

Der Extraktionsrückstand besteht aus Methylammoniumchlorid (Schmp. 228°). Das Filtrat wird eingeeigt, der Rückstand wird mit Petroläther aufgenommen und aus dieser Lösung wird durch fraktionierte Kristallisation *X* gewonnen. Ausb. 30—50% d. Th.

b) Setzt man unter den gleichen Bedingungen 26.85 g *Chlorphosphorsäure-diphenylester* mit 15.45 g *II* um, so erhält man 20—27 g der Verbindung *X* (60—80% d. Th.) und etwa 3—4 g der Verbindung *XI* (15—20% d. Th.).

c) Läßt man 20.6 g *II* mit 26.85 g *Chlorphosphorsäure-diphenylester* reagieren, so erhält man 28—29 g der Verbindung *X* (85% d. Th.) und 1—2 g von *XI* (5% d. Th.).

X kristallisiert in farblosen Rhomben, Schmp. 38—40°. Es ist löslich in Äther, Dioxan, Petroläther, Benzol, Cyclohexan und chlorierten Kohlenwasserstoffen. Gegen Feuchtigkeit ist es ziemlich beständig. Erst beim Kochen mit Wasser tritt Hydrolyse zu Hexamethyl-disiloxan und *N*-Methyl-amidophosphorsäure-diphenylester, $(C_6H_5O)_2P(O)NHCH_3$, ein.

$C_{16}H_{22}NO_3PSi$ (335.4) Ber. C 57.30 H 6.61 N 4.18 P 9.24

Gef. C 57.06 H 6.83 N 4.30 P 9.36

Mol.-Gew. 334 (kryoskop., Benzol)

ROLF HUISGEN und WILHELM MACK¹⁾

Nucleophile aromatische Substitutionen, XIII²⁾

Der Nachweis löslicher Komplexe aus Lithiumpiperidid und Lithiumhalogeniden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 25. September 1959)

Herrn Professor Dr. Walter Hückel

zum 65. Geburtstag am 18. Februar 1960 in Hochachtung zugeeignet

Die Bildung des Benz-ins aus Halogenbenzol und Lithiumpiperidid im Mol.-Verhältnis 1:1 in Äther zeigt eine Selbsthemmung, für die ein inaktiver Komplex aus Lithiumpiperidid und Lithiumhalogenid verantwortlich ist. Die quant. Auswertung von Versuchen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen an Lithiumbromid bzw. -jodid lehrt, daß es sich um 1:1-Komplexe handelt, deren Dissoziationskonstanten bestimmt werden. Die Bedeutung solcher Komplexe für die abgestufte Reaktivität von Lithiumamiden und lithiumorganischen Verbindungen wird diskutiert.

A. SELBSTHEMMUNG DER BENZ-IN-FREISETZUNG AUS BROMBENZOL

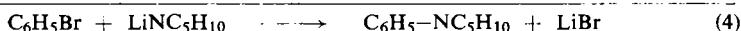
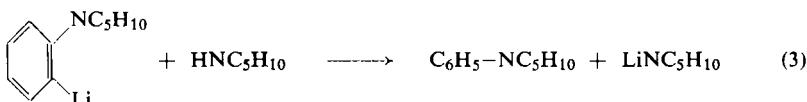
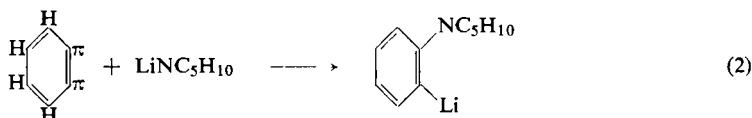
Schon früher haben wir die Kinetik der Arin-Bildung aus Halogenaromaten und Phenyllithium oder Lithiumpiperidid durch potentiometrische Titration des freigesetzten Halogenanions gemessen³⁾. Bei den Versuchen mit Lithiumpiperidid — dieses wurde aus Phenyllithium und Piperidin bereitet — ließen sich nur dann auf der

¹⁾ Diplomarb. W. MACK, Univ. München 1958 und Dissertat. Univ. München 1959.

²⁾ XII. Mitteil.: R. HUISGEN, J. SAUER, W. MACK und I. ZIEGLER, Chem. Ber. 92, 441 [1959].

³⁾ R. HUISGEN und J. SAUER, Chem. Ber. 92, 192 [1959].

Grundlage von (1) die Konstanten der Reaktionen zweiter Ordnung berechnen, wenn das Halogenbenzol mit mindestens 2 Äquivv. Lithiumpiperidid eingesetzt wurde.



Versetzte man eine ätherische Lösung des Lithiumpiperidids — das benötigte Phenyllithium wurde aus Brombenzol und Lithium hergestellt — mit einem Äquiv. Brombenzol, dann sanken die mit (1) als *RG*-bestimmendem Akt ermittelten k_2 -Werte mit steigendem Umsatz rasch ab. Die Freisetzung des Benz-ins strebte einem nur ca. 65-proz. Umsatz als Endwert zu (Versuch B der Abbild. 1). Wir arbeiteten unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß; da die ätherische Lösung

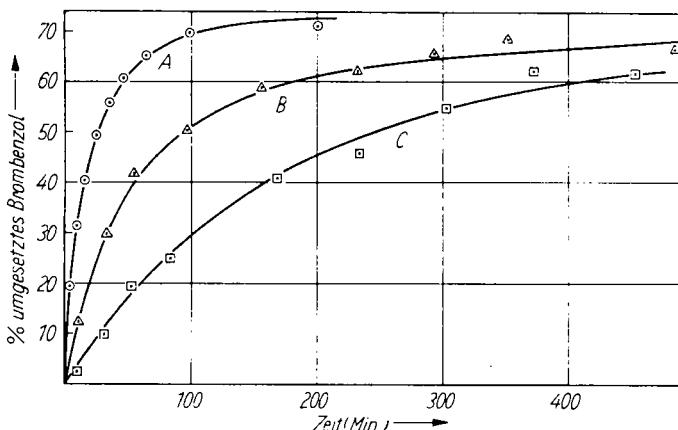


Abbildung 1. Reaktionen von 11.5 mMol Brombenzol mit 12.5 mMol Lithiumpiperidid in Gegenwart von 12.5 mMol Piperidin⁴⁾ in 76 ccm (A und B) bzw. 86 ccm (C) Äther bei 20°. mMol LiBr zu Beginn: A = 0, B = 13.3, C = 36.0

völlig klar war, kam eine Gehaltsminderung durch teilweise Hydrolyse des Lithiumpiperidids nicht in Frage. Da die stöchiometrische Bruttogleichung (4) nur ein Äquiv. Lithiumpiperidid benötigt, lag der Verdacht nahe, daß eines der Reaktionsprodukte eine reagierende Komponente, vermutlich das Lithiumpiperidid, zu deaktivieren vermag.

Diese Blockierung des Lithiumpiperidids ist nicht vollständig bzw. nicht irreversibel. Beim längeren Rückflußkochen von Lithiumpiperidid mit 2 Äquivv. Brom-

⁴⁾ In Gegenwart des sek. Amins nehmen die nucleophilen Substitutionen mittels Lithiumamiden einen glatteren Verlauf; vgl. R. Huisgen und J. Sauер, Chem. Ber. 91, 1453 [1958].

benzol und 2 Äquivv. Piperidin in Äther erhielten wir 90% d. Th. *N*-Phenyl-piperidin, bezogen auf die im Unterschuß befindliche *N*-Lithiumverbindung⁵⁾.

Es ließ sich leicht zeigen, daß eine *Komplexbildung des Lithiumpiperidids mit dem Lithiumbromid* für die Hemmung in der Freisetzung des Benz-ins verantwortlich ist. Neben dem der Reaktion (4) entstammenden Lithiumbromid enthielt die Lösung des Versuchs B der Abbild. 1 noch 1.05 Äquivv. LiBr, welche mit dem aus Brombenzol bereiteten Phenyllithium eingeschleppt wurden. LiBr-freies Phenyllithium, aus Diphenylquecksilber und Lithium hergestellt⁶⁾, trat nach Überführung in Lithiumpiperid rascher mit Brombenzol in Reaktion; auch hier verriet das Umbiegen der Umsatzkurve nach 70–75% das Hemmungsphänomen (Versuch A der Abbild. 1). Andererseits wies eine Lithiumpiperid-Lösung, die schon zu Beginn 2.9 Äquivv. LiBr enthielt, niedrigere scheinbare *RG*-Konstanten auf (C der Abbild. 1).

Auch die Umsetzungen des LiBr-freien Lithiumpiperidids mit den anderen Halogenbenzolen zeigten eine entsprechende Selbsthemmung. Bei Fluor- und Chlorbenzol verhinderte allerdings die Schwerlöslichkeit des Lithiumfluorids bzw. -chlorids das Arbeiten mit höheren LiHal-Anfangskonzentrationen.

Der kinetische Nachweis löslicher Komplexe wirft verschiedene Fragen auf:

1. Welche Stöchiometrie besitzen diese Komplexe und wie stabil sind sie?
2. Hat die Komplexbildung mit Lithiumbromid eine Schwächung oder einen völligen Verlust der Fähigkeit des Lithiumpiperidids, aus Halogenbenzol Halogenwasserstoff abzuspalten, zur Folge?

Wie weiter unten beschrieben, wird die Reaktivität der Lithiumamide und der lithiumorganischen Verbindungen in hohem Maß von der Komplexbildung beeinflußt. Es erschien daher lohnend, am vorliegenden Beispiel die quantitativen Aspekte zu untersuchen.

B. STÖCHIOMETRIE UND DISSOZIATIONSKONSTANTEN DER KOMPLEXE AUS LITHIUMPIPERIDID UND LITHIUMHALOGENIDEN

Wir wollen annehmen, daß sich Lithiumpiperidid und Lithiumbromid zu einem *1:1-Komplex* vereinigen, der nicht mehr zur Bromwasserstoff-Abspaltung aus Brombenzol befähigt ist. Das aktive Lithiumpiperidid (LiP_{akt}) der Geschwindigkeitsgleichung der Benz-in-Freisetzung ist somit das nicht komplexgebundene und von

$$\frac{d(\text{Br})}{dt} = k_2(\text{LiP}_{\text{akt}})(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}) \quad (5)$$

der stöchiometrischen Konzentration (LiP_{st}) zu unterscheiden. Für die Dissoziationskonstante K des Komplexes gilt, wenn wir auch das freie und stöchiometrische Lithiumbromid in molaren Konzentrationen einführen:

$$K = \frac{(\text{LiP}_{\text{akt}})(\text{LiBr}_{\text{frei}})}{(\text{LiP} \cdot \text{LiBr})} = \frac{(\text{LiP}_{\text{akt}})[(\text{LiBr}_{\text{st}}) - (\text{LiP}_{\text{st}}) + (\text{LiP}_{\text{akt}})]}{[(\text{LiP}_{\text{st}}) - (\text{LiP}_{\text{akt}})]} \quad (6)$$

$$(\text{LiP}_{\text{akt}}) = -\frac{1}{2}A + \frac{1}{2}\sqrt{A^2 + 4K(\text{LiP}_{\text{st}})} \quad (7)$$

$$\text{mit } A = K + (\text{LiBr}_{\text{st}}) - (\text{LiP}_{\text{st}})$$

⁵⁾ Diplomarb. J. SAUER, Univ. München 1956.

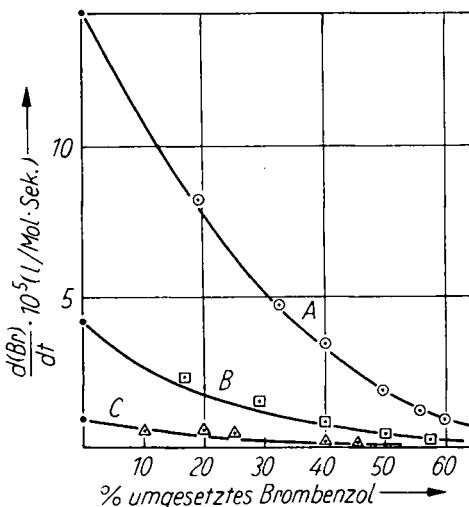
⁶⁾ W. SCHLENK und J. HOLTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 262 [1917]. Vgl. R. HUISGEN, W. MACK und L. MÖBIUS, Tetrahedron, im Druck.

Der Ausdruck (7) für das aktive Lithiumpiperidid enthält außer K nur noch die stöchiometrischen Konzentrationen, die aus Anfangskonzentrationen und Bromidbestimmung für den ganzen zeitlichen Ablauf der Reaktion bekannt sind.

Einsetzen von (7) in (5) führt zu einer schwerfälligen Differentialgleichung, deren Integration Schwierigkeiten bereitet. Wir haben daher unter Zuhilfenahme der *RG*-Gleichung selbst die Größen k_2 und K aus den Experimentaldaten ermittelt. Die Tangentensteigungen der „bestmöglichen“ Umsatzkurven, die durch die Meßpunkte der Abbild. 1 definiert werden, entsprechen den Reaktionsgeschwindigkeiten. In Abbild. 2 finden sich die Tangentensteigungen gegen den Umsatz aufgetragen.

$$(LiP_{\text{akt}}) = \frac{d(Br)/dt}{k_2(C_6H_5Br)} \quad (8)$$

Da die Konzentrationen des Brombenzols über den ganzen Umsatzbereich bekannt sind, lassen sich die des aktiven, d.h. nicht komplexgebundenen Lithiumpiperidids



Abbild. 2. Reaktionen des Brombenzols mit Lithiumpiperidid gemäß Abbild. 1.
Ausgezogene Kurven berechnet mit $k_2 = 0.00584 \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek.}$ und $K = 0.025 \text{ Mol/l}$

aus (8) ermitteln. Aus den Anfangssteigungen mehrerer Versuche mit LiBr-freiem Lithiumpiperidid ergab sich als Mittelwert für die wahre *RG*-Konstante:

$$k_2 = 5.84 \cdot 10^{-3} (\text{l/Mol} \cdot \text{Sek.})$$

Einsetzen des (LiP_{akt}) -Wertes in (6) liefert für jeden Meßpunkt einen Zahlenwert der Dissoziationskonstanten; die Mittelwertbildung, bei der man jeweils dem Mittelstück der Umsatzkurven höheres Gewicht gibt, führt zu

$$K = 0.025 (\text{Mol/l})$$

Das bedeutet, daß unter den Anfangsbedingungen der Versuche B und C (Abbild. 1) 73% bzw. 93% des Lithiumpiperidids komplexgebunden vorliegen.

Die beiden Konstanten ermöglichen es nun, rückwärts mit Hilfe von (7) und (8) die *RG*-Umsatz-Funktionen zu berechnen; als ausgezogene Kurven werden diese

in Abbild. 2 mit den Meßdaten verglichen. Die Übereinstimmung lehrt, daß die Prämissen bezüglich Stöchiometrie und Reaktionsträgheit des Komplexes zutreffen. Die Annahme eines Lithiumpiperid-Komplexes mit 2 oder 3 Moll. Lithiumbromid führt zu starken, gerichteten Abweichungen in den K -Werten.

Bei geeigneter Wahl der Konstanten könnte auch eine allgemeinere *RG*-Gleichung (9), in welche verschiedene Lithiumpiperid-Komplexe I, II usf. mit unterschiedlichen

$$\frac{d(\text{Br})}{dt} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}) [k_2(\text{LiP}_{\text{frei}}) + k_2'(\text{LiP}_I) + k_2''(\text{LiP}_{II}) + \dots] \quad (9)$$

RG-Konstanten eingehen, den experimentellen Daten gerecht werden; daß sich die Resultate mit den einfachen Bedingungen — nur 1:1-Komplex ohne Fähigkeit zur Arin-Freisetzung — beschreiben lassen, könnte auf einem Zufall beruhen. Dagegen spricht, daß die gleichen einfachen Prämissen auch der Komplexbildung des Lithiumpiperidids mit Lithiumjodid Rechnung tragen. In Abbild. 3 werden wiederum berechnete *RG*-Umsatz-Funktionen mit Meßwerten verglichen. Die Dissoziationskonstanten der Komplexe mit LiBr und LiJ liegen in gleicher Größenordnung.

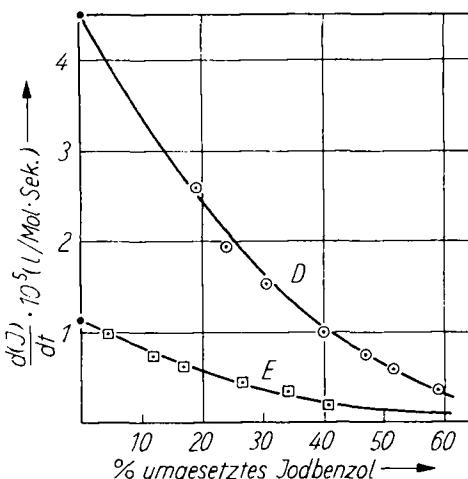


Abbildung. 3. Kinetik der Benz-in-Freisetzung aus 11.43 mMol Jodbenzol mit 11.5 mMol Lithiumpiperid in Äther bei 20°. Anfangskonzentrationen an LiJ: D) Null; E) 15.35 mMol.

Ausgezogene Kurven berechnet mit $k_2 = 0.00212 \text{ l/Mol} \cdot \text{Sek.}$ und $K = 0.030 \text{ Mol/l}$

Die aus den Anfangssteigungen ermittelten k_2 -Werte sind als *wahre RG*-Konstanten von den *scheinbaren*³⁾ zu unterscheiden; die letzteren waren um den Faktor ~ 5 zu niedrig, da sie die Komplexbildung mit den Lithiumhalogeniden nicht berücksichtigen. Der aus kinetischen Daten überzeugend nachgewiesene 1:1-Komplex aus Lithiumpiperid und Lithiumbromid ließ sich nicht isolieren. Beim Einengen der ätherischen Lösung im Schlenk-Rohr kristallisierte Lithiumbromid als schwerlöslicher Anteil zuerst aus.

Aus ätherischer Lösung des Lithiumbromids scheiden sich auf Zusatz überschüssigen Piperidins hin farblose Kristalle der Zusammensetzung $\text{LiBr} \cdot 2 \text{HNC}_5\text{H}_{10}$ aus. Wir vermögen nicht zu entscheiden, ob es sich nur um ein schwerlösliches Solvat oder um einen auch in Lösung existierenden Komplex handelt. Bemerkenswert ist

das Unterbleiben der Kristallisation, wenn die Lösung die Komponenten im Verhältnis 1:1 enthält.

C. KOMPLEXBILDUNG BEI LITHIUMORGANISCHEN VERBINDUNGEN UND LITHIUMAMIDEN

Die oben beschriebene Desaktivierung des Lithiumpiperidids durch Komplexbildung mit Lithiumhalogenid scheint allgemeinerer Natur zu sein. Nicht nur andere Lithiumamide, sondern auch lithiumorganische Verbindungen zeigen das gleiche Phänomen. Die Benz-in-Bildung aus Brombenzol mittels *Phenyllithium* wies ebenfalls Selbsthemmung auf und erfuhr mit steigenden Anfangskonzentrationen an Lithiumbromid eine drastische *RG*-Verminderung. Eine quantitative Auswertung hinsichtlich Stöchiometrie und Dissoziationskonstanten des Komplexes gelang nicht. Im Gegensatz zu den Reaktionen mit Lithiumpiperidid erwiesen sich die viel langsameren³⁾ des Phenyllithiums als in der *RG* nicht ausreichend reproduzierbar. Auch G. WITTIG und E. BENZ⁷⁾ machten auf die geringere Fähigkeit des LiBr-haltigen Phenyllithiums im Vergleich zum salzfreien bei der Metallierung des Anisols und Resorcin-dimethyläthers aufmerksam. Daß die beim Einengen der LiBr-haltigen Phenyllithium-Lösung erhaltenen Kristalle der Zusammensetzung $\text{LiBr} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ entsprechen⁸⁾, sagt über die Stöchiometrie der Lösungskomplexe nichts aus.

Die komplexbildenden Kräfte sind vermutlich die gleichen, die auch zur Dimerisation des Phenyllithiums in Äther⁹⁾ und zur Assoziation der Lithiumalkyle¹⁰⁾ führen. Schöne Arbeiten von G. WITTIG⁸⁾ machten mit den zunehmend Salzcharakter zeigenden Komplexen des Phenyllithiums mit den Phenylmetallen der 2., 3. und 4. Gruppe bekannt; das dimere Phenyllithium erscheint in dieser Reihe als Grenzfall. In der 1:1-Verbindung des Phenyllithiums mit Phenylnatrium^{7,11)} dürfte ein gemischter Komplex des gleichen Typus vorliegen. Auch für Lithium-dialkylamide wurde jüngst aus der Kinetik von Ringschlußreaktionen eine Autokomplexbildung erschlossen¹²⁾.

Mit der Vermutung, daß stets diese Komplexbildung mit einer *Desaktivierung* der metallorganischen Verbindung einhergeht, verlassen wir den Boden gesicherter Tatsachen. WITTIG beobachtete eine Stabilisierung des Phenylnatriums durch Komplexbildung mit Phenyllithium, ließ aber völlig offen, ob der Komplex selbst oder die im Dissoziationsgleichgewicht vorhandenen Komponenten für die beschriebenen Reaktionen^{7,11)} verantwortlich sind. Die letztere Annahme betont die Analogie mit den reaktionsträgen Lithiumhalogenid-Komplexen. Unter der Voraussetzung inaktiver Autokomplexe darf man allerdings nicht einmal die oben abgeleiteten k_2 -Werte als wahre *RG*-Konstanten bezeichnen.

Die *RG*-Verminderung des Phenyllithiums auf Zusatz von Lithiumbromid hinsichtlich einer höhere Stabilität des gemischten Komplexes; im Dissoziationsgleichgewicht mit dem $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Li})_2$ findet sich eine größere Konzentration am monomeren Phenyllithium als in dem des $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li} \cdot \text{LiBr}$. Gleicher gilt sinngemäß für die *N*-Lithiumderivate sekundärer Amine. Die *RG* der Umsetzung des Brombenzols

⁷⁾ Chem. Ber. **91**, 873 [1958]. ⁸⁾ G. WITTIG, Angew. Chem. **62**, 231 [1950].

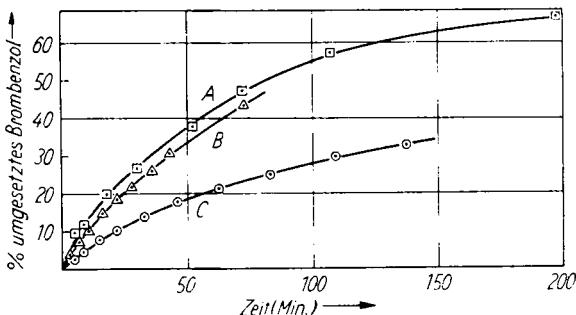
⁹⁾ G. WITTIG, F. J. MEYER und G. LANGE, Liebigs Ann. Chem. **571**, 167 [1951].

¹⁰⁾ F. HEIN und H. SCHRAMM, Z. physik. Chem., Abt. A **151**, 234 [1930].

¹¹⁾ G. WITTIG, R. LUDWIG und R. POLSTER, Chem. Ber. **88**, 294 [1955]; G. WITTIG und F. BICKELHAUPT, ebenda **91**, 865 [1958].

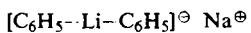
¹²⁾ R. HUISGEN, H. KÖNIG und N. BLEEKER, Chem. Ber. **92**, 424 [1959].

mit Lithiumpiperidid erfährt nach Zusatz von 1 Äquiv. Lithium-*N*-methylanilid, welches selbst zur Arin-Freisetzung nicht befähigt ist, eine kräftige Senkung (Abbild. 4). Auch hier muß der inaktive gemischte Komplex der beiden Lithiumamide stabiler sein als der Autokomplex des Lithiumpiperidids. Ohne Einfluß auf die *RG* des Lithiumpiperidids waren dagegen tertiäre Amine (Triäthylamin, *N*-Phenyl-piperidin), Lithiummäthylat oder Lithiumphenolat.

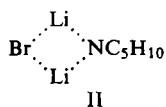


Abbild. 4. Reaktion von 12.5 mMol Lithiumpiperidid (LiBr-frei) mit 11.5 mMol Brombenzol in Abwesenheit von freiem Piperidin in 78 ccm Äther bei 20° (A). Bei B wurden 12.5 mMol Phenyllithium (LiBr-frei), bei C 12.6 mMol Lithium-*N*-methylanilid zugesetzt

Lithiumpiperidid setzt 90mal rascher als Phenyllithium das Benz-in aus Brombenzol frei³⁾, Zusatz von Phenyllithium zum Lithiumpiperidid verlangsamt jedoch dessen Reaktion ein wenig, wie der Rückgang der Anfangsgeschwindigkeit um 30% zeigt (Abbild. 4).



I



II

G. WITTIG formulierte in seinen schönen Arbeiten das Diphenyl-lithium-natrium gemäß I, stellte aber auch eine dem Trimethylaluminium ähnliche anionverbrückte Formel zur Diskussion¹¹⁾. Unsere Befunde bieten zur Strukturfrage kein neues Material. Jedoch scheint uns die Formel II mit Anionverbrückung der leichten Ätherlöslichkeit besser Rechnung zu tragen. Die salzartigen Komplexe gemäß I sollten als Ionenpaare in Äther zur Assoziation neigen. Nur physikalische Untersuchungen vermögen weiterzuhelpfen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir bestens für die Unterstützung der Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Chemische Kinetik“. Frau N. OTT und Fr. E. ANNESER sei für gewissenhafte Hilfe bei den kinetischen Messungen gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Ausführung der kinetischen Messungen wurde früher beschrieben³⁾. Im folgenden finden sich die Versuchsdaten und Berechnungsparameter der Versuche der Abbild. 1–3 tabellarisch aufgeführt; alle Konzentrationsangaben in mMol/l.

Die Berechnung der Dissoziationskonstanten *K* erhebt keinen Anspruch auf Präzision. Nur die Mittelstücke der Umsatzkurven sind leidlich auswertbar. Die mangelnde Genauigkeit

Rk.-Zeit (Min.)	Umsatz C_6H_5Hal	$d(Hal)/dt$ $l/mMol \cdot Sek.$	LiP _{akt}	LiP _{st}	LiHal _{st}	100 · K
--------------------	-----------------------	------------------------------------	--------------------	-------------------	---------------------	---------

A. 11.51 mMol Brombenzol, 25.24 mMol Piperidin, 12.62 mMol Phenyllithium (LiBr-frei) in Äther; Gesamtvolumen 76.5 ccm

0	0	0.145	165	165	0	
4.4	27.4	0.082	114	137	27.4	2.13
10.1	49.0	0.0486	82	116	49.0	3.57
14.7	61.2	0.0348	66.6	103	61.2	4.32
24.6	75.5	0.0183	41.9	89.5	75.5	2.42
35.3	85.2	0.0125	32.8	79.7	85.2	2.68
45.7	91.5	0.00890	25.9	73.5	91.5	2.39
65.6	98.6	0.00327	10.8	66.3	98.6	(8.5)
99.2	101					
199.6	107					

B. 11.51 mMol Brombenzol, 25.0 mMol Piperidin, 12.50 mMol Phenyllithium, 13.3 mMol Lithiumbromid in Äther; Gesamtvolumen 75.3 ccm

0	0	0.0406	45.5	166	176.5	
10.6	25.6	0.0236	31.8	140	203	2.88
32.5	45.1	0.0155	24.7	121	222	3.23
56.5	62.5	0.00877	16.6	104	239	2.90
97.6	77.0	0.00455	10.3	89.0	254	2.30
156.6	89.5	0.00258	6.97	76.5	266	2.03
232.6	97.5	0.00125	3.88	68.5	274	(1.3)
293.4	101					
351.8	105					

C. 11.51 mMol Brombenzol, 25.0 mMol Piperidin, 12.50 mMol Phenyllithium, 36.0 mMol Lithiumbromid in Äther; Gesamtvolumen 85.6 ccm

0	0	0.0085	10.9	146	420	
9.88	3.2					
31.2	12.8	0.0068	9.6	133	433	2.36
52.9	26.4	0.0061	9.6	120	446	2.93
84.0	34.0	0.0051	8.7	112	454	2.96
168.8	55.0	0.0031	6.7	91	475	3.08
234.1	62.3	0.0015	3.5	84	482	1.79
303.2	75.0					
372	84.1					

D. 11.43 mMol Jodbenzol, 25.8 mMol Piperidin, 11.58 mMol Phenyllithium (LiBr-frei) in Äther; $(LiJ)_0 = 0$; Gesamtvolumen 79.3 ccm

0	0	0.0450	146	146	0	
4.0	12.0					
12.0	27.1	0.0260	105	119	27.1	(9.85)
17.0	34.7	0.0194	83.5	111	34.6	2.14
27.0	44.1	0.0153	72.0	101	44.1	3.48
46.0	57.5	0.00996	54.2	88.5	57.4	3.60
62.0	68.0	0.0078	48.5	77.9	68.0	
81.0	74.5	0.00605	41.0	71.5	74.3	2.87
120	85.0	0.0037	29.5	60.9	85.0	

E. 11.43 mMol Jodbenzol, 25.3 mMol Piperidin, 11.40 mMol Phenyllithium (LiBr-frei), 15.35 mMol Lithiumjodid in Äther; Gesamtvolumen 77.3 ccm

0	0	0.0146	42.1	148	199	
10.0	6.46	0.0128	33.1	141	205	2.98
30.0	17.2	0.0102	28.4	131	218	3.19
48.0	24.6	0.00835	24.7	123	223	3.14
90.0	38.8	0.00604	20.2	108	237	3.48
137	50.0	0.00446	16.7	97.5	248	3.00
200	61.0	0.00287	11.9	86.5	260	

in der Ermittlung der Tangentensteigung bringt über Gleichung (5) mögliche Fehler in (LiP_{akt}) .

Additionsverbindung Lithiumbromid-Piperidin: 7.0 mMol wasserfreies LiBr in 10 ccm absol. Äther wurden in 2 Versuchen mit 14 oder 21 mMol Piperidin in 20 ccm absol. Äther versetzt. Der farblose kristalline Niederschlag wurde unter N_2 -Dusche abgesaugt und mit absol. Äther gewaschen. Wegen des hygroskop. Charakters wurden nichtgewogene Proben in Wasser gelöst. In aliquoten Teilen titrierten wir das Piperidin mit $n/10$ HCl gegen Methylrot sowie das Bromidion mit $n/10$ Silbernitrat potentiometrisch. Auf 1 LiBr enthielt die Additionsverbindung 1.92, 1.95 bzw. 1.98 Piperidin.

HELmut ZINNER, HORST NIMZ und ECKARD WITTENBURG

Benzoate der 2-Desoxy-D-ribose

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 28. September 1959)

Aus sirupöser 2-Desoxy-D-ribose wird durch Benzoylieren mit Benzoylchlorid und Pyridin bei tiefer Temp. die reine Tribenzoyl-2-desoxy- α -D-ribopyranose gewonnen. Die entsprechende β -Verbindung erhält man bei Verwendung von kristallisierter 2-Desoxy-D-ribose. Die Konstitution der beiden Tribenzoate wird durch eine übersichtliche Synthese aus dem 2-Desoxy-D-ribose-diisopropylmercaptal bewiesen. Die beiden anomeren Tribenzoate ergeben beim Behandeln mit Acetanhydrid und Bortrifluorid oder Zinkchlorid die 1-Acetyl-3,4-dibenzoyl-2-desoxy- β -D-ribopyranose. Die Darstellung der Tribenzoyl-2-desoxy- α -D-ribofuranose durch Benzoylieren der freien Desoxyribose mit Benzoylchlorid und Pyridin bei hoher Temp. wird beschrieben.

Für die Darstellung von 2-Desoxyribose-Derivaten mit Fünfringstruktur benötigten wir Tribenzoyl-2-desoxy- α -D-ribofuranose. Diese Verbindung hatten wir vor einiger Zeit synthetisiert¹⁾, indem wir die Desoxyribose in ein Mercaptal überführten, dieses partiell zu einem 5-Benzoyl-mercaptopalbenzoylierten, daraus Mercaptan abspalteten und die so erhaltene 5-Benzoyl-desoxyribose zur Tribenzoyl-2-desoxy- α -D-ribofuranose benzoylierten. Diese Synthese ist zwar von Interesse, weil aus ihr die Struktur des Tribenzoates eindeutig hervorgeht, für präparative Zwecke ist sie jedoch zu umständlich. Nachdem die Tetraacetyl-D-ribofuranose^{2,3)} durch Behandeln der Ribose mit Pyridin und Acetanhydrid bei hoher Temperatur und die Tetrabenzoyl-D-ribofuranose⁴⁾ analog mit Benzoylchlorid erhalten worden waren, lag es nahe, auch die Tribenzoyl-2-desoxy-D-ribofuranose auf diese einfache Weise darzustellen. Da bei der Benzoylierung der 2-Desoxyribose in der Hitze ein Gemisch von Furanose- und Pyranose-tribenzoaten zu erwarten war, befaßten wir uns zunächst mit der Synthese, der Strukturaufklärung und den Eigenschaften der Pyranose-tribenzoate.

1) H. ZINNER und H. NIMZ, Chem. Ber. 91, 1657 [1958].

2) H. ZINNER, Chem. Ber. 83, 153 [1950]. 3) H. ZINNER, Chem. Ber. 86, 817 [1953].

4) R. K. NESS, H. W. DIEHL und H. G. FLETCHER, J. Amer. chem. Soc. 76, 763 [1954].