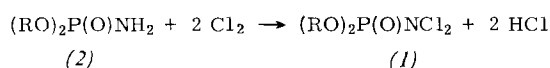


Amido-phosphorsäure-dialkylester (2) mit Chlor in wäßriger, acetatgepufferter Lösung synthetisiert^[1].

Wir stellten fest, daß der Diäthylester von (1) nach destillativer Aufarbeitung des Reaktionsansatzes eine stabile Verbindung ist, deren Herstellung auch im kg-Maßstab problemlos ist.

Die Herstellung der Methylverbindung (1), R = CH₃, im 0.5-mol-Maßstab verlief ebenfalls erwartungsgemäß. Da-



R = CH₃; C₂H₅

gegen detonierte ein 1.5-mol-Ansatz heftig, nachdem die Reaktion beendet und das Gemisch noch eine Stunde gerührt worden war.

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Ansätzen lag in einer längeren Reaktionszeit beim 1.5-mol-Ansatz (6 Stunden gegenüber 2 Stunden). Es ist zu vermuten, daß unter diesen Bedingungen entweder das Amid (2), R = CH₃, oder das N,N-Dichloramid (1), R = CH₃, an der P—N-Bindung teilweise hydrolytisch gespalten wurde, wobei explosive Stickstoff-Chlor-Verbindungen entstanden sein könnten.

Zwierzak^[2] hat selbst nie einen explosiven Zerfall von (1), R = CH₃, beobachtet, allerdings auch keine Ansätze mit mehr als 0.15 mol hergestellt.

Es dürfte daher zu empfehlen sein, bei der Synthese von (1), R = CH₃, eine Ansatzgröße von etwa 0.2 mol nicht zu überschreiten, die Reaktionszeiten kurz (1 bis 1.5 Std) zu halten und die bei der Bearbeitung explosiver Substanzen üblichen Sicherheitsmaßnahmen zu beachten.

Eingegangen am 2. April 1971 [Z 410]

[1] A. Zwierzak et al., Angew. Chem. 80, 285 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 292 (1968); Tetrahedron 26, 3521, 3527 (1970).

[2] A. Zwierzak, persönliche Mitteilung.

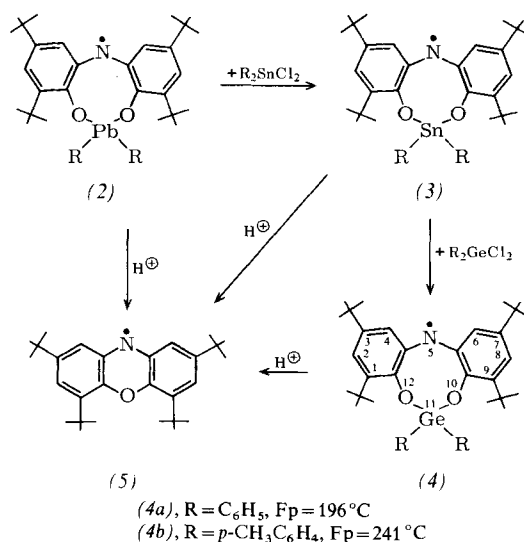
Kristallisierte germaniumhaltige π -Radikale^[**]

Von Hartmut B. Stegmann, Klaus Scheffler und Fritz Stöcker^[*]

Versuche, Lösungen paramagnetischer Organogermaniumverbindungen – insbesondere durch Dissoziation von Hexaaryldigermanen^[1] – herzustellen, blieben bisher erfolglos. Sowohl bei ESR-Untersuchungen germaniumhaltiger Radikalanionen^[2] als auch Ge-substituierter Alkylradikale^[3–5] konnte in den Spektren keine Hyperfeinstruktur gefunden werden, die auf eine magnetische Kopplung zwischen freiem Elektron und ⁷³Ge zurückzuführen ist. Es ist uns nun gelungen, germaniumhaltige paramagnetische Verbindungen als Produkte der Reaktion von 2-Amino-4,6-di-tert.-butylphenoxy (1) mit Diarylgerma-

niumdihalogeniden zu isolieren. Die Ergebnisse der Elementaranalysen^[6], die Massenspektren und das chemische Verhalten sprechen für die Struktur (4).

Die neuen Verbindungen lassen sich auch aus den entsprechenden Zinn-^[7] und Blei-Verbindungen^[8] darstellen, wenn diese mit Diarylgermaniumhalogeniden umgesetzt werden.



Die Radikale (2) bis (4) sind stabil, so daß sie ohne besondere Vorkehrungen isoliert werden können. Bei Reduktion mit H₂/Pt entstehen die diamagnetischen N—H-Heterocyclen, die durch Luftsauerstoff sofort wieder zu den Radikalen oxidiert werden. Bei Einwirkung von konzentrierten Mineralsäuren werden die Radikale abgebaut. Durch Eliminierung der metallorganischen Gruppe entsteht das Phenoxazinylradikal (5)^[9], ohne daß ein Verlust des Paramagnetismus zu beobachten ist.

Die Radikale (4a) und (4b) zeigen in Äthanol oder Benzol zunächst ein 15-Linien-ESR-Signal. Diese Hyperfeinstruktur (HFS) (Abb. 1) läßt sich durch magnetische Kopplung des freien Elektrons mit zwei Protonenpaaren und einem ¹⁴N-Kern interpretieren.

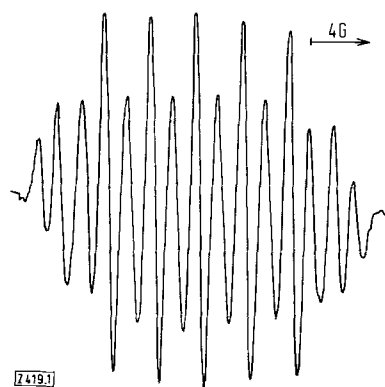


Abb. 1. ESR-Spektrum von (4a) in Benzol bei Raumtemperatur.

HFS-Komponenten, die auf eine Ge-Kopplung zurückgeführt werden könnten, sind erst bei erhöhter Verstärkung zu erwarten. Im natürlichen Isotopengemisch ist nur ein magnetischer Kern, ⁷³Ge, zu 7.6% vorhanden. Dieses Isotop hat den Kernspin I = 9/2, so daß die zehn Ge-HFS-Komponenten mit sehr geringer Intensität nur an den Spektrenrändern beobachtet werden können und weiter

[*] Priv.-Doz. Dr. H. B. Stegmann und F. Stöcker
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstr. 33
Dr. K. Scheffler
Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire
CH-1211 Genf-Meyrin (Schweiz)

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

durch die im Molekül vorhandenen Protonen und den Stickstoff aufgespalten sind. Tatsächlich lassen sich bei 390-facher Verstärkung, sowohl auf der low-field- als auch auf der high-field-Seite des Hauptspektrums, weitere HFS-Komponenten finden, die wir dem ^{73}Ge zuordnen (Abb. 2).

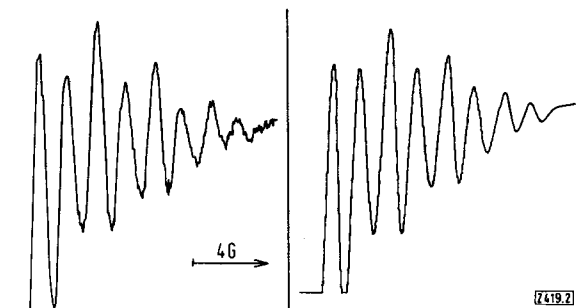


Abb. 2. Links: High-field-Seite des ^{73}Ge -Isotopenspektrums von (4a) in Benzol bei Raumtemperatur. – Rechts: Simuliertes high-field-Isotopenspektrum.

Da die magnetische Kopplung mit dem ^{73}Ge relativ klein ist, sind nur die beiden jeweils vom Zentrum am weitesten entfernten Linien einfach und entsprechen den Termen $m_{^{73}\text{Ge}} = +9/2$ und $-9/2$. Das restliche Isotopenspektrum ist entartet. Damit befindet sich die gefundene HFS in sehr guter Übereinstimmung, wie die Simulation^[10] (Abb. 2) des Spektrums bestätigt.

Im Einklang mit den übrigen Befunden weisen auch die ESR-Spektren die neuen Organogermaniumderivate als 11,11-disubstituierte 1,3,7,9-Tetra-tert.-butyl-dibenzo[d,g]-[1,3,6,2]dioxazagermanocin-5-yle aus. Die Kopplungsparameter haben wir vorerst in Analogie zu den entsprechenden Zinnverbindungen^[7] zugeordnet (Tabelle 1).

Tabelle 1. ESR-Daten der Radikale (4) (Gauß), gemessen in Benzol bei Raumtemperatur; ΔH = Linienbreite.

	$^1\text{H}_{4,6}$	$^1\text{H}_{2,8}$	^{14}N	^{73}Ge	g	ΔH
(4a)	1.36	3.02	6.13	3.02	2.002906	0.65
(4b)	1.41	3.01	6.27	3.44	2.002978	0.72

Der Substituent R hat erwartungsgemäß nur einen geringen Einfluß auf die Kopplungskonstanten. Die großen Linienbreiten (ca. 700 mG) dürften auf die nicht aufgelöste Protonen-HFS der tert.-Butylgruppen zurückzuführen sein. Innermolekulare Bewegungen scheiden als Ursache der Linienverbreiterung aus, da die Spektren zwischen -70 und $+120^\circ\text{C}$ praktisch unverändert bleiben.

Eingegangen am 6. April 1971 [Z 419]

[1] P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc. 61, 3168 (1939).

[2] A. L. Allred u. L. W. Bush, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3352 (1968).

[3] A. Hudson u. H. A. Hussain, J. Chem. Soc. B 1969, 793.

[4] P. J. Krusic u. Jay K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6161 (1969).

[5] J. H. Mackey u. D. E. Wood, Mol. Phys. 18, 783 (1970).

[6] Für die Germaniumbestimmungen danken wir Herrn Dr. T. Niedermeier, BASF, Ludwigshafen.

[7] H. B. Stegmann, K. Scheffler u. F. Stöcker, Chem. Ber. 103, 1279 (1970).

[8] H. B. Stegmann, K. Scheffler u. F. Stöcker, Angew. Chem. 82, 481 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 456 (1970).

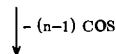
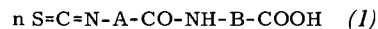
[9] H. B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker u. H. Bürk, Chem. Ber. 101, 262 (1968); K. Scheffler u. H. B. Stegmann, Tetrahedron Lett. 1968, 3619.

[10] Die Spektren-Simulation wurde am CDC 3300 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt.

Synthese von Isothiocyanatoacyl-aminosäuren

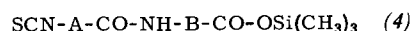
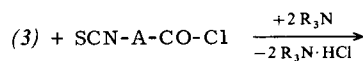
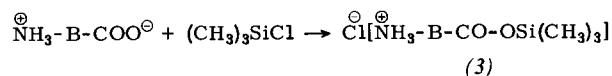
Von Hans R. Kricheldorf^[*]

Isothiocyanatoacyl-aminosäuren (1) sind kristalline, bei Raumtemperatur beständige Verbindungen, die sich analog den Isothiocyanatocarbonsäuren^[1] bei höheren Temperaturen oder in Gegenwart von Katalysatoren unter Abspaltung von COS zu Polypeptiden oder Polyamiden (2) kondensieren lassen.

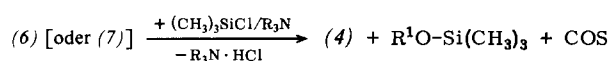
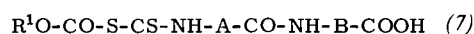
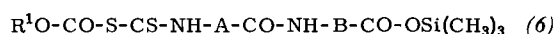
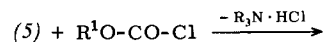
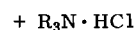
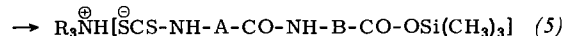
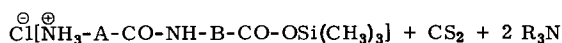


Die Synthese der Monomeren (1) gelingt je nach Zugänglichkeit der Ausgangsstoffe auf zwei Wegen:

1. Eine Aminosäure wird in einem Lösungsmittelgemisch mit der stöchiometrischen Menge Chlortrimethylsilan in das Trimethylsilylester-hydrochlorid (3)^[2] übergeführt und anschließend mit einem Isothiocyanatocarbonsäurechlorid^[3] acyliert. Die entstehenden Isothiocyanatoacyl-aminosäuretrimethylsilylester (4) lassen sich mit Wasser (oder Alkohol) schnell und schonend zu den Monomeren (1) hydrolysieren.



2. Ein Dipeptid wird analog in das Trimethylsilylester-hydrochlorid übergeführt und dieses mit Schwefelkohlenstoff und Triäthylamin zum Dithiocarbaminat (5) umgesetzt. Die Acylierung mit einem Chlorameisensäureester unterhalb 0°C liefert den N-Alkoxycarbonylthiothiocarbonyl-dipeptidtrimethylsilylester (6), der sich zur kristallinen, daher leicht zu reinigenden und ebenfalls polykondensierbaren Säure (7) hydrolysieren läßt. Die Silylierung von (6) oder (7) ergibt die Silylester (4).



[*] Dr. H. R. Kricheldorf
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31