

Daß bei der Thermolyse von **1** tatsächlich die Germanbenzol-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 [$^2\text{B}_1(\pi)$] und 9.25 eV [$^2\text{A}_2(\pi)$].

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 Absangreaktionen 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.

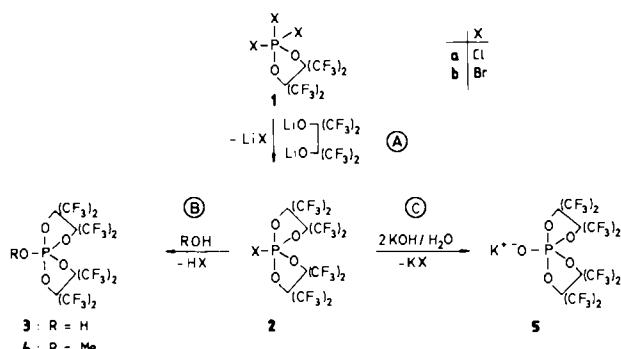
Ein stabiles Tetraalkoxy(hydroxy)phosphoran und Phosphoroxid-Anion durch Hydrolyse aus Tetraalkoxy(halogen)phosphoranen**

Von Gerd-Volker Röschenthaler* und Werner Storzer

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

Die ringbildenden $\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}$ -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^[4].

Zusammensetzung und Konstitution aller neuen Verbindungen sind durch Elementaranalyse, 70eV-Massenspektren (außer **5**) sowie NMR-Spektren^[5] gesichert. Ionen höchster Masse sind $M^+ - \text{F}$ für **2**, **3** und **4**, das häufigste Bruchstück CF_3^+ für **2** und **3**, $M^+ - \text{CF}_3$ für **4**. Die $\delta(^3\text{P})$ -Werte sind typisch für Phosphorane [-12.4 (**2a**), -37.9 (**2b**), -34.5 (**3**), -34.5 (**4**), -37.9 (**5**)]. Aus den $\delta(^1\text{F})$ -



Schema 1. **A**: 1 : 1; –196 bis +160°C (10 h) bzw. +20°C (24 h), Petrolether-Extraktion, Et_2O , Subl.: **2a** (62%, $\text{Fp} = 62^\circ\text{C}$) bzw. **2b** (43%, $\text{Fp} = 82^\circ\text{C}$). **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 zugetroppft; 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^[3b]. Die $\delta(^1\text{H})$ -Werte für **3** und **4** betragen 10.8 bzw. 4.0 ($^3J_{\text{PH}} = 15.1$ Hz).

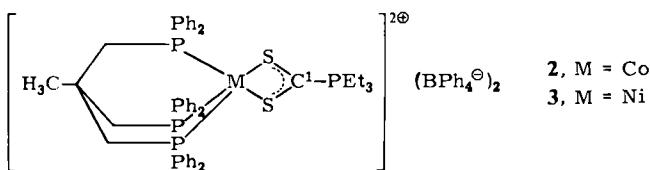
Eingegangen am 11. Mai 1981,
in geänderter Fassung am 22. Januar 1982 [Z 34]

- [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. Röschenthaler, K. Sauerbrey, J. A. Gibson, R. Schmutzler, *Allg. Anorg. Chem.* 450 (1979) 79; b) G.-V. Röschenthaler, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* B34 (1979) 107.
- [4] Vgl. I. Granath, 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 $\text{Et}_3\text{P}-\text{CS}_2$; Struktur des Dithiocarbonato-Komplexes [(triphos) $\text{Co}(\text{S}_2\text{CO})$]⁺

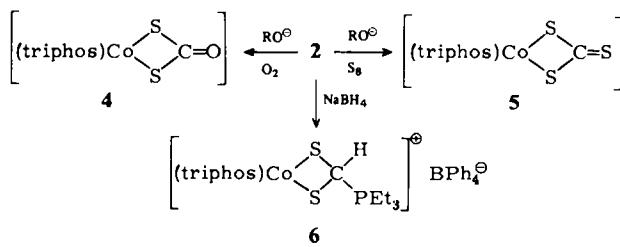
Von Claudio Bianchini, Andrea Meli und Annabella Orlandini*

Triethylphosphan-Carbondisulfid ($\text{Et}_3\text{P}-\text{CS}_2$) reagiert mit Cobalt(II)- oder Nickel(II)-tetrafluoroborat in Gegenwart von Neopantantriytris(diphenylphosphan) – triphos – und Natrium-tetraphenylborat zu den einkernigen Komplexen **2** bzw. **3**, in denen der zwitterionische Ligand $\text{Et}_3\text{P}-\text{CS}_2$ das Metallatom über beide Schwefelatome chelatisiert.



- [*] Prof. Dr. G.-V. Röschenthaler
Fachbereich 3 der Universität
Bibliothekstraße, D-2800 Bremen 33
- Dr. W. Storzer
Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig
- [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.
- [*] Dr. C. Bianchini, Dr. A. Meli, Dr. A. Orlandini
Istituto per lo Studio della Stereochemia ed Energetica dei Composti di Coordinazione del CNR
27 Via F. D. Guerrazzi, I-50132 Firenze (Italien)

Die hohe Reaktivität des Liganden $\text{Et}_3\text{P}-\text{CS}_2$ ermöglicht es, den Cobaltkomplex **2** vielfältig umzuwandeln. Die Bindung C^1-P kann durch Nucleophile wie Alkoxid-Ionen gespalten werden; in Gegenwart von O_2 oder S_8 entsteht dabei **4** bzw. **5** mit den Liganden S_2CO^{2-} bzw.



S_2CS^{2-} . Es gelingt auch, Nucleophile an die C^1-P -Bindung zu addieren; so reagiert **2** mit NaBH_4 zum Hydrid-Addukt **6**.

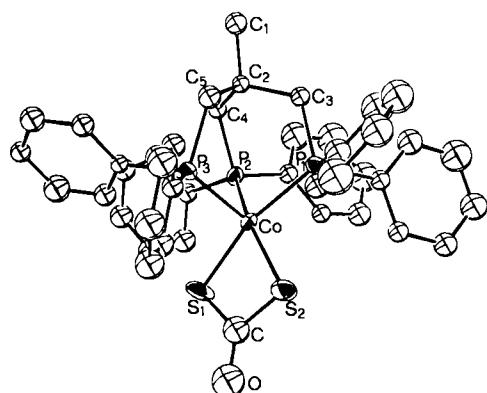


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **4** im Kristall; Schwingungselipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Wichtige Bindungsängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Co—P(1-3) = 2.246–2.271(7), Co—S1 = 2.260(7), Co—S2 = 2.250(6), C—S1 = 1.70(3), C—S2 = 1.69(3), C—O = 1.27(3) Å, S1—Co—P1 = 165.6(3), S2—Co—P2 = 155.5(4), S1—Co—S2 = 75.5(3), S1—C—S2 = 109.1(16), S1—C—O = 124.7(22), S2—C—O = 126.2(21)° [4].

Nach einer Röntgen-Strukturanalyse^[4] (Fig. 1) enthält **4** ein fünffach koordiniertes Cobaltatom; es ist von den drei P-Atomen des triphos-Liganden und den beiden S-Atomen des S_2CO^{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 Acylaminomalonestern mit C-Nucleophilen, eine Umpolung bei der Acylaminomalester-Synthese von α -Aminosäuren

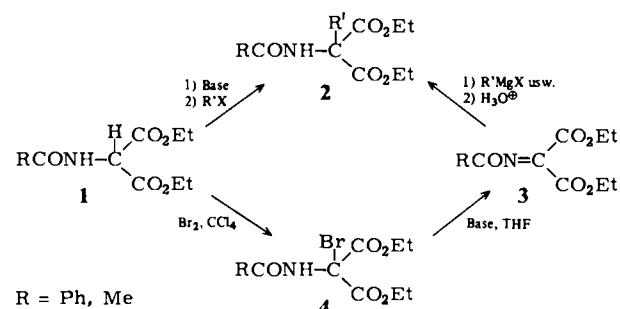
Von Reiner Kober, Willi Hammes und Wolfgang Steglich*

Bei der Synthese von α -Aminosäuren nach Sörensen^[1] ist die Alkylierung eines Acylaminomalesters (**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

tionsprodukte des gleichen Typs auch durch Addition von Organometall-Verbindungen und anderen C-Nucleophilen an Acylaminomalonester **3**^[2] herstellen.



Als Vorläufer von **3** haben sich die durch Bromierung von Acylaminomalonestern in 80–88% Ausbeute zugänglichen Bromester **4** bewährt. Mit Hünig-Base 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 cm^{-1} (CHCl_3) charakterisiert ist^[4]. Tropft man zu dieser Lösung bei –78 bis –100 °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	Ph	Me	78	47
		MeMgBr	70	
2b	Ph	<i>n</i> -Bu	66	54
2d	Ph	1-Naphthyl	70–77	145–146
2e	Ph	2-Pyridyl	50	114–115
2f	Ph'	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$	54	86–87
2g	Ph	$\text{C}\equiv\text{C}-$	61	51–52
2h	Ph	O_2NCH_2-	88	77
2j	Me	2-Oxo-1-cyclopentyl	72	120.5
2m	Ph	$\text{MeO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{CN})-$	92	Öl
2o	Ph	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CO}_2\text{Et})-$	97.5	120–123
2p	Ph	$\text{Et}_2\text{NCO}-\text{CH}(\text{Me})-$	68	Harz

[a] Alle Verbindungen ergaben passende Elementaranalysen und spektroskopische Daten. [b] 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 Dimersierung zu **5**.

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

