

beim freien Hexaäthylborazin, das innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit eben ist^[4], liegt hier die von den drei Boratomen gebildete Ebene in einem Abstand von 0.07 Å parallel über der Ebene der Stickstoffatome. Der sechs-

Tabelle 1. Atomabstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel im Tricarbonyl(hexaäthylborazin)chrom(0).

Abstände (Å)			
Cr—B(1)	2.30 ± 0.02	Cr—N(1)	2.23 ± 0.01
Cr—B(2)	2.33 ± 0.02	Cr—N(2)	2.24 ± 0.01
Cr—B(3)	2.31 ± 0.02	Cr—N(3)	2.18 ± 0.01
B(1)—N(1)	1.46 ± 0.02	N(1)—B(2)	1.36 ± 0.02
B(2)—N(2)	1.45 ± 0.02	N(2)—B(3)	1.44 ± 0.02
B(3)—N(3)	1.47 ± 0.02	N(3)—B(1)	1.46 ± 0.02

Bindungswinkel (grad)			
N(1)—B(1)—N(3)	113 ± 1	B(1)—N(1)—B(2)	127 ± 2
N(2)—B(2)—N(1)	116 ± 1	B(2)—N(2)—B(3)	123 ± 2
N(3)—B(3)—N(2)	115 ± 1	B(3)—N(3)—B(1)	123 ± 1

Torsionswinkel (grad)			
B(1)—N(1)—B(2)—N(2)	6	N(1)—B(2)—N(2)—B(3)	- 8
B(2)—N(2)—B(3)—N(1)	12	N(2)—B(3)—N(3)—B(1)	- 14
B(3)—N(3)—B(1)—N(1)	12	N(3)—B(1)—N(1)—B(2)	- 8
B(1)—N(1)—B(2)—C(2)	- 169	N(1)—B(2)—N(2)—C(5)	179
B(2)—N(2)—B(3)—C(3)	- 169	N(2)—B(3)—N(3)—C(6)	168
B(3)—N(3)—B(1)—C(1)	- 161	N(3)—B(1)—N(1)—C(4)	177

gliedrige Ring nimmt daher eine schwach ausgeprägte Sesselkonformation ein (Tabelle 1, Torsionswinkel), die sich auf die Stellung der Äthylgruppen auswirkt: Während im freien Hexaäthylborazin^[4] die Äthylgruppen abwechselnd nach oben und unten aus der Ringebene herausstehen, unterbricht im Komplex die Äthylgruppe C(6)—C(16) diese Alternanz. Dies wird möglich, weil durch die Wellung des Rings die Methylenkohlenstoffatome C(3) und C(1) einerseits und C(6) andererseits so auseinanderrücken, daß sich die an sie gebundenen Wasserstoffatome sterisch nicht mehr stark behindern.

Wie im freien Borazin^[5] sind die Bindungswinkel N—B—N (Mittelwert 115°) kleiner als die Winkel B—N—B (Mittelwert 124°), der Mittelwert der B—N-Abstände unterscheidet sich mit 1.44 Å nicht von dem im freien Borazin (1.435 ± 0.002 Å)^[5]. Allerdings weicht einer der B—N-Abstände (Tabelle 1) mit 1.36 Å wesentlich von diesem Mittelwert ab. Eine ähnlich starke Schwankung der Ringabstände innerhalb eines π-gebundenen Rings wurde bei Tricarbonyl(hexamethylbenzol)chrom(0) festgestellt^[6], bei dem sich die C—C-Abstände um bis zu 9/100 Å unterscheiden; in beiden Fällen gibt es keine sofort einsichtige Erklärung für diese Beobachtungen. Die Cr—C_(CO)-Abstände sind mit 1.80 Å innerhalb der Fehlergrenzen ebenso groß wie im Tricarbonyl(hexamethylbenzol)chrom(0) (1.80 Å) und weisen auf ein ähnliches Donor/Acceptorverhalten von Benzol und Borazol hin.

Eingegangen am 22. April 1971 [Z 424]

[1] H. Werner, R. Prinz u. E. Deckelmann, Chem. Ber. 102, 95 (1969).
[2] G. Huttner u. O. S. Mills, unveröffentlicht.

[3] L. Pauling: Die Natur der Chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

[4] M. A. Viswamitra u. S. N. Vaidya, Z. Krist. 121, 472 (1965).

[5] W. Harshbarger, G. Lee, R. F. Porter u. S. H. Bauer, Inorg. Chem. 8, 1683 (1969).

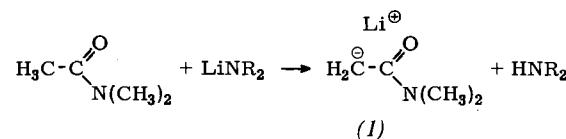
[6] M. F. Bailey u. L. F. Dahl, Inorg. Chem. 4, 1298 (1965).

[7] H. Werner, persönliche Mitteilung.

Michael-Addition von metallierten Carbonsäureamiden an Nitrostyrole. – Ein vereinfachter Zugang zu Tryptaminen^[**]

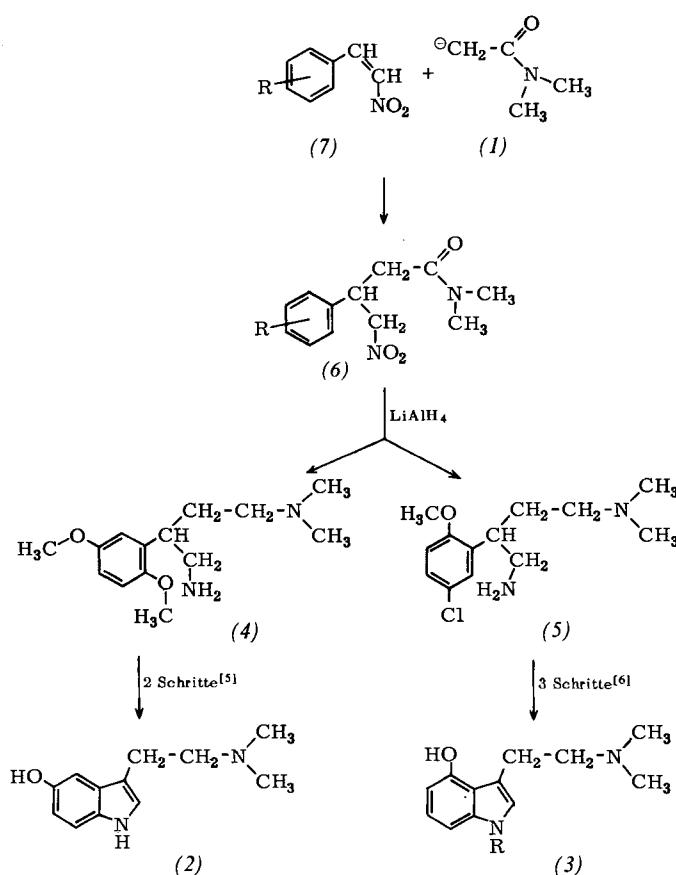
Von Dieter Seebach und Herbert F. Leitz^[†]

Die Herstellung von Lösungen von reinem Lithium-N,N-dimethylacetamid (1) gelingt durch Metallierung mit 1,3,5-Trithian-2-yllithium in Tetrahydrofuran (THF)^[1]. Es zeigt sich, daß man das Enolat (1), „verunreinigt“ durch ein Äquivalent Dialkylamin^[2], auch nach der Gleichung



erhalten kann^[3]. Das Amin stört bei vielen Umsetzungen von (1) nicht, über dessen Verwendung zum Aufbau von Indolalkaloiden hier berichtet wird.

Die als Psychotomimetica^[4] für die Psychiatrie interessanten Halluzinogene Bufotenin (2) und Psilocin sowie dessen Derivate (3) können aus den Vorläufern (4) (durch oxidative Ringschluß^[5]) bzw. (5) (durch Ariningschluß^[6, 7a]) synthetisiert werden; die Herstellung von (4) und (5) ist beschwerlich^[5, 6, 7b], auch andere Methoden (nach Fischer-Bischler, Reissert oder Speeter-Anthony) zur Herstellung von (2) und besonders (3) und ähnlichen in 4-Stellung substituierten Tryptaminen erfordern viele Stufen^[4–6, 7b].



[*] Doz. Dr. D. Seebach und Dipl. Chem. H. F. Leitz
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe 1, Richard-Willstätter-Allee

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Wie wir fanden, gelangt man zum Gerüst der Verbindungen (4) und (5) auf folgendem Weg: Addition von (1) an Nitrostyrole (7)^[18] liefert^[3, 9] mit praktisch quantitativer Ausbeute (Tab. 1) die Nitroamide (6), deren Reduktion mit Lithiumalanat direkt zu 2-Aryl-1,4-diamino-butanen führt (Tab. 1). Die Strukturen der Addukte (6) und der daraus erhaltenen Amine sind durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten gesichert.

Arbeitsvorschrift:

3-(2-Benzylxyloxyphenyl)-*N,N*-dimethyl-4-nitrobutyramid, (6), R = 2-Benzylxyloxy: Zu einer Lösung von 60 mmol *Lidodiisobutylamid* (aus Amin und n-Butyllithium) in 100 ml THF/25 ml Hexan gibt man unter Argon bei -78°C 75 mmol *N,N*-Dimethylacetamid. Nach 1 Std. läßt man unter heftigem Rühren innerhalb von 50 min 50 mmol

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen vom Typ (4) bis (6).

R	Nitroamide (6)		Diaminobutane	
	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C) [a]
4-Chlor-	94	94.4–95.3		
2-Benzoyloxy-	99	92.8–94.0	79	a: 230.0–231.6
2,5-Dimethoxy-	97	106.4–107.8	76	b: 189–190 c: 200–201 [b]
5-Chlor-2-methoxy-	98	118.0–119.0	72	b: 150.8–152.8 c: 184–186 [c]
2-Benzoyloxy-5-chlor-	98	99.4–100.4	74	b: 176.0–177.6
2-Benzoyloxy-5-brom-	90	105.0–106.2	5 [d]	b: 184.0–185.5
2,5-Dimethoxy-4-methyl-	95	124.6–126.0	83	a: 240–242
3,4,5-Trimethoxy-	78	109.0–110.3	74	a: 246–247 b: 167.8–169.0

[a] a: Dihydrochlorid; b: Dihydrogenoxalat; c: Dipikrat; die Salze, vor allem die Oxalate und Pikrate schmelzen unter Zersetzung.

[b] Lit. [5]: 198–199 °C; siehe Formelbild (4).

[c] Lit. [6]: 186°C; siehe Formelbild (5).

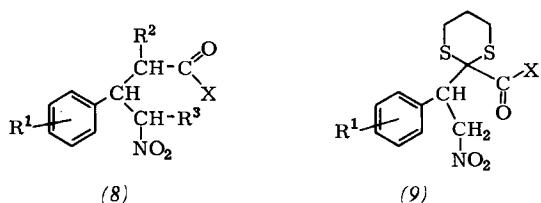
[d] Bei der Reduktion erfolgt Entbromierung; man erhält dieses Amin mit 81% Ausbeute durch Bromierung des Benzylxyamins (2. Zeile dieser Tabelle) in Eisessig/Natriumacetat [10].

Tabelle 2. Physikalische Daten der Verbindungen (8) und (9).

	R ¹	R ²	R ³	X	Ausb. (%)	Fp (°C)
(8a)	2,5-Dimethoxy-4-methyl-	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	85	76.4–77.6
(8b)	2-Benzylxy-	CH ₃	H	N(CH ₃) ₂	95	83–101 [a]
(8c)	3,4,5-Trimethoxy-	H	H	OC ₂ H ₅	94	90–92
(8d)	2,5-Dimethoxy-4-methyl-	H	CH ₃	N(CH ₃) ₂	71	75–85 [a]
(9a)	2,5-Dimethoxy-4-methyl-			N(CH ₃) ₂	88	136.8–137.8
(9b)	2,5-Dimethoxy-4-methyl-			N(CH ₃) ₄	87	120.5–121.7
(9c)	3,4,5-Trimethoxy-			N(CH ₂) ₄	83	140.4–144.0

[a] Diastereomerengemisch laut NMR-Spektrum.

Die Synthese ist variationsfähig: nicht nur der Benzolring kann verschiedenartige, empfindliche ($OCH_2C_6H_5$, Cl, Br) Substituenten tragen (Tab. 1), statt Dimethylacetamid



können auch Diäthylacetamid [→(8a)], Dimethylpropionamid [→(8b)], 1,3-Dithian-2-carbonsäureamide [→(9)] und Essigester [→(8c)], statt Nitroäthenen (7) auch Nitropropene [→(8d)] eingesetzt werden (Tab. 2).

- [1] D. N. Crouse u. D. Seebach, Chem. Ber. 101, 3113 (1968).
 - [2] Diisopropyl- oder Diisobutyl-amin wurden verwendet [3].
 - [3] Siehe Arbeitsvorschrift.
 - [4] A. Hofmann in A. Burger: Chemical Constitution and Pharmaceutical Action. Dekker, New York 1968, Bd. II, und dort zitierte Literatur.
 - [5] L. Harley-Mason u. A. H. Jackson, J. Chem. Soc. 1954, 1165.
 - [6] M. Julia u. H. Gaston-Breton, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 1335.
 - [7] a) R. W. Hoffmann: Dehydrobenzene and Cycloalkynes. Verlag Chemie, Weinheim 1967, Kap. 2, 3; b) R. J. Sundberg: The Chemistry of Indoles. Academic Press, New York 1970.
 - [8] Leicht aus entsprechend substituierten Aldehyden und Nitroalkanen darstellbar: B. T. Ho et al., J. Med. Chem. 13, 134 (1970); Übersicht: Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart 1971, Bd. X/1, S. 366ff.
 - [9] Vgl. D. Seebach u. H. F. Leitz, Angew. Chem. 81, 1047 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 983 (1969).
 - [10] Durchführung analog: L. C. Raiford u. L. K. Tanzer, J. Org. Chem. 6, 722 (1941).

1-(2-Benzylxyphenyl)-2-nitroäthen (7), gelöst in 100 ml THF, zutropfen, röhrt noch 2 Std. bei -78°C und fügt anschließend bei dieser Temperatur 15 ml Eisessig zu. Nach Aufwärmen der farblosen Lösung auf 20°C und Zugabe von 60 ml H₂O werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Vom Rückstand wird das kristalline Produkt abgesaugt, mit H₂O gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 16.9 g (99%); Fp = 90.1–92.0°C; Fp der Analysenprobe (aus Äthanol/Pentan) = 92.8–94°C; NMR-Spektrum (in CDCl₃): 9 aromatische H: Multiplett bei τ = 2.5–3.3; benzylisches CH₂: Singulett bei τ = 4.98; α -Nitro-CH₂: Dublett (6.7 Hz) bei τ = 5.17; benzylisches CH: Dublett (6.7 Hz) von Dublett (6.5 Hz) bei τ = 5.70; N-Methyl: zwei Singulets bei τ = 7.30 und 7.24; α -Carbonyl-CH₂: Dublett (6.5 Hz) bei τ = 7.30.

Eingegangen am 13. April 1971 [Z 421]

Synthese von Dithiophosphinsäuren durch nucleophile Spaltung von Perthiophosphonsäureanhydriden

Von Klaus Diemert und Wilhelm Kuchen¹⁾

Dithiophosphinsäuren R₂P(S)SH und ihre Salze sind als vorzügliche Komplexbildner sowie als Zwischenprodukte bei der Synthese von Organophosphorverbindungen von Interesse^[1, 2].

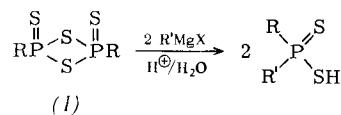
Wir fanden ein bequemes Darstellungsverfahren für diese Säuren in der nucleophilen Spaltung der leicht zugänglichen Perthiophosphonsäureanhydride (1)^[3, 4] mit Grignard-Reagentien.

Tabelle 1. Synthetisierte Verbindungen vom Typ RR'P(S)SX.

R	R'	X	Fp (°C)	Ausb. (%)	$\delta^{31}\text{P} (\pm 1 \text{ ppm})$ [a]
CH ₃	C ₂ H ₅	Ni/2	193	25	-54.9
CH ₃	C ₆ H ₅	NH ₄ ⁺	161–163 (Lit. 161 [5])	83	-54.9
CH ₃	C ₆ H ₅	Ni/2	203–205 (Lit. 203–206 [5])	70	
CH ₃	Allyl	Ni/2	150.5–154.5	55	-85.3
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	H	68	70	-50.3
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	Na · 2 H ₂ O	255	64	
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	Ni/2	185	95	
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	Ni/2	134	95	-88.3
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	HN(CH ₃) ₃	147.5	70	
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Ni/2	234	77	
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	Allyl	HN(CH ₃) ₃	93	62	-60.8
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	Allyl	Ni/2	96.5	52	-81.2

[a] Relativ zu wäßriger 85-proz. H₃PO₄.

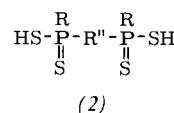
Die so erhaltenen Säuren wurden teils als solche, teils in Form ihrer Salze oder Ni(II)-Komplexe isoliert. Wir erhielten die in Tabelle 1 zusammengestellten Verbindungen.



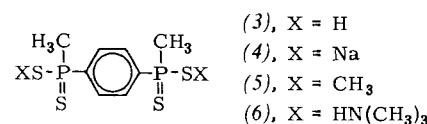
Das Verfahren eignet sich vor allem zur Synthese von Säuren mit unterschiedlichen Substituenten R sowie bei Verwendung von bifunktionellen Grignardreagentien

[*] Dipl.-Chem. K. Diemert und Prof. Dr. W. Kuchen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
4 Düsseldorf, Ulenbergstr. 127/129

XMg—R—MgX, zur Herstellung von Bis-dithiophosphinsäuren (2), die bisher nur schwer zugänglich waren. Auf



diese Weise erhielten wir die bifunktionelle Säure (3), Fp = 149°C, Ausbeute 94%, $\delta^{31}\text{P} = -50.0$ ppm.



Neutralisation von (3) lieferte das Na-Salz (4), $\delta^{31}\text{P} = -107.1$ ppm, farblose feinpulvige Kristalle, Zers. > 300 °C, das beim Erwärmen mit Methyljodid in Dioxan den Ester (5), $\delta^{31}\text{P} = -58.1$ ppm, Fp = 128 bis 132°C ergab. Die Verbindung (6) wurde aus (3) durch Umsetzung mit Trimethylamin in Benzol in farblosen Kristallen, Fp = 249 °C, erhalten.

Arbeitsvorschrift:

22.0 g (0.054 mol) Anisoldithiophosphonsäureanhydrid^[4], suspendiert in 220 ml Diäthyläther, werden 0.5 Std. unter Rühren und Eiskühlung mit 120 ml (0.12 mmol) einer 1 M ätherischen Lösung von CH₃MgCl versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 Std. zum Sieden erwärmt und nach dem Abkühlen mit 200 ml 5-proz. H₂SO₄ hydrolysiert. Die ätherische Schicht wird abgetrennt, die wäßrige Phase mehrfach mit Äther extrahiert, und die vereinigten Äther-

phasen nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ im Vakuum eingegengt. Der ölartige Rückstand erstarrt nach einigen Stunden zu gut ausgebildeten Kristallen, die abgesaugt und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 16.6 g (70.3%) Anisylmethyldithiophosphinsäure, (p-CH₃OC₆H₄)CH₃P(S)SH.

Eingegangen am 13. April 1971 [Z 420]

[1] W. Kuchen u. H. Hertel, Angew. Chem. 81, 127 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 89 (1969).

[2] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. IV. Aufl., Bd. XII/1, Thieme, Stuttgart 1963, S. 217ff.

[3] R. Cölln u. G. Schrader, DBP 1099535 (1959), Farbenfabriken Bayer AG.

[4] H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse u. T. H. Chao, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5018 (1956).

[5] P. E. Newallis, I. P. Chupp u. L. C. D. Groenweghe, J. Org. Chem. 27, 3829 (1962).