

Tabelle 1. Atomkoordinaten.

	x	y	z
Zn ¹	0	0	0
Zn ²	0.2594 (4)	0.3167 (3)	0.1221 (3)
Zn ³	-0.0103 (4)	0.1282 (3)	-0.2375 (3)
Zn ⁴	0.2328 (4)	-0.0558 (3)	-0.1274 (3)
O ¹	0.0198 (17)	0.2338 (15)	-0.0033 (14)
O ²	0.2409 (12)	0.0733 (9)	0.1009 (8)
O ³	0.2320 (19)	0.1838 (17)	-0.1134 (14)
O ⁴	-0.0032 (18)	-0.0972 (16)	-0.2274 (14)
C ¹	-0.0636 (31)	0.3535 (26)	0.0477 (25)
C ²	0.3460 (36)	0.0440 (32)	0.2306 (23)
C ³	0.3154 (33)	0.2777 (28)	-0.1562 (27)
C ⁴	-0.1027 (32)	-0.2658 (27)	-0.3720 (24)
C ⁵	0.4085 (36)	0.5488 (30)	0.3016 (31)
C ⁶	-0.1441 (38)	0.1579 (34)	-0.4255 (25)
C ⁷	0.3233 (33)	-0.2438 (29)	-0.2021 (25)

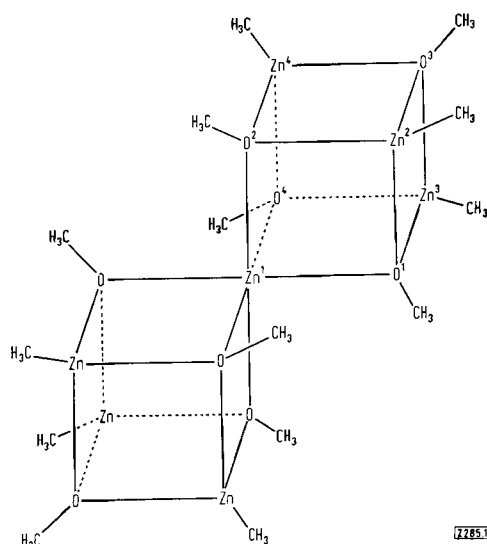


Tabelle 2. Zn—Zn- und Zn—O-Abstände in Å.

Zn ¹ —Zn ²	3.068 (3)	Zn ² —Zn ³	3.033 (3)
Zn ¹ —Zn ³	3.134 (4)	Zn ² —Zn ⁴	3.095 (4)
Zn ¹ —Zn ⁴	3.173 (4)	Zn ³ —Zn ⁴	3.033 (5)
Zn ¹ —O ¹	2.068 (15)	Zn ³ —O ¹	2.103 (16)
Zn ¹ —O ²	2.077 (11)	Zn ³ —O ³	2.069 (17)
Zn ¹ —O ⁴	2.170 (17)	Zn ³ —O ⁴	2.026 (16)
Zn ² —O ¹	2.039 (15)	Zn ⁴ —O ²	2.147 (16)
Zn ² —O ²	2.038 (9)	Zn ⁴ —O ³	2.041 (16)
Zn ² —O ³	2.122 (16)	Zn ⁴ —O ⁴	2.039 (17)

größer als 90° (93–98°). Die vier Atome einer Würfelfläche liegen aber jeweils in einer Ebene.

Von den drei Bindungen eines Zn-Atoms zu O-Atomen ist eine jeweils deutlich länger (vgl. Tabelle 2), d. h., die Würfel sind nach einer Richtung gestreckt. Die Zn—O-Abstände an Zn¹ mit KZ 6 (im Symmetriezentrum des Moleküls und im Symmetriezentrum der Elementarzelle) sind größer als die vergleichbaren Abstände an den anderen Zn-Atomen mit KZ 4.

[*] Doz. Dr. M. L. Ziegler und Prof. Dr. J. Weiss
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] G. E. Coates u. D. Ridley, J. Chem. Soc. 1965, 1870.

[2] H. M. M. Shearer u. C. B. Spencer, Chem. Commun. 1966, 194.

[3] W. H. Eisenhuth u. J. R. van Wazer, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5397 (1968).

[4] W. R. Busing, K. O. Martin u. H. A. Levy, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., 1962.

Die C-Atome der CH₃-Gruppen sind in Richtung der Raumdiagonalen lokalisiert. Die Abstände Zn—C betragen im Mittel 1.953 Å, die Abstände O—C zwischen 1.42 und 1.49 Å.

Die Rechnungen wurden im Astronomischen Recheninstitut der Universität Heidelberg (Siemens 2002) durchgeführt, die Verfeinerung mit dem ORFLS-Programm^[4] am Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt.

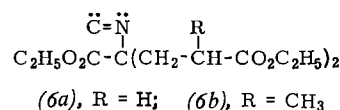
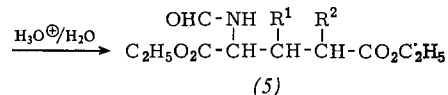
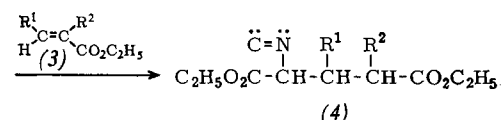
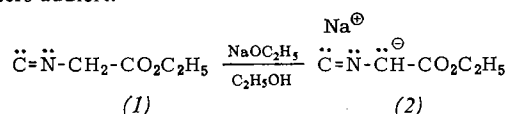
Eingegangen am 17. August 1970 [Z 285]

Glutaminsäure-Derivate aus α-metalliertem Isocyanessigsäureester und Acrylestern^[1]

Von Ulrich Schöllkopf und Kurt Hantke^[*]

Läßt man Isocyanessigsäureäthylester (1)^[2] in Äthanol in Gegenwart von katalytischen Mengen Natriumäthanolat mit Acrylsäureäthylestern (3) reagieren, so sind in befriedigenden Ausbeuten α-Isocyan-glutarsäureäthylester (4) zu isolieren.

Entscheidende Zwischenstufe der Synthese ist der α-metallierte Isocyanessigsäureäthylester (2), der sich in einer Michael-Addition an die aktivierte Doppelbindung des Acrylesters addiert.



Die Umsetzung von 3 Äquivalenten Acrylester bzw. Methacrylester mit einem mol (1) bei 50°C und unter Verwendung von 0.14 Äquivalenten Katalysator liefert das Bis-Addukt (6a) zu 72% bzw. (6b) zu 75%.

Die Verbindungen (4) lassen sich durch ca. 1.5-stündiges Behandeln mit ca. 2-proz. äthanolischer Salzsäure in N-Formyl-glutaminsäureäthylester (5) überführen.

(4)		Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)
R ¹	R ²		
H	H	150/10	48
CH ₃	H	151/10	63
C ₆ H ₅	H	165/1.5	42
CO ₂ C ₂ H ₅	H	128/0.1	31
H	CH ₃	80/0.1	40

α-Isocyan-β-methyl-glutarsäurediäthylester:

Zu einer Lösung von 0.15 g (6.5 mmol) Natrium in 20 ml wasserfreiem Äthanol tropft man in ca. 0.5 Std. unter Rühren die Mischung von 4.54 g (40 mmol) Isocyanessigsäureäthylester und 4.56 g (40 mmol) Crotonsäureäthylester, wobei die Temperatur auf etwa 50°C ansteigt. Man läßt 24 Std. stehen, destilliert das Äthanol ab und neutralisiert den Rückstand mit 0.2 N Salzsäure. Man schüttelt mit 100 ml Äther, trocknet den Extrakt über Magnesiumsulfat

und fraktioniert den Rückstand, wobei 5.92 g α -Isocyan- β -methyl-glutarsäurediäthylester ($K_p = 151^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$) erhalten werden (ca. 60:40-Diastereomerenmischung). — IR-Spektrum (Film): 2145 cm^{-1} ($\nu_{\text{N}=\text{C}}$), 1740 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$). NMR-Spektrum (CCl_4 , τ): 5.58 (d, $J \approx 3.5\text{ Hz}$), 5.42 (d, $J \approx 3\text{ Hz}$) für das zur Isocyangruppe α -ständige Proton.

Abweichend hiervon verfährt man bei der Synthese des unsubstituierten α -Isocyan-glutarsäurediäthylesters und des α -Isocyan- γ -methyl-glutarsäurediäthylesters. Um die Bildung der (hier sehr leicht entstehenden) Bis-Addukte (6) zu vermeiden, legt man 2 Äquivalente (1) in Äthanol mit Natriumäthanolat vor und tropft 1 Äquivalent (3) zu.

N-Formyl- β -methyl-glutaminsäurediäthylester:

4.59 g (20 mmol) α -Isocyan- β -methyl-glutarsäurediäthylester versetzt man mit 20 ml Äthanol und 1 ml 35-proz. Salzsäure und läßt 1.5 Std. bei Raumtemperatur stehen. Man neutralisiert mit 0.56 g (10 mmol) gepulvertem Kaliumhydroxid, filtriert das ausgefallene Kaliumchlorid ab und fraktioniert das Filtrat. Man erhält 4.18 g (85%) *N*-Formyl- β -methylglutaminsäurediäthylester ($K_p = 125^\circ\text{C}/0.07\text{ Torr}$). — IR-Spektrum (Film): 1690 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ Amid), 1730 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ Ester), 1520 cm^{-1} (ν_{NH}), 3300 cm^{-1} (ν_{NH}). NMR-Spektrum (CCl_4 , τ): 1.82 ($\text{HC}=\text{O}$).

Eingegangen am 3. September 1970 [Z 275]

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf, cand. chem. K. Hantke
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

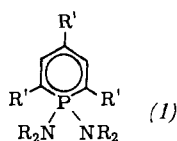
[1] Synthesen mit α -metallierten Isocyaniden, 8. Mitteilung. — 7. Mitteilung: U. Schöllkopf u. D. Hoppe, *Angew. Chem.* 82, 483 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 459 (1970).

[2] I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knapfer u. K. Offermann, *Angew. Chem.* 77, 492 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 472 (1965).

Struktur von 1,1-Bis(dimethylamino)-2,4,6-triphenylphosphorin

Von Ulf Thewalt, Charles E. Bugg und Albert Hettche[*]

Dimroth und Mitarbeitern^[1] gelang kürzlich die Darstellung eines Phosphorins mit $-\text{NR}_2$ -Substituenten am P-Atom, nämlich der Verbindung (1), $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$. Die Eigenschaften der Verbindung deuteten auf einen aromatischen Charakter des C_5P -Ringsystems.



Die Röntgenstrukturanalyse einer Verbindung des Typs (1) erschien deshalb von Interesse, besonders im Hinblick auf einen Vergleich mit *P*-Alkyl- oder *P*-Alkoxyphosphorinen.

Gelb fluoreszierende, tafelig ausgebildete, orthorhombische Kristalle von 1,1-Bis(dimethylamino)-2,4,6-triphenylphosphorin (1), $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, wurden beim langsamen Eindunsten einer äthanolischen Lösung erhalten. Kristalldaten: Raumgruppe Pbc_a ; $a = 13.99\text{ Å}$, $b = 15.66\text{ Å}$, $c = 21.62\text{ Å}$; $Z = 8$; $d_{\text{ro}} = 1.156$, $d_{\text{exp}} = 1.16\text{ g/cm}^3$. Die Intensitäten von annähernd 4000 unabhängigen Reflexen wurden auf einem automatischen Picker-Diffraktometer mit Cu-K_α -Strahlung gemessen. Die Strukturbestimmung basierte auf der Symbolischen Additionsmethode^[2], welche mit einem FORTRAN-Programm iterierend durchgeführt wurde. Die Festlegung der Vorzeichen und Symbole der 237 stärksten Reflexe ($E \geq 1.9$) dauerte hiermit auf einer TR4-Anlage nur wenige Minuten. Eine mit den erhaltenen Werten gerechnete E-Fouriersynthese ergab die Lagen aller Nicht-Wasserstoffatome. Kleinste-Quadrate-Verfeine-

rung der Struktur — in späteren Stadien unter Einbeziehung der Wasserstoffatome — führte zu einem konventionellen R-Index von 9.1% für alle 3932 Reflexe.

Abbildung 1 zeigt eine Projektion des Moleküls mit den wesentlichen Bindungsabständen und -winkeln. Die Geometrie des PC_5 -Ringes [fast planar; Abweichungen von der $\text{C}(2)\text{PC}(4)$ -Ebene: $\text{C}(1) - 0.055\text{ Å}$, $\text{C}(3) 0.026\text{ Å}$, $\text{C}(5) 0.003\text{ Å}$; Mittelwert der $\text{P}-\text{C}$ -Abstände, 1.739 Å , zwischen $\text{P}-\text{C}$ -Einfach- und Doppelbindungsabstand liegend (1.82 bzw.

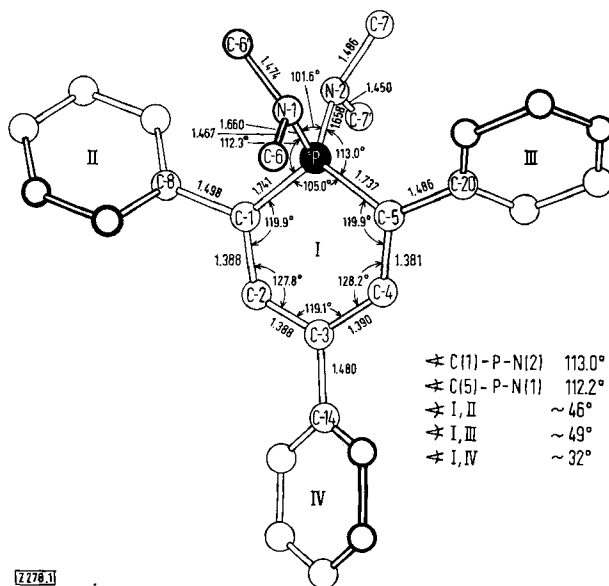


Abb. 1. Projektion eines 1,1-Bis(dimethylamino)-2,4,6-triphenylphosphorin-Moleküls entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die Standardabweichungen der Bindungslängen (Å) liegen bei ca. 0.005 Å.

1.66 Å ^[3]; gut übereinstimmende $\text{C}-\text{C}$ -Abstände mit Mittelwert von 1.387 Å) und die Koordinationsverhältnisse am P-Atom [verzerrt tetraedrisch; $\text{C}-\text{P}-\text{C}$ - und $\text{N}-\text{P}-\text{N}$ -Winkel deutlich kleiner als Tetraederwinkel; $\text{N}(1)\text{PN}(2)$ -Ebene senkrecht auf $\text{C}(1)\text{PC}(5)$ -Ebene] stimmen ausgezeichnet mit denen der *P*-Alkyl- und *P*-Alkoxyphosphorine überein^[4,5]. Wie dort kann aus Molekülgestalt und -dimensionen auf den aromatischen Charakter des C_5P -Systems geschlossen werden. Der gegenüber 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenylphosphorin^[5] von 93° auf 101.6° aufgeweitete Ligand-P-Ligand-Winkel dürfte durch die größere Raumbeanspruchung der NR_2 -Gruppen bedingt sein. Die beiden $\text{P}-\text{N}$ -Bindungen sind mit 1.66 Å deutlich kürzer als die $\text{P}-\text{N}$ -Einfachbindung ($1.77 \pm 0.02\text{ Å}$ in $\text{Na}[\text{PO}_3\text{NH}_3]$ ^[6]). Dies deutet auf eine den Einfachbindungen überlagerte $d_{\pi p} - \pi$ -Wechselwirkung hin. Die Anordnung der drei Phenylgruppen ist propellerartig.

Eingegangen am 4. September 1970 [Z 278]

[*] Dr. U. Thewalt
Mineralogisches Institut der Universität
355 Marburg, Deutschhausstr. 10
Dr. C. E. Bugg
Institute of Dental Research and Laboratory of
Molecular Biology
University of Alabama in Birmingham
Birmingham, Alabama 35233 (USA)
Dipl.-Chem. A. Hettche
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstr. 7

[1] K. Dimroth, A. Hettche, W. Städe u. F. W. Steuber, *Angew. Chem.* 81, 784 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 770 (1969).

[2] J. Karle u. I. L. Karle, *Acta crystallogr.* 21, 849 (1966).

[3] J. C. J. Bart, *J. chem. Soc. (London) B* 1969, 350.

[4] J. J. Daly u. G. Märkl, *Chem. Commun.* 1969, 1057.

[5] U. Thewalt, *Angew. Chem.* 81, 783 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 769 (1969).

[6] D. W. J. Cruickshank, *Acta crystallogr.* 17, 671 (1964).