

Formimidsäure-alkylester-hydrochloride (2) haben keine definierten Schmelzpunkte. Ihre Struktur folgt aus der Elementaranalyse, aus der thermischen Zersetzung zu Formamid und Alkylchlorid (gaschromatographisch identifiziert) sowie aus charakteristischen^[2] Reaktionen: Mit überschüssigem Alkohol erfolgt Alkoholyse zu Orthoameisensäure-trialkylestern und Ammoniumchlorid; die Umsetzung mit Ammoniak oder Aminen liefert in guten Ausbeuten Formamidine; Erhitzen von (2) in Gegenwart von Tri-n-butylamin liefert das für viele Synthesen^[3] wertvolle 1,3,5-Triazin (3) mit 79 % Ausbeute. Die Verbindungen (2) und (3) wurden bisher aus wasserfreier Blausäure gewonnen^[4,5] und sind jetzt wesentlich einfacher zugänglich.

Versuche, das Benzoylchlorid durch andere Säurehalogenide, (z.B. Sulfonsäurechloride, Acetylchlorid, anorganische Säurehalogenide) zu ersetzen, verliefen negativ; es trat entweder keine Reaktion oder Alkoholyse der Säurehalogenide ein. Äthanol ließ sich durch andere primäre und sekundäre Alkohole ersetzen, wobei die entsprechenden Formimidsäureester-hydrochloride (2) mit folgenden Ausbeuten erhalten wurden^[6]: R = n-C₃H₇: 80 %; R = iso-C₃H₇: 60 %; R = n-C₄H₉: 79 %; R = CH₃: 70 %.

Formimidsäure-äthylester-hydrochlorid:

Zu einer Lösung von 140,6 g Benzoylchlorid in 700 ml wasserfreiem Äther tropft man unter Rühren innerhalb von 45 min bei 10 bis 20 °C ein Gemisch von 45 g Formamid und 46 g Äthanol. Man rührt noch 15 min, saugt das ausgefallene Hydrochlorid ab, wäscht mit 200 ml wasserfreiem Äther und trocknet im Vakuum über Phosphorpentoxid. Ausbeute: 109 g (99 %). Aus dem Filtrat läßt sich 1 mol Benzoesäure isolieren.

Eingegangen am 3. April 1967 [Z 485]

[*] Dr. R. Ohme and Prof. Dr. E. Schmitz
Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
1199 Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee

[1] H. Bredereck, R. Gompper, H. Rempfer, K. Klemm u. H. Keck, Chem. Ber. 92, 329 (1959).

[2] R. Roger u. D. G. Neilson, Chem. Reviews 61, 179 (1961).

[3] Ch. Grundmann, Angew. Chem. 75, 393 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 309 (1963).

[4] F. C. Schaefer u. G. A. Peters, J. org. Chemistry 26, 2778 (1961).

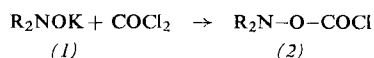
[5] Vgl. [3], S. 404 bzw. 320.

[6] Patent angemeldet.

N,N-Disubstituierte Derivate des O-Chlorformylhydroxylamins als Reagentien für die Peptid-Synthese

Von H. Groß und L. Bilk[*]

Durch Umsetzung der Alkali- oder Trialkylammoniumsalze von N-Hydroxysuccinimid (1a) oder N-Hydroxyphthalimid (1b) in CH₂Cl₂ oder CCl₄ mit überschüssigem Phosgen bei 0 bis -5 °C sind in guten Ausbeuten die Derivate (2) des O-Chlorformylhydroxylamins zugänglich.



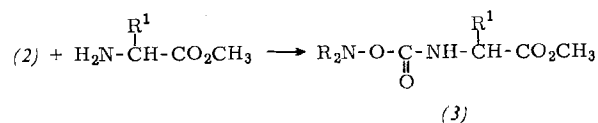
(a), R₂ = -OC-(CH₂)₂-CO-

(b), R₂ = ortho -OC-C₆H₄-CO-

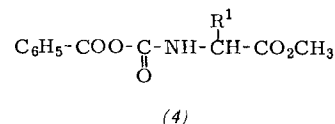
Das wenig beständige Succinimid-Derivat (2a) fällt aus der filtrierten Lösung nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum als Öl an, während das gut haltbare Phthalimid-Derivat (2b) in kristalliner Form isoliert werden konnte.

Aminosäureester reagieren bei 0 bis -5 °C in Dioxan mit (2) und Triäthylamin zu den Aminooxycarbonyl-Derivaten (3), die durch Abdampfen des Lösungsmittels, Aufnehmen in

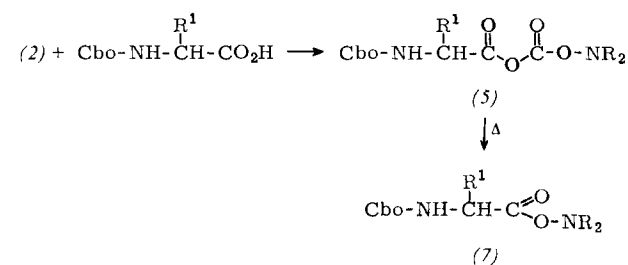
Essigester, Entfernen saurer und alkalischer Beimengungen, Eindampfen und Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther oder Methanol/Wasser rein erhalten werden. Diese Derivate sind sowohl im sauren als auch im alkalischen Medium relativ beständig. Beim Erhitzen mit Na-Benzozat in



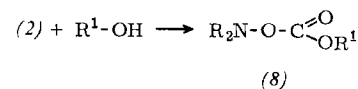
Dioxan/Wasser (2:1) auf 100 °C (90 min) reagieren sie mit etwa 75 % Ausbeute zu den O-Benzoylurethanen (4) (Isolierung und Reinigung wie für (3) beschrieben).



Acylaminosäuren reagieren mit äquimolaren Mengen (2)/Triäthylamin in Tetrahydrofuran innerhalb 1 Std. bei -10 °C mit guten Ausbeuten zu den gemischten Anhydriden (5), die nach Filtration und Einengen der Lösung im Vakuum als gut kristalline und relativ beständige Verbindungen im Gemisch mit Triäthylammoniumchlorid anfallen. Aminolyse des Succinimid-Derivates (5a) mit L-Tyr-OCH₃ in Dioxan-Wasser 25:1 gab innerhalb 24 Stunden bei -10 bis +20 °C mit 81 % Ausbeute Cbo-L-Val-L-Tyr-OCH₃ (6), das wie bei (3) beschrieben aufgearbeitet und aus Essigester/Äther umkristallisiert wurde [Fp = 151–153 °C, [α]_D²⁰ = 53,5° (c = 1,07 in CHCl₃); Lit.^[1]: Fp = 144–147 °C, [α]_D²⁰ = 54±4°]. Analog reagierte das Phthalimid-Derivat (5b) mit L-Tyr-OCH₃ mit 86 % Ausbeute zu (6). Die gemischten Anhydride vom Typ (5) müssen für diese Umsetzung nicht isoliert werden.



Erwärmt man (5a) 30 min auf 130 °C, so wird CO₂ abgespalten, und man erhält nach Umkristallisieren aus Isopropanol das O-(N-Cbo-Amino-acyl)hydroxylamin-Derivat (7). Schließlich führt die Umsetzung von (2) mit 2 mol Alkohol und Pyridin (1,1 Mol) in CH₂Cl₂ bei -5 bis +20 °C innerhalb 12 Std. mit Ausbeuten von 65 bis 73 % zu den O-Alkoxy-carbonyl-hydroxylamin-Derivaten (8), die durch Extrahieren



Verb.	R ₂	R ¹	Fp (°C)	Ausb.	[α] _D ²⁰
(2a)	-CO-(CH ₂) ₂ -CO-		Öl	75	
(2b)	ortho-CO-C ₆ H ₄ -CO-		87–90 [a]	92	
(3a)	-CO-(CH ₂) ₂ -CO-	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	136–138	64	+2,5° [b]
(3b)	ortho-CO-C ₆ H ₄ -CO-	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	118–120	80	+20,4° [b]
(4)		C ₆ H ₅ -CH ₂ -	153–156	75–78	
(7)	-CO-(CH ₂) ₂ -CO-	(CH ₃) ₂ CH-	115–117	46	-25° [c] [2]
(8a)	-CO-(CH ₂) ₂ -CO-	tert.-C ₄ H ₉ -	98–100	65	
(8b)	-CO-(CH ₂) ₂ -CO-	tert.-C ₅ H ₁₁ -	94–96	71	
(8c)	-CO-(CH ₂) ₂ -CO-	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	79–81	70	
(8d)	ortho-CO-C ₆ H ₄ -CO-	tert.-C ₄ H ₉ -	118 (Zers.)	73	

[a] Rohschmelzpunkt. — [b] c = 1 in Dimethylformamid. — [c] c ... 2 in Isopropanol.

der Reaktionsmischung mit Wasser, Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther rein erhalten werden.

Diese Verbindungen reagieren, wie für (8a) und (8c) gezeigt wurde^[3], bei zweistündigem Erwärmen (95 °C) mit Aminosäuren in Dioxan/0,5 M Na₂CO₃-Lösung (2:1) zu Alkoxy-carbonylaminosäuren, die durch Eindampfen der Lösung im Vakuum, Einstellen des pH-Wertes auf 3, Extrahieren mit Essigester und Abdampfen des Lösungsmittels mit hohen Ausbeuten erhalten werden. Ebenso reagiert (8d). Die präparativ besonders wichtigen BOC-Aminosäuren lassen sich so bequemer als über das BOC-Hydrazid darstellen.

Eingegangen am 28. März und 21. April 1967 [Z 497]

[*] Doz. Dr. H. Groß

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
X 1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5

Dipl.-Chem. L. Bilk
Forschungsabteilung des VEB Berlin-Chemie
X 1199 Berlin-Adlershof, Glienicke Weg 180

[1] W. Rittel, B. Iselin, H. Kappeler, B. Riniker u. R. Schwyzer, *Helv. chim. Acta* 40, 618 (1957).

[2] G. W. Anderson, J. E. Zimmermann u. F. M. Callahan, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1839 (1964). — Fp = 116–117 °C, $[\alpha]_D^{25} = -25,1^\circ$.

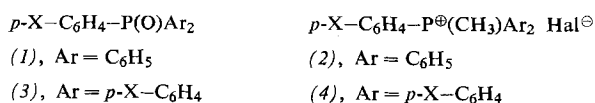
[3] M. Frankel, D. Ladkany, G. Gilon u. Y. Wolman, *Tetrahedron Letters* 1966, 4765.

Spektroskopische Substituentenkonstanten phosphorhaltiger Gruppen^[1]

Von G. P. Schiemenz^[*]

Die spektroskopische Konstante $\delta\lambda_0$ der Doub-Vandenbelt-Gleichung (a)^[2] beschreibt näherungsweise den mesomeren Effekt eines Substituenten. Für den Phosphinyl- und Phosphonium-Phosphor in den Dimethylanilinen (1a) bis (4a) errechnen sich aus der Lage der Hauptbande im vorgeschriebenen Solvens Wasser^[2] mit Gl. (a) und mit $\delta\lambda_0^N(\text{CH}_3)_2 = 62,1$ ^[3] $\delta\lambda_0$ -Werte von 41,1 bis 42,0 bzw. 44,5 bis 45,7, was auf einen –M-Effekt etwa wie bei der Cyan- und Carboxylat-Gruppe ($\delta\lambda_0 = 43,9$ bzw. 44,7^[2]) hinweist. Diese aus den Spektren weniger Verbindungen gewonnenen Werte sind jedoch nicht sehr sicher.

Zuverlässigere Werte sollten wie bei den Hammett-Konstanten^[4] durch Ausgleichsrechnung an einer Reihe systematisch mit +M-Gruppen substituierten Phosphinoxiden und Phosphoniumsalzen zugänglich sein. Die monofunktionellen Derivate (1) und (2) kamen hierfür nicht in Betracht, weil namentlich bei „elektronisch schwachen“ Substituenten X die Absorption des Restes $p\text{-X-C}_6\text{H}_4$ von der der beiden Phenylgruppen überdeckt wird^[5]. Diese Störung entfällt bei den trisubstituierten Verbindungen (3) und (4). Bei ihnen bleibt zwar innerhalb der Reihen (3) und (4) der als Substituent der Verbindungen $\text{X-C}_6\text{H}_5$ betrachtete Rest -P(O)Ar_2 bzw. $\text{-P}^+(\text{CH}_3)\text{Ar}_2$ nicht gleich, jedoch hatten wir früher gefunden^[3,5], daß die Absorption eines $p\text{-X-C}_6\text{H}_4$ -Restes von der Gegenwart selbst „elektronisch starker“ Substituenten an den weiteren aromatischen Ringen nur geringfügig abhängt.



Bei einer graphischen Auftragung von $\delta\lambda_0$ der Substituenten X gegen λ_{max} der Hauptbande der Verbindungen (3) und (4) ordnen sich die Meßpunkte jeweils längs einer Geraden, von der lediglich die Punkte der Phenolate – wohl wegen der Häufung geladener Substituenten^[2] – nennenswert abweichen. Die übrigen Werte geben nach der Approximation über die kleinsten Fehlerquadrate die „ausgezeich-

neten“^[4] Gleichungen (b) und (c) und damit $\delta\lambda_0^{\text{PO}} = 40,0$ (bei $\lambda_0 = 183,1 \text{ m}\mu$) und $\delta\lambda_0^{\text{P}^+\text{CH}_3} = 47,1$ (bei $\lambda_0 = 175,9 \text{ m}\mu$). Bei Normierung auf $\lambda_0 = 180 \text{ m}\mu$ ^[2] folgen $\delta\lambda_0^{\text{PO}} = 43,1$ und $\delta\lambda_0^{\text{P}^+\text{CH}_3} = 43,0$.

$$\lambda_{\text{max}} = (\delta\lambda_0' \cdot \delta\lambda_0'')/k + \lambda_0 \quad (a)$$

($\delta\lambda_0'$, $\delta\lambda_0''$ spektroskopische Substituentenkonstanten,
 $k = 24,05$, $\lambda_0 = 180 \text{ m}\mu$)

$$\lambda_{\text{max}} = 1,661 \cdot \delta\lambda_0^{\text{PO}} + 183,1 \quad (b)$$

($r = 0,995$, $s = \pm 2,5 \text{ m}\mu$)

$$\lambda_{\text{max}} = 1,959 \cdot \delta\lambda_0^{\text{P}^+\text{CH}_3} + 175,9 \quad (c)$$

($r = 0,998$, $s = \pm 1,8 \text{ m}\mu$)

X	$\delta\lambda_0^X$	Phosphinoxid		Phosphoniumsalz		
			$\lambda_{\text{max}} (\text{m}\mu)$ in H ₂ O		Hal	$\lambda_{\text{max}} (\text{m}\mu)$ in H ₂ O
(CH ₃) ₂ N	62,1 [3]	(1a)	286	(2a)	J	295
(CH ₃) ₂ N	62,1 [3]	(3a)	288,5	(4a)	J	298
⊖O	55,0 [2]	(3b)	266	(4b)	Cl	271
H ₂ N	50,0 [2]	(3c)	263			
CH ₃ O	36,8 [2]	(3d)	244	(4d)	J	247
HO	36,1 [2]	(3e)	242	(4e)	Cl	246
CH ₃	29,6 [2]	(3f)	231,5	(4f)	J	231,5
Cl	29,3 [2]	(3g)	235,5	(4g)	J	235,5
H	24,05 [2]	(3h)	222,5	(4h)	Br	224

Eingegangen am 3. April 1967 [Z 483]

[*] Dr. G. P. Schiemenz

Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

[1] Vorgetragen auf der Westdeutschen Chemiedozenten-Tagung, Saarbrücken, am 12. April 1967.

[2] L. Doub u. J. M. Vandenbelt, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 2714 (1947).

[3] G. P. Schiemenz, *Tetrahedron Letters* 1964, 2729.

[4] H. H. Jaffé, *Chem. Reviews* 53, 191 (1953).

[5] G. P. Schiemenz, Vortrag auf der Westdeutschen Chemiedozenten-Tagung, Würzburg, am 28. April 1966.

Dibenzo[b,e]phosphorin

Von P. de Koe und F. Bickelhaupt^[*]

Die Neigung zur Bildung von $\pi\pi$ -hybridisierten Bindungen ist beim Phosphor (ebenso wie bei anderen Elementen der 3. Periode) sehr gering. Es gelang daher erst in jüngster Zeit, Derivate des dreiwertigen Phosphors mit der Koordinationszahl 2 darzustellen^[1]. Wir stellten uns die Aufgabe, das Phosphoranalogon des Acridins, Dibenzo[b,e]phosphorin (= 9-Phosphaanthracen) (1) durch HCl-Abspaltung aus 5-Chlor-5,10-dihydrodibenzo[b,e]phosphorin (2)^[2] zu synthetisieren. Zur Darstellung von (2) arbeiteten wir zwei neue Verfahren aus:

a) Die Lösung der Di-Grignardverbindung aus 2,2'-Dibromdiphenylmethan (3) in Tetrahydrofuran wurde zu der auf –80 °C gekühlten Lösung von Diäthylaminodichlorphosphin in Tetrahydrofuran getropft (Molverhältnis ca. 1:1). Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Cyclohexan extrahiert und in das Filtrat HCl-Gas ein-

