

Tabelle 1. Δ^3 -1,2-Diazetidine (5) aus (1) oder (2) mit (3) in Benzol.

(1)		(2)			(3)	(5)	
R ¹	R ²	R ¹	R ²	R ³	R	Ausb. [%]	Fp [°C]
—(CH ₂) ₅ —					C ₆ H ₅	50,5	148—149
—(CH ₂) ₅ —					p-CH ₃ —C ₆ H ₄	75,7	177—178
—(CH ₂) ₅ —					p-Cl—C ₆ H ₄	66,8	172—173
CH ₃	CH ₃				p-CH ₃ —C ₆ H ₄	77	148—149
CH ₃	CH ₃				p-Cl—C ₆ H ₄	72,5	153—154
		CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	60,2	142—144
		CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	p-CH ₃ —C ₆ H ₄	67	148

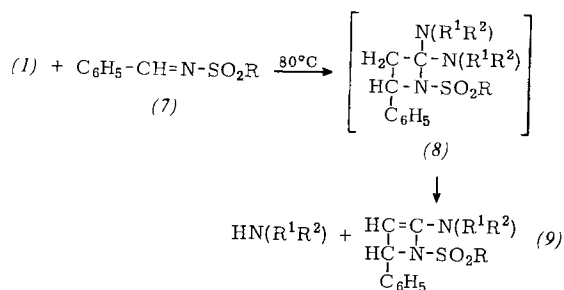


Tabelle 2. 2-Azetidine (9) aus (1) mit (7) in Benzol bei 80 °C.

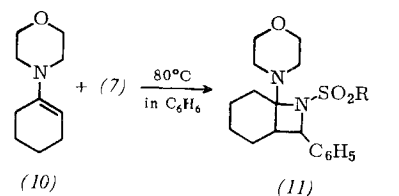
(1)	(7)	(9)	
R ¹ + R ²	R	Ausb. [%]	Fp [°C]
—(CH ₂) ₅ —	C ₆ H ₅	68	132—133
—(CH ₂) ₅ —	p-CH ₃ —C ₆ H ₄	60	179—181
—(CH ₂) ₅ —	p-Cl—C ₆ H ₄	66,8	196—198
—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —	C ₆ H ₅	35	146—149
—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —	p-CH ₃ —C ₆ H ₄	34,3	166

Sulfonen (3) oder (7) im Molverhältnis 1:1 zusammengegeben und je nach Reaktionsfähigkeit des Sulfons 2 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen oder 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Benzols werden die meist als Öle anfallenden Produkte durch Anreiben mit Äther oder Petroläther kristallin und können durch Umkristallisieren aus Acetonitril oder Essigester analysenrein erhalten werden. Elementaranalyse, Molekulargewichte, IR- und NMR-Spektren beweisen das Vorliegen der Δ^3 -1,2-Diazetidine und 2-Azetidine. Die 1:1-Addukte (4) und (8), die vermutlich primär gebildet werden, konnten unter den angewendeten Bedingungen nicht abgefangen werden.

Die Richtung der Cycloaddition mit den Sulfonyliminen (7) ist durch NMR-Untersuchungen (AB-Spektrum bei $\tau \approx 6,7$, $J_{AB} = 17$ Hz) sichergestellt, während bei den Reaktionen mit (3) die Bildung der isomeren Verbindungen (6) nicht ausgeschlossen werden konnte. Die Bildung von (5) halten wir auf Grund des elektronischen Einflusses der Sulfonylgruppe auf

die N=N-Doppelbindung für wahrscheinlicher als die Cycloaddition zu (6).

N-Sulfonylimine (7) reagieren auch mit dem im Vergleich zu (1) und (2) weniger aktiven Enamin 1-Morpholinocyclohexen (10) (Molverhältnis 1:1 in siedendem Benzol) unter Cycloaddition zu Verbindungen der Struktur (11) (Elementaranalyse, Molekulargewicht, IR- und NMR-Spektrum). In saurer Lösung hydrolysieren die Verbindungen (11) zu den Ketonen (12).



Eingegangen am 27. Januar 1966 [Z 153]

[1] D. H. Clemens, J. A. Bell u. J. L. O'Brien, J. org. Chemistry 29, 2932 (1964).

[2] R. Gleiter, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1964; G. Kiefer, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1964.

[3] W. Königs, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 1533 (1877).

[4] R. Albrecht, G. Kresze u. B. Mlakar, Chem. Ber. 97, 483 (1964).

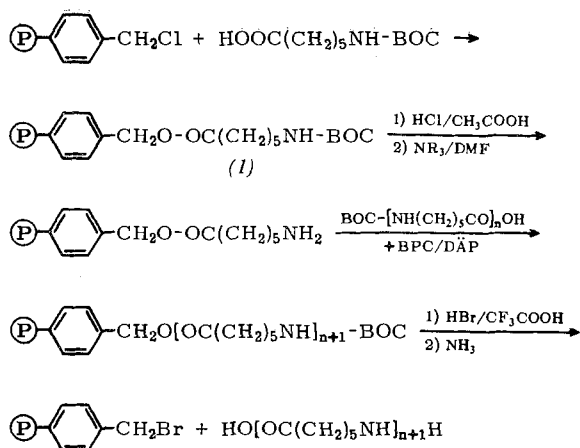
Synthese molekulareinheitlicher Oligoamide an hochmolekularen Trägern [1]

Von Priv.-Doz. Dr. M. Rothe und Dipl.-Chem. Hj. Schneider

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz

Wir haben die Synthese molekulareinheitlicher linearer Oligomerer $\text{H}[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_n\text{OH}$ der ϵ -Aminocapronsäure bis zum Polymerisationsgrad $n = 11$ nach dem von Merrifield^[2] für die Peptidsynthese ausgearbeiteten Verfahren (covalente Bindung der schrittweise zu verlängernden Oligoamidkette an einen unlöslichen makromolekularen Träger) durchgeführt^[3]. Zur Amidverknüpfung wurden die bei diesem Verfahren bisher nicht benutzten Phosphorigsäureester-chloride^[4] eingesetzt, die auch in heterogener Reaktion einen quantitativen Umsatz der an den Träger gebundenen Oligomeren — eine Voraussetzung für die Einheitlichkeit der Produkte — ergeben.

Dazu wird z.B. N-tert.-Butoxycarbonyl-mono- oder -di- ϵ -aminocapronsäure (Fp = 41 °C bzw. 66 °C) mit o-Phenylenchlorphosphit (BPC) in ein gemischtes Anhydrid übergeführt und dieses bei 100 °C auf der Schüttelmaschine mit der als Benzylester an den Träger (chlormethyliertes Polystyrol, vernetzt mit 2 % Divinylbenzol, Korngröße 200–400 mesh) gebundenen ϵ -Aminocapronsäure (1) umgesetzt. Die Bindung des Monomeren an den Träger, die Abspaltung der BOC-Schutzgruppe und — nach mehrfacher Wiederholung des Verfahrens — der gesamten Oligomerenkette geht aus dem Formelschema hervor und erfolgte unter Standardbedingungen^[2]. Mit Diäthylphosphit (DÄP) als Lösungsmittel lassen sich überschüssige Ausgangs- und Nebenprodukte auch bei Verwendung höherer BOC-Oligoamide als „Carboxylkomponenten“ der Kettenverlängerungsreaktion leicht abtrennen. Die molekulare Einheitlichkeit der erhaltenen Oligoamide wurde dünnschichtelektrophoretisch bei pH = 1,9 und 0,3 nachgewiesen. Die Identifizierung der Produkte erfolgte mit Hilfe authentischer Vergleichssubstanzen^[4,5]. Die Ausbeuten lagen bei den niederen, noch wasserlöslichen Oligoamiden



über 90 % und bei den höheren, schwieriger isolierbaren Oligoamiden bei 60 bis 70 %.

Dieses Verfahren scheint auch zur Synthese weit längerer, molekulareinheitlicher Ketten aussichtsreich, da Löslichkeitsschwierigkeiten, die bisher die Darstellung einheitlicher Makromoleküle verhinderten, entfallen.

Eingegangen am 28. Januar 1966,
in veränderter Form am 7. Februar 1966 [Z 150]

[1] XVI. Mitteilung über lineare und cyclische Oligomere. — XV. Mitteilung: M. Rothe et al., Makromolekulare Chem. 91, 23 (1966).

[2] R. B. Merrifield, J. Amer. chem. Soc. 85, 2149 (1963).

[3] M. Rothe, Vortrag vor dem GDCh-Ortsverband Marl am 16. Juni 1965.

[4] G. W. Anderson et al., J. Amer. chem. Soc. 74, 5304, 5307 (1952); M. Rothe et al., Makromolekulare Chem. 75, 122 (1964).

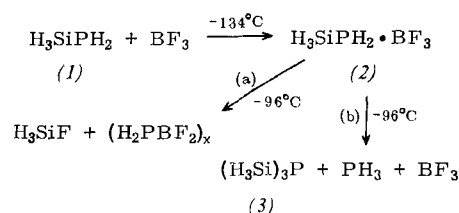
[5] M. Rothe et al., Liebigs Ann. Chem. 609, 88 (1957).

Spaltung und Adduktbildung von Silylphosphinen und Silylarsinen [1]

Von Dr. C. R. Russ und Prof. Dr. A. G. MacDiarmid

John Harrison Laboratory of Chemistry und Laboratory for Research on the Structure of Matter, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania (U.S.A.)

Silylphosphin (1) [2] und BF_3 reagieren bei -134°C zu einem Addukt (2), das bei -96°C in zwei Weisen zerfällt:

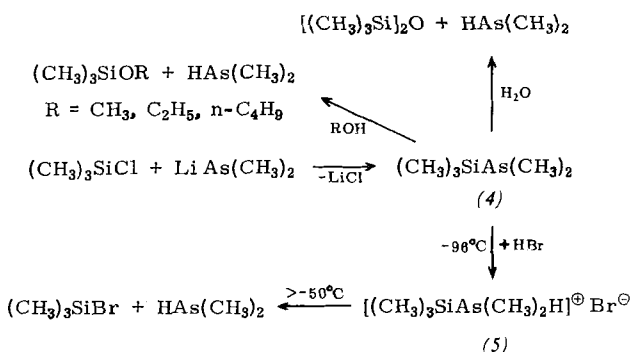


(2) wird etwa zu gleichen Anteilen nach Reaktion (a) und (b) verbraucht.

Trisilylphosphin (3) wird von BF_3 nicht so leicht angegriffen wie (1), da bei der Aufarbeitung der Produkte von Reaktion (b) keine Umsetzung zwischen (3) und BF_3 eintritt.

Dimethyl-(trimethylsilyl)-arsin (4) ($\text{Fp} = -87,6^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 136,4^\circ\text{C}$) wurde mit 76 % Ausbeute aus Dimethylarsinyl-lithium und Chlortrimethylsilan dargestellt. Es bildet bei -96°C mit HBr das Addukt (5), das sich oberhalb -50°C quantitativ zu Bromtrimethylsilan und Dimethylarsin zersetzt. Mit Wasser bei Raumtemperatur reagiert (4) sofort und fast quantitativ zu Dimethylarsin und Hexamethyldisiloxan.

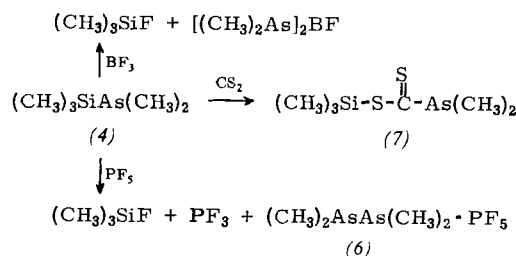
Mit Alkoholen entstehen statt dessen Trimethylsilyläther. Mit Ammoniak oder Dimethylamin tritt keine Reaktion ein. Mit überschüssigem CH_3J reagiert (4) zu Jodtrimethylsilan, Trimethylarsin und wenig Tetramethylarsoniumjodid.



Die Umsetzung zwischen (4) und BF_3 beginnt bei -50°C , verläuft aber erst bei 90°C quantitativ unter Bildung von Bis-(dimethylarsinyl)-borfluorid und Fluortrimethylsilan.

Mit Phosphorpentafluorid reagiert (4) — anders als Dimethyl-(trimethylsilyl)-amin [3] — oberhalb -50°C zu Fluortrimethylsilan, Phosphortrifluorid und zum Addukt (6) aus Phosphorpentafluorid und Tetramethyldiarsin.

Schwefelkohlenstoff schiebt sich in die Si-As-Bindung ein, ähnlich wie in die Si-N-Bindung [4]. Das Produkt, S-Tri-methylsilyl-C-dimethylarsinylformiat (7), zersetzt sich bei 90°C vollständig.



Eingegangen am 1. Februar 1966 [Z 147]

[1] Gefördert von der Advanced Research Projects Agency, Office of the U.S. Secretary of Defense.

[2] G. Fritz u. H. O. Berkenhoff, Z. anorg. allg. Chem. 289, 250 (1957).

[3] G. C. Demitras, R. A. Kent u. A. G. MacDiarmid, Chem. and Ind. 1964, 1712.

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

Alkylierung von Aminoxyden mit Sultonen

Von Dr. W.-D. Willmund

Wissenschaftliches Laboratorium, Henkel & Cie., Düsseldorf

Bei der Reaktion von tert.-Aminoxyden mit Alkylhalogeniden entstehen im nucleophilen Angriff O-Alkylhydroxylammonium-halogenide [1].

Wir fanden, daß die Alkylierung von tert.-Aminoxyden mit 1,3-Propansulton (1) in siedendem Aceton oder Äthanol zu den O-Propylhydroxylammonium-sulfobetainen (2) führt.

Reaktionsbedingungen: In siedendem Aceton gelöstes Trialkylaminoxid wird mit der gleichen Molmenge Sulton tropfenweise versetzt. Das Sulfobetain fällt rein und kristallin aus, wird nach 2 Std. abgesaugt, mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Pyridinoxid wird in der Schmelze oder in etwas Äthanol umgesetzt.