

Tabelle 1. Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Daten von 1c, d, 2a-d, 3a, b, 4a-d, 6, 7, 8 und 9. IR [ $\text{cm}^{-1}$ ],  $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$ -Werte rel. TMS), MS (70 eV) (% rel. Int.) [6].

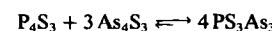
- 1c: EtOH, 6 h, Rückfluß, 42%,  $\text{Fp} = 208\text{--}209^\circ\text{C}$  (HCl). IR (KBr): 1650 (C=O). MS:  $m/z$  230 ( $M^+$ , 7), 185 (6), 113 (25), 58 (100)
- 1d: EtOH, 6 h, Rückfluß, 40%,  $\text{Fp} = 215\text{--}216^\circ\text{C}$  (HCl) (Zers.). IR (KBr): 1650 (C=O). MS:  $m/z$  292 ( $M^+$ , 9), 58 (100)
- 2a:  $\text{NaBH}_4$  in  $i\text{PrOH}/\text{H}_2\text{O}$ , 2 h RT, gelbliches Öl, 99%.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.5 (s, 1H), 7.2-7.6 (m, 4H), 5.25 (q, 1H), 2.25 (s, 3H), 1.5 (d, 3H). MS:  $m/z$  175 ( $M^+$ , 91), 160 (100)
- 2b:  $\text{NaBH}_4$  in MeOH, Zugabe bei  $0^\circ\text{C}$ , 2 h, 20°C, 99%,  $\text{Fp} = 98\text{--}99^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.5 (s, 1H), 7.2-7.7 (m, 9H), 5.25 (q, 1H), 1.5 (d, 3H). MS:  $m/z$  237 ( $M^+$ , 80), 222 (100)
- 2c:  $\text{NaBH}_4$  in MeOH, Zugabe bei  $0^\circ\text{C}$ , 2 h, 20°C, 90%,  $\text{Fp} = 112\text{--}114^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.6 (s, 1H), 7.1-7.6 (m, 4H), 5.3 (t, 1H), 3.30 (m, 2H), 2.8 (2s, 6H), 2.25 (s, 3H), 1.85-2.15 (m, 2H). MS:  $m/z$  232 ( $M^+$ , 33), 58 (100)
- 2d:  $\text{LiAlH}_4$ , THF, Zugabe bei  $0^\circ\text{C}$ , 2 h, 20°C, 90%,  $\text{Fp} = 126\text{--}128^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.55 (s, 1H), 7.2-7.7 (m, 9H), 5.25 (t, 1H), 3.25 (m, 2H), 2.8 (2s, 6H), 1.8-2.1 (m, 2H). MS:  $m/z$  294 ( $M^+$ , 27), 58 (100)
- 3a: THF, Zugabe bei  $0^\circ\text{C}$ , 1 h, 20°C, 28%,  $\text{Fp} = 111\text{--}113^\circ\text{C}$ . IR (KBr): 1700 (C=O).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.9 (m, 1H), 7.2-7.7 (2m, 3H), 5.8 (q, 1H), 4.6, 4.3 (2q, 4H), 2.25 (s, 3H), 1.6, 1.35 (2t, 6H), 1.4 (d, 3H). MS:  $m/z$  315 ( $M^+$ , 65), 300 (100)
- 3b: THF, Zugabe bei  $0^\circ\text{C}$ , 1 h bei 20°C, 34%,  $\text{Fp} = 116\text{--}117^\circ\text{C}$ . IR (KBr): 1700 (C=O).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.0 (m, 1H), 7.2-7.7 (m, 8H), 5.85 (q, 1H), 4.6, 4.25 (2q, 4H), 1.6, 1.35 (2t, 6H), 1.4 (d, 3H). MS:  $m/z$  377 ( $M^+$ , 57), 362 (100)
- 4a: EtOH, HCl, 4 h,  $40^\circ\text{C}$ , 55%,  $\text{Fp} = 132\text{--}134^\circ\text{C}$ . IR (KBr): 1700 (C=O).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 10.4 (s, 1H), 8.2 (m, 1H), 7.55 (m, 1H), 7.30 (m, 2H), 5.7 (q, 1H), 4.1 (q, 2H), 2.2 (s, 3H), 1.45 (d, 3H), 1.2 (t, 3H). MS:  $m/z$  287 ( $M^+$ , 61), 200 (100)
- 4b:  $\text{Et}_2\text{O}$ , EtOH, HCl, 2 d, 20°C, 60%,  $\text{Fp} = 158\text{--}160^\circ\text{C}$ . IR (KBr): 1700 (C=O).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 10.7 (s, 1H), 8.25 (m, 1H), 7.2-7.7 (m, 8H), 5.65 (q, 1H), 4.1 (m, 2H), 1.5 (d, 3H), 1.15 (t, 3H). MS:  $m/z$  349 ( $M^+$ , 83), 262 (100)
- 4c: aus 2c, THF, DEAD,  $\text{PPh}_3$ , Zugabe bei  $0^\circ\text{C}$ , 3 h bei 20°C, 35%,  $\text{Fp} = 229\text{--}230^\circ\text{C}$  (HCl). IR: 1700 (C=O).  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ): 10.5 (s, 1H), 8.0-8.2 (m, 1H), 7.2-7.7 (2m, 3H), 5.65 (t, 1H), 4.15 (q, 2H), 3.20 (t, 2H), 2.8 (2s, 6H), 2.3 (s, 3H), 2.0-2.4 (m, 2H), 1.25 (t, 3H). MS:  $m/z$  344 ( $M^+$ , 10), 200 (8), 58 (100)
- 4d: aus 2d, THF, DEAD,  $\text{Ph}_3\text{P}$ , 0.5 h, 20°C, 33%,  $\text{Fp} = 242\text{--}243^\circ\text{C}$  (HCl) (Zers.). IR (KBr): 1700 (C=O).  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ): 10.5 (s, 1H), 8.25 (m, 1H), 7.3-7.7 (m, 8H), 5.45 (dd, 1H), 4.12 (m, 2H), 3.05 (m, 2H), 2.75 (2s, 6H), 2.0-2.4 (m, 2H), 1.2 (t, 3H). MS:  $m/z$  406 ( $M^+$ , 2), 58 (100)
- 6: THF,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 2 h, 60%,  $\text{Fp} = 84\text{--}85^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ): 6.6 (m, 1H), 5.9, 5.85 (2m, 2H), 4.55 (t,  $J = 7\text{ Hz}$ , 2H), 2.25 (m, 2H), 2.1 (2s, 6H), 1.8 (m, 2H). MS:  $m/z$  168 ( $M^+$ , 17), 58 (100)
- 7: THF, DEAD,  $\text{Ph}_3\text{P}$ , 3 h,  $20^\circ\text{C}$ , chromatographiert mit Laufmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{AcOEt}$  7:2:1, 46%, gelbes Öl. IR (Film): 1700 (C=O). MS:  $m/z$  238 ( $M^+ - 88$ , 1), 167 (9), 58 (100)
- 8: wie 7, 5%,  $\text{Fp} = 169\text{--}171^\circ\text{C}$  (HCl). IR (KBr): 1700 (C=O).  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ): 7.1 (m, 1H), 6.3, 6.25 (2m, 2H), 5.6 (t, 1H), 4.35, 4.15 (2q, 4H), 2.95 (m, 2H), 2.65, 2.7 (2s, 6H), 1.95 (m, 2H), 1.25, 1.35 (2t, 6H). MS:  $m/z$  308 ( $M^+$ , 5), 279 (14), 136 (28), 58 (100)
- 9:  $\text{NaOEt}/\text{EtOH}$ , 6 h, Rückfluß, 20%,  $\text{Fp} = 199\text{--}200^\circ\text{C}$  (HCl). IR (KBr): 1700 (C=O).  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ): 10.55 (s, 1H), 7.22 (m, 1H), 6.26, 6.19 (2m, 2H), 5.42 (t, 1H), 4.12 (q, 2H), 3.08 (t, 2H), 2.75 (2s, 6H), 1.95-2.3 (m, 2H), 1.20 (t, 3H). MS:  $m/z$  207 ( $M^+ - 73$ , 4), 58 (100)

- [1] O. Mitsunobu, *Synthesis* 1981, 1.  
[2] C. J. Moody, *Adv. Heterocycl. Chem.* 30 (1982) 1.  
[3] K. Ishizumi, T. Shiori, S. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.* 15 (1967) 863.  
[4] C. D. Jones, T. Suárez, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 3622.  
[5] G. I. Denis, P. F. Butskus, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 4 (1961) 426; *Chem. Abstr.* 56 (1962) 363c.  
[6] Alle neuen Verbindungen (Tabelle 1) liefern korrekte CHN-Analysen (innerhalb 0.3%).

## Topologische Ladungsstabilisierung und das Gleichgewicht zwischen $\text{P}_4\text{S}_3$ und $\text{As}_4\text{S}_3$ \*\*

Von Benjamin M. Gimarc\* und P. J. Joseph

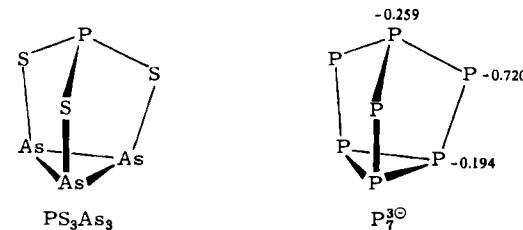
Kürzlich berichteten Blachnik und Wicket<sup>[1]</sup> über Gleichgewichtsstudien am System  $\text{P}_4\text{S}_3/\text{As}_4\text{S}_3$ . Werden beide Verbindungen im Molverhältnis 1:3 gemischt, so liegt im Gleichgewicht vor allem  $\text{PS}_3\text{As}_3$  vor [Gl. (a)].



$\text{P}_4\text{S}_3$  und  $\text{As}_4\text{S}_3$  sind Käfigmoleküle: Trigonale Prismen, deren eine Dreiecksseite von einem apicalen Atom überdeckt ist; drei äquivalente Brückenatome und drei Atome an den Ecken des gleichseitigen Dreiecks der Basis vervollständigen die Struktur<sup>[2,3]</sup>. Die Schwefelatome sind die Brückenatome, während die weniger elektronegativen Elemente der 5. Hauptgruppe die apicale und die basalen Positionen einnehmen. Das besonders stabile  $\text{PS}_3\text{As}_3$  hat vermutlich eine ähnliche Struktur: apicales P-Atom, S-Atome in den Brücken und As-Atome an der Basis. Die Stabilität wird von Blachnik und Wicket<sup>[1]</sup> damit erklärt, daß die P-S- stärker ist als die As-S-Bindung, und daß die Zahl der P-S-Bindungen von sechs im Edukt auf zwölf im Produkt von Gleichung (a) ansteigt.

Wir bieten hier eine alternative Erklärung für die Stabilität von  $\text{PS}_3\text{As}_3$ ; diese Verbindung ist geradezu ein Paradebeispiel für das Konzept der „topologischen Ladungsstabilisierung“<sup>[4]</sup>. Das Ion  $\text{P}_7^{3\ominus}$  ist isoelektronisch und isostrukturrell<sup>[5]</sup> mit  $\text{P}_4\text{S}_3$ ,  $\text{As}_4\text{S}_3$  und  $\text{PS}_3\text{As}_3$ . Da in  $\text{P}_7^{3\ominus}$  alle Atome gleich sind, kann diese Spezies als Referenzgerüst für Verbindungen mit einseitig überdachter trigonal-prismatischer Struktur dienen. Die Konnektivitäten zwischen den Atomen und die Zahl der Valenzelektronen verursachen bei den drei Arten der Atompositionen in  $\text{P}_7^{3\ominus}$  unterschiedliche Ladungsdichten, die wir mit Extended-Hückel(EH)-Rechnungen bestimmen.

Demnach ist die Ladungsdichte an den Brücken-P-Atomen am größten, geringer ist sie am apicalen P-Atom und am geringsten an den basalen P-Atomen. Das Konzept der



Schema 1. Struktur von  $\text{PS}_3\text{As}_3$  und  $\text{P}_7^{3\ominus}$  (mit Ladungsdichten).

[\*] Prof. Dr. B. M. Gimarc, P. J. Joseph

Department of Chemistry, University of South Carolina  
Columbia, SC 29208 (USA)

[\*\*] Wir danken Prof. N. Trinajstić (Zagreb), der uns auf die Arbeit von Blachnik und Wicket<sup>[1]</sup> aufmerksam gemacht hat, und Prof. R. Blachnik (Siegen) für den Hinweis auf die  $\text{P}_4\text{S}_3$ -Ergebnisse von Paddock et al. [9].

panol 6 demonstriert werden, das aus dem Mannich-Produkt 5<sup>[5]</sup> durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  erhalten wird. Unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen entsteht aus 6 ein Gemisch aus dem ringoffenen Diethyl-N-[3-dimethylamino-1-(2-pyrrolyl)propyl]hydrazodicarboxylat 7 und dem Cycloaddukt 8, das sich säulenchromatographisch abtrennen läßt. 7 reagiert mit Natriumethanolat in Ethanol unter Cyclisierung zum Ethyl-1-(2-dimethylaminoethyl)-1,2,3,4-tetrahydro-4-oxopyrrolo[1,2-d][1,2,4]-triazin-2-carboxylat 9.

Die Anwendung der Mitsunobu-Reaktion auf 2-(1-Hydroxyalkyl)-pyrrol- und -indol-Derivate führt somit zur Cycloaddition des DEAD-Reagens und eröffnet einen einfachen Syntheseweg zu neuen anellierten 1,2,4-Triazinen.

Eingegangen am 22. März 1984 [Z 773]

topologischen Ladungsstabilisierung läßt sich als Regel formulieren: *Besonders stabile Strukturen entstehen, wenn im homoatomaren, isoelektronischen Referenzgerüst Positionen größter Ladungsdichte durch elektronegativere Heteroatome ersetzt werden.* Gemäß dieser Regel sollte die Struktur von  $\text{PS}_3\text{As}_3$  bei Kenntnis der Ladungsdichten in  $\text{P}_7^{\ominus}$  (Schema 1) und der Elektronegativitäten von S, P und As<sup>[6]</sup> genau so sein, wie sie vorgeschlagen wurde<sup>[1]</sup>. Die Regel der topologischen Ladungsstabilisierung ermöglichte es, die richtige Reihenfolge relativer Stabilitäten für eine große Zahl planarer, zweidimensional konjugierter Moleküle vorauszusagen<sup>[2]</sup>.  $\text{PS}_3\text{As}_3$  ist eines von vielen Beispielen, die die Gültigkeit dieser Regel auch für dreidimensionale Strukturen demonstrieren<sup>[7,8]</sup>.

Obwohl Ladungsdichten aus EH-Rechnungen generell als zu groß angesehen werden, sollte doch ihre Reihenfolge – und nur die benötigt man für die Anwendung unserer Regel – richtig wiedergegeben werden. Die Ladungsdichten in  $\text{P}_7^{\ominus}$  wurden unter Verwendung von 3d-AOs im Basissatz errechnet. Ohne d-AOs, aber mit einem EH-Ladungs-Iterationsprogramm wird qualitativ das gleiche Ergebnis erhalten: die Brücken tragen die größte Ladungsdichte, dann folgen die apicale und schließlich die basalen Positionen. Wichtig ist, daß unsere Regel als Referenzgerüst ein homoatomares System voraussetzt, das isoelektronisch und isostrukturell mit dem interessierenden heteroatomaren System ist. Die Ladungsverteilungen in einem heteroatomaren Gerüst kann sich durchaus von der im homoatomaren Referenzsystem unterscheiden. Beispielsweise ist, so berichten Paddock et al.<sup>[9]</sup>, in  $\text{P}_4\text{S}_3$  das apicale P-Atom etwas positiver als die basalen P-Atome, also genau umgekehrt wie bei  $\text{P}_7^{\ominus}$ ; danach sollte als stabiles Produkt der Atomaustauschreaktion nach Gleichung (a)  $\text{AsS}_3\text{P}_3$  sein, in dem das As-Atom die apicale Position einnimmt. Bestimmend für die – wahrscheinlich größte – Korrektur der Störung I. Ordnung der Energie des heteroatomaren Analogons ist aber die Ladungsverteilung im nicht-gestörten, homoatomaren System<sup>[7]</sup>. Unser Konzept verlangt keine Annahmen über den Mechanismus des P-As-Austauschs im System  $\text{P}_4\text{S}_3/\text{As}_4\text{S}_3$  [Gl. (a)].

Eingegangen am 30. Januar,  
ergänzt am 7. Mai 1984 [Z 696]

- [1] R. Blachnik, U. Winkel, *Angew. Chem.* 95 (1983) 313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 317; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 405.
- [2] O. Hassel, H. Viervoll, *Acta Chem. Scand.* 1 (1947) 149; P. A. Akisin, N. G. Rambidi, Ju. S. Ezov, *Zh. Neorg. Khim.* 5 (1960) 747.
- [3] J. Whitfield, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1800.
- [4] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1979.
- [5] H. G. von Schnering, G. Menge, Z. Anorg. Allg. Chem. 481 (1981) 33.
- [6] Elektronegativitäten aus L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1960, S. 90.
- [7] B. M. Gimarc, P. J. Joseph, unveröffentlicht.
- [8] P. J. Joseph, B. M. Gimarc, unveröffentlicht.
- [9] J. D. Head, K. A. R. Mitchell, L. Noddlemen, N. L. Paddock, *Can. J. Chem.* 55 (1977) 669.

### $\alpha$ -Ketoester und $\alpha$ -Ketonitrile durch Ruthenium-katalysierte Dehydrierung von $\alpha$ -Hydroxyestern und Cyanhydrinen mit *tert*-Butylhydroperoxid

Von *Masato Tanaka\**, *Toshi-aki Kobayashi* und *Toshiyasu Sakakura*

Derivate von  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren sind in der organischen Synthese vielfältig verwendbar. Früher beschrieben

[\*] Dr. M. Tanaka, Dr. T. Kobayashi, T. Sakakura  
National Chemical Laboratory for Industry  
Yatabe, Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)

wir die Cyanierung von Säurechloriden, die Cyanocarbonylierung von Iodiden und die zweifache Carbonylierung von Halogeniden in Gegenwart sekundärer Amine<sup>[1-4]</sup>. Wir fanden nun, daß  $\alpha$ -Hydroxyester und -nitrile mit *tert*-Butylhydroperoxid in Gegenwart katalytischer Mengen von Rutheniumverbindungen unter sehr milden Bedingungen glatt dehydriert werden können (Tabelle 1).

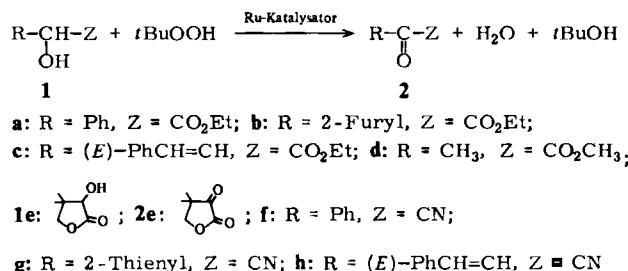


Tabelle 1. Dehydrierung von  $\alpha$ -Hydroxyestern und Cyanhydrinen mit „Ruthenium“-*tert*-Butylhydroperoxid-Systemen [a].

Versuch	1/2	Katalysator	T [°C]	t [min]	Ausb. [b] [%]
1	a	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	22	60	97.5 (82.2)
2	a	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ [c]	22	60	74.2
3	a	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	22	60	71.0
4	a	$[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$	22	60	54.1
5	a	$(\eta^6\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2\text{-DMSO}$	22	60	75.9
6 [d]	a	$\text{RuCl}_2$	22	60	87.5
7 [d, e]	a	$\text{RuCl}_3$	22	42	88.3
8 [d]	a	$\text{RuBr}_3$	22	12	85.0
9	a	5% Ru/C	22	60	69.9
10	a	5% Ru/C [f]	22	60	61.1
11 [d, e]	a	$\text{Ru}(\text{acac})_3$	22	66	78.0
12 [d]	b	$\text{RuCl}_3$	22	30	(58.0)
13 [d]	c	$\text{RuCl}_3$	22	60	(64.9)
14	d	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	50	60	61.9
15	e	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	50	90	40.0
16	f	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	22	60	81.7
17 [d, e]	f	$\text{Ru}(\text{acac})_3$	22	60	92.7 (77.0)
18 [d, e]	f	$\text{RuBr}_3$	22	100	75.6
19	g	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	22	60	84.0
20	h	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	60	300	(51.0)

[a] Zu 5 mmol Edukt und 0.05 mmol Rutheniumverbindung in 5 mL Benzol wurden unter  $\text{N}_2$  10 mmol *tert*-Butylhydroperoxid (70proz. wäßrige Lösung) innerhalb von 10 min bei 22°C getropft; anschließend wurde 12-300 min gerührt. [b] Gaschromatographisch bestimmt (Ausbeute nach Isolierung in Klammern). [c] 0.005 mmol Katalysator. [d] In Aceton. [e] Luft-Atmosphäre. [f] Der aus Versuch 9 zurückgewonnene Katalysator wurde wiederverwendet.

Wie die Reaktionen von Mandelsäureethylester **1a** zeigen (Versuch 1-10), läßt sich die Dehydrierung, die nicht unter Inertgas durchgeführt werden muß, durch eine Vielzahl von Ru<sup>0</sup>-, Ru<sup>II</sup>- und Ru<sup>III</sup>-Verbindungen katalysieren. Der Ru/C-Katalysator (Versuch 9) wies in einem zweiten Versuch (Nr. 10) fast die gleiche katalytische Aktivität auf wie im ersten.

Die neue Dehydrierungsmethode funktioniert bei aromatischen, heteroaromatischen und olefinischen Verbindungen; Nebenprodukte treten nicht auf. Bemerkenswert ist, daß die Doppelbindung von **1c** und **1h** nicht epoxidiert wird (Versuch 13 und 20), da allylische Alkohole durch Sharpless-Oxidation leicht epoxidiert werden<sup>[5]</sup>. Wenig reaktive aliphatische  $\alpha$ -Hydroxyester wie **1d** und **1e** konnten ebenfalls dehydriert werden;  $\alpha$ -Hydroxyvaleronitril ergab jedoch nur Buttersäure. Das neue Verfahren ermöglicht eine einfache Synthese von  $\alpha$ -Ketocarbonsäure-Derivaten aus leicht verfügbaren Ausgangsmaterialien.

Eingegangen am 19. März 1984 [Z 761]