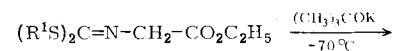
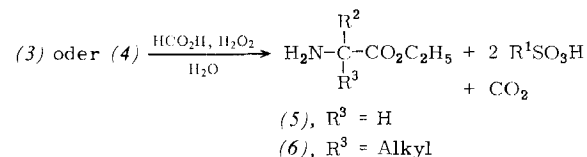
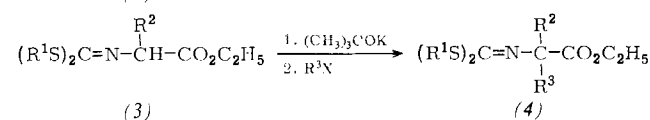
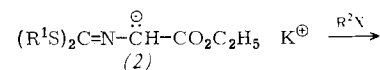


Alkylrestes zu den  $\alpha$ -verzweigten  $\alpha$ -Aminosäure-Derivaten (4).



(1a),  $R^1 = CH_3$

(1b),  $R^1 + R^1 = -CH_2-CH_2-$



(5),  $R^3 = H$

(6),  $R^3 = \text{Alkyl}$

Tabelle 1. Dargestellte *N*-[Bis(alkylthio)methylen]amino-2-(*p*-brombenzyl)buttersäure-äthylester (3) und (4).

Ausgangs- verb.	$R^2X + (R^3X)$	Produkt [a]	$R^1$	$R^2$	$R^3$	Ausb. [%]	Kp [ $^\circ C$ /Torr]
(1a)	$CD_3J$	(3a)	$CH_3$	$CD_3$	—	74 [b]	94–95/0.5
(1a)	$C_2H_5J$	(3b)	$CH_3$	$C_2H_5$	—	83 [b]	90–91/0.2
(1b)	$CH_3J$	(3c)	$CH_2-$	$CH_3$	—	73 [c]	
(1b)	$(CH_3)_2CHJ$	(3d)	$CH_2-$	$(CH_3)_2CH$	—	48 [c]	
(1b)	$C_6H_5CH_2Br$	(3e)	$CH_2-$	$C_6H_5CH_2$	—	73 [c]	
(1a)	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Br (+ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J)	(4a)	$CH_3$	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	$C_2H_5$	84 [c]	
(1b)	$(CH_3)_2CHCH_2J$ (+ CH <sub>3</sub> J)	(4b)	$CH_2-$	$(CH_3)_2CHCH_2$	$CH_3$	74 [c]	

[a] Die IR- und  $^1H$ -NMR-Spektren stehen mit den Strukturen im Einklang; die Produkte ergaben korrekte CH-Analysen.

[b] Destillative Aufarbeitung.

[c] Durch Chromatographie über Kieselgel (neutral) mit Petroläther (40–60 $^\circ C$ )/Diäthyläther (1:2; für (4a) 3:1) gereinigt.

Die selektive Monoalkylierung relativ stabiler Carbanionen bereitet im allgemeinen Schwierigkeiten<sup>[2]</sup>. Worauf der eindeutige Verlauf bei unserer Synthese beruht, muß die weitere Prüfung ergeben. Mit in situ erzeugter wasserhaltiger Perameisensäure lassen sich die Ester (3) und (4) bei 5–20 $^\circ C$  oxidativ-hydrolytisch zu den Aminosäureestern (5) bzw. (6) entschweefeln.

#### 2-[Bis(methylthio)methylen]amino-2-(*p*-brombenzyl)buttersäure-äthylester (4a)

Zu 2.24 g (20 mmol) frisch sublimiertem Kalium-tert.-butanolat<sup>[3]</sup> in trockenem Tetrahydrofuran (THF) unter N<sub>2</sub> tropfte man bei –70 $^\circ C$  4.14 g (20 mmol) (1a) (in 10 ml THF), rührte noch 10 min und fügte dann 5.0 g (20 mmol) *p*-Brombenzylbromid (in 20 ml THF) hinzu. Man ließ die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur aufwärmen, rührte noch 15 min und kühlte das Gemisch erneut auf –70 $^\circ C$  ab. Aus einem mit Trockeneis/Aceton gekühlten Tropftrichter tropfte man 2.36 g (21 mmol) Kalium-tert.-butanolat (in 30 ml THF) ein, spritzte nach 15 min 3.4 g (22 mmol) Äthyljodid ein und verfuhr wie oben angegeben. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum nahm man den Rückstand in 50 ml Äther und 30 ml Wasser auf, wusch die organische Phase mit Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Das nach dem Abziehen des Äthers zurückbleibende hellgelbe Öl (7.7 g) chromatographierte man über 250 g Kieselgel (neutral) mit Petroläther (40–60 $^\circ C$ )/Diäthyläther (3:1) und erhielt 6.80 g (84%) (4a) als zähes farbloses Öl ( $R_f = 0.40$ ). –IR (Film): 1732 (C=O) und 1587 cm<sup>–1</sup> (C=N).  $^1H$ -NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 2.7$  (d) u. 3.1 (d), Aromaten-H; 6.7 u.

6.9 (AB-Teil,  $J = 13$  Hz), diastereotope Benzyl-H; 8.1 (q) u. 9.2 (t), Äthyl-H; 5.9 (q) u. 8.8 (t), Ester-Äthyl-H; 7.6 (s) u. 7.8 (s), durch langsame Inversion verbreiterte S-Methyl-H.

#### 2-Äthyl-*p*-bromphenylalanin-äthylester (6a)

Zu 4.05 g (10 mmol) (4a) in 15 ml Ameisensäure (98- bis 100proz.) fügte man bei 0 $^\circ C$  unter Rühren 7.4 g (65 mmol) 30proz. Wasserstoffperoxid und 0.05 g *p*-Toluolsulfonsäure. Durch Kühlung (exotherme Reaktion, Kohlendioxid-Entwicklung) hielt man die Temperatur 4 h auf 10 $^\circ C$  und ließ dann das Gemisch weitere 20 h bei 20 $^\circ C$  stehen. Dann zog man die Säure im Vakuum am Rotationsverdampfer ab (Bad-Temperatur < 50 $^\circ C$ ), versetzte den Rückstand mit 10 ml 50proz. Ameisensäure und engte erneut zur Trockene ein<sup>[4]</sup>. Den (kalten) Rückstand überschiedete man mit 30 ml Äther, fügte 10 ml (20 mmol) 2 N Natronlauge (auf 0 $^\circ C$  gekühlt) hinzu und rührte die Mischung bis zur Lösung. Nach dem Abscheiden der Ätherphase wiederholte man den Vorgang mit 5 ml 2 N Natronlauge. Die vereinigten Lösungen wusch man mit wenig Wasser, trocknete über Natriumsulfat und zog den Äther im Vakuum ab. Man erhielt 2.7 g (90%) (6a) als zähes farb-

loses Öl. –IR (Film): 3350 und 1590 (NH<sub>2</sub>), 1725 cm<sup>–1</sup> (C=O).  $^1H$ -NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 2.6$  (d) u. 3.0 (d); 7.0 u. 7.4 (AB-Teil,  $J = 13$  Hz), Benzyl-H; 8.3 (m) u. 9.15 (t), Äthyl-H; 5.9 (q) u. 8.75 (t), Ester-Äthyl-H; 8.7 (br. s), Amino-H.

Eingegangen am 14. März 1975 [Z 204b]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 54985-61-4 / (1b): 54985-62-5 / (3a): 54985-80-7 / (3b): 54985-81-8 / (3c): 54985-65-8 / (3d): 54985-82-9 / (3e): 54985-83-0 / (4a): 54985-84-1 / (4b): 54985-85-2 / (6a): 54985-86-3.

[1] Vgl.: D. Hoppe, Angew. Chem. 87, 449 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 6 (1975).

[2] Bei der Alkylierung von Kalium-isocyanessigsäure-äthylester unter analogen Bedingungen z. B. entstehen überwiegend Produkte der Dialkylierung; vgl.: U. Schöllkopf, D. Hoppe u. R. Jentsch, Angew. Chem. 83, 357 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 331 (1971); Chem. Ber. 108, im Druck.

[3] D. E. Pearson u. C. A. Buehler, Chem. Rev. 74, 45 (1974).

[4] Zur Überführung in freie Aminosäuren durch saure oder alkalische Verseifung kann das sulfonsäurehaltige Rohprodukt eingesetzt werden.

### Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>20</sub><sup>8–</sup>: Ein neuer Typ eines Polyanions<sup>[\*\*]</sup>

Von Willy Schiwy und Bernt Krebs<sup>[\*]</sup>

Die Chemie der Thioanionen der Hauptgruppenelemente und der Übergangsmetalle in ihren höchsten Oxidationsstufen

[\*] Prof. Dr. B. Krebs und Dr. W. Schiwy  
Fakultät für Chemie der Universität  
48 Bielefeld, Universitätsstraße

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

ist durch die besondere Stabilität einfacher tetraedrischer Spezies  $MX_4^-$  ( $X=S$  oder  $O$ ) gekennzeichnet. Während Thioanionen etwa von  $As^V$ ,  $Sb^V$ ,  $Mo^VI$  und  $W^VI$  bisher nur in ihrer monomeren Orthoform nachgewiesen wurden, konnten auf dem Gebiet der Thiogermanate(IV) und -stannate(IV) in den letzten Jahren diskrete Ionen unterschiedlicher Stöchiometrie und verschiedenen Kondensationsgrades isoliert und charakterisiert werden:  $Ge_2S_6^{4-}$  und  $Sn_2S_6^{4-}$ <sup>[1]</sup>,  $(GeS_3^{2-})_n$  und  $(SnS_3^{2-})_n$ <sup>[2]</sup>,  $Ge_2S_7^{6-}$  und  $Sn_2S_7^{6-}$ <sup>[3]</sup>,  $Ge_4S_{10}^{4-}$ <sup>[4]</sup>,  $Sn_3S_8^{4-}$ <sup>[5]</sup>.

Es ist uns nun gelungen, ein neues Thiostannat darzustellen und durch Röntgen-Strukturanalyse zu charakterisieren, das isolierte Polyanionen der Zusammensetzung  $Sn_{10}O_4S_{20}^{8-}$  enthält.

Zur Darstellung werden 7.5 g CsOH in 30 ml  $H_2O$  unter  $N_2$  gelöst. In die Hälfte der Lösung wird  $H_2S$  bis zur Sättigung eingeleitet. Nach Filtration und Vereinigung mit dem Rest der Lösung werden unter Luftausschluß bei Siedehitze portionsweise 6 g  $SnS_2$  zugegeben. Nach 1 h Rühren und Abfiltrieren wird das farblose  $Cs_8Sn_{10}O_4S_{20} \cdot 13H_2O$  im  $N_2$ -Strom zur Kristallisation gebracht (monoklin,  $C2/c$ ;  $a=15.909$ ,  $b=21.256$ ,  $c=18.557$  Å;  $\beta=91.71^\circ$ ;  $d_{exp}=3.31$ ,  $d_{ber}=3.377$  g/cm<sup>3</sup>;  $Z=4$ ).

Das Thio-oxo-anion (Abb. 1) hat idealisierte  $T_d$ -Symmetrie und kann als Anordnung von zehn eckenverknüpften  $SnS_4$ -Tetraedern beschrieben werden; die zwischen diesen Tetraedern befindlichen vier Oktaederlücken sind mit Sauerstoffatomen besetzt. Nur die vier äußeren  $SnS_4$ -Tetraeder sind regelmäßig und wenig verzerrt (endständige Bindungen mit schwachen  $\pi$ -Anteilen: 2.340 Å, Brückenbindungen 2.403...2.441 Å), während für die sechs inneren Sn-Atome die Koordinationszahl durch Bindungen (in Abb. 1 oben schwarz eingezeichnet, 2.047...2.095 Å) zu den eingelagerten O-Atomen auf 6 erhöht ist. In den so entstehenden stark verzerrten  $SnO_2S_4$ -Oktaedern betragen die Sn—S-Abstände zwischen 2.448 und 2.665 Å.

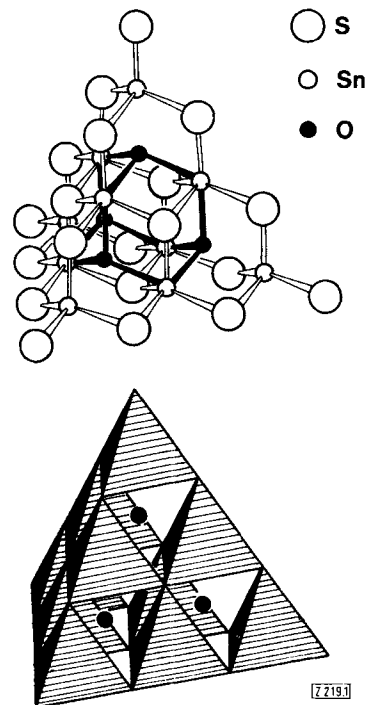


Abb. 1.  $Sn_{10}O_4S_{20}^{8-}$ -Ion in zwei verschiedenen Darstellungen.

Wichtigste Frequenzen der Schwingungsspektren im Bereich der Valenz- und Gerüstschwingungen: IR: 150, 260, 281, 320, 346, 360  $cm^{-1}$ ; Raman: 193, 327, 336, 357, 385  $cm^{-1}$ .  $Sn_{10}O_4S_{20}^{8-}$ , das auch in Lösung stabil ist, stellt das größte bisher bekannte Thioanion dar und ist ein neuer, auch in

der Chemie der Oxoanionen unbekannter Isopolyanionen-Typ.

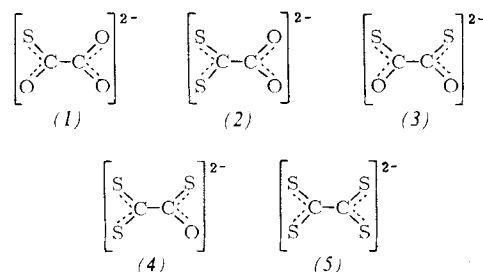
Eingegangen am 24. März 1975 [Z 219]

- [1] B. Krebs, S. Pohl u. W. Schiwy, Z. Anorg. Allg. Chem. 393, 241 (1972).
- [2] J. Olivier-Fourcade, E. Philippot, M. Ribes u. M. Maurin, Rev. Chim. Miner. 9, 757 (1972); J. Fenner u. D. Mootz, Naturwissenschaften 61, 127 (1974); W. Schiwy, C. Blatau, D. Gähje u. B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. 412, 1 (1975).
- [3] B. Krebs u. W. Schiwy, Z. Anorg. Allg. Chem. 398, 63 (1973); J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, F. Vermot-Gaud-Daniel, M. Ribes, E. Philippot u. M. Maurin, Rev. Chim. Miner. 11, 13 (1974).
- [4] B. Krebs u. S. Pohl, Z. Naturforsch. 26b, 853 (1971); E. Philippot, M. Ribes u. O. Lindqvist, Rev. Chim. Miner. 8, 477 (1971).
- [5] J. C. Jumas, E. Philippot u. M. Maurin, J. Solid State Chem., im Druck.

## Alkalimetallsalze der Monothio-, 1,1-Dithio- und 1,1,2-Trithiooxalsäure

Von Wolfgang Stork und Rainer Mattes<sup>[\*]</sup>

Von den fünf möglichen Thioderivaten des Oxalat-Ions, Monothiooxalat (1), 1,1-Dithiooxalat (2), 1,2-Dithiooxalat (3), Trithiooxalat (4) und Tetrathiooxalat (5), war bisher lediglich das Anion (3) bekannt<sup>[1]</sup>.



Von (3) liegen auch schwingungsspektroskopische<sup>[2]</sup> und strukturelle<sup>[3]</sup> Untersuchungen sowie Arbeiten über das komplexchemische Verhalten<sup>[4]</sup> vor. Wir konnten jetzt die Ionen (1), (2) und (4) in Form der Kaliumsalze, von (1) und (2) auch die Cäsiumsalze isolieren.

Vor allem interessierte uns die Frage, welche Konformation diese Anionen in Lösung und im festen Zustand besitzen. Bekanntlich hat das Oxalat-Ion in Lösung  $D_{2d}$ -Symmetrie, im festen Zustand aber näherungsweise  $D_{2h}$ -Symmetrie<sup>[5]</sup>; hingegen liegt das Anion (3) in Lösung und im festen Zustand in einer *gauche*-Konformation ( $C_2$ -Symmetrie) vor<sup>[2, 3]</sup>. Für (1) und (4) sind als Grenzformen mit  $C_s$ -Symmetrie eine coplanare oder eine orthogonale Anordnung der beiden (Thio-) Carboxygruppen denkbar; die entsprechenden Konformationen von (2) besitzen die höhere  $C_{2v}$ -Symmetrie. Von Interesse sind ferner die Bindungsverhältnisse und die Ladungsverteilung in diesen Anionen sowie besonders ihr Koordinationsverhalten gegenüber Metall-Ionen und anderen koordinativ ungesättigten Verbindungen. Als einfache, relativ symmetrische Verbindungen sind sie auch ästhetisch nicht ohne Reiz.

Zur Darstellung von (1) gingen wir vom K-Salz des Oxal säure-monophenylesters aus, das wir in Äthanol mit KHS verseiften. Nach Umkristallisation aus Methanol/Wasser erhielten wir  $K_2C_2O_3S \cdot H_2O$  als dünne, farblose Blättchen. – Das K-Salz von (2) stellten wir wie folgt her: Trichloressigsäure wurde mit der doppelten Menge  $K_2S$ , gelöst in Äthanol, umgesetzt. Der dabei gebildete Niederschlag wurde mit Methanol zur Abtrennung von KCl digeriert, das  $K_2C_2O_3S_2$

[\*] Prof. Dr. R. Mattes und Dipl.-Chem. W. Stork  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Gievenbecker Weg 9 11