

Daß bei der Thermolyse von **1** tatsächlich die Germabenzol-Derivate **2** entstehen, zeigt die gute Übereinstimmung der vertikalen Ionisierungsenergien von Germa- und entsprechend substituierten Silabenzol-Derivaten (Fig. 4). Diese Übereinstimmung ist nicht überraschend, da sich die Atomionisierungsenergien von Silicium (8.15 eV) und Germanium (7.88 eV) nur wenig unterscheiden.

Nach diesen Ergebnissen erwarten wir die beiden ersten Ionisierungen des unsubstituierten Germabenzols bei 7.95 [ $^2B_1(\pi)$ ] und 9.25 eV [ $^2A_2(\pi)$ ].

Eingegangen am 26. Juni 1981 [Z 25]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 523–532

- [3] a) Hinweise auf die Existenz des 1,4-Di-*tert*-butyl-1-germabenzols als Zwischenstufe wurden kürzlich durch Abfangreaktionen erhalten: G. Märkl, D. Rudnick, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1405.  
[4] a) VTPES: A. Schweig, H. Vermeer, U. Weidner, *Chem. Phys. Lett.* 26 (1974) 299.  
[6] a) T. J. Barton, G. T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5246; b) C. L. Kreil, O. L. Chapman, G. T. Burns, T. J. Barton, *ibid.* 102 (1980) 841; c) H. Bock, R. A. Bowling, B. Solouki, T. J. Barton, G. T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 429.  
[7] b) B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 51.

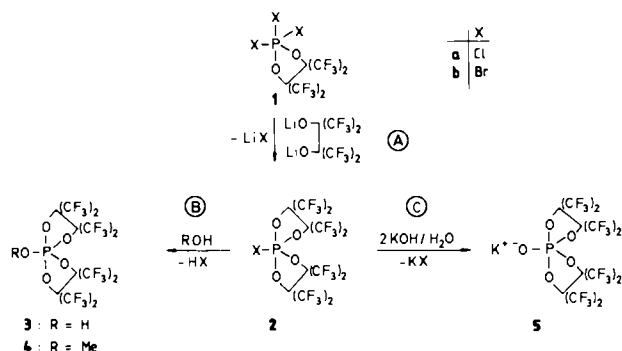
## Ein stabiles Tetraalkoxy(hydroxy)phosphoran und Phosphoranoxid-Anion durch Hydrolyse aus Tetraalkoxy(halogen)phosphoranen\*\*

Von Gerd-Volker Rösenthaller\* und Werner Storz

Tetraalkoxy(hydroxy)phosphorane, bei der Hydrolyse von Phosphorsäureestern schon seit langem postuliert<sup>[1]</sup>, konnten bisher nur in wenigen Fällen durch Oxidation entsprechender Hydrogenphosphorane synthetisiert werden<sup>[2]</sup>. Die Hydrolyse von aus den Trihalogenphosphoranen<sup>[3a]</sup> **1a** und **1b** durch Umsetzung mit Dilithium-perfluoropinacolat herstellbaren Halogenspirophosphoranen **2a** und **2b** in neutraler bzw. alkalischer wäßriger Etherlösung führt zum Hydroxyphosphoran **3** (Fp=72°C, 78% Ausbeute) bzw. zum Kalium-phosphoranoxid **5** (Fp=118°C, 100% Ausbeute), ohne daß P=O-Ringbindungen unter Bildung einer P=O-Bindung gespalten werden. Eine tautomere monocyclische Form<sup>[2]</sup> von **3** wird nicht beobachtet. Mit Methanol erhält man in gleicher Weise das Methoxy-Derivat **4** (Fp=68°C, 92% Ausbeute).

Die ringbildenden  $OC(CF_3)_2C(CF_3)_2O$ -Substituenten (elektronenziehende Eigenschaften und Raumbedarf der  $CF_3$ -Gruppen) bewirken die bemerkenswerte Beständigkeit von **3**, **4** und **5**. So kann **3** aus konzentrierter Schwefelsäure heraussublimiert werden. Der  $pK_a$ -Wert wurde zu 2.0 bestimmt<sup>[4]</sup>.

Zusammensetzung und Konstitution aller neuen Verbindungen sind durch Elementaranalyse, 70 eV-Massenspektren (außer **5**) sowie NMR-Spektren<sup>[5]</sup> gesichert. Ionen höchster Masse sind  $M^+ - F$  für **2**, **3** und **4**, das häufigste Bruchstück  $CF_3^+$  für **2** und **3**,  $M^+ - CF_3$  für **4**. Die  $\delta(^{31}P)$ -Werte sind typisch für Phosphorane [–12.4 (**2a**), –37.9 (**2b**), –34.5 (**3**), –34.5 (**4**), –37.9 (**5**)]. Aus den  $\delta(^{19}F)$ -



Schema 1. (A) **1** : **1** ; –196 bis +160°C (10 h) bzw. +20°C (24 h), Petrolether-Extraktion,  $Et_2O$ , Subl.: **2a** (62%, Fp=62°C) bzw. **2b** (43%, Fp=82°C). (B) Zu 0.003 mol **2a** oder **2b** in 20 mL  $Et_2O$  wird unter Rühren 1 mL Wasser oder Methanol gegeben; nach 30 min wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit Ether extrahiert. Trocknen über  $Na_2SO_4$ , Eindampfen, Umkristallisation aus  $Et_2O$ . (C) Zu 0.01 mol **2a** oder **2b** in 30 mL  $Et_2O$  werden 1.0 g KOH in 5 mL Wasser unter Rühren zugetropft; nach 1 h wird dreimal mit 20 mL Ether extrahiert, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen; Ausbeute 7.5 g **5**.

Werten geht deutlich hervor, daß bei **2a** und **2b** sowie **5** unterschiedliche Sätze von  $CF_3$ -Gruppen auftreten [–65.1, –65.6 (**2a**); –67.5, –68.0 (**2b**); –68.7, –69.4 (**5**)], da die erste Stufe eines Umordnungsprozesses langsam auf der Zeitskala des NMR-Experiments ist<sup>[3b]</sup>. Die  $\delta(^1H)$ -Werte für **3** und **4** betragen 10.8 bzw. 4.00 ( $J_{PH} = 15.1$  Hz).

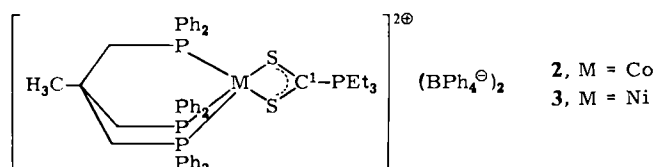
Eingegangen am 11. Mai 1981,  
in geänderter Fassung am 22. Januar 1982 [Z 34]

- [1] F. H. Westheimer, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 70.  
[2] A. Muñoz, B. Garrigues, M. Koenig, *Tetrahedron* 36 (1980) 2467.  
[3] a) G.-V. Rösenthaller, K. Sauerbrey, J. A. Gibson, R. Schmutzler, *Z. Allg. Anorg. Chem.* 450 (1979) 79; b) G.-V. Rösenthaller, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch. B34* (1979) 107.  
[4] Vgl. I. Granoth, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4618.  
[5] Gesättigte Lösungen in  $CD_3CN$ : TMS,  $CCl_3F$  interner ( $^1H$ ,  $^{19}F$ ), 85proz.  $H_3PO_4$  externer Standard ( $^{31}P$ ).

## Synthese und Reaktivität von Metallkomplexen mit dem zwitterionischen Liganden $Et_3P-CS_2$ ; Struktur des Dithiocarbonato-Komplexes [(triphos)Co( $S_2CO$ )]

Von Claudio Bianchini, Andrea Meli und Annabella Orlandini\*

Triethylphosphan-Carbondisulfid ( $Et_3P-CS_2$ ) reagiert mit Cobalt(II)- oder Nickel(II)-tetrafluoroborat in Gegenwart von Neopentatriyltris(diphenylphosphan) – triphos – und Natrium-tetraphenylborat zu den einkernigen Komplexen **2** bzw. **3**, in denen der zwitterionische Ligand  $Et_3P-CS_2$  das Metallatom über beide Schwefelatome chelatisiert.



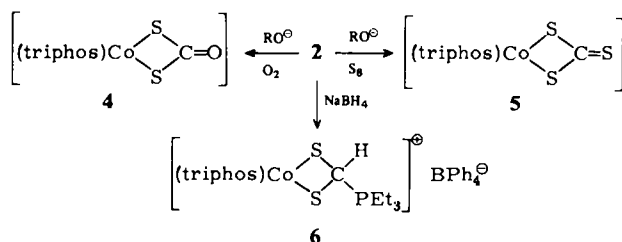
- [\*] Dr. C. Bianchini, Dr. A. Meli, Dr. A. Orlandini  
Istituto per lo Studio della Stereochimica ed Energetica dei Composti di Coordinazione del CNR  
27 Via F. D. Guerrazzi, I-50132 Firenze (Italien)

[\*] Prof. Dr. G.-V. Rösenthaller  
Fachbereich 3 der Universität  
Bibliothekstraße, D-2800 Bremen 33

Dr. W. Storz  
Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität  
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

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

Die hohe Reaktivität des Liganden  $\text{Et}_3\text{P}-\text{CS}_2$  ermöglicht es, den Cobaltkomplex **2** vielfältig umzuwandeln. Die Bindung  $\text{C}^1-\text{P}$  kann durch Nucleophile wie Alkoxid-Ionen gespalten werden; in Gegenwart von  $\text{O}_2$  oder  $\text{S}_8$  entsteht dabei **4** bzw. **5** mit den Liganden  $\text{S}_2\text{CO}^{2-}$  bzw.



$\text{S}_2\text{CS}_2^{2-}$ . Es gelingt auch, Nucleophile an die  $\text{C}^1-\text{P}$ -Bindung zu addieren; so reagiert **2** mit  $\text{NaBH}_4$  zum Hydrid-Addukt **6**.

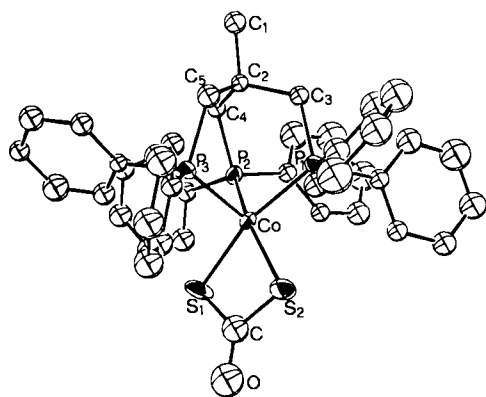


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **4** im Kristall; Schwingungseilipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel [°]:  $\text{Co}-\text{P}(1-3)=2.246-2.271(7)$ ,  $\text{Co}-\text{S}1=2.260(7)$ ,  $\text{Co}-\text{S}2=2.250(6)$ ,  $\text{C}-\text{S}1=1.70(3)$ ,  $\text{C}-\text{S}2=1.69(3)$ ,  $\text{C}-\text{O}=1.27(3)$  Å,  $\text{S}1-\text{Co}-\text{P}1=165.6(3)$ ,  $\text{S}2-\text{Co}-\text{P}2=155.5(4)$ ,  $\text{S}1-\text{Co}-\text{S}2=75.5(3)$ ,  $\text{S}1-\text{C}-\text{S}2=109.1(16)$ ,  $\text{S}1-\text{C}-\text{O}=124.7(22)$ ,  $\text{S}2-\text{C}-\text{O}=126.2(21)^\circ$  [4].

Nach einer Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> (Fig. 1) enthält **4** ein fünffach koordiniertes Cobaltatom; es ist von den drei P-Atomen des triphos-Liganden und den beiden S-Atomen des  $\text{S}_2\text{CO}^{2-}$ -Liganden verzerrt quadratisch-pyramidal umgeben.

Eingegangen am 4. Mai 1981 [Z 5]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 471-476

[4] Automatisches Diffraktometer Philips PW 1100. Kristallographische Daten:  $a=20.294(8)$ ,  $b=17.954(7)$ ,  $c=10.218(4)$  Å; orthorhombisch, Raumgruppe  $\text{Pn}2_1\text{a}$ ,  $Z=4$ ; 1065 beobachtete Intensitäten,  $I \geq 3\sigma(I)$ , Verfeinerung bis  $R=0.063$  bzw.  $R_w=0.056$ .

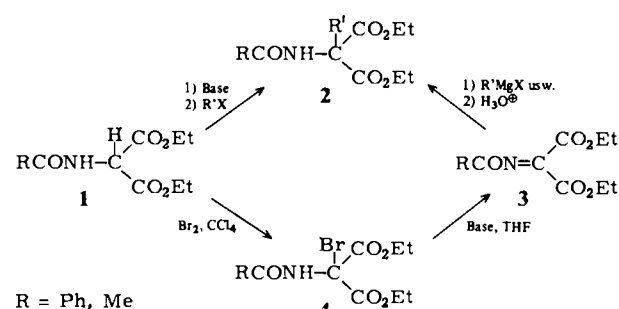
## Reaktion von Acyliminomalonestern mit C-Nucleophilen, eine Umpolung bei der Acylaminomalonesters-Synthese von $\alpha$ -Aminosäuren

Von Reiner Kober, Willi Hammes und Wolfgang Steglich\*

Bei der Synthese von  $\alpha$ -Aminosäuren nach Sörensen<sup>[1]</sup> ist die Alkylierung eines Acylaminomalonesters (**1**→**2**) der entscheidende Schritt. Wie wir fanden, lassen sich Substi-

[\*] Prof. Dr. W. Steglich, R. Kober, Dr. W. Hammes  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

tutionsprodukte des gleichen Typs auch durch Addition von Organometall-Verbindungen und anderen C-Nucleophilen an Acyliminomalonestern **3**<sup>[2]</sup> herstellen.



Als Vorläufer von **3** haben sich die durch Bromierung von Acylaminomalonestern in 80–88% Ausbeute zugänglichen Bromester **4** bewährt. Mit Hünig-Basis in Tetrahydrofuran (THF) liefert z. B. **4** ( $\text{R}=\text{Ph}$ ) quantitativ **3** ( $\text{R}=\text{Ph}$ ), das durch IR-Banden bei 1696 und 1686  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) charakterisiert ist<sup>[4]</sup>. Tropft man zu dieser Lösung bei  $-78$  bis  $-100^\circ\text{C}$  die äquimolare Menge einer vorgekühlten Grignard-Verbindung in THF, so entstehen in 50–85% Ausbeute die C-Additionsprodukte **2** (Tabelle 1). **4** läßt sich auch direkt mit zwei Äquivalenten  $\text{R}'\text{MgX}$  zu **2** umsetzen.

Tabelle 1. Ausbeuten der bei der Umsetzung von **3** oder **4** mit C-Nucleophilen entstehenden Produkte **2** und deren Schmelzpunkte (Auswahl) [a].

	R	R'	C-Nucleophil	Ausb. [%]	Fp [°C]
<b>2a</b>	Ph	Me	MeLi MeMgBr	78 70	47
<b>2b</b>	Ph	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -BuLi	66	54
<b>2d</b>	Ph	1-Naphthyl	1-Naphthyl-MgBr	70–77	145–146
<b>2e</b>	Ph	2-Pyridyl	2-Pyridyl-Li	50	114–115
<b>2f</b>	Ph'	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$	54	86–87
<b>2g</b>	Ph	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CMgBr}$	61	51–52
<b>2h</b>	Ph	$\text{O}_2\text{NCH}_2-$	$\text{MeNO}_2/\text{EtN}(\text{Pr})_2$	88	77
<b>2j</b>	Me	2-Oxo-1-cyclopentyl	1-Morpholino-cyclopenten	72	120.5
<b>2m</b>	Ph	$\text{MeO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{CN})-$	$\text{MeO}_2\text{CCH}_2\text{CN}/\text{Base}$	92	Öl
<b>2o</b>	Ph	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})-$	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Et}$	97.5	120–123
<b>2p</b>	Ph	$\text{Et}_2\text{NCO}-\text{CH}(\text{Me})-$	$\text{Me}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NEt}_2$	68	Harz

[a] Alle Verbindungen ergaben passende Elementaranalysen und spektroskopische Daten. [b]  $\text{Ph}'=p$ -Chlorphenyl.

Die *N*-Benzoylgruppe und Arbeiten bei tiefer Temperatur verhindern Nebenreaktionen wie Addition der Organometall-Komponente an den Stickstoff, Angriff auf die Estergruppen sowie radikalische Reduktion zu **1** und Dimerisierung zu **5**.

Die neue Methode ermöglicht auch eine einfache Herstellung von *N*-Alkyl- $\alpha$ -aminosäuren. Dazu wird das nach Zugabe der Grignard-Verbindung zum Benzoyliminomalonestern **3** ( $\text{R}=\text{Ph}$ ) erhaltene Rohprodukt mit Dimethylsulfat im Überschuß unter Zusatz von etwas NaH methyliert (60 h,  $30^\circ\text{C}$ ). Nach Hydrolyse und Decarboxylierung mit 48proz. HBr wird so in guter Gesamtausbeute z. B. *N*-Methyl-2-(1-naphthyl)glycin **6** erhalten.

