen bei 73.7 und 74.5



ppm. Danach muß (5) vorliegen, mit dessen Struktur auch die anderen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte vereinbar sind. So werden alle ^{13}C -Kerne, mit Ausnahme von C-9, aufgrund der Protonierung an N-6 und der NH-Substitution an C-9 und C-10 stark abgeschirmt. Da nur fünf $\text{C}(\text{sp}^2)$ -Resonanzen zu beobachten sind, kann eine Mischung zweier Monohydrate ausgeschlossen werden.

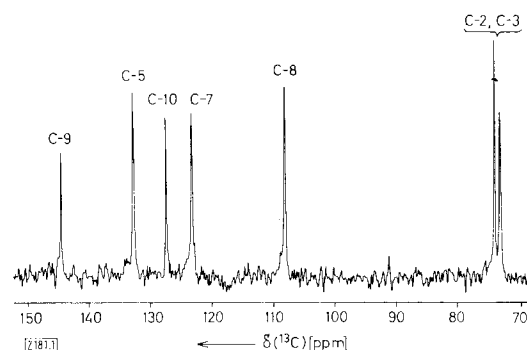
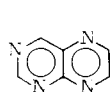


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,4,6-Triazanaphthalin in 1 N H_2SO_4 ; die δ -Werte beziehen sich auf TMS als Standard (vgl. Anmerkung in Tabelle 1).

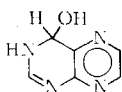
Neue Beobachtungen erlaubte die ^{13}C -NMR-Spektroskopie beim Pteridin (1,3,5,8-Tetraazanaphthalin) (6). Wegen der in neutralem wässrigem Medium langsamen Hydratbildung zeigen frisch bereitete Lösungen von (6) zunächst die gleichen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte, die man auch in CDCl_3 beobachtet^[7] (Tabelle 1). Nach Äquilibrierung (12 h) erhält man dagegen ein Spektrum, das nun neben den Signalen von (6) drei CHOH-Resonanzen bei 73.7, 73.9 und 75.1 ppm aufweist. Wir nehmen

an, daß bereits bei $\text{pH} = 6.8$ neben dem Monohydrat (7)^[2] das Dihydrat (8) in nahezu gleicher Menge gebildet wird. Damit sind die neuen Signale von sp^2 -C-Atomen am besten vereinbar. Ein Trihydrat hätte hier nur 3 zusätzliche Signale geliefert, während für eine Mischung von drei verschiedenen Monohy-

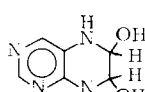
draten 15 Signale erwartet werden müssen. Ringöffnungsprodukte können das Spektrum nicht erklären, da sie nur sp^2 -C-Atome enthalten und insbesondere eine charakteristische Carbonylresonanz besitzen sollten; (8) wurde bisher in protonierter Form bei pH = 2 beobachtet^[6].



(6)



(7)



(8)

Den Befunden für (3) und (6) ist gemeinsam, daß bei der Hydratbildung jeweils ein heteroaromatischer Ring erhalten bleibt. Diese Beobachtung ist mit der Tatsache im Einklang, daß Pyridin und Pyrimidin keine Hydrate bilden. Das Vorkommen eines Pteridindihydrats unter physiologischen Bedingungen als Substrat der Xanthinoxidase könnte die Bildung von Leukopterin als Abbauprodukt der Pteridincofaktoren erklären^[10].

Eingegangen am 9. Januar 1975 [Z 181]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 253-82-7 / (2): 54698-98-5 / (3): 254-86-4 / (5): 54698-99-6 / (6): 91-18-9 / (7): 14130-90-6 / (8): 14130-91-7.

[1] Anwendungen der ^{13}C -Resonanz-Spektroskopie, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 18. Mitteilung: U. Ewers, H. Günther u. L. Jaenicke, Chem. Ber. 107, 3275 (1974).

[2] A. Albert u. W. L. F. Amarego, Advan. Heterocycl. Chem. 4, 1 (1965).

[3] D. D. Perrin, Advan. Heterocycl. Chem. 4, 43 (1965).

[4] M. J. Cho u. I. H. Pitman, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1843 (1974); zit. Lit.

[5] T. J. Batterham, J. Chem. Soc. C 1966, 999.

[6] A. Albert, T. J. Batterham u. J. McCormack, J. Chem. Soc. B 1966, 1105.

[7] U. Ewers, H. Günther u. L. Jaenicke, Chem. Ber. 106, 3951 (1973).

[8] U. Ewers, H. Günther u. L. Jaenicke, Chem. Ber., im Druck.

[9] R. J. Pugmire, M. J. Robins, D. M. Grant u. R. K. Robins, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6381 (1969).

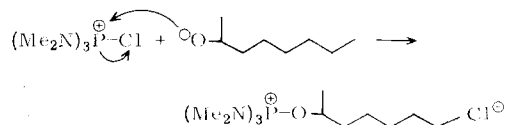
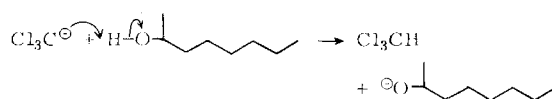
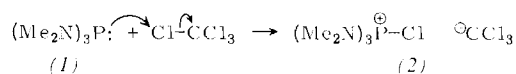
[10] H. Rembold, H. Metzger u. W. Gutensohn, Biochim. Biophys. Acta 230, 117 (1971).

Darstellung von Alkyl-aryl-äthern und -thioäthern^[**]

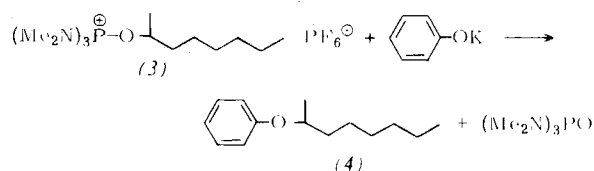
Von Ian M. Downie, Harry Heaney und Graham Kemp^[*]

Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten^[1] suchten wir eine Methode zur Darstellung von Alkyl-aryl-äthern, die stereospezifisch und ohne jede Umlagerung verläuft. Insbesondere sollten sich damit isomerenfreie Aryl-(1-methylheptyl)- und -neopentyl-äther synthetisieren lassen. Die vorherige Isolierung eines stabilen Tris(dimethylamino)alkoxyphosphoniumhexafluorophosphats^[2] legte die Anwendung derartiger Reagentien nahe. Wir berichten hier über unsere Ergebnisse.

Bei der Umsetzung von chiralem 2-Octanol mit Tris(dimethylamino)phosphan (1) und Tetrachlorkohlenstoff entsteht 2-Chlorooctan unter vollständiger Inversion der Konfiguration^[3]. Wie wir jetzt fanden, fällt bei -20°C Trichlormethyl-tris(dimethylamino)phosphoniumchlorid aus, das als stabiles Perchlorat (5% Ausbeute) charakterisiert wurde. Beim Zusatz wäßriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung zum Filtrat



wurde das Phosphoniumsalz (3) in 46% Ausbeute erhalten; außerdem hatte sich trotz der niedrigen Temperatur bereits etwas 2-Chlorooctan gebildet.



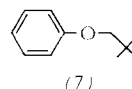
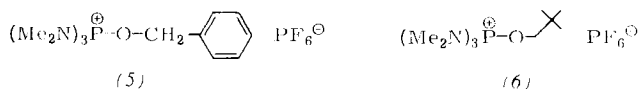
(4)

Durch Umsetzung des mit (R)-(-)-2-Octanol dargestellten Salzes (3) mit Kaliumphenolat in Dimethylformamid erhielten wir (S)-(+)-2-Phenoxyoctan (+)-(4) in 93% Ausbeute; $\alpha_D^{26} = +15.5^\circ$ (c = 5.0, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) [(R)-(-)-2-Phenoxyoctan (-)-(4): $\alpha_D^{26} = -15.0^\circ$ (c = 5.0, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)^[4]].

Die Verallgemeinerungsfähigkeit der Methode geht aus Tabelle 1 hervor. Die Alkoxyphosphoniumsalze (5) und (6), die sich von primären Alkoholaten ableiten, wurden bei -78°C dargestellt, dasjenige vom sekundären Alkohol bei -20°C .

Tabelle 1. Darstellung von Alkyl-aryl-äthern und -thioäthern aus Alkoxytris(dimethylamino)phosphoniumhexafluorophosphaten und Kaliumalkoholaten KOAr bzw. -thiolaten KSAr.

K-Salz von HOR' oder HSR'	R in $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}^+\text{OR PF}_6^-$	ROAr oder RSAr Ausb. [%]
2-Hydroxy-2'-nitrobiphenyl	Neopentyl	90
4-Nitrophenol	Neopentyl	42
4-Methoxyphenol	Neopentyl	66
Phenol	Neopentyl	75
2-Hydroxy-2'-nitrobiphenyl	1-Methylheptyl	81
4-Methoxyphenol	1-Methylheptyl	68
4-Nitrophenol	1-Methylheptyl	80
Phenol	1-Methylheptyl	99
Thiophenol	1-Methylheptyl	61
4-Methylthiophenol	1-Methylheptyl	68
Thiophenol	Benzyl	83
4-Methylthiophenol	Benzyl	98
4-Methylthiophenol	Allyl	97
Thiophenol	Allyl	90
Phenol	Allyl	79



(7)

Benzyloxytris(dimethylamino)phosphoniumhexafluorophosphat (5)

Eine auf -78°C abgekühlte Lösung von 0.1 mol (1) in 30 ml Äther wurde in 100 ml Äther gegossen, der ebenfalls auf -78°C

[*] I. M. Downie, Dr. H. Heaney und G. Kemp
Organic Chemistry Laboratories, The University of Technology
Loughborough, Leicestershire, LE11 3TU (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council unterstützt.