

Das o-Nitrophenylsulfenylimin-Radikal [1]

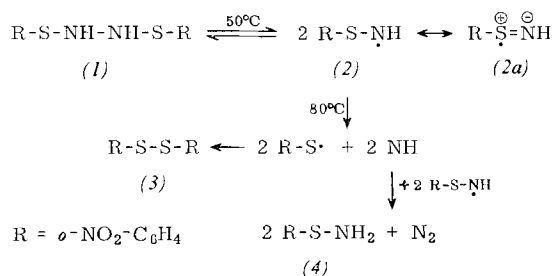
Von Doz. Dr. Ulrich Schmidt, Dipl.-Chem. K. H. Kabitzke und Dipl.-Chem. K. Markau

Chemisches Laboratorium der Universität und Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg/Brsg.

Di(o-nitrophenylsulfenyl)-hydrazin (1) dissoziiert in Toluol ab etwa 50 °C in o-Nitrophenylsulfenylimin-Radikale (2). Das ESR-Spektrum zeigt drei Linien gleicher Intensität, was auf eine gewisse Spindichte am Stickstoff hinweist. Da der äquidistante Linienabstand nur etwa halb so groß (11 Gauß) ist wie im Spektrum des Diphenylpicrylhydrazyls (DPPH), muß man eine hohe Spindichte an einem Atom ohne Kernspin, in diesem Falle am Schwefel, annehmen [Grenzformel (2a)]. Auch der hohe g-Faktor (2,0076), der im Bereich der für Schwefelradikal-Ionen gefundenen Werte

(CH₃OC₆H₄-S-C₆H₄OCH₃: g = 2,0079 [2]) und außerhalb der g-Werte reiner N-Radikale (DPPH: g = 2,0036) liegt, deutet auf eine wesentliche Beteiligung von Grenzstrukturen mit radikalischem Schwefel.

Beim Abkühlen klingt das Signal ab und erscheint beim Erwärmen wieder, was auf eine reversible Dissoziation hinweist. Ab 80 °C entwickelt sich aus (1) in Toluol Stickstoff. Das Sulfenylimin-Radikal (2) zerfällt dabei vermutlich in ein



Schwefelradikal, das zum Disulfid (3) kombiniert, und in Imen, welches das Sulfenylimin-Radikal (2) zu Sulfenylamid (4) reduziert. (3) und (4) wurden nachgewiesen. Bei der trockenen Zersetzung von (1) entsteht (3), N₂ und NH₃. Beim Zerfall von (1) in Acrylnitril polymerisiert dieses.

Eingegangen am 18. Juli 1963 [Z 712]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] VII. Mitteilung über organische Schwefelradikale. – VI. Mitteilung: U. Schmidt, A. Müller u. K. Markau, Chem. Ber. 97, 405 (1964).

[2] U. Schmidt, K. H. Kabitzke u. K. Markau, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

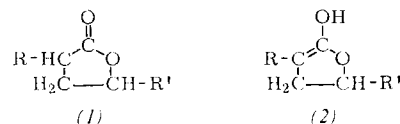
Enolisierung bei γ-Lactonen

Von Prof. Dr. W. Theilacker, Dr. K.-H. Bremer und Dr. L. Seidl

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Aus 2,6-Dimethylphenolat und Chloramin entsteht ein zweifach ungesättigtes ε-Caprolactam, das mit Mineralsäuren in α-Methyl-γ-acetonyl-γ-butyrolacton (1a) übergeht [1]. Für diese Substanz wurde zuerst eine falsche Konstitution angenommen, weil sich nach Zerewitinoff ungefähr ein aktives Wasserstoffatom nachweisen ließ. Nachdem die Konstitution (1a) feststand, wurde das Verhalten von (1a) und dem daraus

durch Reduktion nach Clemmensen erhaltenen α-Methyl-γ-n-propyl-γ-butyrolacton (1b) sowie von γ-Butyrolacton (1c) gegenüber dem Zerewitinoff-Reagens (CH₃MgJ) untersucht. Dabei ergaben sich für (1a) 0,5, für (1b) 0,4 und für (1c)



(a): R = CH₃, R' = CH₂COCH₃

(b): R = CH₃, R' = CH₂CH₂CH₃

(c): R = R' = H

0,4–0,5 aktive Wasserstoffatome. Die IR- und NMR-Spektren zeigen keine OH-Gruppe an und die Wasserstoffatome von (1c) werden beim Erwärmen mit tritiumhaltigem Wasser nicht ausgetauscht. Es ist anzunehmen, daß das CH₃MgJ eine Enolisierung (1) → (2) verursacht. Diese Enolisierung und die Reaktion der C=O-Gruppe mit der Grignard-Verbindung verlaufen vermutlich mit vergleichbarer Geschwindigkeit, so daß aus (1) über (2) mit dem Zerewitinoff-Reagens Methan entsteht.

Eingegangen am 21. Februar 1964 [Z 696]

[1] W. Theilacker, K. Ebke, L. Seidl u. S. Schwerin, Angew. Chem. 75, 208 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 154 (1963).

Umsetzung von Halogeniden der vierten Gruppe des Periodensystems mit Trifluoressigsäure [1]

Von Dr. P. Sartori und Dipl.-Chem. M. Weidenbruch

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

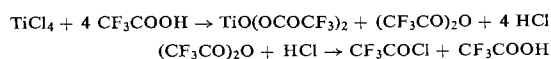
Einige Trifluoracetate – meist von Metallen, die basische Oxyde bilden – sind von F. Swarts [2] und später von G. H. Cady [3] dargestellt worden. Bei Umsetzungen von Tetrahalogeniden der Gruppe IV mit wasserfreier Trifluoressigsäure erhielten wir einige neue Verbindungen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Darstellung von Trifluoracetaten.

Metallchlorid	Bedingungen	Produkt	Ausb. [%]
SiCl ₄	70 °C, 250 Std. Benzol-Lösung	Si(OCOCF ₃) ₄ , wasserklare Flüssigkeit, Kp=25 °C/10 ⁻³ Torr	25
TiCl ₄	70 °C, 250 Std. homogene Phase	3 TiO(OCOCF ₃) ₂ ·2 CF ₃ COOH weiße Kristalle	100
ZrCl ₄	40 °C, 4 Std. heterogene Phase	Zr(OCOCF ₃) ₄ , weiße Kristalle	100
ThCl ₄	70 °C, 24 Std. heterogene Phase	Th(OCOCF ₃) ₄ , weiße Kristalle	100

Germanium- und Zinntetrachlorid reagieren, wahrscheinlich wegen der zu geringen Polarisierung der Metall-Chlor-Bindung, nicht mit Trifluoressigsäure.

SiCl₄ reagiert nicht quantitativ. Es entstehen partiell acylierte Nebenprodukte, die sich destillativ nicht trennen ließen. Ein Ti(OCOCF₃)₄ konnte nicht erhalten werden. Offensichtlich bildet sich bevorzugt TiO(OCOCF₃)₂, das aus der Lösung als Addukt 3 TiO(OCOCF₃)₂·2 CF₃COOH (1) auskristallisiert. Außerdem bildet sich (CF₃CO)₂O, das mit dem gleichzeitig gebildeten Chlorwasserstoff weiter zu Trifluoracetylchlorid reagiert:



Beim Erhitzen im Hochvakuum auf 60 °C spaltet (1) Trifluoressigsäure ab und geht in $\text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2$ (2) über, das bei 180 °C im Hochvakuum sublimiert. Aus dem IR-Spektrum folgt, daß die Verbindung ebenso wie $\text{Zr}(\text{OCOCF}_3)_4$ und $\text{Th}(\text{OCOCF}_3)_4$ ausgeprägten Salzcharakter besitzt. Beim $\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_4$ liegen dagegen weitgehend kovalente Bindungen vor.

Bei der Umsetzung von TiOCl_2 mit Trifluoressigsäure erhält man ebenfalls (1) und daraus (2). (2) bildet ein Ätherat $\text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (3). Die Umsetzung von (1) mit Äther verläuft unter Verdrängung der komplex gebundenen Trifluoressigsäure und Bildung von (3) und des Ätheraddukts der Trifluoressigsäure, $3 \text{ CF}_3\text{COOH} \cdot 2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, das auch unmittelbar aus Trifluoressigsäure und Äther erhalten werden kann [4].

Tabelle 2. Thermische Zersetzung von Trifluoracetaten.

Verbindung	Zersetzungstemperatur [°C]	Zersetzungsprodukte
$\text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2$	240	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$
$\text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2$	272	CO_2 , COF_2 , $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, CF_3COF , CO
$\text{Zr}(\text{OCOCF}_3)_4$	280	CO_2 , COF_2 , $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, CF_3COF , CO
$\text{Th}(\text{OCOCF}_3)_4$	272	CO_2 , COF_2 , $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, CF_3COF , CO

Die Produkte der exotherm verlaufenden thermischen Zersetzungen im Hochvakuum zeigt Tabelle 2.

Eingegangen am 2. März 1964 [Z 689]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] Reaktionen von Metallhalogeniden mit Perfluormonocarbon-säuren, 1. Mitteilung.

[2] F. Swarts, Bull. Acad. roy. Belgique Classe Sci. 8, 343 (1922) F. Swarts, Bull. Soc. chim. Belgique 48, 176 (1939).

[3] R. Hara u. G. H. Cady, J. Amer. chem. Soc. 76, 4285 (1954); G. S. Fujioka u. G. H. Cady, ibid. 79, 2451 (1957).

[4] M. Hauptschein u. A. v. Grosse, J. Amer. chem. Soc. 73, 4139 (1951).

Über eine neue Oxazolidon-Synthese und die Darstellung von 2.6-Diamino-2.6-didesoxy-D-glucose

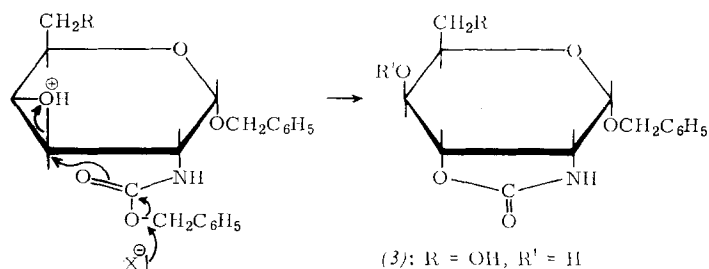
Von Dr. P. H. Gross, Dr. K. Brendel und Prof. Dr. H. K. Zimmerman

Department of Chemistry, University of the Pacific, Stockton, Cal. (USA)

Aus Benzyl-N-Cbo-3-O-acetyl-4.6-di-O-mesyl- α -D-glucosamin [1] ($\text{Fp} = 137^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +99^\circ$, $c = 1$ in Pyridin) entsteht mit Kaliumacetat in Eisessig/Acetanhydrid Benzyl-N-Cbo-3.6-di-O-acetyl-4-O-mesyl- α -D-glucosamin ($\text{Fp} = 85^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +102^\circ$, $c = 1$ in Pyridin, Ausbeute 84 %). Diese Substanz liefert mit KOH in Wasser/Dioxan Benzyl-N-Cbo-3.4-anhydro- α -D-galaktosamin (1) ($\text{Fp} = 158^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +71^\circ$, $c = 1$ in Pyridin, Ausbeute 86 %). Bei der Mesylierung geht (1) in das 6-Mesyl-Derivat (2) über ($\text{Fp} = 124^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -64^\circ$, $c = 1$ in Pyridin, Ausbeute 92 %).

Einfacher erhält man (2) in 98 % Ausbeute direkt aus Benzyl-N-Cbo-3-O-acetyl-4.6-di-O-mesyl- α -D-glucosamin und Natrium-isopropanolat in Dioxan/Isopropanol bei 0 °C. Die Möglichkeit dieser beiden Reaktionswege schließt das Entstehen von 4.6- und 3.6-Anhydrozuckern aus.

Diese neuen N-Cbo-Aminozuckerepoxyde eröffnen stereospezifisch interessante Wege über Oxazolidone in die Gulosaminreihe. (1) bildet beim Erhitzen in 50-proz. Essigsäure Benzyl- α -D-gulopyranosido[2.3-d]-2'-oxazolidon (3) ($\text{Fp} = 114^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +65^\circ$, $c = 1$ in Pyridin, Ausbeute 90 %); durch alkalische Hydrolyse, Acetylierung und saure Verseifung liefert (3) D-Gulosamin-Hydrochlorid [2]. Analog entsteht aus



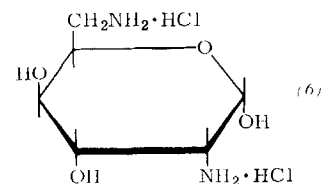
(1): R = OH

(2): R = OSO_2CH_3

(3): R = OH, R' = H

(4): R = OSO_2CH_3 , R' = COCH_3

(5): R = N_3 , R' = COCH_3



(2) durch Kochen mit Essigsäure und anschließende Acetylierung quantitativ Benzyl-4-O-acetyl-6-O-mesyl- α -D-gulopyranosido[2.3-d]-2'-oxazolidon (4) ($\text{Fp} = 177^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +72^\circ$, $c = 1$ in Pyridin). Mit Natriumazid in Dimethylsulfoxyd bildet (4) die 6-Azido-Verbindung (5), die durch katalytische Hydrierung und anschließende Hydrolyse in 2.6-Diamino-2.6-didesoxy-D-glucose-dihydrochlorid (6) übergeht. ($[\alpha]_D^{20} = +35^\circ$ (nach 10 min); -10° (nach 36 Std.), $c = 2,7$ in Wasser). Das IR-Spektrum von (6) stimmt fast völlig mit dem des Gulosamin-Hydrochlorids [2] überein und zeigt gegenüber dem Spektrum des entsprechenden Glucose-Derivates [3] nur Bandenverschiebungen zwischen 730 und 960 cm^{-1} .

Eingegangen am 4. März 1964 [Z 694]

[1] P. H. Gross u. H. K. Zimmerman, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] R. Kuhn u. W. Bister, Liebigs Ann. Chem. 617, 92 (1958).

[3] H. Wiedmann u. H. K. Zimmerman, Liebigs Ann. Chem. 641, 138 (1961).

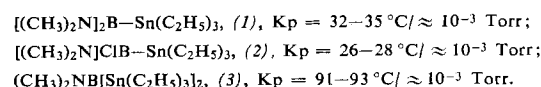
Triäthylstannyl-borane

Von Priv.-Doz. Dr. H. Nöth und cand. chem. K.-H. Hermannsdörfer

Institut für anorganische Chemie der Universität München

Borständige Dimethylamino-Gruppen stabilisieren die B-Si-Bindung in Silylboranen [1] und in den nun erstmals bereiteten Organostannylboranen [2].

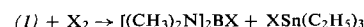
Umsetzung von Triäthylstannyl-lithium mit äquivalenten Mengen Dimethylamino-borchloriden in Äther führt unter Abscheidung von LiCl zu gelb bis braun gefärbten Flüssigkeiten, aus denen sich die farblosen Stannylborane durch Destillation im Hochvakuum isolieren lassen. Erhalten wurden u. a.



Die schnelle Hydrolyse nach



und die Reaktion mit Halogen ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$)



beweisen zusammen mit anderen Daten (Molekulargewicht, Zusammensetzung, IR-Spektrum, Dipolmoment) das Vorliegen kovalenter B-Sn-Bindungen. HCl greift die B-N-Bindung vor der B-Sn-Bindung an.