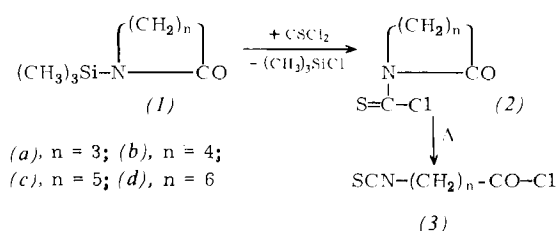


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche 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 zersetzte.



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 eingengt 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 1.2 l 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 eingengt 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.

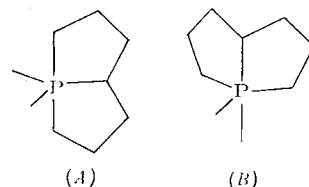
Eingegangen am 30. April 1975 [Z 241]

- [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-benzooxazaphospholinen 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 (trigonal-bipyramidale) 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



[*] Doz. Dr. H. R. Kricheldorf
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter und J. H. Weinmaier
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1