

1.6-Anhydro-idose-Derivate mit stickstoffhaltigen Ringen [1]

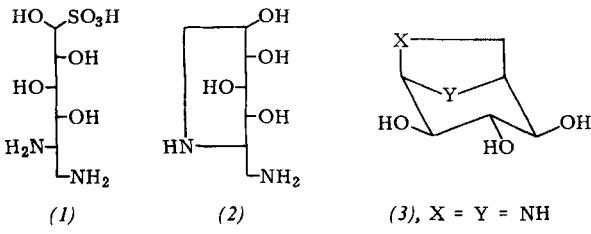
Von Priv.-Doz. Dr. H. Paulsen und Dipl.-Chem. K. Todt
Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie,
Universität Hamburg

In saurer Lösung spalten aus 5-Aminozuckern erhaltene Piperidinosen stets spontan Wasser ab und bilden 3-Hydroxy-pyridin-Derivate [2].

Wir fanden, daß freie Piperidinosen im Gegensatz zu allen anderen Monosacchariden nur in alkalischer Lösung stabil sind und nur in alkalischer Lösung dargestellt werden können. So erhält man aus 5,6-Diamino-5,6-didesoxy-L-idose-1-sulfonsäure (1) [3,4] durch Spaltung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in wässriger Lösung die Piperidinose (2). Sie geht spontan und quantitativ in das Idosan-Derivat (3) mit zwei stickstoffhaltigen Ringen über, welches nach Entionisieren und Einengen der Lösung als freie Base oder Monohydrochlorid ($[\alpha]_{D}^{23} = +58^\circ$, $c = 2$ in H_2O) kristallisiert. Die Ringschlußreaktion wird durch die Carbinolamin-Anordnung am C-Atom 1 der Piperidinose (2) ermöglicht, in der die Hydroxylgruppe leicht durch die stärker nucleophile Aminogruppe am C-Atom 6 ersetzt werden kann. Der Ringschluß wird ferner gefördert durch den Übergang in die 1-C-Konformation, in der bei (3) alle Hydroxylgruppen äquatorial stehen.

Das Bestreben der Piperidinosen, als Mannichbasen den 1,6-Anhydro-Ring zu bilden, zeigte sich auch bei der alkalischen Spaltung der 5-Amino-5-desoxy-L-idose-1-sulfonsäure [3]. Unter analogen Bedingungen wie bei der Darstellung von (3) erhält man die Anhydro-Verbindung (4) ($[\alpha]_{D}^{23} = +114^\circ$, $c = 2$ in H_2O). Überraschend leicht läßt sich auch 6-Amino-6-desoxy-L-idose, deren Hydrochlorid seit langem bekannt ist [5], durch einfaches Einengen der wässrigen Lösung der freien Base zum Idosan-Derivat (5) ($[\alpha]_{D}^{23} = +39^\circ$, $c = 2$ in H_2O) mit Stickstoff im fünfgliedrigen Ring cyclisieren.

Die Verbindungen (3) und (4) sind die ersten kristallisierten Kohlenhydrate mit freier Aminogruppe im glykosidischen Ring.



Die Acetylierung von (3)–(5) mit Acetanhydrid/Pyridin liefert die peracetylierten Verbindungen, die sich mit katalytischen Mengen NaOCH_3 in Methanol partiell zu den N-Acetyl-Verbindungen verseifen lassen. Diese sind infolge der Amid-Mesomerie rotationsgehindert [6]. Die NMR-Spektren der Amide von (4) und (5) zeigen, daß beide Isomere vorliegen. Die Aufspaltungstemperatur für das Signal des Fünfring-Amids beträgt 95°C , die des Sechsring-Amids 10°C . Das N,N'-Diacetat von (3) enthält zwei rotationsgehinderte Amid-Gruppen. Im NMR-Spektrum sind entsprechend vier Isomere zu erkennen, das NCOCH_3 -Signal besteht aus vier Linien, die bei 95°C in eine Linie zusammenfallen.

Die Strukturen aller Verbindungen wurden durch IR-, NMR- und Massenspektren gesichert.

Eingegangen am 26. April 1965 [Z 979]

[1] VII. Mitteilung über Monosaccharide mit stickstoffhaltigem Ring. – VI. Mitteilung: [3].

- [2] H. Paulsen, Liebigs Ann. Chem. 665, 166 (1963).
- [3] H. Paulsen, K. Todt u. F. Leupold, Tetrahedron Letters 1965, 567.
- [4] H. Paulsen, K. Todt u. K. Heyns, Liebigs Ann. Chem. 679, 168 (1964).
- [5] H. O. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 70, 1476 (1948); H. Ohle u. R. Lichtenstein, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2905 (1930).
- [6] W. A. Szarek, S. Wolf u. J. K. N. Jones, Tetrahedron Letters 1964, 2743.

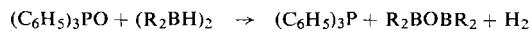
Triphenylphosphin aus Triphenylphosphinoxyd durch Reduktion mit Boranen

Von Dr. R. Köster und Yoshiharu Morita

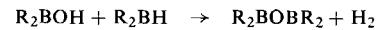
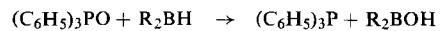
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Triphenylphosphinoxyd läßt sich mit Boranen (Trialkylboranen, Alkyldiboranen, Trialkylamin-boranen) in hoher Ausbeute zu Triphenylphosphin reduzieren. Während die Reaktion mit BH-haltigen Verbindungen bereits wenig oberhalb 100°C eintritt, reagieren Trialkylborane (z. B. Triäthyl-, Tripropylboran) erst oberhalb 220°C .

Aquimolare Mengen (je 1 Mol) Triphenylphosphinoxyd und Tetrapropyldiboran liefern bei ca. 120°C $\text{Crasch}^{1/2}$ Mol Wasserstoff. Ein weiteres $1/2$ Mol Wasserstoff entweicht danach nur noch langsam. Die gesamte Menge des Gases entspricht der Umwandlung der Phosphorverbindung nach der Gleichung:



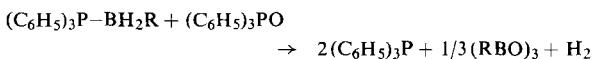
Über Dialkylborsäuren R_2BOH , aus denen sich mit R_2BH sofort Wasserstoff und Tetraalkyldiboroxyde bilden,



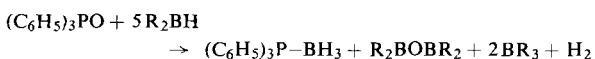
erhält man infolge Ligandaustauschs außerdem Alkylboroxine und Trialkylborane.



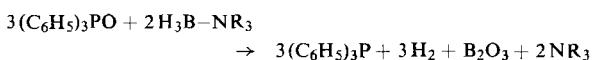
Da Borhydride mit Triphenylphosphin verschiedene stabile Addukte [z. B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{BH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{Fp} = 115^\circ\text{C}$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{BH}_3$, $\text{Fp} = 182^\circ\text{C}$] bilden, gelingt die vollständige Ausnutzung der BH-Anteile für die Reduktion des Triphenylphosphinoxyds erst oberhalb 180°C :



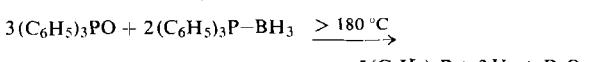
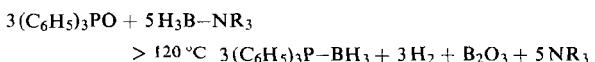
Läßt man daher bei 120°C Triphenylphosphinoxyd und Diäthylboran im Molverhältnis 1:5 aufeinander einwirken, so gewinnt man quantitativ Triphenylphosphin-boran.



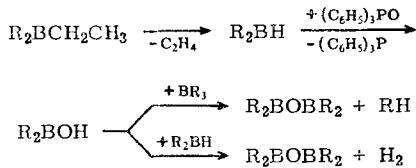
Auch Trialkylamin-boranen $\text{H}_3\text{B}-\text{NR}_3$ sind als Reduktionsmittel geeignet.



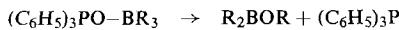
Die Reaktion verläuft stufenweise entsprechend den Gleichungen:



Mit Trialkylboranen BR_3 reagiert Triphenylphosphinoxid erst oberhalb 200°C . Da die Phosphine mit den BH -freien Organoboranen keine stabilen Addukte bilden, eignen sich Trialkylborane zur Herstellung von reinem Triphenylphosphin aus dem Oxyd besonders gut. Die Umsetzung verläuft überwiegend über BH -Verbindungen als Zwischenprodukte. Der geschwindigkeitsbestimmenden Dehydrierung (Bildung von Alkenen) schließen sich Protonolysen an, bei denen Alkane neben wenig Wasserstoff entstehen; z. B.



Die Addition der Trialkylborane an das Triphenylphosphin-oxyd und die anschließende Redoxreaktion



spielt gegenüber den Reaktionen, die über BH-Verbindungen verlaufen, eine untergeordnete Rolle.

Darstellung von Triphenylphosphin: 24,8 g (89,3 mMol) $(C_6H_5)_3PO$ und 37,5 g (268 mMol) $B(C_3H_7)_3$ werden in einem 200-ml-Autoklaven 5 Std. auf ca. 250 °C erhitzt (Druckanstieg bis 38 atm bei 250 °C). Nach Abkühlen (ca. 10 atm bei 20 °C), Abblasen der Gase [3,41 NL (152 mMol): 48,8 % C_3H_6 , 49,6 % C_3H_8 , 1,6 % H_2] und Abdestillieren der Organoborane (ca. 27,5 g; $K_p = 30-85$ °C/12 Torr) hinterbleiben 22,5 g (96,2 %) vollkommen reines $P(C_6H_5)_3$ ($F_p = 81$ °C; $K_p = 123-125$ °C/10⁻³ Torr).

Mit Trialkylalanan R_3Al oder Dialkylalanen R_2AlH reagiert Triphenylphosphinoxid weniger übersichtlich, da Organooxalane mit den Phosphorverbindungen Addukte [1] bilden. Trotz eintretender Redoxreaktion ist daher die Isolierung reinen Triphenylphosphins nur nach vollständiger Hydrolyse der aluminiumorganischen Komponente möglich.

Eingegangen am 6. Mai 1965 [Z 981]

[1] F. Schindler, H. Schmidbaur u. G. Jonas, Angew. Chem. 77, 170 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 153 (1965).

Tris-isopropyliden-cyclopropan [1]

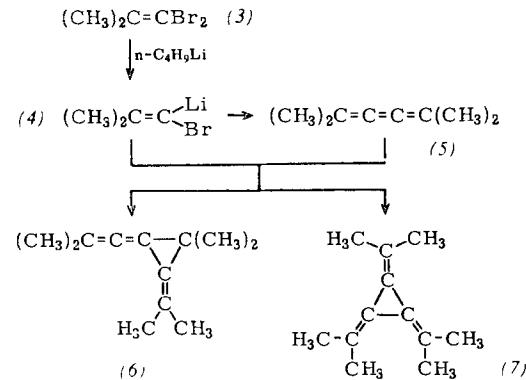
Von Doz. Dr. G. Köbrich und cand. chem. H. Heinemann
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Das Ringsystem des Tris-methylen-cyclopropanes (1) als niedrigster Vertreter der Radialen-Verbindungen (2) ist bisher unbekannt. Für den Grundkörper errechnet sich nach dem einfachen MO-Verfahren ein „free-valence“-Index von 0,90, der eine starke Polymerisationstendenz im kondensierten Zustand erwarten lässt [2].



Wir konnten das Hexamethyl-Derivat (7) als ersten und bemerkenswert stabilen Vertreter der Verbindungsklasse (1) gewinnen: Der thermische Zerfall von α -Halogen- β , β -dialkyl-vinyl-lithium-Verbindungen in Tetrahydrofuran liefert Tetraalkyl-butatriene [3,4], z. B. Tetramethyl-butatrien (5) aus (4) [4]. Werden andererseits Carbenoide des Typs (4) unter Bedingungen erzeugt, bei denen sie infolge begrenzter Lebensdauer nicht dimerisieren können (bei höherer Temperatur oder in Diäthyläther [5-7]), so können sie mit Olefinen reagieren. Kombiniert man beide Verfahren, indem man aus dem Dibromid (3) (1 Mol) und n-Butyl-lithium (0,63 Mol) bei -110°C in Tetrahydrofuran (4) herstellt [4,8],

dieses durch Erwärmen auf -60°C in das Butatrien (5) überführt und das restliche Dibromid (3) bei dieser Temperatur durch Zugabe von weiterem n-Butyl-lithium (0,37 Mol) zum Carbenoid (4) umsetzt, so liefert die Aufarbeitung (unter Sauerstoff-Ausschluß) in 2-proz. Ausbeute einen farblosen Festkörper, der aus Äthanol in Nadeln kristallisiert und bei der Sublimation im Vakuum kompakte Kristalle bildet, die nahezu unzersetzt bei $131-132^{\circ}\text{C}$ (evak. Kapillare) schmelzen.



Der Beweis für die Struktur (7) gründet sich auf die Summenformel $C_{12}H_{18}$ (Elementaranalyse, Massenspektrum) und auf die Gleichwertigkeit aller 18 Protonen im NMR-Spektrum, das lediglich eine scharfe Bande bei $-2,01$ ppm aufweist (Tetramethylsilan als innerer Standard). Bei der katalytischen Hydrierung (Raney-Ni, Äthanol, $25^\circ C$) werden $2,94$ Mol Wasserstoff aufgenommen. Die für eine Methylencyclopropan-Struktur relativ niedrfrequenten AbsorPTIONEN im Doppelbindungsgebiet des IR-Spektrums [1610 (ss), 1690 (m) und 1710 (m) cm^{-1} (CCl_4)] und das langwellige UV-Spektrum [$\lambda_{max} = 309,5$ μm ; $\log \epsilon = 4,26$ (Hexan)] führen wir auf die Konjugation der drei Doppelbindungen zurück. Ein weiteres Reaktionsprodukt ist die Verbindung (6), welche durch spektroskopischen Vergleich mit einem kürzlich von *Bleiholder* und *Shechter* [7] auf anderem Wege erhaltenen Präparat identifiziert wurde.

Die hier erstmals realisierte Umsetzung von Butatrienen mit Carbenoiden wird, ebenso wie das chemische Verhalten von (7), von uns eingehend untersucht.

Anmerkung bei der Korrektur (10. Juni 1965): Nach einer von *J. D. Dunitz* und *A. Mugnoli*, Zürich, durchgeführten, orientierenden Röntgenanalyse ist das Beugungsbild der hexagonalen Kristalle von (7) mit einer schichtweisen Anordnung ebener oder fast ebener Moleküle im Schichtabstand von 3.6 Å vereinbar.

Eine von *E. Heilbronner*, Zürich, angestellte Berechnung hat ergeben, daß das langwellige UV-Maximum von (7) durch einen Übergang hervorgerufen wird, der bei allen Radialen (2) mit $n > 3$ verboten und nur bei (1) erlaubt ist.

Eingegangen am 10. Mai 1965 [Z 978]

[1] X. Mitteilung über Kohlenstoffe mit Halogen- und Alkali-metall-Substituenten. – IX. Mitteilung: *G. Köbrich, K. Flory u. H. R. Merkle*, Tetrahedron Letters 1965, 973. – Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

[2] *J. D. Roberts, A. Streitwieser u. C. M. Regan, J. Amer. chem. Soc.* 74, 4579 (1952); s. auch *M. J. S. Dewar u. G. J. Gleicher, ibid.* 87, 692 (1965).

[3] G. Köbrich u. W. Drischel, *Angew. Chem.* 77, 95 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 74 (1965).

[4] G. Köbrich, W. E. Breckhoff, H. Heinemann u. A. Akhtar, J. organomet. Chemistry 3, im Druck (1965).

[5] M. Tanabe u. R. A. Walsh, J. Amer. chem. (1962), 84, 5255 (1964).

[6] *G. Köbrich u. W. Drischel, unveröffentlicht.*

[7] R. F. Bleiholder u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc.

[8] *G. Köbrich u. H. Trapp, Z. Naturforsch. 18b, 1125 (1963).*