

einen hohen Doppelbindungscharakter. Die C—C-Bindungen zwischen Vierring und Estergruppen sind verkürzt.

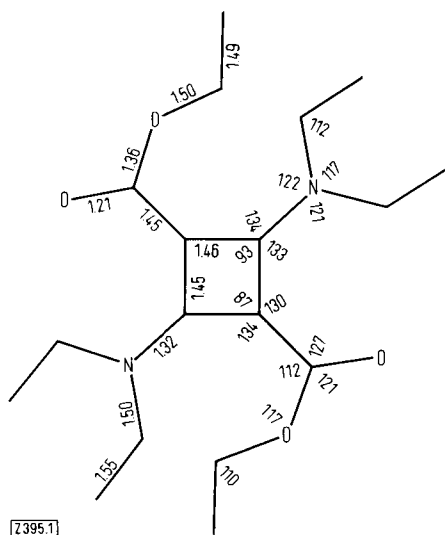


Abb. 1. Bindungslängen und Bindungswinkel von (1).

Im Rahmen der Fehlergrenze ist der Vierring eben. Die Estergruppen sind im Gegensatz zu den Aminogruppen um etwa 20° aus der Ebene des Vierrings abgeknickt.

Eingegangen am 15. März 1971 [Z 395]

[1] R. Gompper u. G. Seybold, *Angew. Chem.* 80, 804 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 824 (1968); M. Neuenschwander u. A. Niederhauser, *Helv. Chim. Acta* 1970, 519.

[2] Für die Überlassung der eingeschmolzenen Kristalle danken wir Herrn Dr. G. Seybold und Herrn Prof. Dr. R. Gompper.

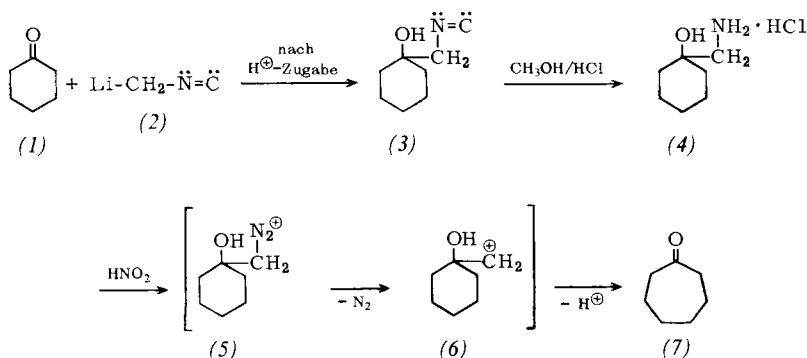
[3] J. Karle u. I. L. Karle, *Acta Crystallogr.* 21, 849 (1966).

[4] W. R. Busing, K. O. Martin u. H. A. Levy, ORFLS, a Fortran Crystallographic Least Squares Program, ORNL-TM-305, 1962.

Homologisierung cyclischer Ketone mit Isocyanmethyllithium^[1]

Von Ulrich Schöllkopf und Peter Böhme^[*]

Mit Isocyanmethyllithium (2), dargestellt aus Methylisocyanid und Butyllithium in Tetrahydrofuran^[2], läßt sich die Aminomethyl-Gruppe bequem und in guten Ausbeuten nucleophil in Carbonylverbindungen einführen^[3, 4].



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

Mit Cycloalkanonen erhält man so 1-Aminomethyl-1-cycloalkanole, die u. a. als Ausgangsstufen für die Ringerweiterung nach Tiffeneau-Demjanov^[5] Bedeutung besitzen. So liefert z. B. Cyclohexanon (1) mit (2) 1-Isocyanmethyl-1-cyclohexanol (3) (77% Ausbeute), das mit Methanol/Chlorwasserstoff in das Hydrochlorid (4) (>63%) umzuwandeln ist. Diazotieren in wäßriger Essigsäure mit Natriumnitrit^[6] liefert über die Zwischenstufen (5) und (6) Cycloheptanon (7). Aus Cycloheptanon oder Cyclo-dodecanon erhält man die 1-Isocyanmethyl-Verbindungen zu 95 bzw. 90% und daraus die Hydrochloride zu ca. 80 bzw. 67%.

Diese Homologisierung dürfte ergiebiger sein als der über das Cyanhydrin^[5, 6] oder Nitromethyl-Addukt^[5, 7] führende Weg, weil die Umsetzung des Ketons mit (2) irreversibel verläuft und die katalytische Hydrierung durch einen einfachen Methanolise-Prozeß ersetzt ist.

Cycloheptanon (7) aus Cyclohexanon (1):

Zur Lösung von 4.1 g (0.1 mol) Methylisocyanid in 150 ml trockenem Tetrahydrofuran tropfte man bei -60°C unter Stickstoff und unter Rühren 0.1 mol n-Butyllithium (40.9 ml einer auf -70°C gekühlten 2.44 N Lösung in Pentan). In die Suspension des Isocyanmethyllithiums wurden 9.8 g (0.1 mol) (1) so eingetropft, daß die Temperatur -55°C nicht überschritt. Nach ca. 10 min tropfte man 6 g (0.1 mol) Eisessig in 10 ml Tetrahydrofuran zu, goß in 300 ml Eiswasser, extrahierte mit 3 × 100 ml Äther, trocknete die ätherische Lösung über MgSO₄ und zog das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum (Rotationsverdampfer) ab. Zurück blieben 10.7 g (77%) (3) (gelbes Öl, K_p=80°C/0.1 Torr). IR-Spektrum (Film): 2045 cm⁻¹ (ν NC); 3440 cm⁻¹ (ν OH). - 2 g (14.4 mmol) des rohen (3) fügte man portionsweise (heftige Reaktion!) zur Lösung von 2 g gasförmigem Chlorwasserstoff in 10 ml Methanol. Nach 24 Std. bei Raumtemperatur fällte man zunächst mit ca. 50 ml Äther (Bildung von Kristallen) und dann weiter mit ca. 100 ml Äther insgesamt 1.5 g (63%) (4) (weiße Plättchen; F_p=211°C). Beim Einengen der Mutterlauge erhielt man weiteres (4), das aber noch Spuren (1) enthält und verworfen wurde. - In 15 ml Wasser und 3 ml Eisessig löste man 1.65 g (10 mmol) (4) und tropfte (Kühlen mit Eiskochsalz) die Lösung von 1.04 g (15 mmol) NaNO₂ in 5 ml Wasser zu^[7]. Man ließ 24 Std. stehen und dann auf Raumtemperatur kommen. Man neutralisierte mit NaHCO₃, extrahierte mit 3 × 70 ml Äther, trocknete über MgSO₄ und zog das Solvens ab. Man erhielt 0.8 g (71.5%) (7); IR-Spektrum (Film): 1699 cm⁻¹ (ν CO), identisch mit dem eines authentischen Präparats.

Eingegangen am 24. März 1971 [Z 402]

[1] Synthesen mit α-metallierten Isocyaniden, 11. Mitteilung. - 10. Mitteilung: U. Schöllkopf u. R. Schröder, *Angew. Chem.* 83, 358 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 333 (1971).

[2] Vgl. U. Schöllkopf u. F. Gerhart, *Angew. Chem.* 80, 842 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 805 (1968).

[3] Vgl. W. Böll, F. Gerhart, A. Nürrenbach u. U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* 82, 482 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 459 (1970).

[4] P. Böhme, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1971. Zu einer über Oxazoline verlaufenden Synthese von 1-Amino-2-alkanolen siehe U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* 82, 795 (1970), dort S. 804; *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 763 (1970), dort S. 772.

[5] P. S. Smith u. D. R. Baer, *Org. Reactions* 11, 157 (1960).

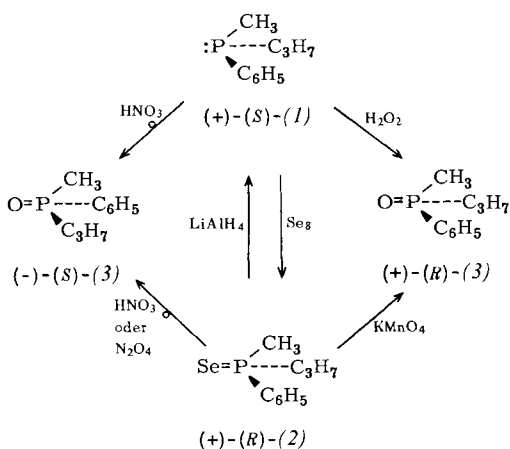
[6] Zur Schwierigkeit der Herstellung von Cyanhydrinen bei z. B. Cycloalkanonen mittlerer Ringgröße vgl. L. Ruzicka, P. L. A. Plattner u. H. Wild, *Helv. Chim. Acta* 28, 613 (1945); V. Prelog u. M. Kobelt, *ibid.* 32, 1187 (1949).

[7] Vgl. *Org. Syntheses* 4, 221 (1963).

Optisch aktive Selenoxo-methyl-phenyl-propyl-phosphorane und ihre Umwandlungen

Von W. Stec, A. Okruszek und Jan Michalski^[*]

Wir fanden, daß die bislang unbekannten^[1] optisch aktiven Selenoxo-trialkyl-(triaryl-)phosphorane leicht durch Addition von Selen an optisch aktive tertiäre Phosphane erhalten werden können. Um die Stereochemie der Anlagerung zu klären, mußten die bekannten absoluten Konfigurationen der Phosphane^[2] und Oxo-phosphorane^[2] mit denen der Selenoxo-phosphorane korreliert werden. Optisch aktive Selenoxophosphorane können auf zwei stereoselektiven Wegen leicht in die Oxo-phosphorane umgewandelt werden sowie stereoselektiv zu den Phosphanen reduziert werden.



Die Behandlung von (+)-(S)-Methyl-phenyl-propyl-phosphoran (1)^[3], $[\alpha]_{578}^{20} = +17.3^\circ$ (Toluol), mit stöchiometrischen Mengen Selen in Benzol gab (+)-(R)-Selenoxo-methyl-phenyl-propyl-phosphoran (2)^[4], $[\alpha]_{578}^{20} = +16.9^\circ$ ^[5], $F_p = 60-75^\circ\text{C}$, während man bei der Addition von Selen an (-)-(R)-(1), $[\alpha]_{578}^{20} = -9.0^\circ$ (Toluol), (-)-(S)-(2) erhielt, $[\alpha]_{578}^{20} = -8.8^\circ$, $F_p = 55-75^\circ\text{C}$. Mehrmalige fraktionierende Kristallisation der Verbindungen (2) aus Cyclohexan erhöhte ihre optische Reinheit. Beide Enantiomere von (2) schmelzen bei $75-76^\circ\text{C}$; ihr Drehwert $[\alpha]_{578}^{20}$ beträgt (+ oder -) 20.2° .

(+)-(R)-(2), $[\alpha]_{578}^{20} = +19.7^\circ$, wird von LiAlH_4 in siedendem Tetrahydrofuran schnell zu (+)-(S)-(1) reduziert, $[\alpha]_{578}^{20} = +17.8^\circ$ (Toluol). Die gleiche Reaktion mit (-)-(S)-(2), $[\alpha]_{578}^{20} = -20.2^\circ$, führt zu (-)-(R)-(1), $[\alpha]_{578}^{20}$

$= -18.65^\circ$ (Toluol). Die Ausbeute betrug bei beiden Reaktionen über 80%. Versuche, die Selenoxo-phosphorane (2) mit anderen Agentien zu reduzieren, gelangen mit Raney-Nickel nur zum Teil^[6] und waren mit $\text{SiHCl}_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ erfolglos.

Die Oxidation der optisch aktiven Selenoxo-phosphorane (2) mit Kaliumpermanganat in Pyridin/Wasser^[7] und mit Salpetersäure^[8] verlief stereochemisch verschieden. (-)-(S)-(2), $[\alpha]_{578}^{20} = -11.3^\circ$, ging mit KMnO_4 in Pyridin/Wasser (2:1 v/v) in (-)-(S)-Oxo-methyl-phenyl-propyl-phosphoran (3) über, $[\alpha]_{578}^{20} = -9.7^\circ$. Von HNO_3 ließ sich (-)-(S)-(2), $[\alpha]_{578}^{20} = -20.2^\circ$, dagegen zu (+)-(R)-(3) oxidieren, $[\alpha]_{578}^{20} = +17.9^\circ$. (+)-(R)-(2), $[\alpha]_{578}^{20} = +20.2^\circ$, ergab mit HNO_3 (-)-(S)-(3), $[\alpha]_{578}^{20} = -17.9^\circ$. Die Oxidation mit N_2O_4 verlief stereochemisch ähnlich wie die Oxidation mit HNO_3 . So konnten wir mit einer 10-proz. N_2O_4 -Lösung in CH_2Cl_2 (+)-(R)-(2), $[\alpha]_{578}^{20} = +20.2^\circ$, zum Oxo-phosphoran (-)-(S)-(3), $[\alpha]_{578}^{20} = -3.2^\circ$, oxidieren, das sich isolieren ließ. (-)-(S)-(2), $[\alpha]_{578}^{20} = -20.2^\circ$, gab (+)-(R)-(2), $[\alpha]_{578}^{20} = +5.6^\circ$. Die beträchtliche Racemisierung ist zweifellos auf die Einwirkung von N_2O_4 auf das entstehende Oxo-phosphoran (3) zurückzuführen^[8].

Da die Stereochemie der Oxidation des Phosphans (1) mit HNO_3 ^[8] und mit H_2O_2 ^[2] gesichert ist, schließen wir aus unseren Experimenten, daß sich Selen an optisch aktive tertiäre Phosphane unter Retention der Konfiguration addiert. Die absolute Konfiguration R wurde demnach dem rechtsdrehenden Selenoxo-phosphoran (2) zugeordnet. Auch die Reduktion des Selenoxo-phosphorans (2) zum Phosphan sowie die Oxidation von (2) mit KMnO_4 in Pyridin/Wasser verläuft nach unserer Ansicht unter Retention, während bei der Oxidation von (2) mit HNO_3 sowie mit N_2O_4 eine Inversion eintritt.

Die entsprechenden Thioxo-phosphorane verhalten sich bei den Umwandlungen stereochemisch sehr ähnlich außer bei der Oxidation mit N_2O_4 . Da man bisher nur wenig über den Mechanismus der Oxidation von Phosphanen sowie Thioxo- und Selenoxo-phosphoranen mit den genannten Oxidationsmitteln weiß, läßt sich diese Beobachtung nur schwierig deuten.

[1] Ein racemisches asymmetrisches Selenoxo-triarylphosphoran mit einer Aminogruppe synthetisierten W. C. Davies u. F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* 1944, 274.

[2] L. Horner, *Pure Appl. Chem.* 9, 225 (1964).

[3] Die optisch aktiven Phosphane (1) wurden durch alkalische Hydrolyse der diastereomeren Benzyl-methyl-phenyl-propyl-phosphonium-dibenzoyltartrate (K. F. Kumli, W. E. McEwen u. C. A. Vander Werf, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 248, 3805 (1959)) und anschließende Reduktion der Oxophosphorane (3) mit $\text{SiHCl}_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ dargestellt (L. Horner u. W. D. Balzer, *Tetrahedron Lett.* 1965, 1157).

[4] Beide Selenoxo-phosphorane (2) gaben korrekte Elementaranalysen und NMR-Spektren und waren dünnschichtchromatographisch rein.

[5] Drehwerte in Methanol gemessen, wenn nicht anders angegeben.

[6] Rac. (2) ergab bei der Reduktion mit Raney-Ni (5-facher Überschuß) in siedendem Äthanol in 7 Std. nur 27% (1).

[7] Eine Retention der Konfiguration bei der Oxidation von Methyl-phenyl-propyl-thioxo-phosphoran mit KMnO_4 in Pyridin beschreibt Horner [2].

[8] Gleiche Arbeitsweise wie bei der Oxidation der entsprechenden optisch aktiven Thioxo-phosphorane (J. Michalski, A. Okruszek u. W. Stec, *Chem. Commun.* 1970, 1495).

[9] W. Stec, A. Okruszek u. M. Mikolajczyk, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

[10] (4) wurde durch Selen-Addition an 2-Methoxy-4-methyl-4H-5,6-dihydro-1,3,2-dioxaphosphorin dargestellt; *cis*-(4): $F_p = 85-87^\circ\text{C}$ /0.2 Torr, NMR (CDCl_3): $\delta(\text{OCH}_3) = 3.8$ ppm, $J_{\text{POCH}} = 14.4$ Hz; *trans*-(4): $F_p = 100-102^\circ\text{C}$ /0.2 Torr, NMR (CDCl_3): $\delta(\text{OCH}_3) = 3.7$ ppm, $J_{\text{POCH}} = 14.4$ Hz. Das Verhältnis der diastereomeren Dioxaphosphorine (4) und (5) ($\pm 5\%$) wurde gasflüssigkeitschromatographisch ermittelt.

[*] Dr. W. Stec, A. Okruszek und Prof. Dr. J. Michalski
Institut für Organische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften
Zwirki 36, Łódź 40 (Polen)