

stigen, z. B. bei α -Brom-isobuttersäuremethylester. Wegen der bevorzugten Eliminierung ist die Methode für die Aminierung von β -Halogen- und β -Phenyl- α -halogen-carbonsäureestern nicht geeignet [siehe z. B. (1c)].

Die Synthese von DL-Lysin aus ϵ -Caprolacton in 52% Gesamtausbeute ist eine wichtige Anwendung des neuen Aminierungsverfahrens.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

10 mmol Halogencarbonsäurealkylester (1) in 10 ml wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) werden mit 15 mmol fein gemahlenem und getrocknetem Kaliumcyanat und mit 35 mmol Alkohol R^1OH (jeweils pro auszutauschendem Halogenatom) unter Rühren auf 100°C erhitzt (Bromverbindungen 40–60 min, Chlorverbindungen 30 h). Nach Abfiltrieren und Abdestillieren von DMF werden zur quantitativen Abtrennung der Salze 30 ml Aceton zugesetzt. Die Monourethane werden im Hochvakuum fraktioniert, die Diurethane flüssigkeitschromatographisch gereinigt^[6]. Mit einer Mischung aus gleichen Teilen konz. Salzsäure, 100proz. Ameisensäure und Wasser werden die reinen Urethane (3) 20 h bei 125°C unter Rückfluß hydrolysiert. Nach Entfernen der Säuremischung wäscht man den Rückstand mehrmals mit Aceton, saugt die kristallinen Aminosäurehydrochloride ab und trocknet sie im Hochvakuum.

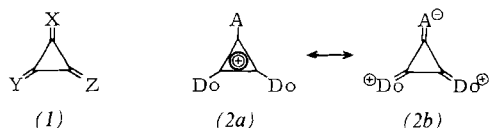
Eingegangen am 22. Februar 1979 [Z 225]

- [1] Siehe z. B. Y. Izumi, J. Chibata, T. Itoh, Angew. Chem. 90, 187 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 176 (1978).
- [2] N. D. Cheronis, K. H. Spitzmueller, J. Org. Chem. 6, 349 (1941); H. H. Sisler, N. D. Cheronis, ibid. 6, 467 (1941).
- [3] D. C. Sayles, E. F. Degering, J. Am. Chem. Soc. 71, 3161 (1949); K. H. König, H. Pommer, DAS 1296642 (1969), BASF.
- [4] D. W. Kaiser, US-Pat. 2647916 (1953) und 2697720 (1954), American Cyanamid; Chem. Abstr. 48, 1433g (1954) bzw. 49, 8331i (1955); P. A. Argabright, H. D. Rider, R. Sieck, Org. Chem. 30, 3317 (1965); W. Gerhardt, Tenside 2, 101 (1965).
- [5] F. Effenberger, G. Clar, H. Haschke, W. Leuchtenberger, G. Schreyer, W. Schwarze, DOS 2440212 (1976), DEGUSSA.
- [6] B. Glatz, G. Helmchen, noch unveröffentlicht.

Struktur und Bildungsweise von Triorganylphosphonio-cyclopropenylum-Ionen^[**]

Von Robert Weiss, Claus Priesner und Hilmar Wolf^[*]

Hetero[3]radialene (1), bei denen X, Y und/oder Z Heteroatomfunktionen sind, bilden eine bisher unerschlossene Substanzklasse, die insbesondere im Zusammenhang mit Ringfragmentierungen interessiert^[1]. Wir konnten jetzt erstmals Systeme vom Typ (2) synthetisieren. Als Acceptor A diente eine Triorganylphosphonio-Gruppe; die Donorgruppe Do wurde variiert.



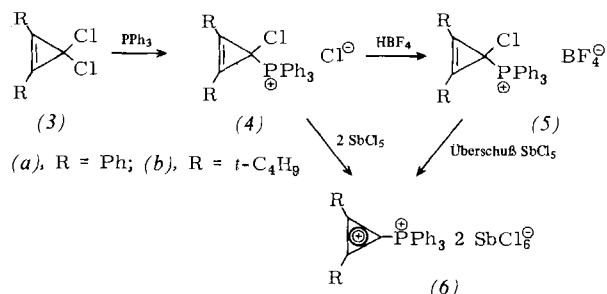
Setzt man die kovalenten Dichloride (3)^[2] mit Triphenylphosphan um, so entstehen in quantitativer Ausbeute die Cy-

[*] Doz. Dr. R. Weiss [*], Dr. C. Priesner, Dipl.-Chem. H. Wolf
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

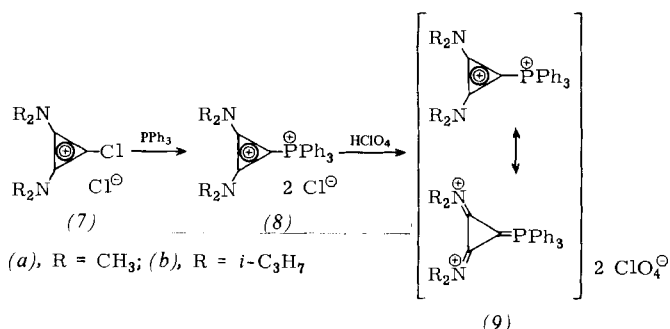
[*] Korrespondenzautor.

[**] Funktionelle cyclo-C₃-Derivate, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 6. Mitteilung: R. Weiss, C. Priesner, Angew. Chem. 90, 491 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 457 (1978).

clopropenylphosphoniumsalze (4), die sich mit etherischer HBF₄ aus CH₂Cl₂ als stabile Salze (5) ausfällen lassen. Die Lage der Doppelbindung ergibt sich aus den spektroskopischen Daten (Tabelle 1). Mit der starken Lewis-Säure SbCl₅ lassen sich (4) und (5) in die Bis(hexachloroantimonate) (6) umwandeln.



Unter gleichen Reaktionsbedingungen setzen sich jedoch die salzartigen Dichloride (7)^[3] mit Triphenylphosphan sofort zu den Bis(dialkylamino)triphenylphosphonio-cyclopropenylumdichloriden (8) um, die nach Zusatz von HClO₄ als stabile Bis(perchlorate) (9) in hohen Ausbeuten isolierbar sind (Tabelle 1).



Während Alkyl- oder Aryltriphenylphosphoniumsalze ³¹P-NMR-Signale im Bereich von $\delta = -20$ bis -35 zeigen^[4], wurde für (6b) ein Signal bei $\delta = -53.6$ und für (9a) bzw. (9b) bei $\delta = -6.66$ bzw. -8.44 gefunden (CD₃CN; H₃PO₄ intern). Die starke Abschirmung des Phosphors in den Dikationen (9) gegenüber der im System (6b) läßt auf eine hohe Beteiligung der [3]Radialengrenzstruktur bei (9) gemäß der allgemeinen Form (2b) schließen. Diese Stabilisierungsmöglichkeit ist Systemen mit starken +M-Substituenten am Dreiring vorbehalten und bei den Salzen (6) nicht oder nur in bescheidenem Umfang gegeben.

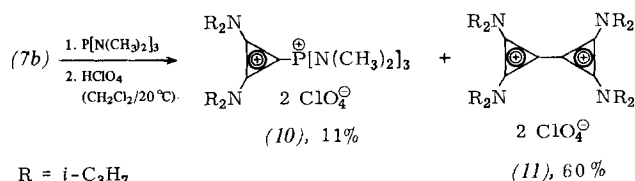
Der Radialencharakter von (9) äußert sich ebenfalls in einer hohen Rotationsbarriere um die C–N-Bindung. Der ΔG^\ddagger -Wert wurde für (9a) zu >24 kcal/mol bestimmt^[5], während er bei Bis(dialkylamino)cyclopropenylumsystemen ohne Acceptorsubstituent zwischen 17 und 20 kcal/mol liegt^[6]. Die Positivierung der Stickstoff-Funktionen zeigt sich in einer Tieffeldverschiebung der Alkylsignale von ca. 0.15 relativ zu Bezugssystemen ohne Acceptorsubstituent wie (7a)^[3].

Die Bildungsweise der Dikationen (6) könnte man als Additions/Eliminierungs-Reaktion klassifizieren. Formal ließe sich auch die Entstehung der Dikationen (9) so verstehen. Allerdings überrascht die starke Bildungstendenz von (9) angesichts der hohen Grundzustandsstabilisierung der Kationen (7) und der zu postulierenden energiereichen 1,2-Bis(dialkylamino)cyclopropen-Zwischenstufen. Die Bildung der Dikationen (10) und (11) weist jedoch stark darauf hin, daß die Systeme (9) durch eine für das C₃⁺-System noch nicht beschriebene Eliminierungs/Additions-Reaktion entstehen.

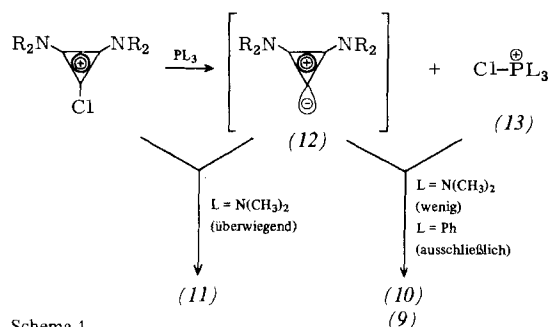
Tabelle 1. Daten der neuen Verbindungen.

	Fp [°C] [a]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	UV λ _{max} (log ε)	¹ H-NMR τ-Werte [b]
(5a)	163–165	1592 (m), 1485 (m), 1445 (s), 1328 (s)	310 (4.28)	2.3 (s, 10H), 2.62 (s, 15H)
(5b)	151–153	1834 (m), 1481 (m), 1438 (s), 1367 (m)	269 (3.83)	2.4 (mc, 15H), 8.88 (s, 18H)
(9a)	200	1915 (s), 1650 (vs), 1440 (m), 1410 (m), 1220 (w)	270 (4.51), 230 (4.62)	2.03 (mc, 15H), 6.48 (s, 6H), 7.17 (s, 6H)
(9b)	273	1865 (s), 1590 (vs), 1440 (m), 1380 (w), 1365 (w)	277 (4.62), 235 (4.65)	2.0 (mc, 15H), 5.59 (mc, 2H), 6.57 (mc, 2H), 8.43/8.53 (d, 12H; J = 6 Hz), 9.10/9.20 (d, 12H; J = 6 Hz)
(10)	290	1870 (s), 1580 (vs), 1470 (m), 1360 (m), 1300 (m)	266 (4.30), 210 (4.33)	5.77 (mc, 4H), 7.03/7.23 (d, 18H; J = 12 Hz), 8.46/8.59 (d, 24H; J = 7.8 Hz)

[a] Alle Verbindungen schmelzen unter Zersetzung. [b] (5a), (5b) in CDCl₃; (9a), (9b), (10) in CD₃CN.



So ergibt (7b) mit Tris(dimethylamino)phosphan, das stärker nucleophil als PPh₃ ist, unter sonst gleichen Bedingungen als Hauptprodukt nicht das [(9b) entsprechende] Dikation (10)^[5b], sondern das bekannte^[7] Triäfulvalendikation (11). Diese Beobachtungen lassen auf den in Schema 1 angegebenen Reaktionsablauf schließen.



Schema 1

Entscheidend ist der nucleophile Angriff von PL₃ am σ*-Orbital der C—Cl-Bindung in (7b) unter Freisetzung des nucleophilen Carbens (12) und Bildung des Chlorphosphonium-Ions (13). Die über L variierebare Elektrophilie von (13) dürfte nun den weiteren Reaktionsablauf bestimmen. Die Reaktion für L=Ph erinnert stark an die Umsetzung von CCl₄ mit P(Ph)₃^[8]. Für L=N(CH₃)₂ wird dieser Reaktionsweg wegen der stark verringerten Elektrophilie von (13) nur noch in untergeordnetem Maße durchlaufen, denn nun kann (7b) erfolgreich um (12) konkurrieren und in einer Kupplungsreaktion bekannten Musters^[7b] das Triäfulvalendikation liefern. Diese Reaktion ist auch präparativ interessant.

Eingegangen am 8. Februar 1979 [Z 224a]

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 2570-00-5 / (3b): 66633-01-0 / (4a): 70287-90-0 / (4b): 70287-91-1 / (5a): 70287-93-3 / (5b): 70287-95-5 / (6a): 70304-34-6 / (6b): 70304-32-4 / (7a): 70287-96-6 / (7b): 66466-64-6 / (8a): 70287-97-7 / (8b): 70287-98-8 / (9a): 70288-00-5 / (9b): 70288-02-7 / (10): 70304-30-2 / (11): 61695-57-6 / Triphenylphosphan: 603-35-0 / Tris(dimethylamino)phosphan: 1608-26-0.

[1] R. West, D. C. Zecher, S. K. Koster, D. Eggerding, J. Org. Chem. 40, 2295 (1975).

[2] (3b) wurde analog (3a) aus dem zugehörigen Cyclopropenon und SOCl₂ dargestellt [3a].

[3] a) C. Priesner, Dissertation, Universität München 1978; b) M. Hertel, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1978.

[4] G. M. Kosolapoff, L. Maier: Organic Phosphorus Compounds. Wiley-Interscience, New York 1972, Band 2, S. 217ff.

[5] a) Die exakte Bestimmung der Rotationsbarriere war nicht möglich, da die Koaleszenztemperatur für die Methylsignale nicht erreicht werden konnte (T_c > 150°C); b) H. Wolf, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1978.

[6] Die Rotationsbarriere beträgt für Bis(diisopropylamino)cyclopropenylumperchlorat 17.8 kcal/mol (Z. Yoshida, H. Konishi, Y. Kamitori, H. Ogoshi, Chem. Lett. 1977, 1341) und für Bis(dimethylamino)cyclopropenylumperchlorat 20.2 kcal/mol (R. Weiss, H. Wolf, unveröffentlicht).

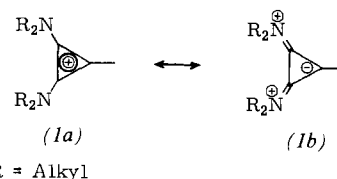
[7] a) Z. Yoshida, H. Konishi, S. Sawada, H. Ogoshi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 850; b) R. Weiss, C. Priesner, H. Wolf, Angew. Chem. 90, 486 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 446 (1978); c) R. Gompfer, E. Bartmann, ibid. 90, 490 (1978) bzw. 17, 456 (1978).

[8] R. Appel, Angew. Chem. 87, 863 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 801 (1975).

Synthese eines donorstabituieren Tris(cyclopropenyl)cyclopropenylumsalzes^[**]

Von Robert Weiss, Marion Hertel und Hilmar Wolf^[*]

Die Bis(dialkylamino)cyclopropenylumgruppe (1) kann aufgrund der Cyaninresonanz den Charakter eines +M-Substituenten annehmen^[1]. Wir haben diese Eigenschaft von (1) jetzt zur Synthese neuartiger polykationischer Cyclopropenylumsysteme genutzt.



Umsetzungen von Trichlorcyclopropenylumsalzen mit Arenen unter Bildung von triarylsabituieren Cyclopropenylumsalzen sind seit längerer Zeit bekannt^[2]. Wir berichten hier über eine neuartige Variante dieses Strukturtyps, bei der die aromatischen Donorliganden ihrerseits Cyclopropenylumsysteme vom Typ (1) sind. Dazu wurde zunächst das nunmehr gut zugängliche Carbenoid (2)^[3a] mit Trimethylsilyltrifluormethylsulfonat umgesetzt (Schema 1), wobei in 82% Ausbeute das erste silylsabituieren Cyclopropenylumsystem (3) als thermisch und gegen Wasser überraschend stabiles Salz resultierte [Fp=131°C; IR (KBr): 1845 (m), 1587 (m), 1535 (s), 1453 (w), 1373/1348 (m) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): τ=5.95 (mc, 4H), 8.64/8.74 (d, 24H; J=6 Hz), 9.58 (s, 9H)].

Verbindung (3) bietet sich als Vorläufer des nucleophilen Cyclopropenylidens (4) an (vgl. ^[1]), das bisher in freier Form noch nicht erzeugt werden konnte^[3a]. Die Methode der Wahl ist die F⁻-induzierte Desilylierung, die sich bereits beim Trimethylsilyltropyliumsystem bewährte^[4]. (3) wird bei Raumtem-

[*] Doz. Dr. R. Weiss ^[+], Dipl.-Chem. M. Hertel, Dipl.-Chem. H. Wolf Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

^[+] Korrespondenzautor.

[**] Funktionelle cyclo-C₃-Derivate, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 7. Mitteilung: [1].