

verschiedenen Kopplungskonstanten! Man sollte daher gegenüber den Methoden des lokalen Molekularfeldes einige Duldsamkeit üben, in Anbetracht der einfachen Wege, auf denen sie die Erfolge ermöglichen, denen ich die ersten Sätze dieser Schlußfolgerungen gewidmet habe.

Eingegangen am 15. Februar 1971 [A 846]
Übersetzt von Prof. Dr.-Ing. M. Kersten, Braunschweig

- [1] P. Weiss, C. R. Acad. Sci. Paris 143, 1137 (1906); J. Phys. (Paris) 6, 666 (1907).
- [2] L. Néel, Ann. Phys. (Paris) 17, 5 (1932).
- [3] L. Néel, C. R. Acad. Sci. Paris 198, 1311 (1934).
- [4] L. Néel, J. Phys. (Paris) 3, 160 (1932).
- [5] L. Néel, Ann. Phys. (Paris) 5, 232 (1936).
- [6] N. J. Poulié, J. van den Haendel, J. Ubbink, J. A. Paulis u. C. J. Gorter, Phys. Rev. 82, 52 (1951).
- [7] L. Néel, C. R. Acad. Sci. Paris 203, 304 (1936).
- [8] C. Squire, H. Bizette u. B. Tsai, C. R. Acad. Sci. Paris 207, 449 (1938).
- [9] C. G. Shull u. S. J. Smart, Phys. Rev. 76, 1256 (1949).
- [10] F. Bitter, Phys. Rev. 54, 79 (1938).
- [11] J. H. van Vleck, J. Chem. Phys. 9, 85 (1941).
- [12] L. Néel, Cahiers Phys. 1942, Nr. 12, 1; 1943, Nr. 13, 18.
- [13] L. Néel, C. R. Acad. Sci. Paris 220, 814 (1945).
- [14] L. Néel, C. R. Acad. Sci. Paris 220, 738 (1945).
- [15] L. Néel, Cahiers Phys. 1944, Nr. 25, 21; C. R. Acad. Sci. Paris 223, 198 (1946); Ann. Univ. Grenoble 22, 299 (1946).
- [16] L. Néel, J. Phys. (Paris) 5, 241, 265 (1944).

- [17] L. Néel, C. R. Acad. Sci. Paris 224, 1488, 1550 (1947); 225, 109 (1947).
- [18] E. J. W. Verwey u. E. L. Heilmann, J. Chem. Phys. 15, 174 (1947).
- [19] A. Serres, Ann. Phys. (Paris) 17, 53 (1932).
- [20] L. Néel, Ann. Phys. (Paris) 3, 137 (1948).
- [21] P. Weiss u. R. Forrer, Ann. Phys. (Paris) 12, 279 (1929); E. W. Gorter, C. R. Acad. Sci. Paris 230, 192 (1950); C. Guillard, ibid. 229, 1133 (1949).
- [22] L. Néel, C. R. Acad. Sci. Paris 230, 190 (1950).
- [23] R. Pauthenet u. L. Bochirol, J. Phys. (Paris) 12, 249 (1951).
- [24] M. Fallot u. P. Maroni, J. Phys. (Paris) 12, 256 (1951).
- [25] C. G. Shull, E. O. Wollan u. W. A. Strauser, Phys. Rev. 81, 483 (1951).
- [26] L. Néel, C. R. Acad. Sci. Paris 230, 375 (1950).
- [27] P. Weiss, J. Phys. (Paris) 8, 542 (1899); 4, 469, 829 (1905); P. Weiss, u. R. Forrer, Ann. Phys. (Paris) 12, 279 (1929).
- [28] F. Bertaut, C. R. Acad. Sci. Paris 234, 1295 (1952).
- [29] H. Forestier u. G. Guiot-Guillain, C. R. Acad. Sci. Paris 230, 1844 (1950).
- [30] G. Guiot-Guillain u. H. Forestier, C. R. Acad. Sci. Paris 231, 1832 (1951).
- [31] H. Forestier u. G. Guiot-Guillain, C. R. Acad. Sci. Paris 235, 48 (1952); G. Guiot-Guillain u. H. Forestier, ibid. 237, 1654 (1953).
- [32] R. Pauthenet u. P. Blum, C. R. Acad. Sci. Paris 239, 33 (1954).
- [33] L. Néel, C. R. Acad. Sci. Paris 239, 8 (1954).
- [34] G. Guiot-Guillain, R. Pauthenet u. H. Forestier, C. R. Acad. Sci. Paris 239, 155 (1954).
- [35] F. Bertaut u. F. Forrat, C. R. Acad. Sci. Paris 242, 382 (1956).
- [36] R. Pauthenet, Ann. Phys. (Paris) 3, 424 (1958).
- [37] R. Pauthenet, Ann. Phys. (Paris) 4, 710 (1952).
- [38] H. A. Kramers, Physica 1, 182 (1934).

ZUSCHRIFTEN

Ein α -Lactam des 2-Adamantylamins^{**}

Von Erach R. Talaty, James P. Madden und Louis H. Stekoll[†]

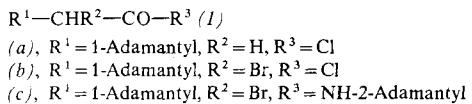
Es sind bereits mehrere α -Lactame mit tert.-Alkylgruppen am Stickstoff dargestellt worden^[1], doch schlugen Versuche fehl, dort andere Typen von Alkylsubstituenten einzuführen; entweder entstanden dabei so reaktionsfähige α -Lactame, daß sie nicht isoliert werden konnten, oder überhaupt keine^[2].

Wir konnten jetzt das bemerkenswert stabile α -Lactam 1-(2-Adamantyl)-3-(1-adamantyl)aziridin-2-on (2a) darstellen, das eine sek.-Alkylgruppe in Position 1 trägt. Derartige Verbindungen könnten pharmazeutisches Interesse beanspruchen, da 1-Adamantylamin und seinen Derivaten antivirale Wirksamkeit zugeschrieben wird^[3].

Das Säurechlorid (1a) wurde mit Brom in siedendem CCl_4 behandelt, bis es vollständig in (1b) übergegangen

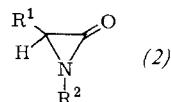
war. Die rohe Reaktionsmischung ergab mit 2-Adamantylamin in 71% Gesamtausbeute das Brom-amid (1c), $\text{Fp} = 237.5\text{--}240.0^\circ\text{C}$ (Zers.) [NMR (CDCl_3 , 60 MHz, δ -Werte in ppm gegen TMS): 6.60 (N—H;br. d, $J = 8$ Hz), 4.08 (1 H/s), 4.08 (1 H;br. d, $J = 8$ Hz), 2.26—1.44 (29 H/m); Massenspektrum: $m/e = 407/405$ (M^+), 326 ($\text{M}^+ - \text{Br}$)].

Die Reaktion von (1c) mit K-tert.-Butanolat in Äther bei 0°C führte unter Ringschluß zum gewünschten α -Lactam (2a), $\text{Fp} \approx 225^\circ\text{C}$ (Zers.). Im Gegensatz zur Darstellung von α -Lactamen wie (2b)^[4], bei der der Ringschluß durch überschüssige Base begünstigt wird, ohne daß sich dabei Nebenprodukte bilden, müssen bei der Synthese von (2a) die Mengenverhältnisse und Bedingungen sehr sorgfältig eingehalten werden. Die Isolierung von (2a) ließ sich nur durch fraktionierende Kristallisation bei tiefer Temperatur vervollständigen. Die Struktur (2a) wird durch spektrale Daten gestützt [IR (CCl_4): $\nu \approx 1850\text{ cm}^{-1}$; NMR (CDCl_3 , 60 MHz, δ -Werte in ppm gegen TMS): 2.53 (H^3/s), 3.16 (1 H;br.s), ca. 2.4—1.4 (29 H/m); Massenspektrum: $m/e = 325$ (M^+)].



[*] Prof. Dr. E. R. Talaty, J. P. Madden und L. H. Stekoll
Department of Chemistry, Wichita State University
Wichita, Kansas 67208 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Wichita State University Research Committee unterstützt.



(a), $\text{R}^1 = 1\text{-Adamantyl}$, $\text{R}^2 = 2\text{-Adamantyl}$
 (b), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = 1\text{-Adamantyl}$
 (c), $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$
 (d), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{tert.-Alkyl}$

Die thermische Stabilität des neuartigen α -Lactams (2a) zeigte sich daran, daß es zur vollständigen Zersetzung in siedendem Xylo (138 °C) bei einer Konzentration von 0.4 mmol/6 ml 1 Std. benötigte, (2b) dagegen 3.5 Std. Die chemische Beständigkeit von (2a) ist ebenfalls bemerkenswert; in siedendem Methanol bei einer Konzentration von 1.5 mmol/10 ml war die Zersetzung erst nach 1.75 Std. beendet. Zum Vergleich: (2b) benötigte unter den gleichen Bedingungen 30 Std. und (2c) in Methanol bei 5 °C 20 min zur vollständigen Zersetzung^[5]. Demnach ist (2a) beständiger als (2c)^[6] und reicht in seiner Stabilität an (2d) heran, die Gruppe der stabilsten bisher bekannten α -Lactame.

eingegangen am 5. Juli 1971 [Z 471]

[1] Siehe E. R. Talaty u. C. M. Uttermohlen, Tetrahedron Lett. 1970, 3321, und dort zit. Lit.; J. C. Sheehan u. M. M. Nafissi V, J. Org. Chem. 35, 4246 (1970); S. Sarel, B. A. Weissman u. Y. Stein, Tetrahedron Lett. 1971, 373.

[2] I. Lengyel u. J. C. Sheehan, Angew. Chem. 80, 27 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 25 (1968).

[3] P. E. Aldrich, E. C. Hermann, W. E. Meier, M. Paulshock, W. W. Prichard, J. A. Snyder u. J. C. Watts, J. Med. Chem. 14, 535 (1971).

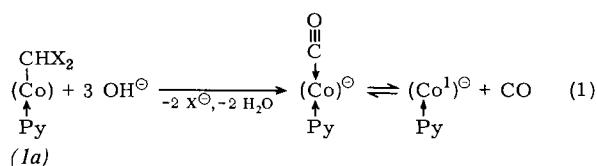
[4] E. R. Talaty, A. E. Dupuy jr. u. A. E. Cancienne jr., J. Heterocyclic Chem. 4, 657 (1967).

[5] H. E. Baumgarten, R. L. Zey u. U. Krolls, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4469 (1961).

[6] Die veröffentlichten Angaben über die thermische Stabilität von (2c) – beträchtliche Zersetzung bei 105 °C – gestatten keinen genauen Vergleich mit der Stabilität von (2a) und (2b); J. J. Fuerholzer, Dissertation, University of Nebraska 1965.

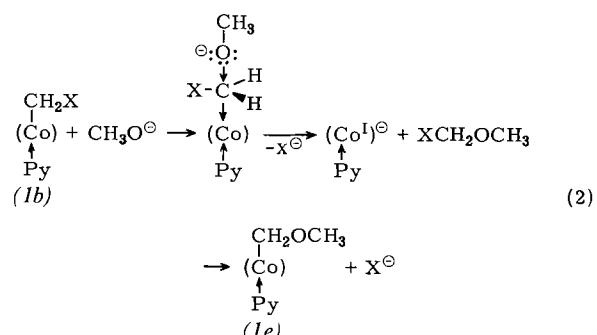
demgegenüber Anzeichen für überraschend hohe Alkaliempfindlichkeit. Durch den nucleophilen Angriff des OH^\ominus -Ions auf die kobaltgebundene Halogenmethylgruppe wird die Co—C-Bindung primär unter Bildung von Halogenmethanolen und von Cobaloxim(I) gespalten. Danach treten interessante Sekundärreaktionen auf, über die wir im Folgenden berichten.

Dihalogenmethylcobaloxime (1a)^[2] zerfallen bereits in 0.1 N NaOH rasch und quantitativ sowie ohne faßbare Zwischenstufen in Carbonylcobaloxim, den Kohlenoxid-Komplex des Cobaloxims(I), der mit freiem CO und Cobaloxim(I) in Gleichgewicht steht [Gl. (1)].



Gl. (1) entspricht im Prinzip einer durch das nucleophile Cobaloxim(I) katalysierten Umwandlung von Trihalogenmethanen in Kohlenoxid, da Dihalogenmethylcobaloxime (1a) aus Cobaloxim(I) und Trihalogenmethanen dargestellt werden können^[2].

Monohalogenmethylcobaloxime (1b)^[2] werden durch NaOCH_3 in wasserfreiem CH_3OH unter intermediärer Bildung von Cobaloxim(I) und Halogenmethyl-methäther gespalten. Die Reaktionsprodukte setzen sich unter Luftausschluß sekundär unter Bildung von Methoxymethylcobaloxim (1e) um, das in 40% Ausbeute isoliert wurde. Die Co—C-Bindung in (1b) wird in diesem Fall durch den nucleophilen Angriff des $\text{CH}_3\text{O}^\ominus$ -Ions gespalten [Gl. (2)].



Die Zersetzung von (1b) durch wäßriges Alkali verläuft primär analog Gl. (2). Das entstehende Halogenmethanol setzt sich mit dem Cobaloxim(I) weiter um, doch erwies sich Hydroxymethylcobaloxim als nicht isolierbar. In komplexen Folgereaktionen entstehen als Endprodukte Cobaloxime(III) und Methan sowie Spuren von Methanol und Formaldehyd.

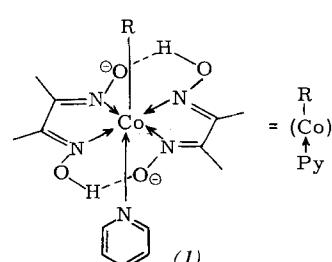
Trihalogenmethylcobaloxime^[4] (1c), aber auch (1d), werden durch Alkali ebenfalls unter Spaltung der Co—C-Bindung abgebaut. Beim Erwärmen von (1d) in 2 N NaOH bilden sich Cobaloxim(I), Carbonat- und Fluorid-Ionen. Die Komplexe (1c) sind weit alkalilabiler. Mit NaOCH_3 in wasserfreiem CH_3OH entsteht aus (1c), X=Cl, in 23% Ausbeute Methoxycarbonylcobaloxim (1f).

Die Halogenmethyl-Derivate des Vitamins B_{12} ^[5] sind im allgemeinen alkalistabiler als die entsprechenden Derivate der Cobaloxime, zerfallen jedoch beim Erwärmen in 1 N NaOH ebenfalls unter Spaltung der Co—C-Bindung. Die

Neuartige Abbaureaktionen von Halogenmethyl-Derivaten des Bis(diacytildioximato)kobalts^[**]

Von G. N. Schrauzer, A. Ribeiro, L. P. Lee und R. K. Y. Ho^[*]

Unsubstituierte Alkylcobaloxime^[1] (1), mit z. B. R=CH₃, die als Modellverbindungen von Organokobalt-Derivaten des Vitamins B₁₂ von Interesse sind, zeichnen sich im allgemeinen durch hohe Alkaliresistenz aus. Die Untersuchung der Halogenmethylcobaloxime (1a)–(1c) ergab



(1a), R = CH₂ (X=C1, Br, J)

(1b), R = CH₂X (X=C1, Br, J)

(1c), R = CX₃ (X=C1, Br, J)

(1d), R = CF₃

(1e), R = CH₂OCH₃

(1f), R = COOCH₃

[*] Prof. Dr. G. N. Schrauzer, Dr. A. Ribeiro, Dr. L. P. Lee und cand. chem. R. K. Y. Ho

Department of Chemistry

The University of California at San Diego, Revelle College
La Jolla, California 92037 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch Grant 1-RO 1 ES 00325-01 des US Department of Health, Education and Welfare unterstützt.