

- [30] D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi u. P. Gillespie, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. internat. Edit.*, im Druck.
- [31] G. Schröder u. J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 79, 458 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 414 (1967).
- [32] a) E. L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 1636 (1969); b) 91, 4115 (1969).
- [33] J. E. Griffiths, R. P. Carter, jr. u. R. R. Holmes, *J. Chem. Phys.* 41, 863 (1964).
- [34] R. R. Holmes, R. P. Carter, jr. u. G. E. Peterson, *Inorg. Chem.* 3, 1748 (1964).
- [35] R. Schmutzler, *Angew. Chem.* 77, 530 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 496 (1965).
- [36] Die Bezeichnung „Pseudorotation“ wurde ursprünglich eingeführt, um die rasche wechselseitige Umwandlung der „Briefumschlagformen“ des Cyclopentans zu beschreiben [37]. Da der Ausdruck Pseudorotation somit bereits vergeben ist, verwenden wir BPR [2] als Terminus für den durch die Gerüstflexibilität gegebenen, von Berry definierten Umordnungsprozeß pentakoordinierter Phosphorverbindungen.
- [37] J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer u. R. Spitzer, *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 2483 (1947).
- [38] G. M. Whitesides u. H. L. Mitchell, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 5384 (1969).
- [39] a) J. D. Dunitz u. V. Prelog, *Angew. Chem.* 80, 700 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 725 (1968); s. auch M. Gielen, M. De Clercq u. J. Nasielski, *J. Organometal. Chem.* 18, 217 (1969); b) K. E. DeBruin, K. Naumann, G. Zon u. K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 7031 (1969); c) D. J. Cram, J. Day, D. R. Rayner, D. M. von Schriltz, D. J. Duchamp u. D. C. Garwood, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 7369 (1970); vgl. [15], Lit. [33]; d) A. T. Balaban, *Rev. Roum. Chim.* 15, 463, 1257 (1970); A. T. Balaban, D. Fărcasiu u. F. Harary, *J. Labelled Compounds* 6, 211 (1970).
- [40] M. Gielen, *Mededel. Vlaam. Chem. Ver.* 31, 185, 201 (1969); M. Gielen u. N. Vanlaute, *Bull. Soc. Chim. Belges* 79, 679 (1970).
- [41] R. Schmutzler, *Angew. Chem.* 76, 893 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 753 (1964).
- [42] F. Ramirez, unveröffentlicht.
- [43] F. Ramirez, J. F. Pilot, O. P. Madan u. C. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1275 (1968).
- [44] F. Ramirez, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 3491.
- [45] F. Ramirez, *Trans. N. Y. Acad. Sci.* II, 30, 410 (1968).
- [46] F. Ramirez, N. Manathan u. N. B. Desai, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 3465 (1963).
- [47] D. Houalla, R. Wolf, D. Gagnaire u. J. B. Robert, *Chem. Commun.* 1969, 443.
- [48] G. Goldwhite, *Chem. Commun.* 1970, 651.
- [49] F. Ramirez, M. Nagabhushanam u. C. P. Smith, *Tetrahedron* 24, 1785 (1968).
- [50] Unveröffentlichte Versuche der Autoren des vorliegenden Beitrags.
- [51] a) Chemische Verschiebung von ^{31}P , gemessen gegen H_3PO_4 ($\delta=0$ ppm) bei 40.5 MHz und 20°C ; b) DMF = Dimethylformamid; c) ca. 0.2 M Lösung; d) ca. 1.0 M Lösung; e) ca. 2.0 M Lösung; f) wahrscheinliche Struktur: $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^+-\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{OH}][(\text{CF}_3)_2\text{CHO}^-]$; g) wahrscheinliche Struktur: $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}$; h) nichtcyclische dipolare Struktur.
- [52] a) F. Klanberg u. E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* 7, 155 (1968); b) L. H. Sommer: *Stereochemistry, Mechanisms and Silicon*. McGraw-Hill, New York 1965.
- [53] J. Day u. D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 4398 (1965); D. J. Cram, J. Day, D. R. Rayner, D. M. von Schriltz, D. J. Duchamp u. D. C. Garwood, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 7369 (1970).
- [54] F. A. Cotton, A. Danti, J. S. Waugh u. R. W. Fessenden, *J. Chem. Phys.* 29, 1427 (1958); R. Bramley, B. N. Figgis u. R. S. Nyholm, *Trans. Faraday Soc.* 58, 1893 (1962).
- [55] C. A. Udovich u. R. J. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 527 (1969).
- [56] a) W. Kruse u. R. H. Atalla, *Chem. Commun.* 1968, 921; b) J. J. Levison u. S. D. Robinson, *J. Chem. Soc. A* 1970, 96; c) H. F. Klein, *Angew. Chem.* 82, 885 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 903 (1970).
- [57] G. Yagupsky u. G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 1969, 725.
- [58] E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* 4, 769 (1965).
- [59] E. L. Muetterties u. K. J. Packer, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 293 (1964); S. C. Abrahams, A. P. Ginsberg u. K. Knox, *Inorg. Chem.* 3, 558 (1964); L. Malatesta, M. Freni u. V. Valenti, *Gazz. Chim. Ital.* 94, 1278 (1964); F. N. Tebbe u. E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* 7, 172 (1968); W. J. Miles u. R. J. Clark, *ibid.* 7, 1801 (1968); C. A. Udovich u. R. J. Clark, *ibid.* 8, 938 (1969).
- [60] F. N. Tebbe, P. Meakin, J. P. Jesson u. E. L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1068 (1970).
- [61] M. Rosenblum: *Chemistry of the Iron Group Metallocenes*, Teil I. Wiley, New York 1965.
- [62] a) P. C. Rây u. N. K. Dutt, *J. Indian Chem. Soc.* 20, 81 (1943); J. C. Bailar, jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 8, 165 (1958); C. S. Springer u. R. E. Sievers, *Inorg. Chem.* 6, 852 (1967); J. E. Brady, *ibid.* 8, 1208 (1969); b) F. Basolo, J. C. Hayes u. H. M. Neumann, *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 3807 (1954); J. Brady, F. Dacheille u. C. D. Schmulbach, *Inorg. Chem.* 2, 803 (1963); C. D. Schmulbach, F. Dacheille u. M. E. Bunch, *ibid.* 3, 808 (1964); R. C. Fay u. T. S. Piper, *ibid.* 3, 348 (1964); C. D. Schmulbach, J. Brady u. F. Dacheille, *ibid.* 7, 287 (1968); G. E. Humiston u. J. E. Brady, *ibid.* 8, 1773 (1969); M. E. Farago, B. A. Page u. C. F. V. Mason, *ibid.* 8, 2270 (1969); C. Kutal, *Dissertation*, University of Illinois, Urbana, Ill. 1970.
- [63] Beispielsweise sind die 120° -Rotationsbarrieren des Äthans erheblich höher als die 60° -Rotationsbarrieren des Äthyl-Kations [64].
- [64] P. v. R. Schleyer, persönliche Mitteilung.
- [65] E. Ruch in: 10 Jahre Fonds der Chemie. Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960, S. 163.
- [66] E. O. Fischer u. W. Hafner, *Z. Naturforsch.* 10b, 665 (1955); *Z. Anorg. Chem.* 286, 146 (1956).

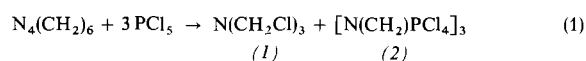
ZUSCHRIFTEN

Darstellung von Tris(chlormethyl)amin, $\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$

Von Ekkehard Fluck und Peter Meiser^[*]

Tris(chlormethyl)amin, $\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$, (1), wurde erstmals 1967 von Moeller und Westlake^[1] beschrieben. Sie erhielten die Verbindung durch Umsetzung von Aminosmethansulfonsäure, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_3\text{H}$, oder dem Natriumsalz der Nitrilo-trimethansulfonsäure, $\text{N}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_3$, mit Phosphorpentachlorid. Im ersten Fall entsteht die Verbindung nur in sehr geringen Mengen, im zweiten Fall beträgt die Ausbeute 23%.

Wir fanden nun, daß Tris(chlormethyl)amin aus der Umsetzung zwischen Phosphorpentachlorid und Hexamethylenetetramin, $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$, leicht zugänglich ist. Die Reaktionspartner werden im Molverhältnis 3:1 in siedendem Benzol, siedendem Methylenchlorid oder ohne Lösungsmittel bei ca. 100°C umgesetzt. Die Bildung von (1) verläuft bezogen auf Gl. (1)



quantitativ, ohne daß jedoch das Reaktionsprodukt (2) als solches isoliert werden kann. Über den Bildungsmechanismus von (1), sein chemisches Verhalten und die

[*] Prof. Dr. E. Fluck und Dipl.-Chem. P. Meiser
Institut für Anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart, Schellingstraße 26

Natur der übrigen Umsetzungsprodukte [Folgeprodukte von (2)] wird später berichtet werden^[2]. (1) ist ein farbloser, kristalliner Festkörper, Fp=93°C; NMR (CH₂Cl₂): τ =4.9; Molekulargewicht: ber. 162, gef. (kryoskopisch in Benzol) 156; korrekte Werte der Elementaranalyse.

Arbeitsvorschrift:

In einem mit Rückflußkühler und aufgesetztem Trockenrohr ausgestatteten 250-ml-Rundkolben wird ein Gemisch aus 7.0 g (0.05 mol) fein zermahlenem Hexamethylentetramin, 41.8 g (0.2 mol) PCl₅ und 150 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ ca. 20 Std. unter Rückfluß und langsamem Rühren zum Sieden erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert. Seine letzten Reste werden im Vakuum entfernt, wobei auch geringe Mengen evtl. unumgesetzten Phosphorpentachlorids absublimieren. Aus dem kristallinen Rückstand wird (1) bei 70–80°C/1.5 Torr sublimiert und an einem Kühlfinger aufgefangen, Ausbeute 8.0 g (100%). Das Produkt kann durch nochmalige Sublimation oder durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ gereinigt werden.

Eingegangen am 3. Juni 1971 [Z 454]

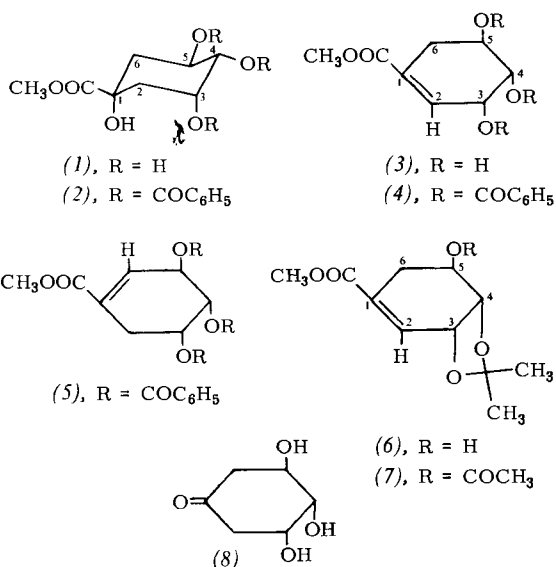
[1] T. Moeller u. A. H. Westlake, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 957 (1967).

[2] E. Fluck u. P. Meiser, noch unveröffentlicht.

Stereospezifische Umwandlung von (–)-Tri-*O*-benzoyl-chinasäure-methylester in den entsprechenden Shikimisäureester

Von J. Cleophas, D. Mercier und S. D. Géro^[*]

(–)-Shikimisäure, erstmals aus den Früchten von *Illicium religiosum* isoliert^[1], hat sich als Schlüsselverbindung bei der Biosynthese aromatischer Naturstoffe erwiesen^[2]. Inzwischen kennt man zahlreiche Totalsynthesen^[2,3] und enzymatische Synthesen^[4] für die (–)-Shikimisäure; sie wurde auch aus (–)-Chinasäure^[**] erhalten^[5]. Wir beschreiben hier eine einfache Umwandlung von (–)-3,4,5-Tri-*O*-benzoyl-chinasäure-methylester (2) in den entspre-



[*] Dr. J. Cleophas, D. Mercier und Dr. S. D. Géro
Institut de Chimie des Substances Naturelles, C. N. R. S.
F-91 Gif-sur-Yvette (Frankreich)

[**] Siehe IUPAC-IUB-Nomenclature Rules for Cyclitols; European J. Biochem. 5, 1 (1968).

chenden Shikimisäureester (4). Als Ausgangsmaterial diente der (–)-Chinasäure-methylester (1), der selektiv zu (2) benzoyliert wurde^[6].

Durch Behandlung von (2) mit Sulfurylchlorid/Pyridin in wasserfreiem Chloroform – zwei Stunden bei –70°C und eine Stunde bei –10°C – erhielten wir in quantitativer Ausbeute einen Sirup, der aus Methanol kristallisierte. Der (–)-3,4,5-Tri-*O*-benzoyl-shikimisäure-methylester (4), Fp = 60–62°C, $[\alpha]_D = -227^\circ$ (c = 1.3; CHCl₃), entstand dabei in 78-proz. Ausbeute.

Die Dehydratation des „tertiären Alkohols“ (2) könnte auch zum ungesättigten Ester (5) führen, der sich aber dünnschichtchromatographisch nicht nachweisen ließ. Das NMR-Spektrum des Esters (4) erlaubt keine eindeutige Aussage über die Lage der Doppelbindung, da die Multipletts des Vinylprotons H-2 und der aromatischen Protonen nahe 7 ppm überlappen. Um die Struktur des Dehydratationsproduktes unzweideutig festzulegen, wurde der Ester (4) nach Standardvorschriften in (–)-5-*O*-Acetyl-3,4-*O*-isopropyliden-shikimisäure-methylester (7) überführt.

Die Behandlung von (4) mit katalytischen Mengen wasserfreiem Methanol/Natriummethanolat ergab (–)-Shikimisäure-methylester (3), Fp = 112–114°C, $[\alpha]_D = -130^\circ$ (c = 1.88; C₂H₅OH) [Angaben in ^[7]: Fp = 115°C, $[\alpha]_D = -139^\circ$ (c = 2; C₂H₅OH)]. (3) kondensiert mit Aceton in Gegenwart von wasserfreiem Kupfersulfat schnell zum sirupösen (–)-3,4-*O*-Isopropyliden-shikimisäure-methylester (6), der sich mit Acetanhydrid/Pyridin zum Ester (7) umsetzte, Fp = 72–74°C, $[\alpha]_D = -69^\circ$ (c = 1.15; CHCl₃) [Angaben in ^[8]: Fp = 75–76°C].

Das 100-MHz-NMR-Spektrum des Esters (7) in CDCl₃, das unter Anwendung der Spinentkopplungstechnik aufgenommen wurde, läßt sich nur mit der angegebenen Struktur vereinbaren. Das Spektrum zeigt u. a. Signale bei δ = 6.79 (H-2/Quintett), 5.10 (H-5/br. m), 4.65 (H-3/br. m), 4.15 ppm (1 H/t). Durch Einstrahlung in das Resonanzsignal von H-2 vereinfachte sich das breite Multiplett bei 4.65 ppm zu einer Art Dublett, J_{3,4} = 6 Hz. Daß das Ein-Protonen-Multiplett von H-5 bei 5.10 ppm dabei völlig unverändert blieb, schließt die Entstehung des Isomers (5) bei der Dehydratation mit Sicherheit aus.

Das Trihydroxycyclohexanon (8) kann bekanntlich über das Triacetyl-^[9] oder das 3,4-Isopropyliden-Derivat^[10] in markierte (–)-Chinasäure umgewandelt werden. Somit gestattet die beschriebene Methode eine einfache Synthese spezifisch markierter Shikimisäure.

Eingegangen am 7. Mai 1971 [Z 449]

[1] J. F. Eykan, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 4, 32 (1885).

[2] B. A. Böhm, Chem. Rev. 65, 435 (1965).

[3] R. McCrindle, K. H. Overton u. R. A. Raphael, J. Chem. Soc. 1960, 1560; E. E. Smisson, J. T. Suh, M. Oxman u. R. Daniels, J. Amer. Chem. Soc. 81, 2909 (1959); R. Grewe u. S. Kersten, Chem. Ber. 100, 2546 (1967); H. J. Bestman u. H. A. Heid, Angew. Chem. 83, 329 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 336 (1971).

[4] P. R. Srinivasan, M. Katagiri u. D. B. Sprinson, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4943 (1955).

[5] G. Dangschat u. H. O. L. Fischer, Biochem. Biophys. Acta 4, 199 (1950); R. Grewe, H. Büttner u. G. Burmeister, Angew. Chem. 69, 61 (1957).

[6] D. Mercier, J. Cleophas, J. Hildesheim u. A. M. Sepulchre, Tetrahedron Lett. 1969, 2497.

[7] R. Grewe, H. Jansen u. M. Schnoor, Chem. Ber. 89, 898 (1956).

[8] H. O. L. Fischer u. G. Dangschat, Helv. Chim. Acta 20, 705 (1937).

[9] R. Grewe u. E. Vangermain, Chem. Ber. 98, 104 (1965).

[10] J. Corse u. R. E. Lundin, J. Org. Chem. 35, 1904 (1970).