

Dünnschicht- oder Fertigsäulenchromatographie gereinigt (UV-Absorption bei 254 nm).

Enantiomer reines 2-Phenylpropionylchlorid erhält man durch Umsetzung von optisch reiner HTS^[3] (3 mmol) mit Oxalylchlorid (2 ml) während 5 min bei Raumtemperatur. Anschließend wird eingedampft, dreimal mit je 0.5 ml wasserfreiem Benzol versetzt und dieses abgedampft. Destillation des Produktes oder Zusatz von tertiären Aminen führt zu partieller Racemisierung.

Eingegangen am 10. August 1976 [Z 555]

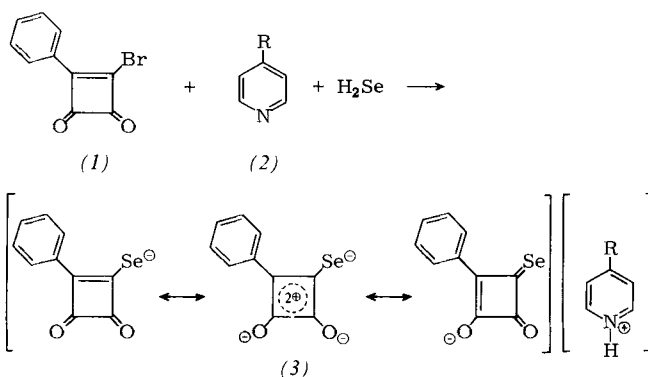
- [1] G. Helmchen, Tetrahedron Lett. 1974, 1527 und dort zitierte Arbeiten.
 [2] M. Isola, E. Ciuffarin u. L. Sagromora, Synthesis 1976, 326.
 [3] K. Petersen, Ark. Kemi 10, 283 (1956).
 [4] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. Die Thiole wurden durch Umsetzung von Tosylaten entsprechender Alkohole mit Alkalimetallxanthaten hergestellt.

Bindungsdelokalisierte Cyclobutenselenone

Von Arthur H. Schmidt, Walter Ried und Peter Pustoslemsek^[*]

Selenorganische Verbindungen haben in jüngster Zeit vielfältiges Interesse gefunden, wobei aus theoretischer Sicht bindungsdelokalisiertes Vertreter besondere Bedeutung zukommt^[1]. Wir berichten hier erstmals über Cyclobutene mit delokalisiertem Bindungssystem, in das Selen als Substituent einbezogen ist.

der Pyridinium-3-phenyl-4-selenatocyclobutendiylum-1,2-diolate (3) (Tabelle 1) stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Salzstruktur.



(a): R = H; (b): R = CH₃

Beim Eintragen der Pyridiniumsalze (3a) oder (3b) in 6 N Salzsäure erhält man 3-Hydroseleno-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (4a) als gelbes Pulver. Zum Strukturbeweis wurde (4a) mit Methyljodid zu (4b) umgesetzt, das auch bei der Einwirkung von Methyljodid auf (3a) oder (3b) entsteht.

Tabelle 1. Eigenschaften der Verbindungen (3a), (4a) und (5) bis (7).

Verb.	Fp [°C] Lösungsmittel Farbe	IR [cm ⁻¹] [a]	UV [a] λ _{max} [nm] (ε)	Lit.
(3a)	144–146 Ethanol rot	3200–2400 br, 1780 Sch, 1740 st, 1720 st, 1520 m	in Ethanol 383 (9060), 328 (18100), 268 (Sch; 12900), 260 (Sch; 14500), 254 (Sch; 15800), 247 (16500), 202 (20050)	
(4a)	72–80 (Zers.) gelb	3400–2400 br, 1775 st, br, 1755 st, br, 1635 s, 1590 s, 1525 s, 1465 s, 1380 m, 1230 st		
(5)	160 (Zers.) Acetonitril braun	1770 s, 1740 st, 1635 m, 1580 m	in Methanol 475 (1950), 347 (25100), 285 (9100), 233 (19300), 202 (23400)	
(6)	212–215 Ethanol rot	3165–2850 br, 1780 s, 1735 st, 1705 Sch, 1650 s, 1590 s	in Methanol 442 (2690), 327 (23200), 283 (12500), 229 (16500), 202 (20100)	[3]
(7)	275 (Zers.) DMF gelb	3200–2600 br, 1780 s, 1660–1580 br	in Methanol 393 (5150), 282 (Sch; 15550), 268 (Sch; 19500), 257 (21300), 215 (13800), 202 (20200)	[4]

[a] st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, br = breit.

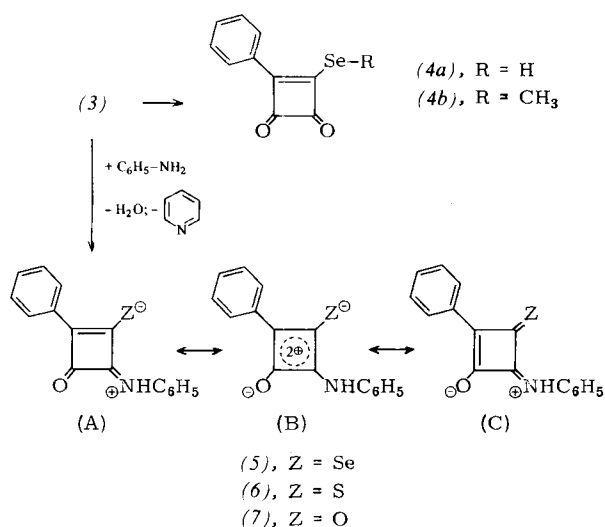
Beim Eintropfen benzolischer Lösungen von (1) in die mit wasserfreiem Selenwasserstoff^[2] gesättigten Pyridine (2) entstehen in guten Ausbeuten die Pyridiniumsalze (3). Sie haben eine tiefe Farbe und sind im kristallinen und gelösten Zustand stabil. Erst bei längerem Erhitzen einer Lösung in Ethanol – insbesondere in Gegenwart von Luftsauerstoff – setzt die Ausscheidung metallischen Selen ein. Die IR-Spektren

Entsprechend seinem elektrophilen Charakter wird das Vierringsystem der Pyridiniumsalze (3) leicht von nucleophilen Agentien angegriffen. So entsteht beim Erhitzen äquimolarer Lösungen von (3a) und Anilin (THF/Ethanol) bei sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff das Kondensationsprodukt (5). Seine Struktur wurde spektroskopisch (Tabelle 1) sowie aus seiner Analogie zur Schwefelverbindung (6)^[3] ermittelt.

Tabelle 1 zeigt, daß sich die zum gleichen Verbindungstyp gehörenden Vierringsysteme (5), (6) und (7) in ihren physikalischen Eigenschaften sehr deutlich unterscheiden. Dieser Befund läßt darauf schließen, daß den mesomeren Grenzformen

[*] Dr. A. H. Schmidt^[+], Prof. Dr. W. Ried, Dipl.-Chem. P. Pustoslemsek
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt

[+] Korrespondenzautor.



(A) bis (C) in Abhängigkeit vom Substituenten Z unterschiedliches Gewicht bei der Beschreibung des Grundzustandes der Verbindungen (5) bis (7) zukommt. Aufgrund der IR-Spektren sollte eine Bindungsdelokalisierung, wie sie durch die mesomere Form (B) zum Ausdruck gebracht wird, für (7) von Bedeutung sein, nicht dagegen für (5) und (6).

Eingegangen am 11. August 1976,
in geänderter Fassung am 6. September 1976 [Z 553]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 22315-46-4 / (2a): 110-86-1 / (2b): 108-89-4 / (3a): 60538-55-8 /
(3b): 60538-56-9 / (4a): 60538-54-7 / (4b): 60538-57-0 /
(5): 60553-54-0 / (6): 57652-47-8 / (7): 60553-55-1 / SeH₂: 7783-07-5

- [1] M. Dräger u. G. Gattow, Angew. Chem. 80, 954 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 868 (1968).
[2] G. R. Waitkins u. R. Shutt, Inorg. Synth. 2, 183 (1946).
[3] A. H. Schmidt, W. Ried, P. Pustoslemsek u. W. Schuckmann, Angew. Chem. 87, 879 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 823 (1975).
[4] W. Ried, W. Kunkel u. G. Isenbruck, Chem. Ber. 102, 2688 (1969).

Bemerkungen zur Zuschrift „Eine neue Variante der Mannich-Reaktion“^[1]

Von Horst Böhme^[*]

Die α -Aminoalkylierung CH-acider Verbindungen mit den von uns vor zwei Jahrzehnten erstmals beschriebenen *N,N*-Dialkyl(methylen)ammoniumhalogeniden^[2] ist seit dieser Zeit eine häufig angewandte Methode. Bis 1967 erschienene Veröffentlichungen wurden in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt^[3]. Von den vielen in der Folgezeit publizierten Umsetzungen dieser Art beziehen sich mehrere speziell auf Ketone^[4], verwiesen wurde darin auch auf die Spezifität bei der Substitution unsymmetrischer Ketone.

[*] Prof. Dr. H. Böhme
Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg

Eine im Druck befindliche Monographie^[5] wird künftig die Mühe sorgfältiger Literaturrecherchen auf diesem Gebiet erleichtern.

Eingegangen am 17. Mai 1976 [Z 554a]

- [1] G. Kinast u. L.-F. Tietze, Angew. Chem. 88, 261 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 239 (1976).
[2] H. Böhme u. E. Mundlos, DBP 951269 (27. August 1954), Farbwerke Hoechst AG [Chem. Zentralbl. 1957, 10335]; H. Böhme, E. Mundlos u. O. E. Herboth, Chem. Ber. 90, 2002 (1957).
[3] H. Groß u. E. Höft, Angew. Chem. 79, 358 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 335 (1967).
[4] H. Groß, J. Gloede u. J. Freiberg, Justus Liebigs Ann. Chem. 702, 68 (1967); J. Gloede, J. Freiberg, W. Bürger, G. Ollmann u. H. Groß, Arch. Pharm. (Weinheim) 302, 354 (1969); H. Volz u. H.-H. Kiltz, Tetrahedron Lett. 1970, 1917; Justus Liebigs Ann. Chem. 752, 86 (1971); Y. Jasar, M.-J. Luche, M. Gaudry u. A. Marquet, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 253.
[5] H. Böhme u. H. G. Viehe: Iminium Salts in Organic Chemistry. Wiley-Interscience, New York, im Druck.

Bemerkungen zur Stellungnahme^[1] zur Zuschrift „Eine neue Variante der Mannich-Reaktion“^[2]

Von Lutz-F. Tietze^[*]

Das *N,N*-Dimethyl(methylen)ammonium-chlorid ist für die α -Aminomethylierung von Aldehyden und Ketonen bisher nicht benutzt worden (vgl. in ^[1] zitierte Literatur). Es hat gegenüber dem bereits verwendeten *N,N*-Dimethyl(methylen)ammonium-iodid, -perchlorat und -trifluoracetat^[3] folgende Vorteile: Das Reagens ist leicht und billig herzustellen^[4], die Reaktion ist einfach durchzuführen, verläuft schnell^[5] und führt zu kristallinen Produkten. Auch sterisch gehinderte Ketone reagieren mit guten Ausbeuten (vgl. ^[3b]). Darüber hinaus verläuft die Umsetzung – soweit untersucht – auch regioselektiv.

Eingegangen am 10. September 1976 [Z 554b]

[*] Priv.-Doz. Dr. L.-F. Tietze
Institut für Organische Chemie der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

- [1] H. Böhme, Angew. Chem. 88, 772 (1976).
[2] G. Kinast u. L.-F. Tietze, Angew. Chem. 88, 261 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 239 (1976).
[3] In der ursprünglichen Fassung des Manuskriptes der Arbeit [2] waren die bereits verwendeten Iminiumsalze im Text erwähnt und außerdem folgende Veröffentlichungen zitiert: [3a] H. Böhme, W. Lehnert u. G. Keitzer, Chem. Ber. 91, 340 (1958); [3b] J. Schreiber, H. Maag, N. Hashimoto u. A. Eschenmoser, Angew. Chem. 83, 355 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 330 (1971); [3c] H. Volz u. H. K. Kiltz, Tetrahedron Lett. 1970, 1917; [3d] A. Ahond, A. Cavé, C. Kan-Fun u. P. Potier, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 2707. Von der Redaktion wurde dieser Teil des Manuskriptes mit dem Hinweis gestrichen, daß eine ausführliche Beschreibung aus Platzgründen der späteren vollständigen Veröffentlichung vorbehalten bleiben müsse.
[4] Methode von H. Böhme, H. Böhme u. K. Hartke, Chem. Ber. 93, 1305 (1960).
[5] Die Reaktion wird durch das von der Herstellung her am Iminiumsalz haftende Acetylchlorid katalysiert.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und
Übersichtsartikel

Der Genetik und der biologischen Evolution war die 4. FASEB (Federation of American Societies for Experimental Biology)-Konferenz gewidmet. Themen der Konferenz waren Selektion und genetische Drift bei der molekularen Evolution, Funktion und evolutionäre Veränderungen bei Proteinen, Herkunft neuer Proteine, Evolution von Multigen-Systemen, Evolution