

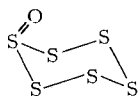
stalle mit einem Zersetzungspunkt von 34°C. Die Beständigkeit entspricht der von α -S₆O. Beide Oxide sind in CS₂, CH₂Cl₂ sowie CHBr₃ mäßig löslich.

Die Raman-Spektren von α - und β -S₆O weisen charakteristische Unterschiede in den Wellenzahlen und relativen Intensitäten auf; insbesondere sind beim α -S₆O einige Normalschwingungsbanden in Dubletts aufgespalten (Tabelle 1). In

Tabelle 1. Normalschwingungen von S₆O im festen und gelösten Zustand (cm⁻¹; Raman-Intensitäten in Klammern).

α -S ₆ O	Raman β -S ₆ O	IR (in CHBr ₃)	Zuordnung
1092(14)	1102(12)	1112 vs	$\nu(\text{SO})$
499(55)	499(51)	506 vw	$\nu(\text{SS})$
486(4)	488(14)	494 w	$\nu(\text{SS})$
463(12)	463(20)	462 vw	$\nu(\text{SS})$
445(19)			} $\nu(\text{SS})$
440(20)	441(27)	438 m	
414(37)	406(29)	414 m	$\delta(\text{SSO})$
370(19)	371(11)	365 m	$\delta(\text{SSO})$
341(19)			} $\nu(\text{SS})$
329(100)	320(100)	320 vw	
298(22)	296(35)		} $\nu(\text{SS})$
293(18)			
279(28)	279(60)		$\delta(\text{SS})$
236(47)	236(23)		$\delta(\text{SS})$
193(87)	203(41)		$\delta(\text{SS})$
182(49)	194(57)		$\delta(\text{SS})$
162(5)	175(24)		$\tau(\text{SS})$
131(10)	160(8)		$\tau(\text{SS})$

CS₂- oder CHBr₃-Lösung sind die IR-Spektren beider Modifikationen identisch (Tabelle 1). Modellrechnungen unter Verwendung der Kraftkonstanten^[6] von S₆ und S₈O zeigen, daß sich die Spektren auf der Grundlage einer S₆O-analogen Struktur für *cyclo*-Hexaschwefeloxid mit sesselförmigem S₆-Ring und exocyculischem Sauerstoffatom zuordnen lassen.



Die Unterschiede zwischen α - und β -S₆O sind wahrscheinlich nicht auf unterschiedliche Molekülstrukturen (z.B. mit axial oder äquatorial gebundenem Sauerstoff), sondern auf verschiedene Gittersymmetrien zurückzuführen, wobei in beiden Fällen ein kleiner Teil der Gitterplätze durch S₆ besetzt ist.

Durch die Synthese von S₆O hat sich die Zahl der zur Zeit bekannten, nicht polymeren Schwefeloxyde auf 11 erhöht (SO, SO₂, SO₃, SO₄, S₂O, S₂O₂, S₃O₉, S₅O, S₆O, S₇O, S₈O).

Arbeitsvorschrift

CF₃CO₃H-Lösung: Zu 1.67 g H₂O₂ (80proz.), emulgiert in 91 ml CH₂Cl₂ (durch Säulenchromatographie an basischem Al₂O₃ gereinigt), gibt man bei 0°C unter intensivem Rühren 8.1 ml (CF₃CO)₂O, erwärmt auf 25°C und rührt weiter, bis keine H₂O₂-Tröpfchen mehr vorhanden sind.

S₆O: Zur Darstellung von α -S₆O werden 4.18 g S₆(β -S₆O: 5.75 g S₆) in 2.31 reinstem CH₂Cl₂ bei 0°C gelöst und vor Licht geschützt. Bei -20°C (-10°C) werden während 2 h (15 min) 66.1 ml (167 ml) der CF₃CO₃H-Lösung unter Rühren zugegeben. Die Reaktionslösung wird 5 h (3 h) gerührt und nach Zugabe von 1.51 n-Pentan [-20°C] auf -78°C abgekühlt, wobei 1.13 g eines α -S₆O-haltigen Rohprodukts (0.64 g eines β -S₆O-haltigen Rohprodukts) auskristallisieren. Umkristallisation aus 900 ml (350 ml) gereinigtem CH₂Cl₂ ergibt

241 mg α -S₆O (78 mg β -S₆O) mit einem geringen Restgehalt an S₆ (Mischkristalle).

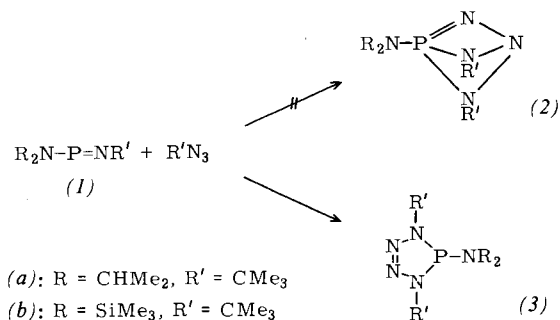
Eingegangen am 16. Dezember 1977 [Z 895]

- [1] 55. Mitteilung über Schwefel-Verbindungen. – 54. Mitteilung: R. Reinhardt, R. Steudel, F. Schuster, Angew. Chem. 90, 55 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 57 (1978).
- [2] R. Steudel, M. Rebsch, Z. Anorg. Allg. Chem. 413, 252 (1975); R. Steudel, J. Latte, Angew. Chem. 86, 648 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 603 (1974).
- [3] R. Steudel, T. Sandow, Angew. Chem. 88, 854 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 772 (1976).
- [4] W. Genz, P. W. Schenk, Z. Anorg. Allg. Chem. 379, 300 (1970).
- [5] Massenspektrometer Varian MAT 311 A, Elektronenenergie 70 eV, Proben temperatur 40°C, Ionenquellentemperatur 100°C; Raman-Spektrometer Cary 82, Krypton-Laser 647.1 nm, Proben temperatur -90°C.
- [6] R. Steudel, Spectrochim. Acta 31 A, 1065 (1975).

Struktur des 1:1-Addukts aus Aminoiminophosphan und *tert*-Butylazid

Von Siegfried Pohl, Edgar Niecke und Hans-Günther Schäfer^[*]

Kürzlich haben wir über die Addition von *tert*-Butylazid an ein Aminoiminophosphan berichtet und für das Produkt die Konstitution eines imino-überbrückten Triaza- λ^5 -phosphetins (2a) vorgeschlagen^[1]. Die Kristallstrukturanalyse des auf gleichem Wege aus Bis(trimethylsilyl)amino-*tert*-butyliminophosphan und *tert*-Butylazid erhaltenen 1:1-Addukts ergab nun statt (2b) die Konstitution eines Tetraaza- λ^3 -phospholins (3b). Analog sollte auch die früher als (2a) charakterisierte Verbindung^[1] korrekt die Struktur (3a) besitzen.



Das cyclische Silylaminophosphan (3b) ist ein farbloser Feststoff, der sich durch Absaugen des bei der Bildungsreak-

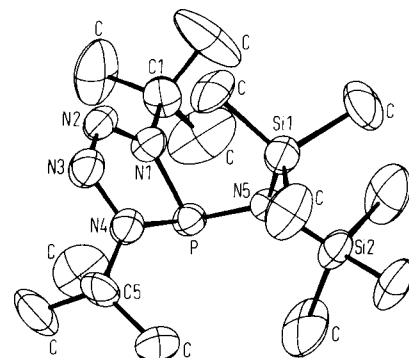


Abb. 1. Molekülstruktur von 1,4-Di-*tert*-butyl-5-bis(trimethylsilyl)amino- Δ^2 -tetraazaphospholin (3b) im Festkörper (ohne H-Atome, Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P—N1 171.1(6), P—N4 170.9(6), P—N5 171.3(6), N1—N2 137.1(7), N2—N3 125.2(8), N3—N4 139.8(8), N1—P—N4 84.0(3), P—N5—Si1 113.4(3), P—N5—Si2 128.0(3).

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. H.-G. Schäfer
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

tion als flüssiges Nebenprodukt^[2] entstehenden Aminodiiminophosphorans und mehrmaliges Umkristallisieren aus wenig Toluol rein isolieren läßt. Seine Struktur ist durch vollständige Röntgen-Strukturanalyse gesichert^[3] (vgl. Abb. 1).

Koordination und Bindungsverhältnisse am Phosphor sind nicht ungewöhnlich und geben somit keine Hinweise für eine Erklärung der extremen Hochfeldverschiebung des ³¹P-NMR-Signals. Der fünfgliedrige Ring ist nahezu planar (Winkel zwischen den Normalen auf den Ebenen durch N1,N2,N3,N4 und N1,P,N4: 7.8°). Die mit ca. 15° beträchtliche Differenz zwischen den beiden P—N5—Si-Winkeln ist auf eine sterische Wechselwirkung zwischen der Bis(trimethylsilyl)aminogruppe und den *tert*-Butylgruppen zurückzuführen (vgl. ^[4]).

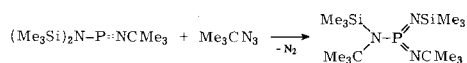
Das ¹H- bzw. ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt die bei unterschiedlicher Stereochemie der beiden Trimethylsilylgruppen zu erwartenden drei bzw. vier Signalgruppen^[5]. Temperaturabhängige ¹H-NMR-Messungen zwischen 25 und 100°C lassen keine Änderung in der Signalmultiplizität erkennen – ein Befund, der in Zusammenhang mit den Strukturdaten durch sterische Fixierung der (Me₃Si)₂N-Gruppe gedeutet werden kann. Die unterschiedliche Konfiguration der beiden Me₃Si-Gruppen sowie die verschiedenen P—N—Si-Bindungswinkel erklären die große Differenz der P-C- bzw. P-H-Kopplungskonstanten.

Überraschend im Vergleich zu den bisher bekannten Phosphanen mit dem Skelett PN₃ ist hingegen die Hochfeldverschiebung des ³¹P-NMR-Signals (δ=36.4, H₃PO₄ ext.), die für (3a) (δ=23.9^[1]) irrtümlich als Indiz für eine vierfache Koordination des Phosphors angesehen wurde. Es ist noch ungeklärt, wodurch diese Abschirmung des ³¹P-Kerns in den Tetraaza-λ³-phospholinen verursacht wird.

Eingegangen am 2. Januar 1978 [Z 896]

[1] E. Niecke, H. G. Schäfer, Angew. Chem. 89, 817 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 783 (1977).

[2] Einer Konkurrenzreaktion nach



E. Niecke, W. Flick, H. G. Schäfer, noch unveröffentlicht.

[3] Die Verbindung kristallisiert monoklin, P2₁/n, mit a=1010.5(4), b=1493.3(7), c=1472.0(6) pm, β=92.10(3)°, V=2220·10⁶ pm³, Z=4. Die Struktur wurde nach direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung mit den Strukturaktoren von 2420 beobachteten Reflexen [I ≥ 1.96 σ(I)] konvergierte zum ungewichteten R-Wert von 8.3 % (Syntex P2₁-Diffraktometer, Syntex XTL-Programmsystem).

[4] E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, Angew. Chem. 88, 305 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 309 (1976).

[5] 30proz. in CH₂Cl₂ (¹H-NMR) bzw. 60proz. in CDCl₃ (¹³C-NMR) rel. TMS int.: δ=0.10, 0.30, ⁴J_{HP}=0.1, 3.6 Hz [N(SiMe₃)₂]; 1.45 [NCMe₃] bzw. δ=3.5, 4.5, ³J_{CP}<0.2, 16.6 Hz [N(SiC₃)₂]; 30.9, 56.7, ³J_{CP}=7.8, ²J_{CP}=15.6 Hz [NCC₃].

Asymmetrische Synthese von α-Alkyl-α-aminocarbonsäuren durch Alkylierung von 1-chiral-substituierten 2-Imidazolin-5-onen^[1]

Von Ulrich Schöllkopf, Hans-Heinrich Hausberg, Inga Hoppe, Marcos Segal und Udo Reiter^[*]

Wegen der enormen Bedeutung optisch aktiver Aminosäuren kommt asymmetrischen Aminosäure-Synthesen besonde-

res Interesse zu. Von präparativem Nutzen sind aber nur solche Verfahren, die relativ einfach und mit guten chemischen Ausbeuten durchführbar sind, die hohe optische Ausbeuten ergeben und bei denen das chirale Hilfsagens zurückgewonnen werden kann^[2].

Wir berichten über eine asymmetrische Synthese von α-Alkyl-α-aminosäuren (11), die in vielen Fällen (vgl. Tabelle 1) diesen Kriterien genügt^[3]. Hierbei werden die 4-metallierten 4-Alkyl-1-[(S)-1-phenylethyl]-2-imidazolin-5-one (7) oder deren Tautomere (8) mit R²-Hal (9) alkyliert und die 4,4-disubstituierten Imidazolinone (10) zu den Aminosäuren (11) hydrolysiert. Nach der Hydrolyse läßt sich das für die Synthese von (7), H statt M, verwendete (S)-1-Phenylethylamin (2) rückgewinnen. Im Falle von Alkylierungsmitteln (9) mit großen Gruppen R², z. B. Benzylhalogeniden, beträgt die Induktion an C-4 von (10) nahezu 100 %; sie nimmt mit kleiner werdendem R² ab (vgl. Tabelle 1). Die Stereoselektivität der Umsetzung ist auf der Stufe des Imidazolinons (10) ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmbar (meist schon bei 60 MHz und ohne Verschiebungsreagentien), und zwar am besten am Dublett der Methylprotonen der Phenylethylgruppe, die bei beiden Diastereomeren unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen. Eine Induktion > 95 % (vgl. Tabelle 1) nehmen wir an, wenn im NMR-Spektrum nur ein Diastereomer erkennbar ist.

Die 2-Imidazolin-5-one (7a) erhält man entweder aus den α-Aminosäure-(S)-1-phenylethylamiden mit Orthoameisensäureester^[4] oder (besser) durch baseinduzierte Cyclisierung der 2-Isocyanalkansäure-(S)-1-phenylethylamide (3), (4). Die Isolierung des Imidazolinons (7a) ist jedoch nicht erforderlich. Setzt man die Amide (3), (4) – dargestellt aus 2-Isocyanalkansäure-methylester (1) und (S)-1-Phenylethylamin (2) – mit einem Äquivalent eines Metallierungsmittels (M-Base wie Butyllithium, Kalium-*tert*-butylalkoholat, Natriumhydroxid etc.) um, so entstehen die 4-metallierten Imidazolinone (7b) in situ. Die Cyclisierung (6) → (7b) vollzieht sich anscheinend sehr rasch, so daß man mit diesem (bequemerem) in-situ-Verfahren [Methode A, vgl. Tabelle 1] die gleichen Ergebnisse bekommt wie ausgehend von (7a). Bei einigen Versuchen sind wir von Isocyanessigsäure-(S)-1-phenylethylamid (5) ausgegangen. (5) wurde mit zwei Äquivalenten Butyllithium zweifach metalliert und dann mit R¹-Hal umgesetzt, wobei die Zwischenstufe (6), M=Li, entstand, die zu (7b) ⇌ (8) cyclisierte, woraus mit R²-Hal schließlich (10) erhalten wurde [Methode B, vgl. Tabelle 1]. Um auf diesem Weg eine möglichst hohe optische Ausbeute zu erreichen, erscheint es ratsam, den kleineren Substituenten als R¹-Hal zuerst einzuführen [vgl. in Tabelle 1 z. B. (10a) mit (10o), (10j) mit (10p)]. Erwartungsgemäß ändert sich die Vorzugskonfiguration an C-4 von (10), wenn man die Reihenfolge der Einführung von R¹ und R² vertauscht [vgl. in Tabelle 1 z. B. (10a) mit (10o), (10n) mit (10t), (10l) mit (10q)].

Die Hydrolyse der 4,4-disubstituierten Imidazolinone (10) erfordert in Abhängigkeit von R¹ und R² mehr oder weniger drastische Bedingungen. Im Prinzip kann man sauer oder alkalisch hydrolysieren. So erhielten wir z. B. (S)-α-Methylphenylalanin (11a) durch saure Hydrolyse [aus (10a)]^[5], doch erwies sich später die alkalische Hydrolyse (mit KOH in Ethanol/Wasser, Glykol/Wasser etc.) als günstiger^[6]. Die Aminosäuren (11) wurden als (gut kristallisierende) N-Acetyl-derivate (12) charakterisiert^[6].

Bei S-Konfiguration der 1-Phenylethylgruppe (L*) wird – wie an der Synthese des konfigurativen bekannten (S)-α-Methylphenylalanins^[3] (11a) sowie von (S)-α-Methyl-DOPA^[6] erkannt – die in den Formeln (10) und (11) gezeigte Konfiguration induziert [S wenn R² höhere Priorität hat als R¹, sonst R]. Folgende Modellvorstellung erklärt diesen Befund: In der für (8) günstigsten Konformation ist das Wasserstoffatom

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf, Dr. H.-H. Hausberg, Dr. I. Hoppe, Dipl.-Chem. M. Segal, Dipl.-Chem. U. Reiter
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen