

(SiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>⊖</sup> katalysierten Spirocyclisierung von Alkylisocyanaten zu Spiroheterocyclen gefunden<sup>[3]</sup>.

Wir berichten nun über eine neuartige reduktive C-N-Verknüpfung von Alkylisocyanaten **1** zu *N*-Formylharnstoffen **2**. Die Reaktion findet in Gegenwart des vierkernigen Clusteranions [H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>⊖</sup> als Katalysator (Vorläufer) statt (Tabelle 1). Die Produkte **2a-c** lassen sich durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Diethylether) isolieren. Bei Verwendung von D<sub>2</sub> anstelle von H<sub>2</sub> bildet sich aus Methylisocyanat **1a** primär vermutlich das erwartete Produkt **2d**; bei der chromatographischen Isolierung wird allerdings die spezifisch in der Formylposition deuterierte Spezies **2e** erhalten. Die Reaktionslösung enthält in allen Fällen das unzersetzte Clusteranion, das unverändert katalytisch aktiv ist.

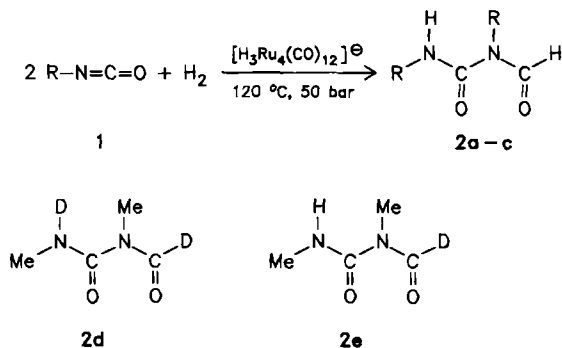


Tabelle 1. Herstellung von **2a-c**: Es werden 50 mmol **1a-c** mit 0.05 mmol [N(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>] und 50 bar H<sub>2</sub> in 25 mL Tetrahydrofuran bei 120°C in einem 100 mL-Autoklaven umgesetzt.

	R	Reaktionszeit [h]	Ausb. [%]	Umsatzzahl [5]
<b>2a</b>	Me	20	46	230
<b>2b</b>	Et	40	41	205
<b>2c</b>	<i>n</i> Pr	40	56	280

Das Diphenylderivat **2**, R=Ph, wurde bei der Protonolyse des Tetramethylethylendiamin-Addukts von 1,4-Diphenyl-1,4-diaza-2-nickela-3,5-cyclopentandion als Zwischenstufe angenommen: Anstelle von **2**, R=Ph, wurde aber das Decarbonylierungsprodukt *N,N'*-Diphenylharnstoff isoliert<sup>[6]</sup>. In Einklang mit diesen Befunden wird auch bei der reduktiven C-N-Verknüpfung von Phenylisocyanat mit [H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>⊖</sup> ausschließlich *N,N'*-Diphenylharn-

Tabelle 2. Charakteristische IR- und NMR-Daten der *N*-Formylharnstoffe **2a-c** und **2e**.

		<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2e</b>
IR [a]	$\tilde{\nu}(\text{CO})$	1707, 1673	1708, 1670	1707, 1672	1684, 1658
	$\tilde{\nu}(\text{NH})$	3376	3316	3314	3376
<sup>1</sup> H-NMR [b]	$\delta(\text{CH}_3)$	2.84 (d, 3)	1.18 (t, 3)	0.90 (t, 3)	2.85 (d, 3)
		3.13 (s, 3)	1.24 (t, 3)	0.94 (t, 3)	3.18 (s, 3)
	$\delta(\text{CH}_2)$		3.33 (dq, 2)	1.60 (m, 4)	
			3.68 (q, 2)	3.27 (dt, 2)	
				3.57 (t, 2)	
<sup>13</sup> C-NMR [c]	$\delta(\text{CHO})$		8.45 (s, 1)	8.44 (s, 1)	
	$\delta(\text{NH})$	8.40 (br, 2)	8.51 (br, 1)	8.60 (br, 1)	8.40 (br, 1)
	$\delta(\text{CH}_3)$	26.4	14.7	10.8	26.2
		32.1	16.0	11.2	31.9
	$\delta(\text{CH}_2)$		34.9	22.5, 23.3	
			40.4	41.5, 46.8	
	$\delta(\text{CO})$	154.0	152.7	152.8	153.9
		164.5	164.7	164.9	164.2 (t)

[a] KBr-Preßling (**2a**, **2e**); Film (**2b**, **2c**); [cm<sup>-1</sup>]. [b] CDCl<sub>3</sub>-Lösung, 25°C, 250 MHz. [c] CDCl<sub>3</sub>-Lösung, 30°C, 22.5 MHz.

stoff gefunden; auch Isocyanate mit verzweigten Alkylgruppen wie *i*PrNCO ergeben nur den symmetrischen Harnstoff. Bei EtNCO **1b** und *n*PrNCO **1c** treten die entsprechenden Harnstoffe immerhin noch als Nebenprodukte auf, dagegen wird *N,N'*-Dimethylharnstoff bei der Umsetzung von MeNCO **1a** nicht beobachtet.

Die Zusammensetzung der neuen *N*-Formylharnstoffe (*N*-Carbamoylformamide) **2** ist durch Elementaranalyse und (hochauflösende) Massenspektrometrie gesichert. Die IR- und Kernresonanzdaten sind mit der angegebenen Struktur in Einklang (Tabelle 2).

Da sich in allen Fällen die entsprechenden Formamide gaschromatographisch in der Reaktionslösung nachweisen lassen, besteht die Rolle des Katalysators möglicherweise in der Hydrierung des Isocyanats<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 10. Februar,  
veränderte Fassung am 19. März 1986 [Z 1665]

- [1] E. L. Muetterties, *Science* 196 (1977) 839; *Bull. Soc. Chim. Belg.* 84 (1975) 959; B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Pure Appl. Chem.* 44 (1975) 229; R. Whyman in B. F. G. Johnson (Hrsg.): *Transition Metal Clusters*. Wiley, Chichester 1980.
- [2] E. L. Muetterties, M. J. Krause, *Angew. Chem.* 95 (1983) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 135.
- [3] G. Süß-Fink, G. Herrmann, U. Thewalt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 880; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 71.
- [4] J. W. Koepke, J. R. Johnson, S. A. R. Knox, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3947.
- [5] Umsatzzahl (katalytischer Umsatz): mol Produkt/mol Katalysator.
- [6] H. Hoberg, B. W. Oster, C. Krüger, Y. H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) 365.
- [7] G. Süß-Fink, G. Herrmann, unveröffentlicht; vgl. G. Herrmann, *Dissertation*, Universität Bayreuth 1986.

## Direkte Aminolyse von nicht aktivierten Estern bei hohem Druck\*\*

Von Kiyoshi Matsumoto\*, Shiro Hashimoto und Shinichi Otani

In memoriam Ryozyo Goto

Die direkte Umwandlung von Estern in Säureamide ist als schwierige Reaktion bekannt<sup>[1]</sup>. Da sie jedoch die Grundlage nützlicher Synthesestrategien bilden könnte, sind mehrere Methoden ausgearbeitet worden, um sie zu erleichtern<sup>[2-5]</sup>. Die nicht katalysierte Aminolyse mit primären Aminen erfordert Temperaturen über 200°C<sup>[6]</sup>; die entsprechende Reaktion mit sekundären Aminen ist überhaupt noch nicht bekannt.

Wir fanden nun, daß sogar sekundäre Amine **2** in hoher Ausbeute bei Raumtemperatur oder 35–45°C mit einer Fülle nicht aktivierter Ester **1** zu Säureamiden **3** reagieren, wenn man unter Druck (einige kbar) arbeitet<sup>[7]</sup> (Tabelle 1). Weder Schutzgas noch wasserfreie Lösungsmittel sind erforderlich. Die Reaktion verläuft weitgehend ohne Nebenprodukte, so daß sich die Ansätze gut aufarbeiten lassen. Anders als bei der bewährten Anwendung von Alkylaluminiumamiden (vgl. <sup>[4b]</sup>) ist auch keine Hydrolyse erforderlich. Normalerweise enthält die Lösung der Produkte **3** nur die Ester **1**, falls die Ausbeute nicht quantitativ ist, sowie überschüssiges Amin **2**. Selbstverständlich ist diese Methode auch auf primäre Amine anwendbar (siehe Tabelle 1).

[\*] Prof. Dr. K. Matsumoto, S. Hashimoto, Prof. Dr. S. Otani  
College of Liberal Arts and Sciences, Kyoto University  
Kyoto 606 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Erziehungsministerium gefördert (Nr. 61840017).

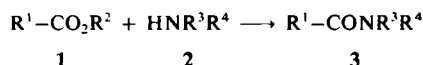
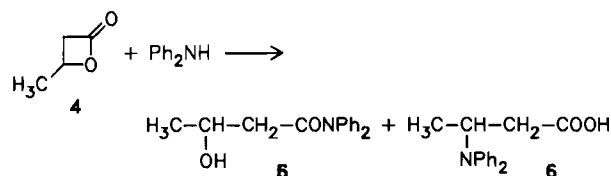


Tabelle 1. Aminolyse nicht aktivierter Ester **1** mit primären und sekundären Aminen **2** zu Säureamiden **3** bei 8 kbar [7] [a].

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	T [°C] [b]	Ausb. [%] [c]	Fp [°C]	
H(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Me [d]	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	35	100	Öl		
		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	35	100	Öl		
PhCH <sub>2</sub>	Me	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	35	100	Öl		
		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	35	100	Öl		
		Et	Et	45	67	Öl	
		PhCH <sub>2</sub>	H	35	100	118–119	
Ph	Et [e]	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	RT	100	Öl		
		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	35	81	Öl		
PhCH(OH)	Me	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	35	96	94–95		
		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	35	100	77		
		PhCH <sub>2</sub>	H	35	90	99–100	
c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Me [e]	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	45	89	67–68		
		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	45	98	Öl		
NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Me	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	35	100	Öl		
		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	35	100	Öl		

[a] Reaktionsbedingungen nicht optimiert. [b] Temperaturen: 35 ± 2°C, 45 ± 2°C, Raumtemperatur. [c] Ausbeuten an reinen isolierten Amiden **3**; alle Amide ergaben korrekte CHN-Analysen und IR- sowie <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. [d] mit Octylamin statt Pyrrolidin und ohne Druckanwendung ist Erhitzen auf 230°C erforderlich [6]. [e] Reagiert nicht unter Gaschromatographie-Bedingungen bei 190°C [5].

Unter welchen milden Bedingungen die Reaktion verläuft, sei am Beispiel der Umsetzung von β-Butyrolacton **4** mit dem außerordentlich reaktionsträgen Diphenylamin<sup>[8]</sup> bei 45°C demonstriert. Man erhält in 28% Ausbeute das gewünschte Amid **5** neben 35% 3-(N,N-Diphenylamino)buttersäure **6**. Unter konventionellen Bedingungen bei 180–190°C – ohne Druckanwendung – entstanden nur 0.8% der Säure **6**.



Wegen der niedrigen Temperaturen und der breiten Anwendbarkeit scheint die hier vorgestellte Methode sogar den Umsetzungen mit Alkylaluminiumamiden überlegen zu sein<sup>[9]</sup>. Während diese Reagentien häufig mit wertvollen funktionellen Gruppen wie der Cyangruppe reagieren<sup>[10]</sup>, ist dies bei unserer Methode nicht der Fall. Die starke Beschleunigung der Aminolyse von Estern durch Druckanwendung legt nahe, daß die Bildung eines tetraedrischen Zwitterions geschwindigkeitsbestimmend ist<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 11. Februar 1986 [Z 1666]

- [1] Übersicht: A. L. J. Beckwith in J. Zabicky (Hrsg.): *The Chemistry of Amides*, Interscience, New York 1970, S. 96.  
 [2] Starke Alkalimetall-Katalysatoren: a) NaOCH<sub>3</sub>: R. J. De Feo, P. D. Strickler, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 2915; E. L. Allred, M. D. Hurwitz, *ibid.* **30** (1965) 2376; b) NaNH<sub>2</sub> oder KNH<sub>2</sub>: E. S. Stern, *Chem. Ind. (London)* 1956, 277; C. F. Huebner, R. Lucas, H. B. MacPhillamy, H. A. Troxell, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 469; c) nBuLi: K. W. Young, J. G. Cannon, J. G. Rose, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1791; d) NaH: B. Singh, *Tetrahedron Lett.* 1971, 321; e) LiAlH<sub>4</sub>: J. Petit, R. Poisson, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **247** (1958) 1628; D. A. Evans, *Tetrahedron Lett.* 1969, 1573; e) RMgX: H. L. Bassett, C. R. Thomas, *J. Chem. Soc. (London)* 1954, 1188.  
 [3] Schwächere Katalysatoren: a) 2-Pyridon: T. Openshaw, N. Whittaker, *J.*

*Chem. Soc. (London)* C1969, 89; b) BB<sub>3</sub>: H. Yazawa, K. Tanaka, K. Kariyone, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3995.

- [4] Metallamid-Reagentien: a) R<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>: T. A. George, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. (London)* A1969, 992; G. Chandra, T. A. George, M. F. Lappert, *ibid.* C1969, 2565; b) Me<sub>2</sub>AlNR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>: A. Basha, M. Lipton, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* 1977, 4171.  
 [5] Ungewöhnlich leichte Aminolyse von β-Ketoestern: M. Labelle, D. Gravel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 105.  
 [6] E. T. Roe, J. T. Scanlan, D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 2215; R. Crossley, A. C. W. Curran, D. G. Hill, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1976, 977.  
 [7] *Arbeitsvorschrift*: Eine Mischung aus 5 mmol Ester **1** und 10 mmol Amin **2** wird mit Acetonitril verdünnt, in eine Teflonampulle gefüllt und **3** d bei 8 kbar umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des Amins **2** wird der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit verdünnter Salzsäure extrahiert (bei wasserlöslichen Amiden **3** mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gesättigt). Bei nicht quantitativen Umsetzungen wird **3** durch Blitzz chromatographie abgetrennt. – Übersicht über organische Synthesen unter hohem Druck mit Beschreibung der hier verwendeten Apparatur: K. Matsumoto, A. Sera, T. Uchida, *Synthesis* 1985, 1; K. Matsumoto, A. Sera, *ibid.* 1985, 999.  
 [8] Y. Iwakura, K. Nagakubo, J. Aoki, A. Yamada, *Nippon Kagaku Zasshi* **75** (1954) 315; *Chem. Abstr.* **51** (1957) 11246b.  
 [9] M. F. Lipton, A. Basha, S. M. Weinreb, *Org. Synth.* **59** (1980) 49.  
 [10] H. Hoberg, J. B. Mur, *J. Organomet. Chem.* **17** (1969) P30; T. Hirabayashi, K. Itoh, S. Sakai, Y. Ishii, *ibid.* **21** (1970) 273.  
 [11] Neue mechanistische Untersuchung zur Aminolyse von Estern: I. M. Kovach, M. Belz, M. Larson, S. Rousy, R. L. Schowen, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7360.

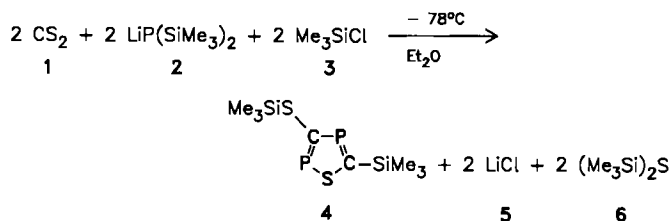
## Ein stabiles 1,2,4-Thiadiphosphol („2,4-Diphosphathiophen“)\*\*

Von Rolf Appel\* und Rainer Moors

Frau Professor Marianne Baudler zum 65. Geburtstag gewidmet

Untersuchungen der letzten Jahre haben eine zum Teil verblüffende Verwandtschaft der PC- mit der CC-Doppelbindung aufgezeigt<sup>[1]</sup>. Diese Verwandtschaft dokumentiert sich im Reaktionsverhalten der Phosphaalkene und Alkene ebenso wie in der Synthese von Phosphabenzol<sup>[2]</sup>, Phosphaazulen<sup>[3]</sup> und mehreren heteroatomhaltigen Phospholen. Unter diesen war neben Aza-, Oxaza- und Thiazaphospholen<sup>[4]</sup> bisher nur ein wenig charakterisiertes Thiadiphosphol als reaktives Zwischenprodukt beschrieben worden<sup>[5]</sup>.

Uns ist es jetzt gelungen, durch Umsetzung von Schwefelkohlenstoff **1** mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid **2** und Chlortrimethylsilan **3** das stabile Thiadiphosphol-Derivat **4** mit konjugierter P=C–P=C-Sequenz zu gewinnen.



5-Trimethylsilyl-3-trimethylsilylthio-1,2,4-thiadiphosphol **4** ist eine im Hochvakuum destillierbare gelbe Flüssigkeit (K<sub>p</sub>=75–78°C/10<sup>–3</sup> Torr), deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse und Molmassenbestimmung gesi-

\* Prof. Dr. R. Appel, R. Moors  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

\*\* Niederkordinierte Phosphorverbindungen, 50. Mitteilung. – 49. Mitteilung: R. Appel, F. Knoch, C. Porz, *Chem. Ber.*, im Druck.