

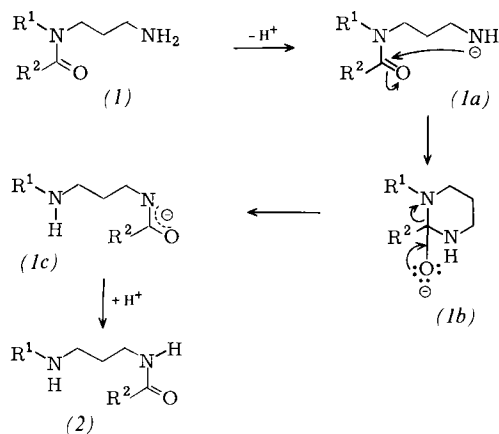
(2d) (M = Pd): 64475-68-9 / (2d) (M = Pt): 64475-69-0 /  
 5,5'-Methylenbis(salicylaldehyd): 3046-82-0 /  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ : 107-15-3 /  
 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ : 109-76-2 /  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ : 110-60-1 /  
 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$ : 462-94-2 /  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ : 124-09-4 /  
 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_2$ : 646-19-5 /  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}_2$ : 373-44-4 /  
 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}_2$ : 646-25-3 /  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{NH}_2$ : 2783-17-7 /  
 $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}_2$ : 78-90-0 /  
 $\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ : 2855-13-2 /  
 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Me})-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ : 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. Tarköy, *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 Polyaminolactamen<sup>[1]</sup>

Von Urs Kramer, Armin Guggisberg, Manfred Hesse und Hans Schmid †[\*]

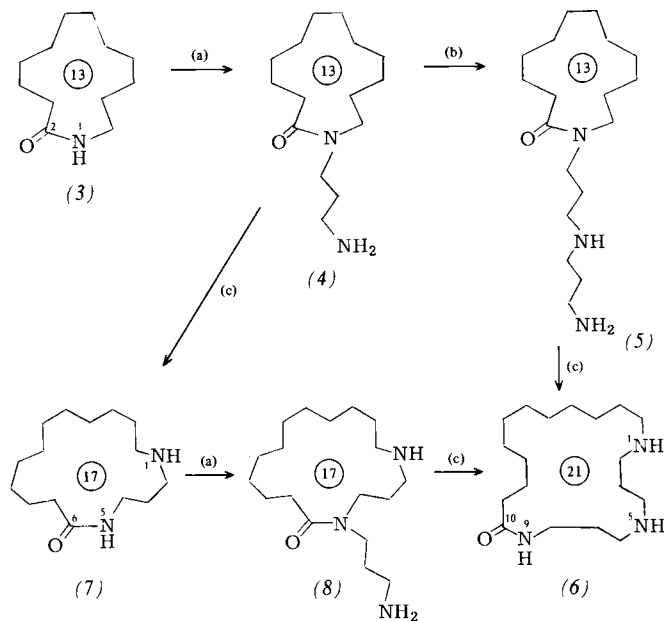
Derivate des Trimethylenamins vom Typ (1), in denen die eine Aminogruppe primär und die andere Teil eines *N,N*-disubstituierten Carboxamids ist, lassen sich in Gegenwart von Base isomerisieren<sup>[2]</sup>. Dabei entsteht das Trimethylenamin-Derivat (2), welches eine sekundäre Aminogruppe und ein monosubstituiertes Amid enthält. Sind  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  in (1)



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

Wird das Natriumsalz von 1-Azacyclotridecan-2-on (3) mit Acrylonitril umgesetzt und das entstandene Nitril anschließend katalytisch hydriert ( $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2/\text{Pt}$ , 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<sup>[5]</sup> reagiert (5) in Trimethylenamin (30 min, 20°C) zu 1,5,9-Triazacycloheptacosan-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-

rige Verbindung läßt sich nach Tosylierung des basischen Aminstickstoffs erneut mit Acrylonitril alkylieren und anschließend enttosylieren (Elektrolyse: 0°C, 24 V, 0.1 bis 0.7 A, Kathode: destilliertes Hg, Anode: Elektrographit)<sup>[6]</sup>. 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<sup>[7]</sup> bestätigt. Auch die Vorstufen wurden durch IR- und Massenspektren charakterisiert, alle Verbindungen mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe zusätzlich durch deren *N*-Acetylderivate.



- (a) Na-Salz des Amids +  $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$ ;  $\text{H}_2/\text{Pt}$   
 (b)  $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$ ;  $\text{H}_2/\text{Pt}$   
 (c)  $\text{K}[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$ ;  $\text{H}_3\text{O}^+$

Die Unterscheidung zwischen den strukturisomeren Basen (5) und (6) gelingt anhand der IR-Spektren [(5):  $1625\text{ cm}^{-1}$ ; (6):  $1650 + 1515\text{ cm}^{-1}$ ; beide in  $\text{CHCl}_3$ ], durch Dünnschichtchromatographie [ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GF}$  254 (Merck),  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  (2:1);  $\text{R}_f$ -Wert von (5): 0.0, von (6): 0.11], mit dem Fluram-Test<sup>[7]</sup> [(5): starke hellgrüne Fluoreszenz für primäre Amine; (6): keine Fluoreszenz bei 360 nm] sowie aufgrund der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Es ist bemerkenswert, daß diese neuartige Ringerweiterungsreaktion mit einer, zwei oder mehreren Trimethylenamino-Erweiterungseinheiten verläuft, wobei in allen Fällen sehr gute Ausbeuten erreicht werden<sup>[8]</sup>. Eine der treibenden Kräfte der Reaktion ist die Bildung des resonanzstabilisierten Amidanions 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).

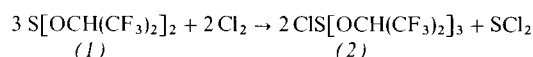
[\*] Prof. Dr. M. Hesse, Dipl.-Chem. U. Kramer, A. Guggisberg, Prof. Dr. H. Schmid †  
 Organisch-chemisches Institut der Universität  
 Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich (Schweiz)

- [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. Böhlen, 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<sup>[\*\*]</sup>**

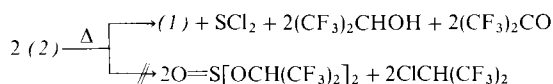
Von Gerd-Volker Rösenthaller<sup>[\*]</sup>

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



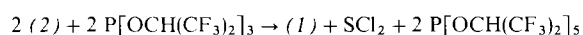
erhalten werden.

Das neue Sulfuran (2) ist ein farbloser, kristalliner, äußerst feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff, der mit der äquivalenten Menge Wasser rasch zu  $\text{HCl}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$  und dem Schwefligsäurediester  $\text{O}=\text{S}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_2$  [2]<sup>1</sup> 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<sup>[4]</sup>, so vermag auch das Sulfuran (2) im Sinne einer Redoxreaktion  $(CF_3)_2CHO$ -Gruppen z. B. auf das Phosphit  $P[OCH(CF_3)_2]_3$ <sup>[5]</sup> unter Bildung eines Pentaalkoxyphosphorans<sup>[5]</sup> zu übertragen.



Zusammensetzung und Struktur der neuen Verbindungen (1) und (2) wurden durch Elementaranalyse, Massen- und NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) gesichert. Während im Massenspektrum [70 eV, m/e (rel. Intensität)] von (1) das Molekülion bei 366 (4%) gefunden wird [69 (100%),  $\text{CF}_3^+$ ], weist das Sulfuran (2) als Ion höchster Masse<sup>[1,6]</sup> 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  $\text{CFCl}_3$ , TMS int.) erwartungsgemäß in Septetts aufgespalten [(1):  $\delta_{\text{H}} = -4.82$ ,  $^3J_{\text{HF}} = 5.4 \text{ Hz}$ ; (2):  $\delta_{\text{H}} = -4.71$ ,  $^3J_{\text{HF}} = 5.2 \text{ Hz}$ ] 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. Rösenthaller  
Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität  
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

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

(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO-Gruppen<sup>[7]</sup> 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-trifluormethylethanolat<sup>[8]</sup> 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<sub>2</sub> (0.15 g) und SCl<sub>2</sub> (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-trifluormethylethanolat: 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),  $\text{Cl}_2$  und  $\text{ClSOCH}(\text{CF}_3)_2$ , das sich – wie experimentelle Befunde zeigen – metathetisch in  $\text{SCl}_2$  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. Dakernieks, G.-V. Röschenhtaler, R. Schmutzler, J. Fluorine Chem., im 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. Röschenhtaler, 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 (Triphenylstannyl)methyl-lithium<sup>[\*\*]</sup>

Von *Thomas Kauffmann, Reinhard Kriegesmann und Annegret Woltermann*<sup>[\*]</sup>

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

Das Reagens (1) erhielten wir praktisch quantitativ (s. Arbeitsvorschrift) aus dem bekannten Triphenylstannyl-methyl-iodid (3)<sup>[4]</sup>. 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<sub>3</sub>Sn-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.