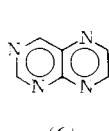
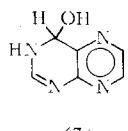


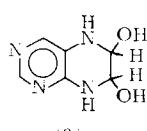
dratren 15 Signale erwartet werden müssen. Ringöffnungsprodukte können das Spektrum nicht erklären, da sie nur sp^2 -C-Atome enthalten und insbesondere eine charakteristische Carbonylresonanz besitzen sollten; (8) wurde bisher in protonierter Form bei pH = 2 beobachtet^[6].



(6)



(7)



(8)

Den Befunden für (3) und (6) ist gemeinsam, daß bei der Hydratbildung jeweils ein heteroaromatischer Ring erhalten bleibt. Diese Beobachtung ist mit der Tatsache im Einklang, daß Pyridin und Pyrimidin keine Hydrate bilden. Das Vorkommen eines Pteridindihydrats unter physiologischen Bedingungen als Substrat der Xanthinoxidase könnte die Bildung von Leukopterin als Abbauprodukt der Pteridincofaktoren erklären^[10].

Eingegangen am 9. Januar 1975 [Z 181]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 253-82-7 / (2): 54698-98-5 / (3): 254-86-4 / (5): 54698-99-6 / (6): 91-18-9 / (7): 14130-90-6 / (8): 14130-91-7.

- [1] Anwendungen der ^{13}C -Resonanz-Spektroskopie. 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 18. Mitteilung: U. Ewers, H. Günther u. L. Jaenicke, Chem. Ber. 107, 3275 (1974).
- [2] A. Albert u. W. L. F. Amarego, Advan. Heterocycl. Chem. 4, 1 (1965).
- [3] D. D. Perrin, Advan. Heterocycl. Chem. 4, 43 (1965).
- [4] M. J. Cho u. I. H. Pitman, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1843 (1974); zit. Lit.
- [5] T. J. Batterham, J. Chem. Soc. C 1966, 999.
- [6] A. Albert, T. J. Batterham u. J. McCormack, J. Chem. Soc. B 1966, 1105.
- [7] U. Ewers, H. Günther u. L. Jaenicke, Chem. Ber. 106, 3951 (1973).
- [8] U. Ewers, H. Günther u. L. Jaenicke, Chem. Ber., im Druck.
- [9] R. J. Pugmire, M. J. Robins, D. M. Grant u. R. K. Robins, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6381 (1969).
- [10] H. Rembold, H. Metzger u. W. Gutensohn, Biochim. Biophys. Acta 230, 117 (1971).

Darstellung von Alkyl-aryl-äthern und -thioäthern^{**}

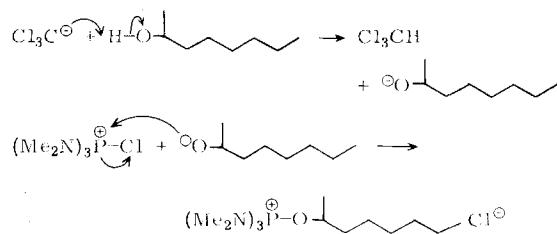
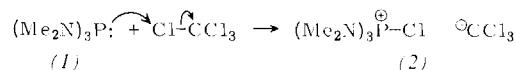
Von Ian M. Downie, Harry Heaney und Graham Kemp^[*]

Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten^[1] suchten wir eine Methode zur Darstellung von Alkyl-aryl-äthern, die stereospezifisch und ohne jede Umlagerung verläuft. Insbesondere sollten sich damit isomerenfreie Aryl-(1-methylheptyl)- und -neopentyl-äther synthetisieren lassen. Die vorherige Isolierung eines stabilen Tris(dimethylamino)alkoxyphosphoniumhexafluorophosphats^[2] legte die Anwendung derartiger Reagenzien nahe. Wir berichten hier über unsere Ergebnisse.

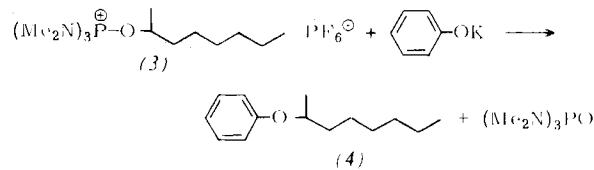
Bei der Umsetzung von chiralem 2-Octanol mit Tris(dimethylamino)phosphan (1) und Tetrachlorkohlenstoff entsteht 2-Chloroctan unter vollständiger Inversion der Konfiguration^[3]. Wie wir jetzt fanden, fällt bei -20°C Trichlormethyl-tris(dimethylamino)phosphoniumchlorid aus, das als stabiles Perchlorat (5% Ausbeute) charakterisiert wurde. Beim Zusatz wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung zum Filtrat

[*] I. M. Downie, Dr. H. Heaney und G. Kemp
Organic Chemistry Laboratories, The University of Technology
Loughborough, Leicestershire, LE11 3TU (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council unterstützt.



wurde das Phosphoniumsalz (3) in 46% Ausbeute erhalten; außerdem hatte sich trotz der niedrigen Temperatur bereits etwas 2-Chloroctan gebildet.

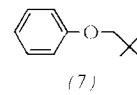
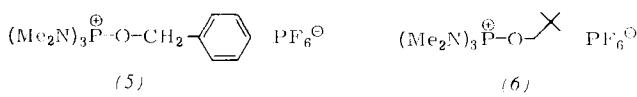


Durch Umsetzung des mit (R)-(–)-2-Octanol dargestellten Salzes (3) mit Kaliumphenolat in Dimethylformamid erhielten wir (S)-(+)-2-Phenoxyoctan (+)-(4) in 93% Ausbeute; $\alpha_D^{26} = +15.5^\circ$ ($c = 5.0, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) [(R)-(–)-2-Phenoxyoctan (–)-(4): $\alpha_D^{26} = -15.0^\circ$ ($c = 5.0, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)^[4]].

Die Verallgemeinerungsfähigkeit der Methode geht aus Tabelle 1 hervor. Die Alkoxyphosphoniumsalze (5) und (6), die sich von primären Alkoholaten ableiten, wurden bei -78°C dargestellt, dasjenige vom sekundären Alkohol bei -20°C .

Tabelle 1. Darstellung von Alkyl-aryl-äthern und -thioäthern aus Alkoxytris(dimethylamino)phosphoniumhexafluorophosphaten und Kalium-alkoholaten KOAr bzw. -thiolaten KSAr.

K-Saiz von HOR' oder HSR'	R in $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{POR}^\oplus \text{PF}_6^\ominus$	ROAr oder RSAr Ausb. [%]
2-Hydroxy-2'-nitrobiphenyl	Neopentyl	90
4-Nitrophenol	Neopentyl	42
4-Methoxyphenol	Neopentyl	66
Phenol	Neopentyl	75
2-Hydroxy-2'-nitrobiphenyl	1-Methylheptyl	81
4-Methoxyphenol	1-Methylheptyl	68
4-Nitrophenol	1-Methylheptyl	80
Phenol	1-Methylheptyl	99
Thiophenol	1-Methylheptyl	61
4-Methylthiophenol	1-Methylheptyl	68
Thiophenol	Benzyl	83
4-Methylthiophenol	Benzyl	98
4-Methylthiophenol	Allyl	97
Thiophenol	Allyl	90
Phenol	Allyl	79



Benzyloxytris(dimethylamino)phosphoniumhexafluorophosphat (5)

Eine auf -78°C abgekühlte Lösung von 0.1 mol (1) in 30 ml Äther wurde in 100 ml Äther gegossen, der ebenfalls auf -78°C

gekühlt war und 0.1 mol Benzylalkohol sowie 0.15 mol CCl_4 enthielt. Nach Eingießen der vereinigten Lösungen in eine eisgekühlte Lösung von 0.1 mol NH_4PF_6 in 40 ml Wasser fiel (5) sofort als weißer Niederschlag aus, der erst mit 50 ml eiskaltem Wasser, danach mit 50 ml Äther gewaschen, über CaCl_2 getrocknet (28.1 g; 68 % Ausbeute) und aus Äthanol umkristallisiert wurde (farblose Plättchen, $\text{Fp} = 124\text{--}126^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.45$ (s, 5H), 5.25 (d, 2H, $J_{\text{PH}} = 9.0$ Hz), 2.80 ppm (d, 18H, $J_{\text{PH}} = 2.80$ Hz)).

Phenoxyneopentan (7)

50 ml über CaH_2 getrocknetes DMF wurden unter Röhren zu 0.02 mol pulverisiertem KOH gegeben. Anschließend wurden unter weiterem Röhren 0.01 mol Phenol und danach 0.02 mol Tris(dimethylamino)neopentyloxyphosphoniumhexafluorophosphat zugegeben und die Mischung 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Eingießen in 100 ml Wasser und Extrahieren mit Äther (3×50 ml) wurde jeder Extrakt dreimal mit 30 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten Ätherauszüge wurden zweimal mit Natronlauge gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Die anschließende Destillation ergab 1.24 g (75 % Ausbeute) (7) ($\text{Kp} = 55\text{--}58^\circ\text{C}/1.5$ Torr; ^{151}I : 82–83°C/12 Torr); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.40\text{--}6.80$ (m, 5H), 3.60 (s, 2H), 1.0 ppm (s, 9H).

Eingegangen am 9. Dezember 1974,
ergänzt am 27. Januar 1975 [Z 189]

CAS-Registry-Nummern:

K-2-(2-Nitrophenyl)phenolat: 54738-99-7 /
K-4-Nitrophenolat: 1124-31-8 / K-4-Methoxyphenolat: 1122-93-6 /
K-Phenolat: 100-67-4 / K-Thiophenolat: 3111-52-2 / K-4-Methyl-(thiophenolat): 31367-69-8 / Tris(dimethylamino)neopentyloxyphosphonium- PF_6^- : 54739-01-8 / (3): 54739-03-6 / (5): 54774-06-0 /
Allyloxytris(dimethylamino)phosphonium- PF_6^- : 54739-05-8 /
2-Neopentyloxy-2'-nitro biphenyl: 54739-06-9 / 4-Nitrophenoxyneopentan: 14225-16-2 / 1-Methoxy-4-neopentyloxybenzol: 14225-17-3 /
(6): 2189-88-0 / 2-(2'-Nitro-2-biphenyloxy)octan: 54739-07-0 /
2-(4-Methoxyphenyl)octan: 54739-08-1 / 2-(4-Nitrophenoxy)octan:
54739-09-2 / 2-Phenylthiooctan: 13921-16-9 / 2-(*p*-Tolylthio)octan:
54739-10-5 / Benzylthiobenzol: 831-91-4 / 4-Benzylthiobenzol:
5023-60-9 / 4-Allylthiobenzol: 1516-28-5 / 1-Allylthiobenzol: 5296-64-0 /
1-Allyloxybenzol: 1746-13-0 / (1): 1608-26-0 / (+)-4: 54739-11-6 /
(-)-4: 39998-99-7 / (R)-(–)-2-Octanol: 5978-70-1 /
Benzylalkohol: 100-51-6.

- [1] A. J. Copson, H. Heaney, A. A. Logun u. R. P. Sharma, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 315.
- [2] I. M. Downie, J. B. Lee u. M. F. S. Matough, Chem. Commun. 1968, 1350.
- [3] D. Brett, I. M. Downie, J. B. Lee u. M. F. S. Matough, Chem. Ind. (London) 1969, 1017.
- [4] J. Kenyon, H. Phillips u. V. Pittman, J. Chem. Soc. 1935, 1072.
- [5] B. Danréé u. J. Seyden-Penne, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 415; B. Stephenson, G. Solladié u. H. S. Mosher, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4184 (1972).

Metallstabilisiertes, C-protoniertes Diazomethan: ein Methandiazonium-Komplex^[1]

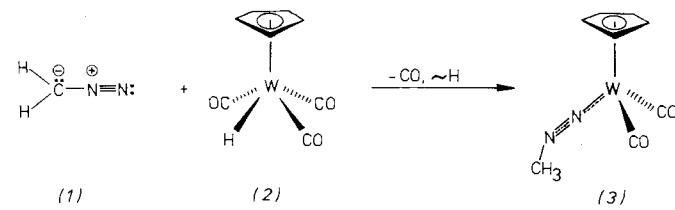
Von Wolfgang A. Herrmann^[*]

Übergangsmetall-Hydride werden gewöhnlich durch Umsetzung mit einfachen aliphatischen Diazoverbindungen in die entsprechenden Alkyl-Derivate übergeführt, was formal als Carben-Insertion in die polaren Metall-Wasserstoff-Bindun-

[*] Dr. W. A. Herrmann
Chemisches Institut der Universität
84 Regensburg 1, Universitätsstraße 31

gen erklärt werden kann^[2, 3]. Bei Untersuchungen zur Aufklärung der zu Übergangsmetall-Carben-Komplexen führenden Diazomethode^[4] konnte nun Diazomethan als intaktes, nachträglich protoniertes Molekül durch Koordination an ein Metall stabilisiert werden.

Wirkt überschüssiges Diazomethan (1) bei -85°C auf eine THF-Lösung von Cyclopentadienyltricarbonylwolfram-hydrid (2) ein, so bildet sich bei allmäßlicher Temperaturerhöhung auf $+25^\circ\text{C}$ eine durch Säulenchromatographie isolierbare tiefrote, in Lösung extrem luftempfindliche Neutralverbindung (3), die sich im abgeschmolzenen Röhrchen oberhalb ihres Schmelzbereichs von $36\text{--}39^\circ\text{C}$ langsam unter Gasentwicklung zersetzt.



Nach Totalanalyse und spektroskopischen Daten besitzt der neue Komplex als charakteristisches Strukturelement einen am ursprünglich sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom protonierten, über den terminalen Stickstoff gebundenen Diazomethan-Liganden: Während im bandenarmen IR-Spektrum (Benzol) die den beiden Metallcarbonyl-Gruppen zugehörigen Valenzschwingungen bei 1968 cm^{-1} und 1886 cm^{-1} sst beobachtet werden, sind die Banden bei 1635 cm^{-1} und 1595 cm^{-1} m den Valenzschwingungen der komplexierten Azofunktion zuzuordnen^[5, 6]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz; CDCl_3 ; ext.-TMS) beweist die Anwesenheit des Cyclopentadienylrings ($\tau = 4.17$ ppm, Singulett) neben den neu gebildeten Methylgruppe ($\tau = 6.37$ ppm, Singulett); im Hochfeld-Bereich der Hydrid-Spinsysteme tritt keine Absorption mehr auf. Der Strukturvorschlag wird schließlich durch das Massenspektrum von (3) gestützt, das neben dem intensiven Molekül-Ion ($m/e = 350$ für ^{186}W) die schrittweise Eliminierung der CH₃⁺, der N₂-sowie der beiden CO-Gruppen zeigt (70 eV; Direkteinlaß bei 10°C ; Ionenquelle 30–40 °C).

Die hier beschriebene^[9], unter Erniedrigung der Koordinationszahl am Zentralmetall verlaufende Reaktion ist das erste Beispiel einer durch Diazomethan bewirkten CO-Substitution, wenngleich diese mit einer 1,4-Wasserstoffverschiebung einhergeht^[7]. Der Ligand CH₃N₂, der dem extrem instabilen Methandiazonium-Ion entspricht, übernimmt im Metall-Komplex die Funktion eines neutralen Dreielektronen-Donors.

Arbeitsvorschrift:

Alle Operationen unter rigorosem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit (Schutzgas: N₂). Im thermostatisierbaren, abgedunkelten Schlenk-Kolben wird bei -85°C zur magnetisch gerührten Lösung von 1.67 g (5 mmol) (2)^[2] in 100 ml Tetrahydrofuran eine auf -35°C vorgekühlte, ca. 0.25 M (äthanolfreie) Lösung von 10 mmol (1) in Diäthyläther^[8] tropfenweise zugegeben (programmgesteuerter Kryomat LAUDA K 120 W). Nach 1 h bei -85°C erwärmt man das Gemisch während 12 h auf Raumtemperatur und röhrt zur Vervollständigung der Umsetzung weiter (12 h). Aus dem eingegangenen Rohprodukt läßt sich durch Chromatographie bei $+10^\circ\text{C}$ an Kieselgel 60 (Merck 7734; $l = 80$, $\varnothing = 1.8$ cm) mit Benzol eine rasch wandernde gelbe Zone eluieren, aus deren Rückstand durch Hochvakuum-Sublimation bei 55°C 26 mg (1.5 %)