

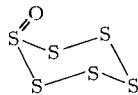
stalle mit einem Zersetzungspunkt von 34°C. Die Beständigkeit entspricht der von  $\alpha$ -S<sub>6</sub>O. Beide Oxide sind in CS<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie CHBr<sub>3</sub> mäßig löslich.

Die Raman-Spektren von  $\alpha$ - und  $\beta$ -S<sub>6</sub>O weisen charakteristische Unterschiede in den Wellenzahlen und relativen Intensitäten auf; insbesondere sind beim  $\alpha$ -S<sub>6</sub>O einige Normalschwingungsbanden in Dubletts aufgespalten (Tabelle 1). In

Tabelle 1. Normalschwingungen von S<sub>6</sub>O im festen und gelösten Zustand (cm<sup>-1</sup>; Raman-Intensitäten in Klammern).

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

CS<sub>2</sub>- oder CHBr<sub>3</sub>-Lösung sind die IR-Spektren beider Modifikationen identisch (Tabelle 1). Modellrechnungen unter Verwendung der Kraftkonstanten<sup>[6]</sup> von S<sub>6</sub> und S<sub>8</sub>O zeigen, daß sich die Spektren auf der Grundlage einer S<sub>8</sub>O-analogen Struktur für cyclo-Hexaschwefeloxid mit sesselförmigem S<sub>6</sub>-Ring und exocyclischem Sauerstoffatom zuordnen lassen.



Die Unterschiede zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -S<sub>6</sub>O 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 S<sub>6</sub> besetzt ist.

Durch die Synthese von S<sub>6</sub>O hat sich die Zahl der zur Zeit bekannten, nicht polymeren Schwefeloxide auf 11 erhöht (SO, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>O, S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, S<sub>5</sub>O, S<sub>6</sub>O, S<sub>7</sub>O, S<sub>8</sub>O).

#### Arbeitsvorschrift

CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H-Lösung: Zu 1.67 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (80proz.), emulgiert in 91 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (durch Säulenchromatographie an basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gereinigt), gibt man bei 0°C unter intensivem Rühren 8.1 ml (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, erwärmt auf 25°C und röhrt weiter, bis keine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Tröpfchen mehr vorhanden sind.

S<sub>6</sub>O: Zur Darstellung von  $\alpha$ -S<sub>6</sub>O werden 4.18 g S<sub>6</sub>( $\beta$ -S<sub>6</sub>O: 5.75 g S<sub>6</sub>) in 2.31 reinstem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H-Lösung unter Röhren zugetropft. 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  $\alpha$ -S<sub>6</sub>O-haltigen Rohprodukts (0.64 g eines  $\beta$ -S<sub>6</sub>O-haltigen Rohprodukts) auskristallisiert. Umkristallisation aus 900 ml (350 ml) gereinigtem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergibt

241 mg  $\alpha$ -S<sub>6</sub>O (78 mg  $\beta$ -S<sub>6</sub>O) mit einem geringen Restgehalt an S<sub>6</sub> (Mischkristalle).

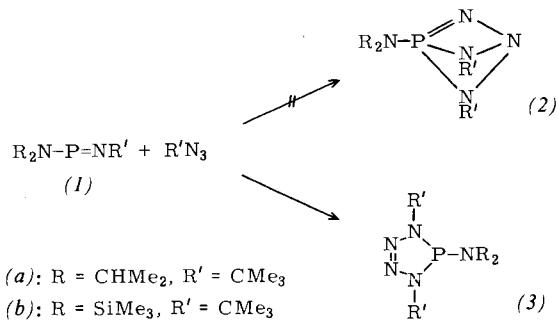
Eingegangen am 16. Dezember 1977 [Z 895]

- [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, Probentemperatur 40°C, Ionenquellentemperatur 100°C; Raman-Spektrometer Cary 82, Krypton-Laser 647.1 nm, Probentemperatur -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<sup>[\*]</sup>

Kürzlich haben wir über die Addition von tert-Butylazid an ein Aminoiminophosphan berichtet und für das Produkt die Konstitution eines imino-überbrückten Triaza- $\lambda^5$ -phosphetins (*2a*) vorgeschlagen<sup>[1]</sup>. 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- $\lambda^3$ -phospholins (*3b*). Analog sollte auch die früher als (*2a*) charakterisierte Verbindung<sup>[1]</sup> korrekt die Struktur (*3a*) besitzen.



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

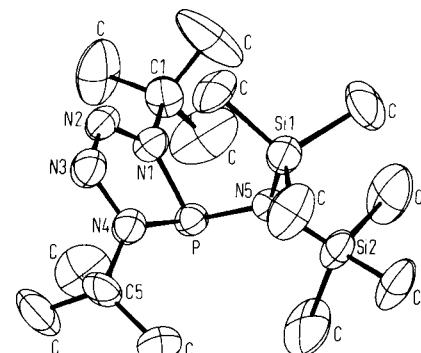


Abb. 1. Molekülstruktur von 1,4-Di-tert-butyl-5-bis(trimethylsilyl)amino- $\Delta^2$ -tetraazaphospholin (*3b*) im Festkörper (ohne H-Atome, Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wichtigste Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P—N1 171.1(6), P—N4 170.9(6), P—N5 171.3(6), N1—N2 137.1(7), 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<sup>[2]</sup> entstehenden Aminodiimophosphorans und mehrmaliges Umkristallisieren aus wenig Toluol rein isolieren lässt. Seine Struktur ist durch vollständige Röntgen-Strukturanalyse gesichert<sup>[3]</sup> (vgl. Abb. 1).

Koordination und Bindungsverhältnisse am Phosphor sind nicht ungewöhnlich und geben somit keine Hinweise für eine Erklärung der extremen Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -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—N—Si-Winkeln ist auf eine sterische Wechselwirkung zwischen der Bis(trimethylsilyl)aminogruppe und den *tert*-Butylgruppen zurückzuführen (vgl. <sup>[4]</sup>).

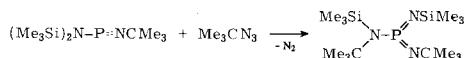
Das  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die bei unterschiedlicher Stereochemie der beiden Trimethylsilylgruppen zu erwartenden drei bzw. vier Signalgruppen<sup>[5]</sup>. Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen zwischen 25 und 100°C lassen keine Änderung in der Signalmultiplizität erkennen – ein Befund, der in Zusammenhang mit den Strukturdaten durch sterische Fixierung der  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Gruppe gedeutet werden kann. Die unterschiedliche Konfiguration der beiden  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen sowie die verschiedenen P—N—Si-Bindungswinkel erklären die große Differenz der P-C- bzw. P-H-Kopp lungskonstanten.

Überraschend im Vergleich zu den bisher bekannten Phosphanen mit dem Skelett  $\text{PN}_3$  ist hingegen die Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals ( $\delta = 36.4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.), die für (3a) ( $\delta = 23.9$ <sup>[1]</sup>) irrtümlich als Indiz für eine vierfache Koordination des Phosphors angesehen wurde. Es ist noch ungeklärt, wodurch diese Abschirmung des  $^{31}\text{P}$ -Kerns in den Tetraaza- $\lambda^3$ -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,  $P_{2_1}/n$ , mit  $a = 1010.5(4)$ ,  $b = 1493.3(7)$ ,  $c = 1472.0(6)$  pm,  $\beta = 92.10(3)$ °,  $V = 2220 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Die Struktur wurde nach direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung mit den Strukturfaktoren von 2420 beobachteten Reflexen [ $I \geq 1.96 \sigma(I)$ ] konvergierte zum ungewichteten R-Wert von 8.3 % (Syntex P2<sub>1</sub>-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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $^1\text{H}$ -NMR) bzw. 60proz. in  $\text{CDCl}_3$  ( $^{13}\text{C}$ -NMR) rel. TMS int.:  $\delta = 0.10, 0.30$ ,  $^4J_{\text{HP}} = 0.1, 3.6$  Hz [ $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ]; 1.45 [ $\text{NCMe}_3$ ] bzw.  $\delta = 3.5, 4.5$ ,  $^3J_{\text{CP}} < 0.2$ , 16.6 Hz [ $\text{N}(\text{SiC}_3)_2$ ]; 30.9, 56.7,  $^3J_{\text{CP}} = 7.8$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 15.6$  Hz [ $\text{NC}_3$ ].

## Asymmetrische Synthese von $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ -aminocarbon säuren durch Alkylierung von 1-chiral-substituierten 2-Imidazolin-5-onen<sup>[1]</sup>

Von Ulrich Schöllkopf, Hans-Heinrich Hausberg, Inga Hoppe, Marcos Segal und Udo Reiter<sup>[\*]</sup>

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<sup>[2]</sup>.

Wir berichten über eine asymmetrische Synthese von  $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ -aminosäuren (11), die in vielen Fällen (vgl. Tabelle 1) diesen Kriterien genügt<sup>[3]</sup>. Hierbei werden die 4-metallierten 4-Alkyl-1-[*(S*)-1-phenylethyl]-2-imidazolin-5-one (7) oder deren Tautomere (8) mit  $\text{R}^2$ -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  $\text{R}^2$ , z.B. Benzylhalogeniden, beträgt die Induktion an C-4 von (10) nahezu 100 %; sie nimmt mit kleiner werdendem  $\text{R}^2$  ab (vgl. Tabelle 1). Die Stereoselktivität der Umsetzung ist auf der Stufe des Imidazolinons (10)  $^1\text{H}$ -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  $\alpha$ -Aminosäure-(*S*)-1-phenylethylamiden mit Orthoameisensäureester<sup>[4]</sup> 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 (bequemeren) 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) ausgängen. (5) wurde mit zwei Äquivalenten Butyllithium zweifach metalliert und dann mit  $\text{R}^1$ -Hal umgesetzt, wobei die Zwischenstufe (6), M = Li, entstand, die zu (7b) ⇌ (8) cyclisierte, woraus mit  $\text{R}^2$ -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  $\text{R}^1$ -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  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  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  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  mehr oder weniger drastische Bedingungen. Im Prinzip kann man sauer oder alkalisch hydrolysieren. So erhielten wir z. B. (*S*)- $\alpha$ -Methyl-phenylalanin (11a) durch saure Hydrolyse [aus (10a)]<sup>[5]</sup>, doch erwies sich später die alkalische Hydrolyse (mit KOH in Ethanol/Wasser, Glykol/Wasser etc.) als günstiger<sup>[6]</sup>. Die Aminosäuren (11) wurden als (gut kristallisierende) *N*-Acetyl-derivate (12) charakterisiert<sup>[6]</sup>.

Bei *S*-Konfiguration der 1-Phenylethylgruppe (L\*) wird – wie an der Synthese des konfigurativ bekannten (*S*)- $\alpha$ -Methyl-phenylalanins<sup>[3]</sup> (11a) sowie von (*S*)- $\alpha$ -Methyl-DOPA<sup>[6]</sup> erkannt – die in den Formeln (10) und (11) gezeigte Konfiguration induziert [*S* wenn  $\text{R}^2$  höhere Priorität hat als  $\text{R}^1$ , 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