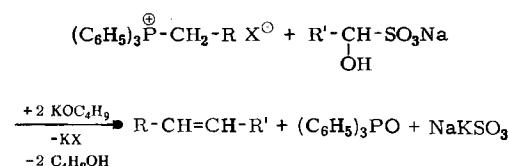


- [3] Andere Strukturvorschläge siehe [2] und R. C. Kerber, J. Org. Chem. 37, 1587 (1972).
- [4] Die für die Röntgen-Strukturanalyse benötigten Kristalle wurden durch vorsichtige Umkristallisation der thermisch instabilen Verbindung aus Essigester gewonnen. Zur Darstellung von (2) siehe [1].
- [5] H. Cole, Y. Okaya u. F. W. Chambers, Description and Manual for AXDA III. IBM Research Report No. RC2313.
- [6] A. J. C. Wilson, Nature 150, 151 (1942).
- [7] I. L. Karle u. J. Karle, Acta Crystallogr. 16, 969 (1963).
- [8] A. L. Bednowitz u. B. Post, Acta Crystallogr. 21, 566 (1966).
- [9] Y. Okaya u. A. L. Bednowitz, Acta Crystallogr. 22, 111 (1967).
- [10] L. E. Sutton: Interatomic Distances-Supplement. Spec. Publ. No. 18. The Chemical Society, London 1965.
- [11] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III. Kynoch Press, Birmingham 1962.

## Die Wittig-Reaktion von Triphenyl-alkylen-phosphoranen mit Natrium- $\alpha$ -hydroxysulfonaten

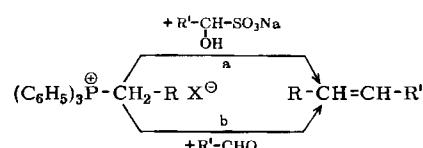
Von Gerhard Koszmehl und Bodo Bohn<sup>[\*]</sup>

Die Olefinsynthese nach Wittig aus Triphenyl-alkylen-phosphoranen und Aldehyden<sup>[1]</sup> gelingt, wie wir jetzt fanden, auch aus diesen Phosphoranen und Natrium- $\alpha$ -hydroxysulfonaten (Aldehyd-Hydrogensulfat-Addukten) der aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Reihe. Gegenüber der normalen Wittig-Reaktion zeichnet sich die neue Reaktion, die unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wird, durch allgemein höhere Ausbeuten und reinere Produkte aus. Diese werden in einer sterisch begünstigten, wenn nicht sogar stereospezifischen Reaktion gebildet und fallen oftmals sofort mit dem Schmelzpunkt der reinen *trans*- oder *all-trans*-Verbindung an. Der sterische Verlauf der Reaktion hängt sehr stark vom Lösungsmittel sowie von Art und Menge der eingesetzten Base ab. Mechanistische Untersuchungen sind im Gange.



Die besten Ergebnisse bezüglich des sterischen Verlaufs sowie der Ausbeute werden bei 1- bis 2-stündiger Umsetzung bei 60°C in wasserfreiem DMF unter Zusatz von 2.2 mol K-tert.-Butanolat erzielt. Der Anteil an *trans*- oder *all-trans*-Verbindung wurde außer durch den Vergleich der Schmelzpunkte durch IR- und NMR-Spektren sowie gaschromatographisch überprüft.

In einigen Fällen läßt sich ein stereobegünstigter oder stereoselektiver Ablauf der normalen Wittig-Reaktion durch zugesetztes NaHSO<sub>3</sub> erreichen, was auch durch den Zusatz von Li-Salzen bis zu einem gewissen Grade möglich ist<sup>[2, 3]</sup>.



[\*] Prof. Dr. G. Koszmehl und Dipl.-Chem. B. Bohn  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
1 Berlin 33, Thielallee 63-67

Tabelle 1 zeigt, daß bei der Umsetzung der Triphenyl-alkyl-phosphoniumsalze mit den Natrium- $\alpha$ -hydroxysulfonaten höhere Rohausbeuten und höhere Schmelzpunkte der Rohprodukte erhalten werden als bei Umsetzungen mit den Aldehyden.

Tabelle 1. Umsetzung von Triphenyl-alkylen-phosphoranen a) mit Natrium- $\alpha$ -hydroxysulfonaten und b) mit Aldehyden. Bedingungen: 1- bis 2-stündige Reaktion bei 60°C in DMF unter N<sub>2</sub>.

R	X	R'	Roh-		Fp [°C] [a]
			Weg	Ausb. [%]	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	a	91	125 124-125
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	b	45 50	122 124-125 ölig-fest
H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	a	89	180 177-178[4]
H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	b	79	150-170 177-178[4]
H <sub>3</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	a	82	128-130 129-130[5]
H <sub>3</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	b	43	105-125 129-130[5]
H <sub>3</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	[b]	85	132-134 129-130[5]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=CH	a	60	148 152-153[6]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=CH	b	53	145-146 152-153[6]
	Cl	 -CH=CH	a [c]	81	173-174 170-171[7]
	Cl	 -CH=CH	b [d]	53	165-167 85-110 170-171[7]

[a] Fp der reinen *trans*- oder *all-trans*-Verbindung.

[b] Unter Zusatz von 1 oder 2 Äquivalenten NaHSO<sub>3</sub>.

[c] Diese Verbindung wurde auch aus Triphenyl-phenyl-phosphoniumchlorid und NaO<sub>3</sub>S-CHOH-CHOH-SO<sub>3</sub>Na dargestellt; Roh-Ausb. 85%, Roh-Fp=171-172°C.

[d] Diese Verbindung wurde auch aus Triphenyl-phenyl-phosphoniumchlorid und (OHC-CHO)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O dargestellt; Roh-Ausb. 73%, Roh-Fp=154-165°C.

Bei der Umsetzung von Alkyl-diphenyl-oxophosphoranen, Alkylphosphonaten sowie Alkylphosphinaten mit Natrium- $\alpha$ -hydroxysulfonaten entstehen ebenfalls Olefine.

Eingegangen am 29. November 1972 [Z 758]

[1] G. Wittig, Angew. Chem. 68, 505 (1956).

[2] M. Schlosser u. K. F. Christmann, Liebigs Ann. Chem. 708, 1 (1967).

[3] M. Schlosser, K. F. Christmann u. A. Piskala, Chem. Ber. 103, 2814 (1970).

[4] M. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jap. 33, 406 (1960).

[5] R. Ketcham, D. Jambotkar u. L. Martinelli, J. Org. Chem. 27, 4666 (1962).

[6] S. Misumi u. M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jap. 36, 399 (1963).

[7] P. Ribereau u. P. Pastour, Bull. Soc. Chim. France 1969, 2076.

## Nitril/Amin-Komproportionierung zu zwei Iminen<sup>\*\*</sup>

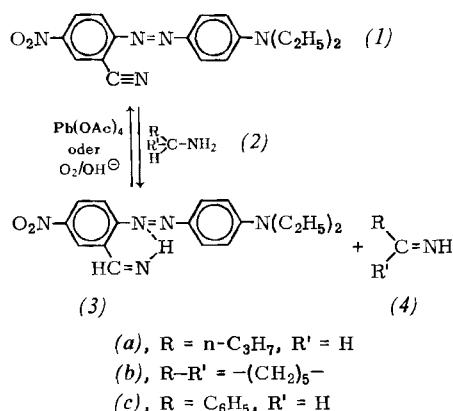
Von Hans-Dieter Scharf und Ludwig Kamm<sup>[\*]</sup>

Eine überraschend verlaufende, unkatalysierte Wasserstoffübertragung von Aminen mit  $\alpha$ -Wasserstoffatom auf eine aromatische Nitrilgruppe unter Bildung zweier Iminfunktionen beobachteten wir beim Erhitzen des violetten

[\*] Prof. Dr. H.-D. Scharf und Dipl.-Chem. L. Kamm  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch Sachmittel des Fonds der chemischen Industrie unterstützt.

Azofarbstoffes 4'-Diäthylamino-2-cyan-4-nitroazobenzol (1)<sup>[1]</sup> mit n-Butylamin (2a), Cyclohexylamin (2b) oder Benzylamin (2c) unter Rückfluß. Außer (1) eignen sich soweit bis jetzt bekannt auch 5-Nitroanthranilonitril (2-Amino-5-nitrobenzonitril) sowie dessen *N,N*-Dibenzoylderivat für diese Reaktion.



In guter Ausbeute entstehen aus (1) das orangerote Farbstoffimin (3) und die Imine (4a), (4b) bzw. (4c), die nach Hydrolyse als 2,4-Dinitrophenylhydrazone nachgewiesen wurden.

Die Struktur von (3) wurde IR (KBr)- und massenspektroskopisch<sup>[2]</sup> sowie durch Stephen-Reduktion<sup>[3]</sup> von (1) gesichert. Die Hydrolyse des dabei entstehenden Imoniumhexachlorostannats ergibt das Imin (3). Die Bande der CN-Streckfrequenz von (1) bei  $2230 \text{ cm}^{-1}$  fehlt bei (3). Dafür treten im Bereich der N—H-Streckfrequenzen drei Banden bei 3450, 3300 und  $3130 \text{ cm}^{-1}$  auf, die dem Einfluß von Wasserstoffbrücken zuzuschreiben sind<sup>[4]</sup>. Im IR-Spektrum (KBr) von (3) erscheint bei  $1630 \text{ cm}^{-1}$  die Bande der C=N-Streckschwingung vor der Aromatenbande bei  $1600 \text{ cm}^{-1}$  [in (1) und (3)]<sup>[5]</sup>. Die Lage dieser C=N-Bande ist für Aldimine mit  $\text{NO}_2$ -substituiertem Phenylring typisch<sup>[6, 7]</sup> und spricht für eine intramolekulare Wasserstoffbrücke<sup>[8]</sup>.

Im Massenspektrum von (3) sind neben dem Molekülion  $\text{M}^+ = 325$  die Massen  $m/e = 149^+$  ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2$ ) und  $148^+$

( $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ ) sehr intensiv, die den beiden Molekülhälften nach Abspaltung von  $\text{N}_2$  entsprechen. Außerdem zerfällt  $149^+$  unter Abgabe von 28 Masseneinheiten ( $\text{HC}^+ = \text{NH}$ ). Damit sind alle wesentlichen Strukturelemente erkennbar.

Das Farbstoffimin (3) ist äußerst schwer verseifbar und reagiert mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ <sup>[9]</sup> oder mit Luftsauerstoff<sup>[10]</sup> in alkalischer Lösung unter Rückbildung des Farbstoffs (1).

Untersuchungen über die Abhängigkeit der Reaktion von strukturellen Merkmalen der Moleküle sind im Gange. Es ist zu vermuten, daß der Einfluß der Nitrogruppe in (1) und die Ausbildung der Wasserstoffbrücke in (3) notwendige Voraussetzungen für die Reaktion sind.

#### Arbeitsvorschrift:

1 g (1)<sup>[1]</sup> ( $\lambda_{\max} = 537 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 4.3 \cdot 10^4$  in Acetonitril) wird in 40 ml wasserfreiem Benzylamin (2c) 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 20-proz. Salzsäure angesäuert, der Benzaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben, in das 2,4-Dinitrophenylhydrazone überführt und dieses mit einer authentischen Probe durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum (KBr) identifiziert. Das Imin (3) wird aus dem Rückstand durch Alkalisieren mit 4N Natronlauge ausgefällt;  $\text{Fp} = 295^\circ\text{C}$  (Acetonitril),  $\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 1.0 \cdot 10^4$  in Acetonitril, Ausbeute: 65%.

Eingegangen am 11. Dezember 1972 [Z 761]

[1] Den Farbenfabriken Bayer AG danken wir für die Überlassung einer Probe.

[2] Herrn Prof. Dr. H. Budzikiewicz, Köln, danken wir für die Aufnahme der Spektren.

[3] T. L. Tolbert u. B. Houston, J. Org. Chem. 28, 695 (1963).

[4] G. B. B. M. Sutherland, Discuss. Faraday Soc. 9, 274 (1950).

[5] C. N. R. Rao, J. Ramadandran u. A. Balasubramanian, Can. J. Chem. 39, 172 (1961).

[6] F. H. Suydam, Anal. Chem. 35, 193 (1963).

[7] J. Fabian, M. Legrand u. P. Poirer, Bull. Soc. Chim. France 1956, 1499.

[8] H. H. Freedman, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2900 (1961).

[9] K. N. Parameswaran u. O. M. Freedman, Chem. Ind. (London) 1965, 988.

[10] W. Brackman u. P. J. Smit, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 82, 757 (1963).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Präbiotische Evolution enzymähnlicher Systeme

Von Klaus Dose<sup>[\*]</sup>

Modellexperimente haben wahrscheinlich gemacht, daß die niedermolekularen Bausteine der ersten lebenden Systeme durch Einwirkung verschiedener Energieformen (elektrische Entladungen, solares UV-Licht, ionisierende Strahlungen, vulkanische Wärme) auf die Bestandteile der

primitiven Atmosphäre der primordialen Erde entstanden sind. Diese (sekundäre) Atmosphäre war vulkanischen Ursprungs und dürfte die Elemente C, H, O, N und S vor allem in Gestalt von  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  enthalten haben. Die Zusammensetzung dieser Atmosphäre war also verschieden von der des  $\text{H}_2$ - und He-reichen intergalaktischen Nebels, aus welchem sich vor fast 5 Milliarden Jahren unser Sonnensystem gebildet hat. Freier Sauerstoff entstand in der terrestrischen Atmosphäre erst in den letzten 3 Milliarden Jahren, nach dem Auftreten photosynthetisierender Organismen. Eine nennenswerte präbiotische (chemische) Evolution biologisch

[\*] Prof. Dr. K. Dose  
Institut für Biochemie der Universität  
65 Mainz, Postfach 606