

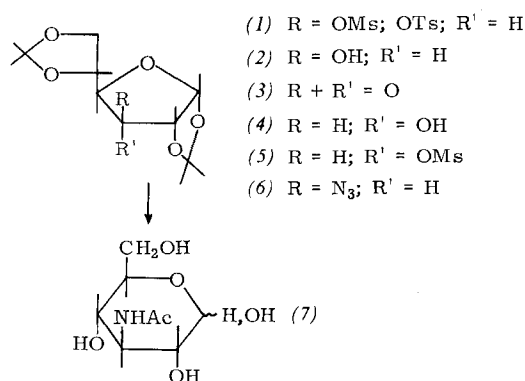
Eine einfache Synthese der 3-Amino-3-desoxy-D-glucose (Kanosamin)

Von Dr. W. Meyer zu Reckendorf

Institut für Pharmazeutische Chemie
der Universität Münster

Die nucleophile Substitution der Sulfonsäureester (1) [1] durch rück-(α)-seitigen Angriff wird durch den 1,2-O-Isopropyliden-Rest sterisch behindert. Das Mesylat (5) mit der umgekehrten Konfiguration an C-3 sollte also reaktionsfähiger sein, da der β -seitige Angriff nicht behindert ist. Dieses ist der Fall, wie die folgenden Versuche zeigen.

Man erhält (5), Fp = 129 bis 130 °C, $[\alpha]_D^{20} = +80,0^\circ$ ($c = 1,0$ in CHCl_3), mit 30 % Ausbeute aus der leicht zugänglichen Verbindung (2) durch Dehydrierung [2] mit Dimethylsulfoxid/ P_2O_5 zu (3), stereospezifische Reduktion von (3) mit NaBH_4 in Methanol zu (4) und anschließende Mesylierung mit Mesylchlorid/Pyridin. Auf die Isolierung der schwierig zu kristallisierenden Zwischenprodukte (3) und (4) wird verzichtet. Erhitzen mit Natriumazid in Dimethylformamid (16 Std.,



Rückfluß) ergibt das Azid (6) als chromatographisch reines Öl (Ausbeute 90 %), das nach katalytischer Hydrierung (Pd/C), Acetylierung und Hydrolyse mit Lewatit S 100 (H^+) mit 80 % Ausbeute *N*-Acetyl-kanosamin (7) [3] liefert. Fp und Misch-Fp mit authentischem Material [3d,4]; 203 bis 204 °C, $[\alpha]_D^{20} = +20,5^\circ \rightarrow +53,0^\circ$ ($c = 1,0$ in Wasser) (Lit. [3d] $+18,6^\circ \rightarrow +52,7^\circ$).

Eingegangen am 12. September 1966 [Z 332]

[1] K. Freudenberg u. A. Doser, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1243 (1923); M. L. Wolfrom, J. Bernsmann u. D. Horton, J. org. Chemistry 27, 4505 (1962).

[2] K. Onodera, S. Hirano u. N. Kashimura, J. Amer. chem. Soc. 87, 4651 (1965).

[3] a) M. J. Cron et al., J. Amer. chem. Soc. 80, 2342 (1958).
 b) M. J. Cron et al., J. Amer. chem. Soc. 80, 4741 (1958).
 c) R. Kuhn u. G. Baschang, Liebigs Ann. Chem. 628, 206 (1959).
 d) H. H. Baer, J. Amer. chem. Soc. 83, 1882 (1961).

[4] Herrn Prof. H. H. Baer, Ottawa, danke ich für die Vergleichsprobe.

1,3,4-Thiadiazole und 1,4,2-Oxathiazole aus Thioketenen

Von Dr. K. Dickoré und Dr. R. Wegler

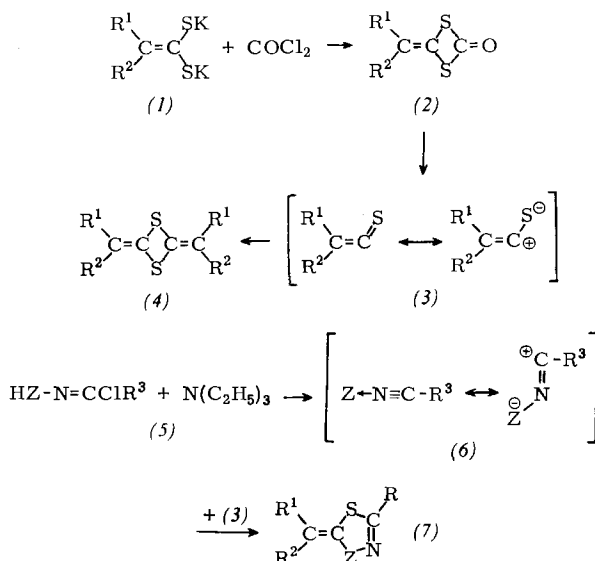
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

Monomere Thioketene sind wenig bekannt; als Ursache dafür ist ihre große Polymerisationsneigung anzusehen. Durch Pyrolyse von Äthynyl-thioäthern kann man Thio-

ketene erhalten, doch tritt bereits oberhalb -80°C Polymerisation ein [1].

Wir fanden, daß Alkalisalze 2,2-disubstituierter 1,1-Dimercaptoäthylene (1) [2,3] in Methylenchlorid-Suspension mit Phosgen zu 1,3-Dithietanen (2) reagieren. Diese gelben bis braunen Substanzen zeigen eine charakteristische starke IR-Bande bei $1790\text{--}1810\text{ cm}^{-1}$ (Carbonyl-Valenzschwingung im Vierring). Katalysiert durch Lewis-Basen, oberflächenaktive Stoffe, polare Lösungsmittel oder schon beim Erhitzen erfolgt Zerfall zum Thioketen (3) und COS.

Ohne geeignete Reaktionspartner dimerisieren diese Thioketene im allgemeinen zu 2,4-Bisalkylen-1,3-dithietanen (4) [*] („desaurin“-artigen Körpern) [2,4,5]. Mit Nitriloxiden oder Nitrilimininen (6), die aus Oximen oder Hydrazonen [(5), $\text{Z} = \text{O}$ bzw. NC_6H_5] mit Triäthylamin in situ erzeugt werden, reagieren Thioketene (3) im Sinn einer 1,3-dipolaren Cycloaddition [6] zu den Heterocyclen (7) [1*].



(2)	R ¹	R ²	Ausb. (%)	Fp (°C)
(a)	CN	CN	78	103–106 (Zers.)
(b)	CN	COOCH ₃	93	105–107 (Zers.)
(c)	CN	COOC ₂ H ₅	89	84–87 (Zers.)

(7)	R ¹	R ²	Z	R ³	Ausb. (%)	Fp (°C)
(a)	CN	CN	NC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	55	224–225
(b)	CN	CN	O	p-C ₆ H ₄ Cl	76	210 (Zers.)
(c)	CN	COOCH ₃	O	C ₆ H ₅	87 [a]	165–167 [b]
(d)	CN	COOCH ₃	O	p-C ₆ H ₄ Cl	56 [a]	212 (Zers.) [b]
(e)	CN	COOCH ₃	NC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	61 [a]	216–217 [b]

[a] Ausbeute an Gemisch der geometrisch Isomeren.

[b] Fp des schwerer löslichen Isomeren (aus Aceton).

Andere stark polare Addenden, die sich zum Abfangen von in situ erzeugten Ketenen gut bewährt haben, wie Chloral [7] oder Imido-dithiokohlensäureester, $\text{R}^1\text{N}=\text{C}(\text{SR}^2)\text{SR}^3$ [8], addieren sich nicht an Thioketene, auch wenn sie im großen Überschuß verwendet werden.

Beispiel:

In eine Suspension von 194 g (1), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CN}$, in 1,2 l CH_2Cl_2 leitet man bei 10 bis 15 °C 92 g Phosgen ein. Man rührt $\frac{1}{2}$ Std. bei 20 °C, filtriert von Salzen ab und dampft das Lösungsmittel bei höchstens 30 °C im Vakuum ab. Man erhält 117 g (2a). Eine aus Cyclohexan umkristallisierte Probe bildet hellgelbe Blättchen und schmilzt bei 103–105 °C (Zers.).

33,6 g (2a) und 40,2 g 4-Chlorbenzhydroxamsäurechlorid werden in 550 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei 0 bis 10 °C tropfenweise mit 21,2 g Triäthylamin versetzt. Nach 2-stündigem

Rühren bei 20 °C saugt man ab, wäscht mit wenig Methylenchlorid, Aceton und mit viel Wasser: 39,8 g (7b), aus Aceton schwach gelbe Blättchen vom Fp = 210 °C (Zers.).

Eingegangen am 19. September 1966 [Z 334]

[1] US-Pat. 3035030 (10. Juni 1960), Du Pont de Nemours, Erf.: E. G. Howard.

[2] R. Gompper u. W. Töpfl, Chem. Ber. 95, 2861 (1962).

[3] US-Pat. 3048596 (31. Aug. 1960), Du Pont de Nemours, Erf.: W. R. Hatchard.

[4] V. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 353 (1888); 23, 1571 (1890); 24, 3535 (1891).

[5] P. Yates u. R. Moore, J. Amer. chem. Soc. 80, 5577 (1958).

[6] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).

[*] Über die geometrische Anordnung von R¹ und R² soll keine Entscheidung getroffen werden.

[7] D. Borrmann u. R. Wegler, Chem. Ber. 99, 1245 (1966).

[8] R. Wegler u. C. Metzger, DBP-Anm. F 43349 IVd/12p (4. Juli 1964).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

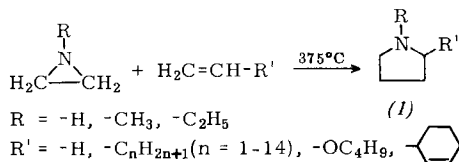
Cycloadditionen bei der thermischen Spaltung von Aziridinen in Gegenwart von Olefinen^[1]

M. Fremery, Hamburg

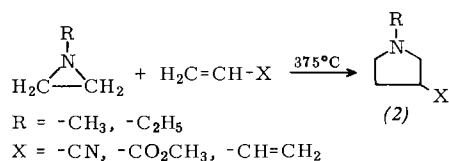
GDCh-Ortsverband Ruhr, am 14. Juli 1966 in Mülheim

Aziridine addieren sich oberhalb 300 °C unter Bildung von Pyrrolidinen (1) an Olefine. Die einstufige Reaktion kann entweder in flüssiger Phase im Autoklaven bei autogenem Druck oder in der Gasphase im Durchflußreaktor ausgeführt werden. Die Additionen verlaufen je nach Olefin mit Umsätzen von 35 bis 98 %. Das Olefin muß im 10- bis 20-fachen Überschuß vorliegen.

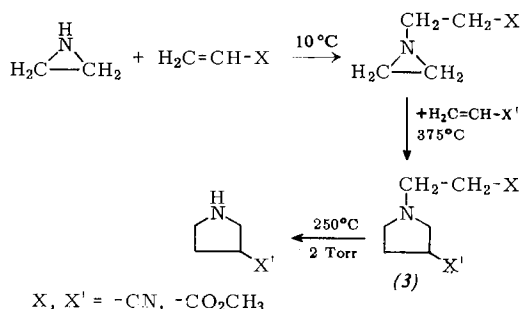
Alkene mit endständiger Doppelbindung sind wesentlich bessere Akzeptoren als Olefine mit mittelständiger Doppelbindung oder cyclische Alkene. NMR-Untersuchungen ergaben, daß die Alkylreste von Olefinen mit endständiger Doppelbindung in den Pyrrolidinen ausschließlich an C-2 stehen.



Olefine, deren Doppelbindung durch elektronegative Substituenten aktiviert ist, reagieren mit Aziridinen zu Pyrrolidinen (2), die den Substituenten an C-3 tragen.



Für diese Reaktion können jedoch nur N-substituierte Aziridine verwendet werden, da Aziridine ohne Substituent am Stickstoff zu Nebenreaktionen führen. Man erhält Pyrrolidine mit funktionellen Gruppen an C-3 und ohne



[1] Diese Arbeit wurde in den Laboratorien der Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA), ausgeführt.

Substituenten am Stickstoff jedoch, wenn man das als Ausgangsmaterial dienende Äthylenimin zunächst am Stickstoff mit einer gegen Wasserstoff austauschbaren Gruppe substituiert. Zu diesem Zweck erwies sich die Umsetzung von Äthylenimin mit Olefinen als günstig, deren Doppelbindung durch elektronegative Gruppen aktiviert ist (Prinzip der Michael-Reaktion):

Aus den gebildeten Pyrrolidinen (3) ließ sich der Substituent am Stickstoff durch eine thermische Retro-Michael-Reaktion wieder entfernen.

Auch Acetylen reagiert oberhalb 300 °C mit Aziridinen unter 1,3-Cycloaddition, wobei sich die entsprechenden Pyrrolidine und Pyrrole bilden.

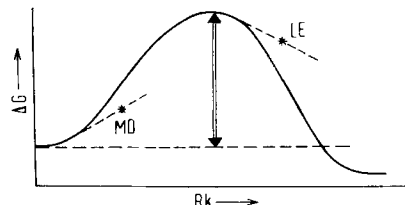
Das Aziridin wird bei diesen Reaktionen an einer C-N-Bindung gespalten. Ob die Cycloaddition radikalisch oder ionisch verläuft, ist noch ungeklärt. Beide Reaktionsweisen könnten die Stereoselektivität der zu (1) und (2) führenden Reaktionen erklären. [VB 22]

Quantentheoretische Abschätzungen chemischer Reaktivitäten

O. E. Polansky, Wien

Physikalisch-chemisches Kolloquium der Technischen Universität Berlin, am 24. Juni 1966

Mit der einfachen HMO-Theorie können chemische Reaktivitäten auf Grund der Moleküldiagramme (MD) oder auf Grund der Lokalisierungsenergien (LE) diskutiert werden. Als Maß für den Übergangszustand wird im ersten Fall ein Zustand zwischen Ausgangssystem und aktiviertem Komplex, im zweiten Fall ein Zustand zwischen aktiviertem Komplex und Reaktionsprodukt benutzt (siehe Abb.). Da beide Zustände fiktiv sind und nicht dem Übergangszustand entsprechen, ergeben sich für beide Methoden gewisse Unzulänglichkeiten, welche von R. D. Brown, ausführlich diskutiert wurden^[1].



Vorausgesetzt, daß der aktivierte Komplex, welcher bei den individuellen Reaktionen eines bestimmten Reaktionstyps durchlaufen wird, immer wieder in demselben, nicht zu breiten Bereich der Reaktionskoordinate (Rk) liegt sowie ferner, daß die Substituenten der Reaktionszentren keinen sterischen

[1] R. D. Brown, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 6, 63 (1952).