

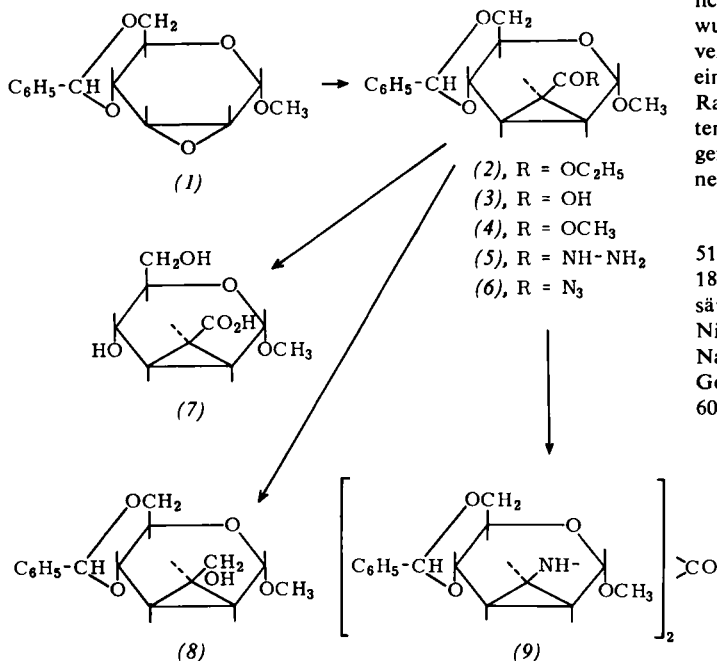
- [2] W. A. Schmidt, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1962; Z. Naturforsch. 19a, 318 (1964).
 [3] H. D. Beckey, Z. Naturforsch. 14a, 712 (1959).
 [4] V. I. Shvachko, Ya. M. Fogel u. V. Ya. Koloj, Kinetics and Catalysis 7, 734 (1966).
 [5] R. Brill, E.-L. Richter u. E. Ruch, Angew. Chem. 79, 905 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 882 (1967).

Synthese von Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-(2-hydroxyäthyliden)- α -D-mannopyranosid, einem Cyclopropanzucker

Von W. Meyer zu Reckendorf und U. Kamprath-Scholtz^[*]

Die von Horner^[1] beschriebene PO-aktivierte Olefinierung ist zur Herstellung von Zuckern mit verzweigtem Kohlenstoffgerüst bisher kaum eingesetzt worden. Ihre Anwendung zur Darstellung von Cyclopropanverbindungen aus Epoxiden wurde in der Zuckerreihe noch nicht beschrieben.

Wir setzten das Epoxid (1)^[2] mit Diäthoxyphosphorylessigsäure-äthylester^[3], $(C_2H_5O)_2PO-CH_2COOC_2H_5$, und NaH in Dioxan um. Bei genügend langer Reaktionsdauer (3 Tage bei 80 °C) wurde (1) weitgehend, jedoch nicht vollständig verbraucht. Da die Abtrennung des Produktes schwierig war, haben wir das Gemisch (1) + (2) vorsichtig verseift (1 N NaOH/Aceton bei Raumtemperatur), wobei nicht umgesetztes Epoxid (1) zurückblieb, und erhielten die Säure (3) mit 46 % Ausbeute, Fp = 191–192 °C, $[\alpha]_D^{20} = +57^\circ$ (c = 1 in $CHCl_3$). Veresterung mit Diazomethan ergab den Methyl-ester (4), Ausbeute > 90 %, Fp = 164–166 °C, $[\alpha]_D^{20} = +57^\circ$ (c = 1 in $CHCl_3$). Die angegebene Konfiguration folgte aus dem NMR-Spektrum^[4] (100 MHz, in $CDCl_3$, ppm gegen TMS): H-1: $\delta = 4,83$ (Singulett, $J_{1,2} = 0$ ^[5]); H-2: $\delta = 1,83$; H-3: $\delta = 2,12$ ($J_{2,3} = 9,1$ Hz, *cis*); H-4: $\delta = 3,50$ ($J_{3,4} = 1,9$ Hz); H-7: $\delta = 1,68$ ($J_{3,7} = 4,6$ Hz, *trans*; $J_{2,7} = 5,0$ Hz, *trans*). In C_6D_6 : H-4: $\delta = 3,14$; H-5: $\delta = 3,75$ ($J_{4,5} = 9,0$ Hz, *diaxial*).



Aus der Fülle der mit (3) und (4) möglichen Reaktionen wurden die folgenden untersucht: Umsetzung von (4) mit Hydrazinhydrat in Äthanol (16 Std., Rückfluß) ergab das Hydrazid (5) mit quantitativer Ausbeute; Fp = 236–238 °C, $[\alpha]_D^{20} = +42^\circ$ (c = 1 in $CHCl_3/10\%$ CH_3OH). Reaktion von (3) mit Chlorameisensäureester/Triäthylamin/ NaN_3 ^[6] lieferte das Azid (6), Ausbeute 85 %, Fp = 100–101 °C, $[\alpha]_D^{20} = +52^\circ$ (c = 1 in $CHCl_3$), das durch Erhitzen in wasser-

freiem Toluol (1 Std., Rückfluß) nach Wasserzugabe und weiterem Kochen (16 Std.) das Harnstoff-Derivat (9) mit 91 % Ausbeute gab; Fp = 241–245 °C, $[\alpha]_D^{20} = +59,5^\circ$ (c = 1 in $CHCl_3$). Die weitere Hydrolyse der Säure (3) verlief nur bis (7), Ausbeute 80 %, Fp = 133–134 °C, $[\alpha]_D^{20} = +5^\circ$ (c = 1 in CH_3OH). Die glykosidische Bindung ist gegen 5 N HCl stabil. Reduktion des Esters (4) mit $LiAlH_4$ in Tetrahydrofuran (1,5 Std., Rückfluß) gab den Alkohol (8) mit 74 % Ausbeute, Fp = 140–142 °C, $[\alpha]_D^{20} = +72^\circ$ (c = 1 in $CHCl_3$).

Eingegangen am 28. November 1967 [Z 681]

[*] Dr. W. Meyer zu Reckendorf und U. Kamprath-Scholtz, cand. pharm. U. Kamprath-Scholtz, Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität 44 Münster, Hittorfstraße 58–62

- [1] L. Horner, Fortschr. chem. Forsch. 7, 1 (1966).
 [2] N. K. Richtmyer in R. L. Whistler u. M. L. Wolfrom: Methods in Carbohydrate Chemistry. Academic Press, New York, London 1962, Bd. I, S. 106.
 [3] W. S. Wadsworth u. W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 83, 1733 (1961).
 [4] Herrn Dr. J. C. Jochims, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, danken wir für Aufnahme und Interpretation der 100-MHz-Spektren.
 [5] Die dadurch wahrscheinlich gemachte *manno*-Konfiguration wird bestätigt durch Vergleich mit (1) (H-1: $\delta = 5,0$ ppm, Dublett, $J_{1,2} \approx 2,5$ Hz) und dem entsprechenden *manno*-Epoxid (H-1: $\delta = 4,9$ ppm, Singulett), welches mit (4) analoger Konfiguration ebenfalls keine Kopplung zwischen H-1 und H-2 zeigt.
 [6] J. Weinstock, J. org. Chemistry 26, 3511 (1961).

Passivierung von Raney-Nickel durch Nitrile. — Hydrierung in saurer Lösung

Von P. Tinapp^[*]

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die Möglichkeiten der Nitrilhydrierung bei verschiedenen pH-Werten wurde festgestellt, daß die Auflösung von Raney-Nickel in verdünnten, nicht oxidierenden Mineralsäuren durch Zusatz eines Nitrils unterbunden werden kann. Die Aktivität des Raney-Nickels bleibt in diesem stark sauren Medium erhalten. Entgegen der bisherigen Annahme sind also Hydrierungen mit Raney-Nickel in Gegenwart von verdünnten Mineralsäuren grundsätzlich möglich.

Arbeitsvorschrift:

51,5 g (0,5 mol) Benzonitril wurden in einer Mischung aus 180 ml Tetrahydrofuran, 20 ml Wasser und 50 g Schwefelsäure (96-proz.) gelöst und nach Zugabe von ca. 10 g Raney-Nickel bei Raumtemperatur unter Normaldruck hydriert. Nach ca. 5 Std. war die Wasserstoffaufnahme beendet. Das Gemisch wurde, ohne vom Katalysator abzufiltrieren, in ca. 600 ml Wasser gegossen und der entstandene Benzaldehyd

Tabelle 1. Passivierung von Raney-Nickel durch Nitrile: 1 g Raney-Nickel wurde in 25 ml einer 25-proz. wäßrig-äthanolischen Schwefelsäure suspendiert und das Nitril solange zugetropft, bis die Wasserstoffentwicklung aufhörte. Der für Benzonitril gefundene Wert wurde gleich 1 gesetzt, die Werte der anderen Nitrile wurden unter Berücksichtigung der Molekulargewichte darauf bezogen.

| Nitril | Nitrilaktivität bezogen auf Benzonitril = 1 (Mittelwert) |
|-----------------|--|
| Zimtsäurenitril | 0,7 |
| Acrylnitril | 1,03 |
| m-Tolunitril | 1,1 |
| o-Tolunitril | 1,18 |
| n-Hexylcyanid | 1,69 |
| Acetonitril | 1,75 |
| Benzylcyanid | 1,34 |

mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden einmal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die anschließende Destillation ergab 41 g (79 %) Benzaldehyd.

Das Verfahren kann auf andere aromatische Nitrile angewendet werden. Wie weit dabei der Einfluß des Lösungsmittels oder der Substituenten berücksichtigt werden muß, ist Gegenstand einer weiteren Untersuchung.

Über das Zustandekommen des Passivierungseffekts sind vorerst keine Aussagen möglich. Die Menge des zur Passivierung benötigten Nitrils hängt von der Menge Raney-Nickel und von der Art des Nitrils ab. α,β -Ungesättigte und aromatische Nitrile hemmen die Auflösung des Raney-Nickels am stärksten. Möglicherweise kommt die Passivierung also durch π -Komplex-Bildung an der CN-Gruppe zustande. Komplexe dieser Art sind bereits beschrieben worden^[1].

Eingegangen am 9. November und 11. Dezember 1967 [Z 679]

[*] Dr. P. Tinapp
Pharmazeutisches Institut der Universität
53 Bonn, Kreuzbergweg 26

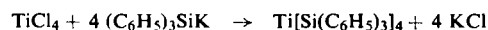
[1] W. Z. Heldt, J. organometallic Chem. 6, 292 (1966).

Verbindungen mit Si—Ti-Bindungen

Von E. Hengge und H. Zimmermann[*]

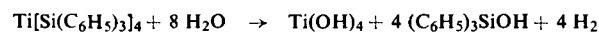
Verbindungen mit bisher nicht bekannten Si—Ti-Bindungen erhielten wir durch Reaktion von Triphenylsilylkalium mit Titanhalogeniden. Die Stabilität der Si—Ti-Bindung wird durch Neopentanstrukturen, die bei Verbindungen der 4. Hauptgruppe besonders stabil sind oder durch π -gebundene Substituenten am Titan wesentlich unterstützt.

Ein charakteristisches Beispiel ist die Bildung von Tetrakis(triphenylsilyl)titan aus TiCl_4 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiK}$:



Man tropft ätherische Lösungen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiK}$ und TiCl_4 gleichzeitig unter Rühren bei 0°C in Äther. Nach Rühren über Nacht wird auf ein Gemisch aus Eis und 2 N HCl gegossen, Äther und Wasser werden abgetrennt, und der Niederschlag wird nach Waschen mit Methanol/Wasser und Äther aus Xylol umkristallisiert (Ausbeute 44 %).

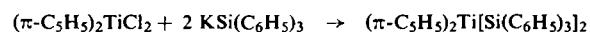
Tetrakis(triphenylsilyl)titan ist eine weißgelbe Substanz, die bei 395–400°C unter Zersetzung schmilzt. Sie ist sehr schwer löslich in Xylol, Toluol und Benzol, in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich. Ihre besondere Stabilität dürfte vor allem in der starken Abschirmung durch die Phenylgruppen in der Neopentanstruktur und in der hohen Symmetrie begründet sein. WäBriges Alkali zersetzt die Verbindung langsam unter H_2 -Entwicklung:



Die entwickelte Wasserstoffmenge entspricht der berechneten ($\text{Si}:\text{H}_2 = 1:1$).

Das IR-Spektrum zeigt neben den üblichen CH_2 , Phenyl- und Si-Phenyl-Banden eine neue Bande bei 900–940 cm^{-1} . Diese Schwingung hängt möglicherweise mit dem Neopentangerüst zusammen, da bei ähnlichen Verbindungen wie $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{Si}$ ähnliche Banden auftreten.

Mit $\text{Cl}_2\text{Ti}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ reagiert $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiK}$ ebenfalls unter Bildung einer Si—Ti-Bindung:



Die Reaktion führt man in Diglym (Diäthylenglykol-dimethyläther) unter Eiskühlung aus. Die entstehende rotbraune Lösung wird eingedampft und mit Chloroform extrahiert.

Mit Pentan fällt man das gelbe Bis(triphenylsilyl)di(π)cyclopentadienyltitan aus. Reinigung durch Sublimation bei 280°C, Ausbeute 35 %.

Eingegangen am 30. November 1967 [Z 682]

[*] Prof. Dr. E. Hengge und Dipl.-Ing. H. Zimmermann
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
A-8010 Graz (Österreich), Rechbauerstraße 12

Bildung von 3,4-Diaza-1,3,5-hexatrienen aus Alkenylaminen und Diazoalkanen

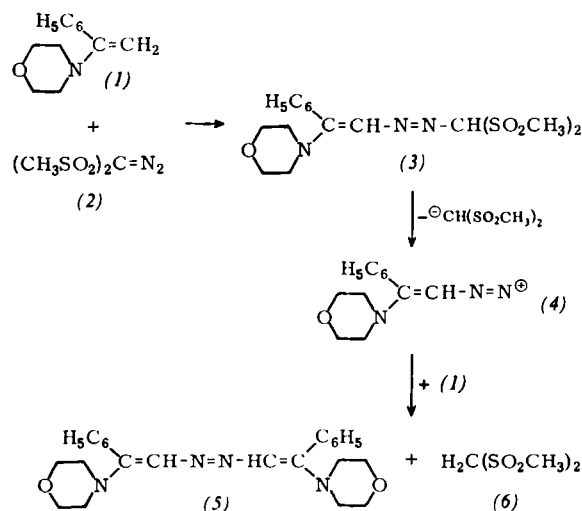
Von U. Schöllkopf, E. Wiskott und K. Riedel[*]

Alkenylamine scheinen mit gewöhnlichen Diazoalkanen nicht oder nur äußerst träge zu reagieren^[1]. Wir haben gefunden, daß sie sich dagegen bereitwillig mit solchen Diazoalkanen umsetzen, die ausgesprochenen Diazoniumcharakter besitzen. Unter Übertragung der DiazoGruppe und anschließender Kupplung entstehen dabei 3,4-Diaza-1,3,5-hexatriene.

Läßt man beispielsweise Dimesyldiazomethan (2) in Chloroform bei Raumtemperatur 24 Std. mit zwei Äquivalenten α -Morpholinostyrol (1) reagieren, so bildet sich neben Dimesylmethan (6) (84 % Ausbeute) mit ca. 65 % Ausbeute 1,6-Dimorpholino-1,6-diphenyl-3,4-diaza-1,3,5-hexatrien (5), $\text{Fp} = 210\text{--}212^\circ\text{C}$ (Zers.) aus Chloroform oder Tetrahydrofuran mit Methanol gefällt; NMR (DCCl_3 , τ): 2,6 (m, 10 H); 3,16 (s, 2 H); 6,3 (q, 8 H); 7,0 (q, 8 H); UV (λ_{max} , m μ , CH_3OH bzw. C_6H_{12}): 261 bzw. 254 (8800), 431 bzw. 401 (28000)^[2].

Zur Isolierung engt man weitgehend ein, filtriert und fällt (5) aus der Mutterlauge mit Methanol. Wie (2) reagieren auch Bis(benzolsulfonyl)diazomethan und Nitrodiazoessigsäure-äthylester^[3], nicht aber Diazoessigsäure-äthylester selbst oder Diphenyldiazomethan.

Vermutlich bildet sich aus (1) und (2) zunächst die Azoverbindung (3), die dann — möglicherweise $\text{S}_{\text{N}}1$ -artig über das Vinyl Diazoniumium (4)^[4] — mit einem zweiten Molekül α -Morpholinostyrol (1) zu (5) und (6) weiterreagiert.



Wie die verhältnismäßig einfachen NMR- und Elektronenspektren nahelegen, wird von den sechs für (5) denkbaren Stereoisomeren nur eines gebildet; eine Zuordnung konnte noch nicht getroffen werden.

In 2 N HCl löst sich (5) unter Verschiebung von λ_{max} von 261 auf 248 m μ und von 431 auf 346 m μ . Die Protonierung erfolgt wahrscheinlich an den Stickstoffatomen der Morpholinoreste, wo nach der HMO-Rechnung^[5] die größte π -