

Stereochemie und Mechanismus einiger Additionsreaktionen von Ketenen

H. Pracejus, Halle

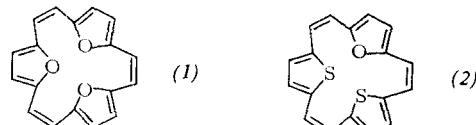
GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden,
am 5. November 1965 in Freiburg

Die Addition symmetrischer Alkohole an unsymmetrisch substituierte Ketene führt in Gegenwart katalytischer Mengen von optisch aktiven Basen zu optisch aktiven Estern. An Hand der Synthese des α -Phenylpropionsäure-methylesters aus Phenylmethylketen und Methanol wurde der Einfluß der Katalysatorstruktur und -konfiguration sowie der Temperatur auf den sterischen Verlauf der Reaktion studiert. Dabei zeigte sich, daß die Form der über einen großen Temperaturbereich gemessenen Temperatur-Stereospezifitätsfunktion besser zur Raumstruktur der Katalysatoren in Beziehung gesetzt werden kann als die Spezifität bei nur einer Temperatur. In günstigen Fällen lassen sich aus dem Temperaturverlauf die Unterschiede zwischen den Aktivierungsenthalpien und -entropien der beiden sterisch miteinander konkurrierenden Reaktionen (Bildung des (+)- und des (-)-Esters) berechnen oder abschätzen. Die Auswertung ergab, daß $\Delta\Delta H^\ddagger$ und $\Delta\Delta S^\ddagger$ stets das gleiche Vorzeichen haben. Daraus erklärt sich der Befund, daß nicht nur die Größe, sondern auch die Richtung der Stereospezifität von der Temperatur abhängt. Kinetischen Messungen zufolge ist der spezifitätsbestimmende Schritt der Reaktion ein Protonenübergang von einem Ammoniumion (Katalysator-H⁺) auf ein im Geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildetes Ester-Carbanion. Betrachtungen über die relative Stabilität der möglichen Konformationen der beiden Diastereomeren Übergangszstände erlauben es, das Vorzeichen von $\Delta\Delta H^\ddagger$ richtig vorherzusagen. Dabei ist die Situation am übersichtlichsten, wenn das Katalysator-Molekül sehr starr gebaut ist (bicyclische Basen mit asymmetrischem N oder einem dem Brückenkopf-N benachbarten asymmetrischen C-Atom). Die Stereospezifität ($\Delta\Delta H^\ddagger$) acyclischer Katalysatoren mit einer frei drehbar am asymmetrischen C-Atom haftenden Dimethylaminogruppe lässt sich mit Hilfe des Curtin-Hammett-Prinzips deuten. Dieses Prinzip ist jedoch nicht mehr anwendbar, sobald die Rotation um die C-N-Bindung durch sptige Substituenten (z. B. tert.-Butyl) behindert wird.

Die asymmetrische Synthese von Amiden aus Ketenen und prim. Aminen eignet sich im Prinzip auch zur asymmetrischen Synthese von Dipeptid-Derivaten, wie am Beispiel tert.-Butyl-phthalimidoketen + D-Alanin-isopropylester \rightarrow N-Phthaloyl-D-tert.-leucyl-D-alanin-isopropylester (D,D/L,D = 85:15 % bei -60 °C) gezeigt wurde. [VB 965]

RUNDSCHEAUS

Triepoxy[18]annulen und Epoxydiepithio[18]annulen synthetisierten G. M. Badger, J. A. Eliot, G. E. Lewis, U. P. Singh und T. M. Spotswood. Furan-2,5-diessigsäure und cis- α,β -Bis(5-formylfur-2-yl)-acrylsäuremethylester gaben durch Konensation in Acetanhydrid und Triäthylamin und Veresterung 1,4:7,10:13, 16-Triepoxy[18]annulen-5,11,18-tris(carbonsäuremethylester), der durch Hydrolyse und Decarboxylierung das Trioxid (1), Zersp. = 215–216 °C, rote Plättchen, lieferte. 1,4-Epoxy-7,10:13,16-diepithio[18]annulen (2), Fp = 103



bis 103,5 °C, orange Nadeln, wurde analog erhalten. Das NMR-Spektrum von (1) deutet auf einen beträchtlichen Ringstrom hin, während ein solcher bei (2) fehlt. / Chem. Commun. (London) 1965, 269 / –Ma. [Rd 390]

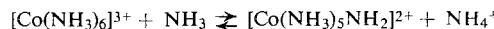
Ammonolytische Vorgänge in flüssigem Ammoniak

O. Schmitz-Dumont, Bonn

GDCh-Ortsverband Aachen, am 17. Dezember 1965

Es wird 1. die Ammonolyse von Amminkomplexen und 2. die Ammonolyse von elementorganischen Verbindungen in flüssigem NH₃ behandelt.

1. Das Hexamminkobalt(III)-Ion ist in flüssigem NH₃ eine kationische Ammonosäure



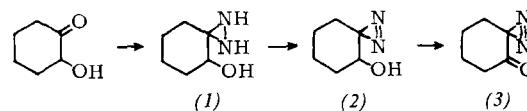
Nach Zusatz von 1 Äquivalent KNH₂ bei -70 °C kann mit Kaliumphenolat Amidopentamminkobalt(III)-phenolat ausgefällt werden. Bei +20 °C erleidet das Amidopentamminkobalt(III)-Ion (1) eine Kondensation zu einem zweikernigen Komplexion $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{Co}(\text{NH}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ (2). (2) reagiert weiter mit (1) zu einem dreikernigen Komplex $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{Co}(\text{NH}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{NH}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$ (3). (2) und (3) wurden als Nitrat isoliert. Damit wurde erstmalig bewiesen, daß die Ammonolyse von Amminkomplexen in flüssigem NH₃ analog der Hydrolyse von Aquokomplexen in wäßrigem Medium verläuft.

2. Es wurde die Ammonolyse von Si(C₆H₅)₄, Sn(C₆H₅)₄, Pb(C₆H₅)₄, P(C₆H₅)₃, As(C₆H₅)₃ und Sb(C₆H₅)₃ in flüssigem NH₃ bei Gegenwart von KNH₂ untersucht. Si(C₆H₅)₄ gibt das Dikaliumsalz des Hexamidocyclotrisilazans (4), das bereits bei 0 °C eine Polykondensation unter Abspaltung von NH₃ erleidet. (4) entsteht auch bei der Ammonolyse von Hexaphenylcyclotrisilazan [1]. Auch Sn(C₆H₅)₄ wird bereits bei 0 °C vollständig ammonolytisch gespalten unter Bildung von K₂[Sn(NH₂)₆] [2]. Die Ammonolyse von Pb(C₆H₅)₄ führt z. T. zu einem schwarzen hochexplosiven Nitrid des vierwertigen Bleis und unter N₂-Entwicklung zu K[Pb(NH₂)₃]. P(C₆H₅)₃ wird nur beim Erhitzen im Autoklaven (100 °C) unter Bildung von Triphenylcyclotriphosphazan (C₆H₅PNH)₃ partiell gespalten. As(C₆H₅)₃ und Sb(C₆H₅)₃ werden vollständig zu K[As(NH₂)₂] bzw. K[Sb(NH₂)₂] ammonolytiert. Tetracyclohexylzinn ist selbst bei 100 °C resistent, während Phenyl-tricyclohexylzinn Ammonolyse unter Abspaltung der Phenylgruppe erleidet. Die Ammonolyse erfolgt um so leichter, je polarer die Bindung M–C ist. [VB 975]

[1] O. Schmitz-Dumont, W. Jansen u. W. Schaal, J. anorg. allg. Chem. 339, 113 (1965).

[2] O. Schmitz-Dumont, G. Müller u. W. Schaal, J. anorg. allg. Chem. 332, 263 (1964).

Ein Diazoketon mit Diazirinring synthetisierten E. Schmitz, A. Stark und C. Hörig. 2-Hydroxycyclohexanon liefert mit NH₃ und Hydroxylamin-O-sulfonsäure das Spiro-Diaziridin (1) (45 % Ausbeute); dessen Dehydrierung mit Ag₂O ergibt (2), Kp = 46–47 °C/0,8 Torr. Durch Oxidation von (2) mit



tert.-Butylhypochlorit entsteht das Diazoketon 1,2-Diaza-spiro[2.5]octan-4-on (3), Fp = 6 °C, 36 % Ausbeute. (2) ist deutlich, (3) extrem säureempfindlich. Die Zersetzung von (3) gibt 2-Methylcyclopentanon und Cyclopentancarbon-säure. Mit Hydrazinen entstehen aus (3) Cyclopentancarbon-säurehydrazide oder unter Umlagerung substituierte 1-Amino-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[d][1,2,3]triazole / Chem. Ber. 98, 2509 (1965) / –Ma. [Rd 392]