

säurehypohalogenite die σ -Komplexe (2) zu (6) oxidieren, wird noch untersucht.

Eingegangen am 31. Juli 1972 [Z 695]

[1] Zur elektrophilen Aromatensubstitution, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: P. Fischer, W. Kurtz u. F. Effenberg, Chem. Ber., im Druck. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt. Den Herren cand. chem. W. Kinza, K. Hermann und G. Pilidis danken wir für experimentelle Mitarbeit.

[2] G. A. Olah, R. H. Schloßberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly u. G. D. Matescu, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2034 (1972); dort weitere Literaturzitate.

[2a] Anmerkung bei der Korrektur: Olah et al. [J. Amer. Chem. Soc. 94, 3667 (1972)] gelang jetzt erstmals der NMR-spektroskopische Nachweis von σ -Komplexen bei der Nitrierung und Chlorierung per-substituierter Benzole, wo Weiterreaktion zum Substitutionsprodukt nicht möglich ist.

[3] (a) F. Effenberg u. R. Niess, Angew. Chem. 79, 1100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1067 (1967); (b) R. Niess, K. Nagel u. F. Effenberg, Tetrahedron Lett. 1968, 4265.

[4] P. C. Myhre, Acta Chem. Scand. 14, 219 (1960).

[5] F. Effenberg u. P. Menzel, Angew. Chem. 83, 535 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 493 (1971).

[6] M. Christen u. H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 45, 2057 (1962).

[7] V. V. Ershov u. A. A. Volod'kin, Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1962, 680; Chem. Abstr. 57, 12337c (1962).

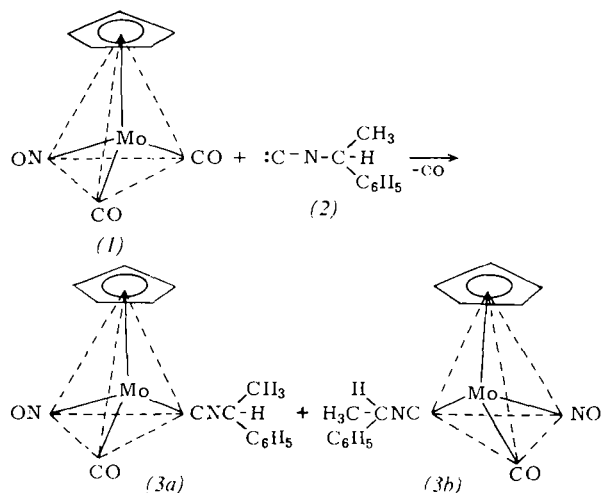
Walden-Umkehr am asymmetrischen Molybdän-Atom^[1]

Von Henri Brunner und Marta Lappus^[*]

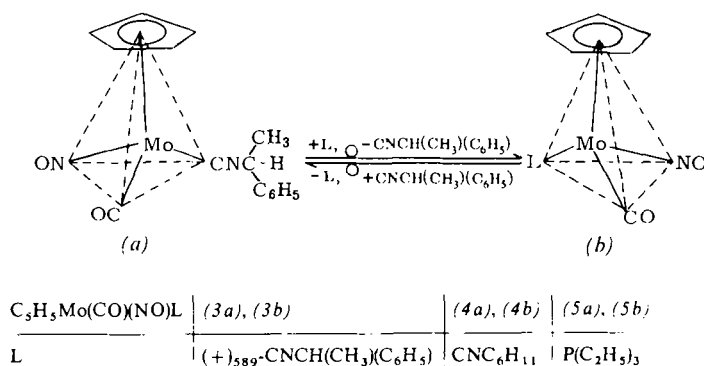
Aus dem Molybdän-Komplex (3) läßt sich der Isocyanid-Ligand mit Nucleophilen verdrängen. Wir konnten zeigen, daß diese Reaktionen unter Inversion der Konfiguration am asymmetrischen Mo-Atom ablaufen.

Bei der Umsetzung von (1) mit dem optisch aktiven Isocyanid^[2] (2), $[\alpha]_{589}^{25} = +40^\circ$ (reine Flüssigkeit) im Molverhältnis 1:1 entstehen die diastereomeren Substitutionsprodukte (3a), $[\alpha]_{589}^{25} = +275^\circ$, und (3b), $[\alpha]_{589}^{25} = -365^\circ$, die sich durch fraktionierende Kristallisation aus Benzol/Pentan trennen lassen. Nach zwanzigmaligem Umkristallisieren erreicht man die angegebenen Drehwerte. Im festen Zustand sowie in Benzol (bis $+50^\circ\text{C}$) sind (3a) und (3b) konfigurationsstabil^[3].

Setzt man einer 10^{-2} M Lösung von (3a) in Benzol das Isocyanid (2) im Molverhältnis 1:1 zu, so fallen die Drehwerte bei Raumtemperatur innerhalb von etwa 2 Stunden auf Werte nahe 0° ab. Dieser Drehwertsverlust ist auf einen



[*] Prof. Dr. H. Brunner und Dipl.-Chem. M. Lappus
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31



Rückseitenangriff von (2) am Komplex (3a) zurückzuführen. Es entsteht ein Gleichgewichtsgemisch aus (3a) und (3b), das wie (2) nur eine sehr geringe optische Drehung aufweist.

Mit dem nucleophileren Cyclohexylisocyanid ist der Drehwertsabfall unter ähnlichen Bedingungen bereits nach etwa 1.5 Stunden beendet. Verwendet man einen dreifachen Überschuß an Cyclohexylisocyanid und unterbricht die Reaktion nach etwa 10 Minuten, so erhält man bei der chromatographischen Aufarbeitung ein Gemisch, das bevorzugt (4b), daneben aber auch (4a) sowie laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse 10 bis 20% (3a) + (3b) enthält. Die entgegengesetzten Vorzeichen der Drehwerte der vergleichbaren Isocyanid-Komplexe (3a) und (4b) [Tabelle 1] beweisen die Umkehrung der Konfiguration bei der Reaktion von (3a) mit $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$, da die bisherigen Untersuchungen zeigten, daß kleine Veränderungen an den Liganden die Drehwerte und CD-Spektren dieser Verbindungen nicht wesentlich beeinflussen.

Die Umsetzung von (3a) mit $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Benzol ergibt nach 2 Stunden bei Raumtemperatur den Komplex (5b), der durch Chromatographie an Al_2O_3 mit 50% Ausbeute isoliert werden kann. Tabelle 1 enthält die Drehwerte bei

Tabelle 1. Spezifische Drehwerte von (3a), (4b) und (5b) in Benzol (ca. 10^{-3} M Lösung).

	(3a)	(4b) [a]	(5b)
$[\alpha]_{589}^{25} (^\circ)$	+220	-37	-205
$[\alpha]_{589}^{25} (^\circ)$	+270	-44	-235
$[\alpha]_{546}^{25} (^\circ)$	+350	-60	-215
$[\alpha]_{536}^{25} (^\circ)$	-330	-8	+190
$[\alpha]_{565}^{25} (^\circ)$	-475	+27	+615

[a] Im Gemisch mit (4a), (3a) und (3b) [siehe Text].

verschiedenen Wellenlängen. Die CD-Spektren von (3a) und (5b) sind einander entgegengesetzt. Auch hier dürfte das Nucleophil den Komplex von der Rückseite her angreifen und den Isocyanid-Liganden unter Walden-Umkehr verdrängen.

(5b) ist in Lösung konfigurationsstabil; es racemisiert jedoch langsam in Gegenwart von $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Diese Racemisierung ist gleichfalls auf einen Rückseitenangriff des Nucleophils am Komplex zurückzuführen. Sie verläuft wesentlich langsamer als die Umsetzung von (3a) mit $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Da sie bei dieser Reaktion jedoch nicht völlig auszuschließen ist, dürfte sie zu einer Verminderung der optischen Reinheit von (5b) führen, im Gegensatz zur Umsetzung von (3a) mit Cyclohexylisocyanid jedoch in wesentlich geringerem Umfang.

Eingegangen am 28. Juli 1972 [Z 696]

[1] 14. Mitteilung über optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft

und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 13. Mitteilung: H. Brunner u. W. A. Herrmann, Chem. Ber., im Druck.

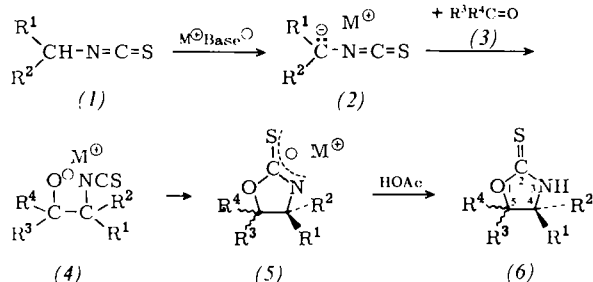
[2] H. Brunner u. M. Vogel, J. Organometal. Chem. 35, 169 (1972).

[3] H. Brunner, H.-D. Schindler, E. Schmidt u. M. Vogel, J. Organometal. Chem. 24, 515 (1970).

1,3-Oxazolidin-2-thione aus Alkylisothiocyanaten und Carbonylverbindungen

Von Dieter Hoppe^[*]

1,3-Oxazolidin-2-thione (6) sind von Interesse, da einige natürlich vorkommende Derivate^[1] antithyroide Wirkung zeigen. Man erhält sie mit guten Ausbeuten – unter Verknüpfung zwischen C-4 und C-5^[2] – durch Umsetzung der Alkylisothiocyanate (Senföle) (1) mit Basen (Kalium-tert.-butanolat oder Natriumhydrid in Tetrahydrofuran) und Carbonylverbindungen (3). Entscheidende Zwischenstufe dürfte das α -metallierte Alkylisothiocyanat (2) sein, das sich an die Carbonylverbindung zum Anion des β -Hydroxyalkyl-isothiocyanates (4) addiert. Cyclisierung zum Anion (5) und Protonierung mit Eisessig ergibt das Oxazolidin-2-thion (6) [Tabelle 1].



Trägt das Isothiocyanat (1) keine weiteren Gruppen, die das Anion (2) stabilisieren und verwendet man stärker nucleophile Basen wie Butyllithium oder Grignardverbindungen, so dominiert deren Angriff an der Isothiocyanatgruppe unter Bildung von Thioamiden^[3]. Diastereomere Oxazolidin-2-thione (6), $R^1 \neq R^2$ und $R^3 \neq R^4$, sind leicht durch Chromatographie über Kieselgel oder wie (6f) und (6h) bereits durch Kristallisation trennbar. So gewinnt man 68% *cis*-(6f) vom $F_p = 104^\circ C$ durch Umkristallisieren des

Rohprodukts aus Tetrachlorkohlenstoff. Einengen der Mutterlauge und Kristallisation mit Äther/Petroläther ergibt 22% *trans*-(6f) vom $F_p = 112^\circ C$. Die Verbindungen (6) wurden durch IR-, NMR- und Massenspektren identifiziert und gaben befriedigende CII-Analysen. Charakteristische IR-Absorptionen liegen zwischen 3100 und 3200 cm^{-1} (NH-Proton) sowie um 1500 cm^{-1} (Dithiocarbamat).

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

a) Mit Kalium-tert.-butanolat: Zu 0.042 mol Kalium-tert.-butanolat in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Stickstoff tropft man bei -60 bis $-50^\circ C$ unter Rühren eine Lösung von 0.040 mol Alkylisothiocyanat (1) und 0.040 mol Carbonylverbindung (3) in 10 ml THF. Man rührt noch 15 min bei dieser Temperatur, läßt das Gemisch auf $0^\circ C$ erwärmen, gießt es in 3.0 g Eisessig in 10 ml Tetrahydrofuran und destilliert das Solvens im Vakuum ab (Badtemperatur max. $40^\circ C$). Den Rückstand nimmt man in 100 ml Dichlormethan auf, versetzt mit 30 ml Wasser und trennt die organische Phase ab. Nach dem Ausschütteln mit 30 ml Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels verbleibt das Oxazolidinthion (6) als gelbes bis braunes Öl. Zur Reinigung kristallisiert man aus Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform um oder chromatographiert an Kieselgel mit Chloroform/Essigsäureäthylester.

b) Mit Natriumhydrid: Man verfährt wie unter a) beschrieben, verwendet jedoch 0.044 mol Natriumhydrid und tropft bei $10^\circ C$ zunächst ein Zehntel der Lösung von (1) und (3) ein. Sofern keine Wasserstoffentwicklung einsetzt, steigert man die Temperatur langsam auf max. $35^\circ C$. Sobald die Reaktion beginnt, tropft man den Rest der Lösung ein, rührt 15 min, kühlt das Reaktionsgemisch auf $10^\circ C$ und arbeitet wie beschrieben auf.

Eingegangen am 28. Juli 1972 [Z 697]

[1] A. Kjaer in N. Kharasch: Organic Sulfur Compounds. Pergamon Press, Oxford 1961, Bd. 1, S. 418.

[2] Die bekannten Darstellungsmethoden gehen von den der Stufe (4) entsprechenden β -Hydroxyaminen oder β -Hydroxyalkyl-isothiocyanaten aus.

[3] F. Sachs u. H. Loevy, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 874 (1904); D. E. Worrall, J. Amer. Chem. Soc. 50, 1456 (1928).

Tabelle 1. Synthetisierte 1,3-Oxazolidin-2-thione (6).

(6)	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Base [a]	<i>trans/cis</i>	Ausb. [%]
(a)	H	CO ₂ C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	KOtBu NaH	4.5:1 2:1	68[b] 78[b]
(b)	H	CO ₂ C ₂ H ₅	H	(CH ₃) ₂ CH	KOtBu NaH	1:1 1.5:1	100[c] 90[c]
(c)	H	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	KOtBu	—	67[d]
(d)	H	CO ₂ C ₂ H ₅	—(CH ₂) ₅ —		KOtBu	—	80[b]
(e)	H	CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	KOtBu NaH	—	40[d] 63[d]
(f)	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	KOtBu	1:2	90[b]
(g)	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅ CH=CH	NaH	1:1	95[c]
(h)	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	KOtBu	2:1	75[b, d]
(i)	H	CH=CH ₂	H	C ₆ H ₅	KOtBu	1:1	15[b]

[a] In Tetrahydrofuran. KOtBu = Kalium-tert.-butanolat.

[b] Nach chromatographischer Reinigung oder Isomerentrennung.

[c] Rohprodukt (NMR-spektroskopisch ermittelter Gehalt an (6) über 95%).

[d] Nach Reinigung durch Umkristallisation.

[*] Dr. D. Hoppe
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2