

erythro- und threo-N-Formyl-3-phenyl-2-methyl-serin-äthylester (2h)^[4,5]

4.7 g (20 mmol) 4-Äthoxycarbonyl-5-phenyl-4-methyl-2-oxazolin^[2] (cis:trans=2.5:1), 1.0 ml Wasser, 2.5 ml Äthanol und 0.1 g Triäthylamin wurden unter Rückfluß 6 Std. auf 100°C erhitzt. Man destillierte das Solvens im Wasserstrahlvakuum bei 100°C ab und chromatographierte den Rückstand (5.0 g) über 200 g Kieselgel (0.05–0.2 mm, Säulendurchmesser 3 cm) mit Essigsäure-äthylester/Chloroform (6:4). Die Fraktionen (je 20 ml) wurden dünnschichtchromatographisch (Kieselgel F 1500 LS254, Schleicher und Schüll, gleiches Solvens) untersucht. Aus den Fraktionen mit der schneller wandernden Substanz ($R_f=0.26$) blieben nach dem Vertreiben des Solvens im Wasserstrahlvakuum 2.8 g (56%) erythro-(2h) als zähes Öl zurück, das mit Äther/Pentan (2:1) bei –10°C langsam kristallisierte ($F_p=74^\circ\text{C}$). NMR-Spektrum (CDCl_3): $\tau=4.15$ und 4.85 (d/J=8.5 Hz, –CHOH); 8.35 (s/–CH₃)^[5]; 5.77 und 8.72 ppm (–OCH₂–CH₃)^[5].

Beim Einengen der Fraktionen mit der langsamer laufenden Komponente ($R_f=0.19$) sowie der Mischfraktionen ergaben sich 1.5 g Öl, aus dem beim Versetzen mit 10 ml Äther 1.0 g (20%) threo-(2h) vom $F_p=105^\circ\text{C}$ auskristallisierten. NMR-Spektrum (CDCl_3): $\tau=5.0$ (–CHOH); 8.6^[5] und 8.73 (s/–CH₃); 5.75 und 5.90^[5] sowie 8.70 und 8.83^[5] (–OCH₂–CH₃). Da die Signalgruppen in CD_3OD ihr Intensitätsverhältnis ändern, nehmen wir an, daß die Aufspaltungen durch die Konkurrenz von intra- und intermolekularer Wasserstoffbrücken-Bildung verursacht werden.

Eingegangen am 27. Januar 1972 [Z 606]

[1] Synthesen mit α -metallierten Isocyaniden, 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: U. Schöllkopf u. R. Schröder, Angew. Chem. 84, 289 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 311 (1972).

[2] D. Hoppe u. U. Schöllkopf, Angew. Chem. 82, 290 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 300 (1970).

[3] Übersicht: J. W. Cornforth in R. C. Elderfield: Heterocyclic Compounds. Bd. 5, Wiley, New York 1957, S. 386.

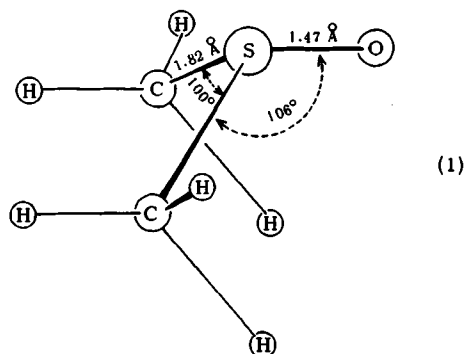
[4] Weniger ergiebige Zugänge zu 3-Phenyl-2-methyl-serinen: a) S. H. Pines, S. Karady u. M. Slettinger, J. Org. Chem. 33, 1758 (1968); b) S. H. Pines, S. Karady, M. A. Kozlowski u. M. Slettinger, ibid. 33, 1962 (1968).

[5] Die relativen chemischen Verschiebungen sind denen der N-Acetyl-Verbindungen sehr ähnlich; vgl. [4b].

Die „S=O-Bindung“^[1]

Von Hans Bock und Bahman Solouki^[*]

Bei Sulfoxiden^[2] $\text{R}^1\text{—SO—R}^2$ wie



[*] Prof. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. B. Solouki
Chemische Institute der Universität
6 Frankfurt 70, Ludwig-Rehn-Straße 14

wird aus dem kurzen Abstand d_{SO} auf eine S=O-Doppelbindung und aus der pyramidalen C_s-Konformation auf ein Schwefel-Elektronenpaar n_s geschlossen. Da der Schwefel von insgesamt zehn Valenzelektronen umgeben ist, wird das π_{SO} -System mit einem 3d-Orbital formuliert. CNDO/2-Rechnungen unter Einschluß von 3d-Orbitalen^[3] ergeben für die obersten fünf besetzten Molekülorbitale von Dimethylsulfoxid im CSC- und CSO-Winkelbereich 90–120° das Korrelationsdiagramm der Abbildung 1.

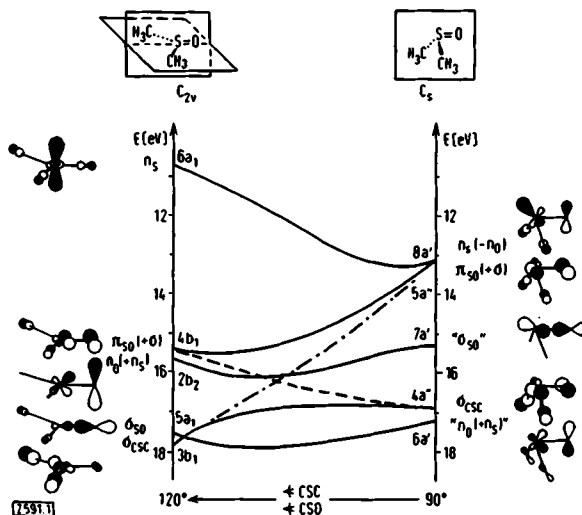


Abb. 1. Korrelationsdiagramm für Dimethylsulfoxid.

Aus den in Abbildung 1 skizzierten CNDO/2-Orbitalen ist ersichtlich, daß infolge der Elektronendelokalisation über das gesamte Molekülskelett eine Typisierung schwerfällt: Mit abnehmendem Zentralwinkel $\angle \text{CSC}$ wird das n_s -Elektronenpaar durch zunehmende Beimischung von n_o - und σ -Anteilen stabilisiert, das zweitoberste $\pi_{\text{SO}}(+\sigma)$ -Orbital durch weitere Abnahme des π -Anteils destabilisiert. Die nächstfolgenden Molekülorbitale lassen sich grob als $n_o(+n_s)$, σ_{SO} sowie σ_{CSC} charakterisieren, wobei die Leitlinien $4b_1 \rightarrow 5a''$ und $3b_1 \rightarrow 4a''$ gleicher irreduzibler Darstellung der „non crossing rule“^[4] folgen.

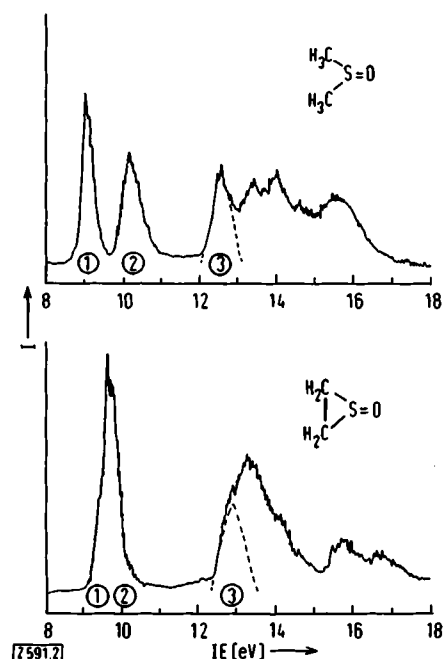


Abb. 2. PE-Spektren von Dimethylsulfoxid und Äthylsulfoxid.

Nach dem Korrelationsdiagramm (Abb. 1) ist z. B. zu erwarten, daß in Dialkylsulfoxiden mit einem Zentralwinkel $\text{CSC} \leq 90^\circ$ das Schwefel-Elektronenpaar $n_s(-n_o)$ und das $\pi_{so}(+\sigma)$ -Orbital zufällig energiegleich sind. Diese Erwartung bestätigt ein Vergleich der Photoelektronen(PE)-Spektren von Dimethylsulfoxid und Äthylsulfoxid (Abb. 2).

Tabelle 1. Vertikale Ionisierungsenergien $\text{IE}_n[\text{eV}]$ von Sulfoxiden.

R_2SO	IE_1	IE_2	ΔIE	$\Delta\text{IE}_{\text{kor.}}$
	9.66	9.78	0.12	0.12
	8.77	9.75	0.98	1.07
$\text{H}_3\text{C}-$	9.01	10.17	1.16 \equiv	1.16
H_3CCH_2-	8.76	9.83	1.07	1.16
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-$	8.46	9.52	1.06	1.24
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-$	8.18	9.20	1.02	1.29
X_2SO	IE_1	IE_2	IE_3	IE_4
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-$	8.53	9.06	9.82	10.82
$\text{H}_3\text{CO}-$	10.25	10.95	11.60	11.90
	10.93	10.93	11.96	12.48
$\text{Br}-$	10.54	10.82	11.15	11.64
$\text{Cl}-$	11.13	11.78	12.08	12.48
$\text{F}-$	12.58	14.0	14.75	16.02

Die Zuordnung des Dimethylsulfoxid-PE-Spektrums nach der berechneten Orbitalsequenz $n_s(-n_o)/\pi_{so}(+\sigma)/n_o(+n_s)$ wird daher – außer durch die Bandenform (n unsymmetrisch und steil, π symmetrisch und breit)^[5] – vor allem durch das dynamische Verhalten des Systems bei geometrischer Störung gestützt.

Bei den offenkettigen Dialkylsulfoxiden sinkt die Ionisierungsenergie IE_2 mit dem Methylierungsgrad stärker als IE_1 (Tabelle 1), was sich mit einer wirksameren hyperkonjugativen Destabilisierung des π_{so} -relativ zum n_s -Orbital verstehen läßt:



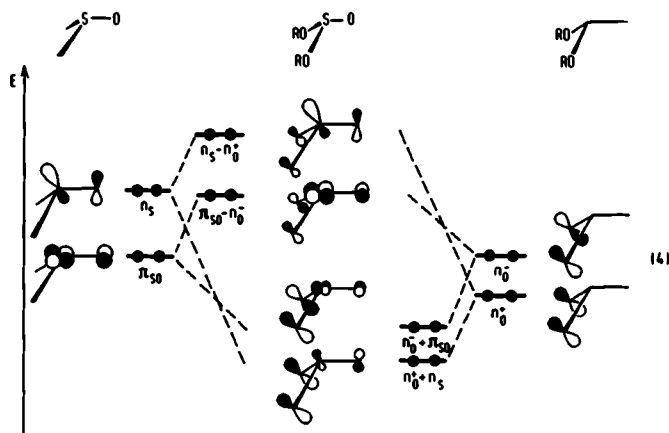
Subtrahiert man den Donoreffekt von α -Methylgruppen (Tabelle 1: $\Delta\text{IE CH}_3/\text{CH}_2\text{CH}_3$)

$$\Delta n_s = \frac{1}{2}(8.76 - 9.01) = -0.12 \text{ eV}$$

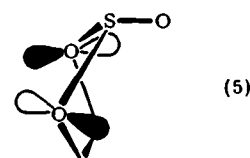
$$\Delta \pi_{so} = \frac{1}{2}(9.83 - 10.17) = -0.17 \text{ eV}$$

z. B. von den Ionisierungsenergien des tert.-Butyl-Derivates ($\text{IE}_1 = 8.18 - 6(-0.12) = 8.9 \text{ eV}$ und $\text{IE}_2 = 9.20 - 6(-0.17) = 10.2 \text{ eV}$), so resultiert die Differenz $\Delta\text{IE}_{\text{kor.}} = 1.3 \text{ eV}$, die größer ist als bei Dimethylsulfoxid (1.16 eV). Diese Vergrößerung ist auf Spreizung des CSC-Winkels durch voluminöse Alkylreste, gemäß Abbildung 1, zurückzuführen.

Für Sulfoxide X_2SO , in denen die Schwefelnachbarn X Elektronenpaare n_x tragen, ist das Energieniveau-Schema (Abb. 1) sinngemäß zu erweitern: Für Alkylsulfite ($\text{X} = \text{OR}$) ergeben sich mit den Annahmen $\text{E}(n_o) \approx \text{E}(\pi_{so})$ und $\Delta\text{E}(n_o^-/n_o^+) > 0.3 \text{ eV}^{[6]}$ folgende symmetriegerechte Kombinationen:



Wiederum ist eine Überprüfung durch geometrische Störung möglich: In der nach CNDO/2-Rechnungen stabilen *endo*-Konformation des Äthylsulfits sind die Elektronenpaare der Ringsauerstoffatome etwa 45° gegeneinander geneigt:



Die relativ zum Dimethylsulfit ungünstigere sterische Fixierung verringert die antibindende Wechselwirkung im Orbital $(n_s - n_o^+)$ und vergrößert die antibindende Wechselwirkung im Orbital $(n_o^- - \pi_{so})$ (vgl. (4)); beide sollten nach CNDO/2-Rechnung energiegleich werden. Erwartungsgemäß zeigt das Äthylsulfit-PE-Spektrum die erste Bande mit doppelter Intensität (Tabelle 1).

Die weiteren Derivate X_2SO der Tabelle 1 runden das Bild ab: Bei $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ gilt abweichend von (4) $\text{E}(n_N) \approx \text{E}(n_s)$, und bei $\text{X} = \text{F}^{[7]}$, Cl, Br sind zusätzlich die „horizontalen“ Elektronenpaare zu berücksichtigen. Insgesamt zeigen die

[1] 9. Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften. – 8. Mitteilung: C. Pitt u. H. Bock, Chem. Commun. 1972, 28.

[2] Vgl. H. H. Szmant: „The Sulfur – Oxygen Bond“ in: Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry. Dekker Inc., New York 1971; sowie zit. Lit.

[3] B. Solouki, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1971.

[4] C. A. Coulson, Chem. Britain 4, 113 (1968).

[5] Vgl. z. B. D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1970.

[6] P. Mollère u. H. Bock, unveröffentlicht.

[7] Herr Prof. H. W. Roesky, Universität Frankfurt, überließ uns freundlicherweise das Thionylfluorid.

PE-spektroskopisch erfaßten Störungen der Sulfoxide, welche vielfältigen Delokalisierungsmöglichkeiten den Elektronen offenstehen. Die „SO-Bindung“ läßt sich als Teil eines komplexeren Gesamtsystems daher nicht isoliert betrachten.

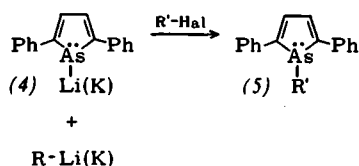
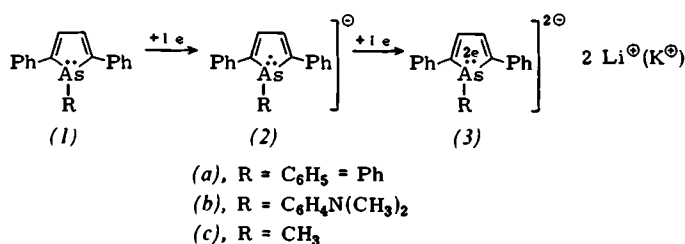
Eingegangen am 30. Dezember 1971 [Z 591]

Alkalimetall-Spaltung von 1-Arylarsolen

Von Gottfried Märkl und Hagen Hauptmann^[*]

Die durch basenkatalysierte Cycloaddition von Phenylarsan an 1,3-Butadiene leicht zugänglichen 1-phenylsubstituierten, aromatischen Arsole^[1] reagieren mit Alkalimetallen in Dimethoxyäthan unter stufenweiser Aufnahme von zwei Elektronen.

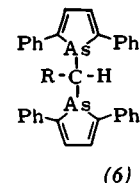
1,2,5-Triphenylarsol (1a) bildet über das blaugrüne Radikalanion (2a) (λ_{\max} 650 nm), dessen ESR-Spektrum (Abb. 1) keine Feinstruktur aufweist, das rotviolette Arsenid (4) (λ_{\max} 610 nm); das dabei entstehende Phenyl-Li (K) reagiert mit dem Lösungsmittel ab:



Das dem stabilen 1,1-Dimethyl-2,5-diphenylsilol-Dianion^[2] isoelektronische Dianion (3a) war nicht nachzuweisen. Die Deuterolyse des aus 1-(p-Dimethylaminophenyl)-2,5-diphenylarsol (1b) durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Alkalimetall entstehenden Dianions (3b)

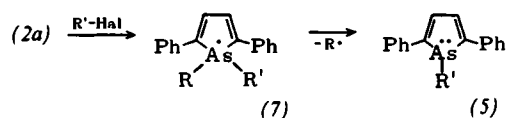
sollte neben 1-D-2,5-Diphenylarsol ausschließlich 4-D-N,N-Dimethylanilin ergeben; das gebildete Dimethylanilin enthält jedoch kein Deuterium.

Bei den Umsetzungen von (2a) mit Methylchlorid und Benzalchlorid entstehen neben den Monochloralkylarsolen (5d) bzw. (5f) durch zweifache nucleophile Substitution die zweikernigen Arsole (6a) bzw. (6b):



(6a), R = H: Ausb. 10%; Fp = 225–227°C; UV-Spektrum: λ_{\max} 382 (log ϵ 4.42), 342 (4.28), 220 nm (4.52). (6b), R = C₆H₅: Ausb. 6%; Fp = 194–195°C; UV-Spektrum: λ_{\max} 376 (log ϵ 4.12), 346 (4.08), 230 nm (4.81).

Die Alkylierung des Radikalanions (2a) ist mechanistisch noch nicht völlig geklärt. Wahrscheinlich entsteht zunächst unter Inanspruchnahme des freien Elektronenpaares das Derivat (7) mit pentavalentem Arsen, welches unter Abgabe eines Phenyl-Radikals zum Arsol zerfällt.



Überraschend verläuft die Umsetzung sowohl des Radikalanions (2a) als auch des Anions von (4) mit Tritylperchlorat: Im tiefroten Produkt liegt das Diarsolyl (8) vor, Fp = 209–212°C, Ausbeute 54 bzw. 27%. UV-Spektrum (in Dimethoxyäthan): λ_{\max} 414 (log ϵ 3.96), 338 (4.38), 262.5 nm (4.23). ¹H-NMR-Spektrum: Arsol-Ring-H: 3.22 τ , 4H (s); Aryl-H: 2.92–2.34 τ , 20H (m). Massenspektrum (SM 1; 40 eV): M (C₃₂H₂₄As₂), m/e 558, rel. Int. 100%; M/2 (C₁₆H₁₂As), m/e 279, 29%.

Die Bildungstendenz sowie die Stabilität des Diarsolyls sind ungewöhnlich. Im Schema (1) sind verschiedene Zugänge zu (8) zusammengestellt.

Tabelle 1. Umsetzung von Halogeniden R'-Hal mit (2a) oder (4) zu Arsol-Derivaten (5).

(5), R' =	aus (2) Ausb. (%)	aus (4) Ausb. (%)	Fp [°C]	UV λ_{\max} [nm] (log ϵ) (in Äthanol)	¹ H-NMR [τ]
(a) CH ₃	63	52	101–102	367.5 (4.27) 218 (4.16)	—CH ₃ : 8.74 (s)
(b) CH ₂ C ₆ H ₅	23	63	90–91	373 (4.23) 225 (4.39)	—CH ₂ —: 6.66 (s)
(c) CH ₂ OCH ₃	—	63	82.5–84.5	368 (4.04) 225 (4.22)	—OCH ₃ : 6.69 (s) —CH ₂ O—: 5.81 (s)
(d) CH ₂ Cl	10	28	80.5–81.5	375 (4.19) 238 (4.15)	—CH ₂ Cl: 6.17 (s)
(e) CHCl ₂	10	—	105–107	380 (4.14) 244 (4.19)	—CHCl ₂ : 4.19 (s)
(f) CHClC ₆ H ₅	26	—	107–109	379 (4.04) 230 (4.31) 213 (4.33)	—CHCl—: 4.94 (s)

[*] Prof. Dr. G. Märkl und Dr. H. Hauptmann
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

Die oxidative Bildung von (8) verläuft wahrscheinlich über die Dimerisierung des Arsolyl-Radikals (9). Durch Alkalimetall, z. B. Kalium, wird (8) glatt zum K-Arsenid (4) ge-