

Beim Erhitzen im Hochvakuum auf 60 °C spaltet (1) Trifluoressigsäure ab und geht in $\text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2$ (2) über, das bei 180 °C im Hochvakuum sublimiert. Aus dem IR-Spektrum folgt, daß die Verbindung ebenso wie $\text{Zr}(\text{OCOCF}_3)_4$ und $\text{Th}(\text{OCOCF}_3)_4$ ausgeprägten Salzcharakter besitzt. Beim $\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_4$ liegen dagegen weitgehend kovalente Bindungen vor.

Bei der Umsetzung von TiOCl_2 mit Trifluoressigsäure erhält man ebenfalls (1) und daraus (2). (2) bildet ein Ätherat $\text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (3). Die Umsetzung von (1) mit Äther verläuft unter Verdrängung der komplex gebundenen Trifluoressigsäure und Bildung von (3) und des Ätheraddukts der Trifluoressigsäure, $3 \text{ CF}_3\text{COOH} \cdot 2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, das auch unmittelbar aus Trifluoressigsäure und Äther erhalten werden kann [4].

Tabelle 2. Thermische Zersetzung von Trifluoracetaten.

Verbindung	Zersetzungstemperatur [°C]	Zersetzungsprodukte
$\text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2$	240	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$
$\text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2$	272	CO_2 , COF_2 , $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, CF_3COF , CO
$\text{Zr}(\text{OCOCF}_3)_4$	280	CO_2 , COF_2 , $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, CF_3COF , CO
$\text{Th}(\text{OCOCF}_3)_4$	272	CO_2 , COF_2 , $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, CF_3COF , CO

Die Produkte der exotherm verlaufenden thermischen Zersetzungen im Hochvakuum zeigt Tabelle 2.

Eingegangen am 2. März 1964 [Z 689]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] Reaktionen von Metallhalogeniden mit Perfluormonocarbon-säuren, 1. Mitteilung.

[2] F. Swarts, Bull. Acad. roy. Belgique Classe Sci. 8, 343 (1922) F. Swarts, Bull. Soc. chim. Belgique 48, 176 (1939).

[3] R. Hara u. G. H. Cady, J. Amer. chem. Soc. 76, 4285 (1954); G. S. Fujioka u. G. H. Cady, ibid. 79, 2451 (1957).

[4] M. Hauptschein u. A. v. Grosse, J. Amer. chem. Soc. 73, 4139 (1951).

Über eine neue Oxazolidon-Synthese und die Darstellung von 2.6-Diamino-2.6-didesoxy-D-glucose

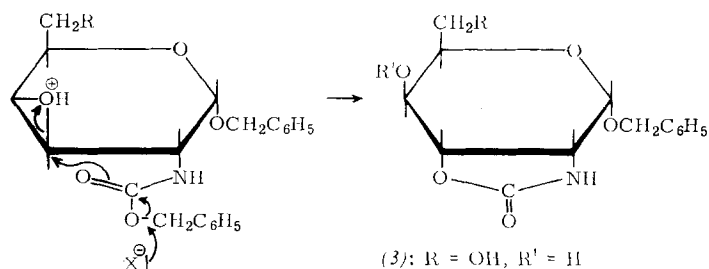
Von Dr. P. H. Gross, Dr. K. Brendel und Prof. Dr. H. K. Zimmerman

Department of Chemistry, University of the Pacific, Stockton, Cal. (USA)

Aus Benzyl-N-Cbo-3-O-acetyl-4.6-di-O-mesyl- α -D-glucosamin [1] ($\text{Fp} = 137^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +99^\circ$, $c = 1$ in Pyridin) entsteht mit Kaliumacetat in Eisessig/Acetanhydrid Benzyl-N-Cbo-3.6-di-O-acetyl-4-O-mesyl- α -D-glucosamin ($\text{Fp} = 85^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +102^\circ$, $c = 1$ in Pyridin, Ausbeute 84 %). Diese Substanz liefert mit KOH in Wasser/Dioxan Benzyl-N-Cbo-3.4-anhydro- α -D-galaktosamin (1) ($\text{Fp} = 158^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +71^\circ$, $c = 1$ in Pyridin, Ausbeute 86 %). Bei der Mesylierung geht (1) in das 6-Mesyl-Derivat (2) über ($\text{Fp} = 124^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -64^\circ$, $c = 1$ in Pyridin, Ausbeute 92 %).

Einfacher erhält man (2) in 98 % Ausbeute direkt aus Benzyl-N-Cbo-3-O-acetyl-4.6-di-O-mesyl- α -D-glucosamin und Natrium-isopropanolat in Dioxan/Isopropanol bei 0 °C. Die Möglichkeit dieser beiden Reaktionswege schließt das Entstehen von 4.6- und 3.6-Anhydrozuckern aus.

Diese neuen N-Cbo-Aminozuckerepoxyde eröffnen stereospezifisch interessante Wege über Oxazolidone in die Gulosaminreihe. (1) bildet beim Erhitzen in 50-proz. Essigsäure Benzyl- α -D-gulopyranosido[2.3-d]-2'-oxazolidon (3) ($\text{Fp} = 114^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +65^\circ$, $c = 1$ in Pyridin, Ausbeute 90 %); durch alkalische Hydrolyse, Acetylierung und saure Verseifung liefert (3) D-Gulosamin-Hydrochlorid [2]. Analog entsteht aus



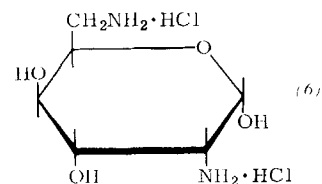
(1): R = OH

(2): R = OSO_2CH_3

(3): R = OH, R' = H

(4): R = OSO_2CH_3 , R' = COCH_3

(5): R = N_3 , R' = COCH_3



(2) durch Kochen mit Essigsäure und anschließende Acetylierung quantitativ Benzyl-4-O-acetyl-6-O-mesyl- α -D-gulopyranosido[2.3-d]-2'-oxazolidon (4) ($\text{Fp} = 177^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +72^\circ$, $c = 1$ in Pyridin). Mit Natriumazid in Dimethylsulfoxyd bildet (4) die 6-Azido-Verbindung (5), die durch katalytische Hydrierung und anschließende Hydrolyse in 2.6-Diamino-2.6-didesoxy-D-glucose-dihydrochlorid (6) übergeht. ($[\alpha]_D^{20} = +35^\circ$ (nach 10 min); -10° (nach 36 Std.), $c = 2,7$ in Wasser). Das IR-Spektrum von (6) stimmt fast völlig mit dem des Gulosamin-Hydrochlorids [2] überein und zeigt gegenüber dem Spektrum des entsprechenden Glucose-Derivates [3] nur Bandenverschiebungen zwischen 730 und 960 cm^{-1} .

Eingegangen am 4. März 1964 [Z 694]

[1] P. H. Gross u. H. K. Zimmerman, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] R. Kuhn u. W. Bister, Liebigs Ann. Chem. 617, 92 (1958).

[3] H. Wiedmann u. H. K. Zimmerman, Liebigs Ann. Chem. 641, 138 (1961).

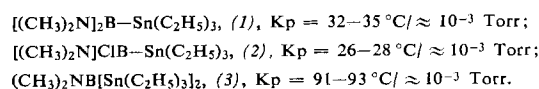
Triäthylstannyl-borane

Von Priv.-Doz. Dr. H. Nöth und cand. chem. K.-H. Hermannsdörfer

Institut für anorganische Chemie der Universität München

Borständige Dimethylamino-Gruppen stabilisieren die B-Si-Bindung in Silylboranen [1] und in den nun erstmals bereiteten Organostannylboranen [2].

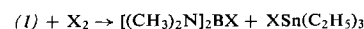
Umsetzung von Triäthylstannyl-lithium mit äquivalenten Mengen Dimethylamino-borchloriden in Äther führt unter Abscheidung von LiCl zu gelb bis braun gefärbten Flüssigkeiten, aus denen sich die farblosen Stannylborane durch Destillation im Hochvakuum isolieren lassen. Erhalten wurden u. a.



Die schnelle Hydrolyse nach



und die Reaktion mit Halogen ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)



beweisen zusammen mit anderen Daten (Molekulargewicht, Zusammensetzung, IR-Spektrum, Dipolmoment) das Vorliegen kovalenter B-Sn-Bindungen. HCl greift die B-N-Bindung vor der B-Sn-Bindung an.