

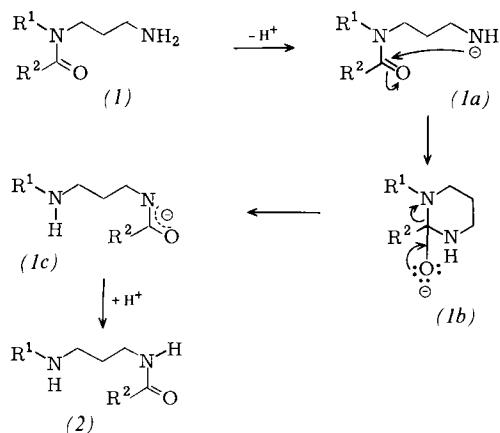
(2d) ($M = Pd$): 64475-68-9 / (2d) ($M = Pt$): 64475-69-0 /
 5,5'-Methylenbis(salicyldehyd): 3046-82-0 / $NH_2-(CH_2)_2-NH_2$: 107-15-3 /
 $NH_2-(CH_2)_3-NH_2$: 109-76-2 / $NH_2-(CH_2)_4-NH_2$: 110-60-1 /
 $NH_2-(CH_2)_5-NH_2$: 462-94-2 / $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$: 124-09-4 /
 $NH_2-(CH_2)_7-NH_2$: 646-19-5 / $NH_2-(CH_2)_8-NH_2$: 373-44-4 /
 $NH_2-(CH_2)_{10}-NH_2$: 646-25-3 / $NH_2-(CH_2)_{12}-NH_2$: 2783-17-7 /
 $NH_2-CH_2-CH(CH_3)-NH_2$: 78-90-0 /
 $NH_2-CH_2-C(CH_3)CH_2CH(NH_2)CH_2C(CH_3)_2CH_2$: 2855-13-2 /
 $NH_2-(CH_2)_3-N(Me)-(CH_2)_3-NH_2$: 105-83-9.

- [1] R. H. Holm, G. W. Everett, A. Chakravorty, Prog. Inorg. Chem. 7, 83 (1966).
- [2] K. Dey, R. L. De, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1530 (1975).
- [3] C. S. Marvel, N. Tarkoy, J. Am. Chem. Soc. 79, 6000 (1957); H. A. Goodwin, J. C. Bailar jr., ibid. 83, 2467 (1961); A. P. Terentev, V. V. Rode, E. G. Rukhadze, Vysokomol. Soedin. 2, 1557 (1960).
- [4] W. Sawodny, M. Riederer, Angew. Chem. 89, 897 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 12 (1977).

Die „Zip“-Reaktion: Eine neue Methode zur Ringerweiterung; Synthese von 17- und 21gliedrigen Polyamino-lactamen^[1]

Von Urs Kramer, Armin Guggisberg, Manfred Hesse und Hans Schmid †^[1]

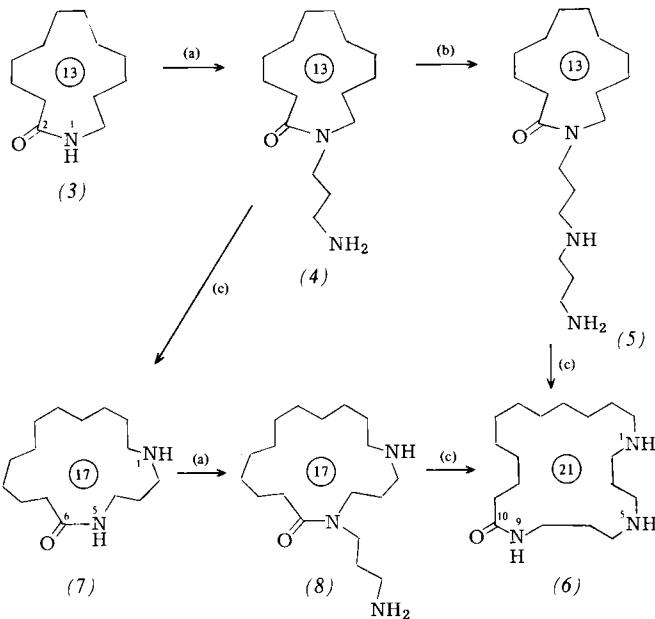
Derivate des Trimethylendiamins vom Typ (1), in denen die eine Aminogruppe primär und die andere Teil eines N,N -disubstituierten Carboxamids ist, lassen sich in Gegenwart von Base isomerisieren^[2]. Dabei entsteht das Trimethylendiamin-Derivat (2), welches eine sekundäre Aminogruppe und ein monosubstituiertes Amid enthält. Sind R^1 und R^2 in (1)



Glieder eines Lactamringes, so ist das Ergebnis der Reaktion eine Ringerweiterung um vier Glieder. Dieser Reaktionstyp wurde erstmals bei der Strukturaufklärung der *Oncinotis*-Alkaloide gefunden^[3] (bezüglich einer verwandten Reaktion mit substituierten sekundären Amiden vgl. ^[4]).

Wird das Natriumsalz von 1-Azacyclotridecan-2-on (3) mit Acrylonitril umgesetzt und das entstandene Nitril anschließend katalytisch hydriert ($EtOH/H_2SO_4$, H_2/Pt , 4.2 atm), so entsteht 1-(3-Aminopropyl)-1-azacyclotridecan-2-on (4) in 82 % Ausbeute. Eine Wiederholung dieser Reaktionssequenz an (4) liefert in 78 % Ausbeute das 13gliedrige Diaminolactam (5). Mit Kalium-(3-amino)propylamid^[5] reagiert (5) in Trimethylendiamin (30 min, 20 °C) zu 1,5,9-Triazacyclohexeicosan-10-on (6) in 90 % Ausbeute. Zur Strukturbestätigung wurde dieses 21gliedrige Diaminolactam auch über eine stufenweise Ringerweiterung hergestellt: Die basekatalysierte Umamidierung [Kalium-(3-amino)propylamid, 30 min, 20 °C] von (4) ergibt 1,5-Diazacycloheptadecan-6-on (7). Die 17glied-

ige Verbindung läßt sich nach Tosylierung des basischen Aminstoffs erneut mit Acrylonitril alkylieren und anschließend enttosylieren (Elektrolyse: 0 °C, 24 V, 0.1 bis 0.7 A, Kathode: destilliertes Hg, Anode: Elektrographit)^[6]. Nach der katalytischen Hydrierung zu (8) erhält man unter den bereits erwähnten Umamidierungsbedingungen (6). Die Identität der beiden auf verschiedenen Wegen hergestellten Präparate wird durch die IR- und Massenspektren, das dünn-schichtchromatographische Verhalten sowie die Reaktion mit dem Fluram-Fluoreszenz-Reagens^[7] bestätigt. Auch die Vorstufen wurden durch IR- und Massenspektren charakterisiert, alle Verbindungen mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe zusätzlich durch deren *N*-Acetyl derivat.



- (a) $Na-Salz$ des Amids + $CH_2=CH-CN$; H_2/Pt
- (b) $CH_2=CH-CN$; H_2/Pt
- (c) $K[NH(CH_2)_3NH_2]$; H_3O^+

Die Unterscheidung zwischen den strukturisomeren Basen (5) und (6) gelingt anhand der IR-Spektren [(5): 1625 cm^{-1} ; (6): 1650 + 1515 cm^{-1} ; beide in $CHCl_3$], durch Dünn-schichtchromatographie [Al_2O_3 -GF 254 (Merck), $CHCl_3/CH_3OH$ (2:1): R_f -Wert von (5): 0.0, von (6): 0.11], mit dem Fluram-Test^[7] [(5): starke hellgrüne Fluoreszenz für primäre Amine; (6): keine Fluoreszenz bei 360 nm] sowie aufgrund der 1H -NMR-Spektren.

Es ist bemerkenswert, daß diese neuartige Ringerweiterungsreaktion mit einer, zwei oder mehreren Trimethylendiamino-Erweiterungseinheiten verläuft, wobei in allen Fällen sehr gute Ausbeuten erreicht werden^[8]. Eine der treibenden Kräfte der Reaktion ist die Bildung des resonanzstabilisierten Amid-anions vom Typ (1c). – In Analogie zur Arbeitsweise eines Reißverschlusses (engl. zip fastener, zipper, zip) bezeichnen wir diese Reaktion als „Zip“-Reaktion.

Eingegangen am 22. September 1977 [Z 846]

CAS-Registry-Nummern:

- (3), Na-Salz: 13390-78-8 / (4): 64414-61-5 / (5): 64414-60-4 /
- (6): 64414-59-1 / (7): 64414-58-0 / (8): 64414-57-9 / Acrylonitril: 107-13-1 / Kalium-(3-amino)propylamid: 56038-00-7.

- [1] 2. Mitteilung über Umamidierungsreaktionen (Teil der Dissertation U. Kramer). Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. – 1. Mitteilung: [2].
- [2] A. Guggisberg, U. Kramer, E. Stephanou, B. Dabrowski, R. Charubala, Ch. Heidelberger, M. Hesse, H. Schmid, Helv. Chim. Acta, im Druck.
- [3] A. Guggisberg, M. M. Badawi, M. Hesse, H. Schmid, Helv. Chim. Acta 57, 414 (1974).

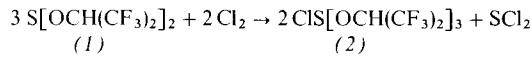
[*] Prof. Dr. M. Hesse, Dipl.-Chem. U. Kramer, A. Guggisberg, Prof. Dr. H. Schmid †
Organisch-chemisches Institut der Universität
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich (Schweiz)

- [4] J. A. Davies, C. H. Hassall, I. H. Rogers, J. Chem. Soc. C 1969, 1358.
[5] C. A. Brown, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 222.
[6] L. Horner, H. Neumann, Chem. Ber. 98, 1715, 3462 (1965); A. Guggisberg, P. van den Broek, M. Hesse, H. Schmid, E. Schneider, K. Bernauer, Helv. Chim. Acta 59, 3013 (1976).
[7] S. Udenfried, S. Stein, P. Böhnen, W. Dairman, W. Leimgruber, M. Weigle, Science 178, 871 (1972).
[8] U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse, H. Schmid et al., noch unveröffentlicht.

Ein stabiles acyclisches Alkoxyhalogensulfuran: Chlor-tris(2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethoxy)sulfuran^[**]

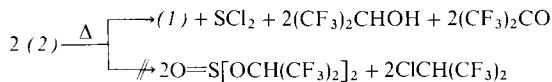
Von Gerd-Volker Röschenthaler^[*]

Chlor-alkoxysulfurane sind – wie kürzlich gefunden wurde^[1] – bei Raumtemperatur stabil, wenn das tetrakoordinierte Schwefel(iv)-Atom Glied eines Fünfringes ist. Eine acyclische Verbindung des Typs $\text{ClS}(\text{OR})_3$ konnte jetzt erstmals durch Einwirkung von elementarem Chlor auf den Sulfoxylsäurediester (1) des 2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylmethylethanols in 85% Ausbeute nach der Bruttogleichung^[2]



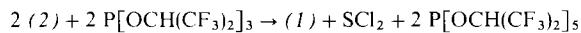
erhalten werden.

Das neue Sulfuran (2) ist ein farbloser, kristalliner, äußerst feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff, der mit der äquivalenten Menge Wasser rasch zu HCl , $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ und dem Schwefligsäurediester $\text{O=S}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_2$ ^[3] hydrolysiert wird. Die bei Raumtemperatur mehrere Tage haltbare Verbindung schmilzt bei 78°C unter Zersetzung.



Ein Zerfall ähnlich einer Arbuzov-Reaktion konnte nicht beobachtet werden.

Wie Schwefeltetrafluorid Phosphor(III)-Verbindungen zu Fluorphosphoranen oxidieren kann^[4], so vermag auch das Sulfuran (2) im Sinne einer Redoxreaktion $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Gruppen z. B. auf das Phosphit $\text{P}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_3$ ^[5] unter Bildung eines Pentaalkoxyphosphorans^[5] zu übertragen.



Zusammensetzung und Struktur der neuen Verbindungen (1) und (2) wurden durch Elementaranalyse, Massen- und NMR-Spektren (^1H , ^{19}F) gesichert. Während im Massenspektrum [70 eV, m/e (rel. Intensität)] von (1) das Molekülion bei 366 (4%) gefunden wird [69 (100%), CF_3^+], weist das Sulfuran (2) als Ion höchster Masse^[1, 6] das Fragment $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ bei 533 (100%) auf, dessen große Intensität als Begünstigung eines Sulfoniumions beim Zerfallsprozeß zu deuten ist. – Durch HF-Kopplung werden die Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (10proz. Lösung in CFCl_3 , TMS int.) erwartungsgemäß in Septetts aufgespalten [(1): $\delta_{\text{H}} = -4.82$, $^3J_{\text{HF}} = 5.4$ Hz; (2): $\delta_{\text{H}} = -4.71$, $^3J_{\text{HF}} = 5.2$ Hz] und in den $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren in Dubletts mit den gleichen Kopplungskonstanten [(1): $\delta_{\text{F}} = 75.0$; (2): $\delta_{\text{F}} = 72.1$]. Eine Nichtäquivalenz von

[*] Dr. G.-V. Röschenthaler
Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

$(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Gruppen^[7] für (2) im Falle einer trigonal-bipyramidalen Struktur konnte bisher nicht nachgewiesen werden, da unterhalb 0°C die Kristallisation des Sulfurans aus den verwendeten Lösungsmitteln eine nähere Untersuchung verhinderte.

Arbeitsvorschrift

Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit werden 5.15 g (0.05 mol) Schwefeldichlorid auf 17.40 g (0.1 mol) Lithium-2,2,2-trifluor-1-trifluormethylethanat^[8] getropft und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Vom entstandenen LiCl wird (1) im Hochvakuum abkondensiert und anschließend destilliert ($K_p = 51-52^\circ\text{C}/50$ Torr); Ausbeute 16.5 g (90%).

Zu 10.98 g (0.30 mol) (1) werden im Hochvakuum 1.56 g (0.22 mol) Chlor kondensiert und 24 h bei 0°C gehalten. Nach Entfernen der flüchtigen Reaktionsprodukte, als überschüssiges Cl_2 (0.15 g) und SCl_2 (0.87 g) identifiziert, bleiben 9.60 g (85 %) analysenreines (2) zurück.

Eingegangen am 23. September 1977 [Z 849]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 64490-36-4 / (2): 64490-35-3 /
Lithium-2,2,2-trifluor-1-trifluormethylethanat: 29649-10-3.

- [1] J. C. Martin, T. M. Balthazor, J. Am. Chem. Soc. 99, 152 (1977).
[2] Das vermutlich intermediär entstehende 1:1-Addukt $\text{Cl}_2\text{S}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_2$ zerfällt wahrscheinlich in (2), Cl_2 und $\text{CISOCH}(\text{CF}_3)_2$, das sich – wie experimentelle Befunde zeigen – metathetisch in SCl_2 und (1) umlagert.
[3] R. A. de Marco, T. A. Kovacina, W. B. Fox, J. Fluorine Chem. 6, 93 (1975).
[4] R. Schmutzler in V. Gutmann: Halogen Chemistry, Vol. 2. Academic Press, New York 1967, S. 31.
[5] D. R. Dakternieks, G.-V. Röschenthaler, R. Schmutzler, J. Fluorine Chem., in Druck.
[6] M. Allan, A. F. Janzen, C. J. Willis, Can. J. Chem. 46, 3671 (1968); K. C. Hodges, D. Schomburg, J. V. Weiß, R. Schmutzler, J. Am. Chem. Soc. 99, 6096 (1977).
[7] J. A. Gibson, G.-V. Röschenthaler, V. Wray, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 1492.
[8] R. E. A. Dear, W. B. Fox, R. J. Fredericks, E. E. Gilbert, D. K. Huggins, Inorg. Chem. 9, 2590 (1970).

Carbonyl-Olefinierung mit (Triphenylstanny)methyl-lithium^[**]

Von Thomas Kauffmann, Reinhard Kriegesmann und Annegret Woltermann^[*]

Die Carbonyl-Olefinierung mit Trimethylsilyl-methylolithium und dessen Derivaten^[1] (Peterson-Reaktion) gewinnt an Bedeutung als Alternative zur Wittig-Reaktion und deren Varianten^[2]. Analoge Umsetzungen sind mit Triphenylstannyl-methylolithium (1) möglich^[3].

Das Reagens (1) erhielten wir praktisch quantitativ (s. Arbeitsvorschrift) aus dem bekannten Triphenylstannyl-methyliodid (3)^[4]. Die Umsetzung mit einem Moläquivalent Aldehyd oder Keton (Benzophenon reagierte nicht) und anschließend mit Wasser führte zu noch nicht beschriebenen 2-Triphenylstannyl-ethanolderivaten (2b) (Tabelle 1), die bei 110–175°C in guter Ausbeute die angegebenen Olefine bildeten. In welche Verbindungen die Ph_3Sn -Gruppe bei den Eliminierungsprozessen übergeht, ist noch ungeklärt.

Bei präparativen Carbonyl-Olefinierungen mit (1) sollte zur Vermeidung von Verlusten (vgl. Tabelle 1 mit Tabelle

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. R. Kriegesmann, A. Woltermann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] Neue Reagentien, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 7. Mitteilung: Th. Kauffmann, U. Koch, F. Steinseifer, A. Vahrenhorst, Tetrahedron Lett. 1977, 3341.