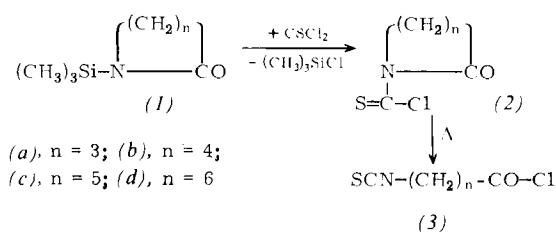


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Synthese von Isothiocyanatocarbonsäurechloriden aus Lactamen

Von Hans R. Kricheldorf^[*]

Lactame lassen sich am besten über die *N*-Trimethylsilyl-Derivate acylieren^[1, 2]. Wir fanden jetzt, daß sich die *N*-Trimethylsilyllactame (*1a*)–(*1d*) mit Thiophosgen schon bei –10 °C schnell und exotherm unter Freisetzung von Trimethylchlorsilan umsetzen. Parallel zum Verschwinden der CO-Bande von (*1a*)–(*1d*) (1665 cm^{–1}) tritt eine neue CO-Bande bei 1730 cm^{–1} auf, wie sie für die *N*-(Chlorthioformyl)-Derivate (*2a*)–(*2d*) zu erwarten ist. Diese Verbindungen lagern sich schon bei 0 °C in die isomeren ω -Isothiocyanatocarbonsäurechloride (*3a*)–(*3d*) um, die sich destillativ isolieren lassen. Das hochsiedende Säurechlorid (*3d*) wurde nur unrein und in schlechter Ausbeute erhalten, weil es sich während der Destillation oberhalb –150 °C/10^{–3} Torr teilweise zersterte.



Die Isothiocyanatocarbonsäurechloride (*3*) sind für die Synthese niedermolekularer und polymerer ω -Aminocarbonsäure-Derivate von Interesse^[2–5], die bislang aus ω -Aminocarbonsäuren über mehrere Stufen dargestellt werden mußten^[6].

Die Phosgenierung von (*1a*)–(*1d*) führt oberhalb 100 °C zur Bildung von ω -Isocyanatocarbonsäurechloriden, die sich aber wegen der zahlreichen Nebenprodukte gar nicht oder nur schwierig isolieren lassen.

5-Isothiocyanatovaleriansäurechlorid (*3b*)

0.8 mol *N*-Trimethylsilyl- δ -valerolactam^[1] werden zu einer auf ca. –10 °C gekühlten Lösung von 1 mol Thiophosgen

in 300 ml wasserfreiem Toluol so zugetropft, daß die Innentemperatur nicht über +10 °C steigt. Das Reaktionsgemisch wird 10 min zum Sieden erhitzt, bei ca. 12 Torr eingeengt und in einer möglichst kleinen Apparatur mit kurzen Wegen destilliert; Ausb. 72% (*3b*), K_p=98–100 °C/10^{–3} Torr; n_D²⁰=1.5343; ¹H-NMR (CDCl₃): τ=8.23 (m), 7.00 (m), 6.40 (m), Intensität 2:1:1. – (*3a*): Ausb. 65%; (*3c*): Ausb. 75%.

6-Isothiocyanatohexansäurechlorid (*3c*)

1 mol ϵ -Caprolactam wird mit 1.05 mol Trimethylchlorsilan und 1.05 mol Triäthylamin in 1.21 wasserfreiem Toluol 1 h zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Eis gekühlt und filtriert; den Niederschlag wäscht man mit 2 × 100 ml Toluol. Das gesamte Filtrat wird auf ca. 300 ml eingeengt und anschließend zur eisgekühlten Lösung von 1 mol Thiophosgen in 200 ml wasserfreiem Toluol gegeben. (*3c*) (Ausb. 69%) wird analog (*3b*) isoliert. (*3d*): Ausb. 35%, n_D²⁰=1.5188.

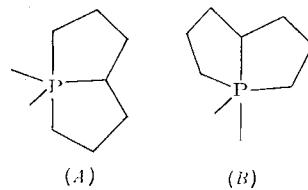
Eingegangen am 30. April 1975 [Z 241]

- [1] M. Rothe u. T. Toth, Chem. Ber. 99, 3820 (1966).
- [2] H. R. Kricheldorf, Makromol. Chem. 170, 89 (1973).
- [3] H. R. Kricheldorf, Synthesis 1972, 551.
- [4] H. R. Kricheldorf, Angew. Chem. 83, 539 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 507 (1971).
- [5] H. R. Kricheldorf, E. Leppert u. G. Schilling, Makromol. Chem. 175, 1705 (1974).
- [6] H. R. Kricheldorf, Liebigs Ann. Chem. 748, 101 (1971).

Synthese von Oxazaphospholino-benzoazaphospholinen und -oxadiazaphospholinen – Verbindungen mit pentakoordiniertem Phosphor als Brückenkopf eines Bicyclo[3.3.0]octan-Gerüsts^[1]

Von Alfred Schmidpeter und Josef Helmut Weinmaier^[*]

Einbau in einen kleinen (vier- oder fünfgliedrigen) Ring verändert die Reaktivität des Phosphors in charakteristischer Weise, seine Derivate mit KZ=5 werden gegenüber solchen mit KZ=4 und auch 3 dadurch erheblich begünstigt. Besonders günstig ist die (trigononal-bipyramidal) Pentakoordination, wenn Phosphor als Spirozentrum zweier (jeweils axial-äquatorialer) Fünfringe auftritt. Eine ähnliche und womöglich höhere Stabilisierung ist zu erwarten, wenn der Phosphor einen Brückenkopf zweier kondensierter Fünfringe bildet. Solche Systeme können zudem insofern das größere Interesse beanspruchen, als sie noch über zwei nicht an der Ringbildung beteiligte Phosphorfunktionen verfügen, an denen sich der Einfluß struktureller Parameter studieren läßt. Für sie stehen somit auch



[*] Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter und J. H. Weinmaier
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

zwei Alternativen der axial-äquatorialen Anordnung der Fünfringe zur Diskussion: gemeinsame Ringbindung äquatorial (*A*) oder axial (*B*).

Wir berichten hier über die ersten Beispiele für einen einfachen und – wie wir inzwischen wissen – verallgemeinerungsfähigen Weg zu Hetero-bicyclopophoraten des skizzierten Typs^[2]: Ein Chlorphosphoran oder eine andere mindestens monofunktionelle Phosphor(III)-Verbindung wird unter den Bedingungen ihrer nucleophilen Substitution mit einer ω -Hydroxyverbindung mit siebengliedriger, α,γ -zweifach ungesättigter Kette umgesetzt. Mit Benzil-mono-*o*-hydroxyanil (1) z. B. lassen sich so, offenbar über die nicht isolierte Substitutionsstufe (2), in einer intramolekularen [1+4]-Cycloaddition^[3] die $[1,3,2\lambda^5]$ Oxazaphospholino[2,3-*b*]benzo[*d*] $[1,3,2\lambda^5]$ -

b) R=X=N(CH₃)₂: Je 20 mmol (4) und P(N(CH₃)₃) werden 24 h (bis zum Ende der Dimethylamin-Entwicklung) in 50 ml trockenem Benzol zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden die Verbindungen (5) im Vakuum destilliert oder umkristallisiert.

c) R=X=OCH₃: (1) oder (4) werden mit überschüssigem P(OCH₃)₃ ohne Lösungsmittel auf 100°C erhitzt und das dabei entstehende Methanol abdestilliert. Nach beendeter Reaktion wird auch das restliche P(OCH₃)₃ abdestilliert; als Rückstand erhält man die Verbindungen (3) bzw. (5).

Die neuen Verbindungen lösen sich sehr leicht in Benzol, CHCl₃ und CH₂Cl₂; zum Umkristallisieren eignet sich Acetonitril. Die Ausbeuten liegen zwischen 50 und 90 %.

Eingegangen am 11. März 1975 [Z 218a]

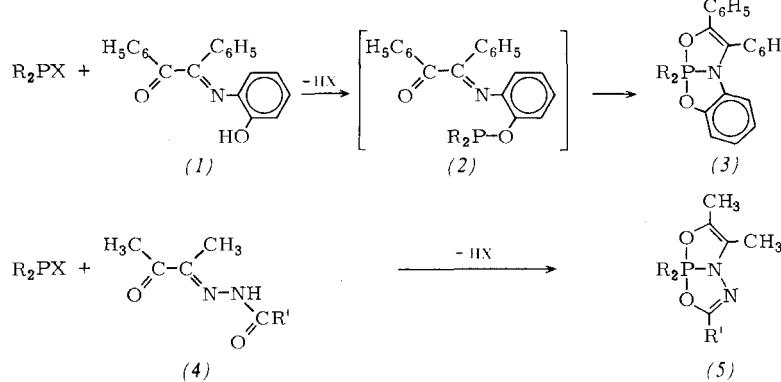


Tabelle 1. $[1,3,2\lambda^5]$ Oxazaphospholino[2,3-*b*]benzo[*d*] $[1,3,2\lambda^5]$ oxazaphospholine (3) und $-[1,3,4,2\lambda^5]$ oxadiazaphospholine (5).

R	X	R'	Farbe, Fp [$^{\circ}\text{C}$] (Kp [$^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$])	$\delta^{31}\text{P}$ [a] (in CH ₂ Cl ₂)
(3a)	CH ₃	Cl	farblos, 158–160	9.5
(3b)	C ₆ H ₅	Cl	gelb, 177–178	33.4
(3c)	N(CH ₃) ₂	Cl	hellgelb, 134–135	36.0
(3d)	OCH ₃	Cl, OCH ₃	farblos, 148–150	41.0
(5a)	CH ₃	Cl	gelbes Öl	15.7
(5b)	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	gelbes Öl	14.4
(5c)	CH ₃	C ₆ H ₅	gelb, 68–70	14.8
(5d)	C ₆ H ₅	CH ₃	gelb, 104–105	38.0
(5e)	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	gelb, 140	38.8
(5f)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	gelb, 130–132	39.0
(5g)	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	gelbe Fl. (44/10 ⁻³)	33.7
(5h)	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	gelbe Fl. (118/10 ⁻²)	34.2
(5i)	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	hellgelb, 65	34.7
(5j)	OCH ₃	OCH ₃	rote Fl.	43.7

[a] Verschiebungen (in ppm) zu hohem Feld bezogen auf H₃PO₄.

oxazaphospholine (3) erhalten. Einfache Acylhydrazone des Biacetyls (4) ergeben die $[1,3,2\lambda^5]$ Oxazaphospholino[2,3-*b*]- $[1,3,4,2\lambda^5]$ oxadiazaphospholine (5).

Die starke Abschirmung des Phosphors (Tabelle 1) bestätigt für alle Produkte die Phosphoranstruktur. Die phosphorständigen CH₃-N(CH₃)₂- oder OCH₃-Gruppen zeigen im ¹H-NMR-Spektrum jeweils nur ein Dublett. Ihre darin ausgedrückte Äquivalenz spricht zwar an sich für Struktur (*A*), könnte grundsätzlich aber auch durch ein mobiles Pseudorotations-Gleichgewicht zwischen (*A*) und (*B*) zustandekommen.

Arbeitsvorschriften

a) X=Cl: Zur Lösung von je 20 mmol (1) oder (4) und Triäthylamin in 30 ml trockenem Benzol werden 20 mmol mit Benzol verdünntes R₂PCl zugetropft. Die entstehende Suspension wird 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des Triäthylammoniumchlorids und Entfernen des Lösungsmittels bleiben die Verbindungen (3) bzw. (5) kristallin oder als Öl zurück.

CAS-Registry-Nummern:

- (3a): 55590-36-8 / (3b): 55590-37-9 / (3c): 55590-38-0 /
- (3d): 55590-39-1 / (5a): 55590-40-4 / (5b): 55590-41-5 /
- (5c): 55590-42-6 / (5d): 55590-43-7 / (5e): 55590-44-8 /
- (5f): 55590-45-9 / (5g): 55590-46-0 / (5h): 55590-47-1 /
- (5i): 55590-48-2 / (5j): 55590-49-3 / (CH₃)₂PCI: 811-62-1 /
- (C₆H₅)₂PCI: 1079-66-9 / [N(CH₃)₂]₂PCI: 3348-44-5 /
- (CH₃O)₂PCI: 3743-07-5 / P(OCH₃)₃: 121-45-9 /
- P[N(CH₃)₂]₃: 1608-26-0 / (4) (R=CH₃): 55590-51-7 /
- (4) (R=CH₂Ph): 55590-52-8 / (4) (R=Ph): 55590-53-9 /
- Benzil-mono-*o*-hydroxyanil: 55590-50-6.

- [1] 10. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 9. Mitteilung: A. Schmidpeter u. J. Luber, Chem. Ber. 108, 820 (1975).
- [2] Bisher sind auf anderen Wegen drei Phosphorane mit einem Hetero-bicyclo[3.3.0]octan-Gerüst dargestellt worden: a) D. B. Denney, D. Z. Denney, C. D. Hall u. K. L. Marsi, J. Amer. Chem. Soc. 94, 245 (1972); b) D. Houalla, J. F. Brazier, M. Sanchez u. R. Wolf, Tetrahedron Lett. 1972, 2969; c) D. Hellwinkel u. W. Krapp, Angew. Chem. 86, 524 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 542 (1974).
- [3] F. Ramirez, Acc. Chem. Res. 1, 168 (1968); Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 3491; D. Bernhard u. R. Burgada, C. R. Acad. Sci. 272, 2077 (1971).