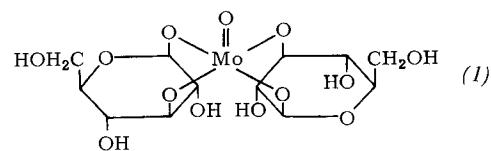


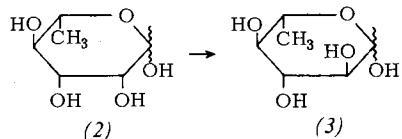
Durch Molybdat-Ionen katalysierte Epimerisierungen bei Kohlenhydraten

Von Vojtech Bilík, Wolfgang Voelter und Ernst Bayer^[*]

Sämtliche Aldopyranosen mit freien Hydroxygruppen an C-1 bis C-3 reagieren mit dem Molybdat-Ion^[1]. Bisher wurden diese Zucker-Molybdat-Komplexe zur Konfigurations- und Konformations-Analyse von Kohlenhydraten durch Messungen des Circulardichroismus verwendet. Wir fanden jetzt eine neue Zuckersynthese, bei der diese Komplexe als Zwischenstufen auftreten. Erhitzt man z. B. D-Glucose mit Molybdansäure in wäßriger Lösung, dann bilden sich nach mehrstündiger Reaktion 25% D-Mannose. Diese Epimerisierung wird durch die Ausbildung eines Glucose-Molybdat-Komplexes der Struktur (1) verständlich.



Durch Epimerisierung von L-Rhamnose (2) mit Molybdän-säure entstehen nach unseren Untersuchungen über den L-Rhamnose-Molybdat-Komplex 60% L-Chinovose (3).



Dieser Zucker war bisher nur über vielstufige Synthesen in schlechter Ausbeute zu erhalten^[2]. Durch diese mit guter Ausbeute verlaufende Epimerisierung werden auch andere seltene Zucker zugänglich, z. B. D-Talose aus D-Galaktose^[3].

L-Chinovose (3)

100 g L-Rhamnose (2), 1 g Molybdänsäure und 500 ml Wasser werden 3 Std. auf 95°C erhitzt. Anschließend wird filtriert, mit basischem Ionenaustauscher deionisiert und unter verminderterem Druck zu einem Sirup eingedampft, der in wasserfreiem Äthanol gelöst und nochmals bis zur Trockene eingeengt wird. Der Sirup wird in 100 ml wasserfreiem Äthanol gelöst und in der Wärme mit 200 ml Äthylacetat versetzt. Bei Raumtemperatur kristallisieren 33 g L-Chinovose (3) aus. Das Filtrat wird eingeengt und wie oben beschrieben erneut epimerisiert, wobei weitere 20 g

[*] Dr. V. Bilík, Priv.-Doz. Dr. W. Voelter und Prof. Dr. E. Bayer
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] W. Voelter, Dissertation, Universität Tübingen 1966; W. Voelter, E. Bayer, R. Records, E. Bunnenberg u. C. Djerassi, Liebigs Ann. Chem. 718, 238 (1968); W. Voelter, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 350, 15 (1969); W. Voelter, G. Kuhfittig, G. Schneider u. E. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 734, 126 (1970); W. Voelter, Proc. Fifth Internat. Conf. on Organometallic Chemistry, Moskau 1971, im Druck.

[2] P. Karrer u. A. Boettcher, Helv. Chim. Acta 36, 570 (1953); E. Fischer u. K. Zach, Chem. Ber. 45, 3761 (1912).

[3] V. Bilik, Chem. Zvesti, im Druck; V. Bilik, W. Voelter u. E. Bayer, noch unveröffentlicht.

(3) erhalten werden. Durch Umsetzung des dabei erhaltenen Zweit-Filtrats können nochmals 13 g (3) isoliert werden. Der Zucker wird aus wasserfreiem Äthanol umkristallisiert ($F_p = 151^\circ C$, $[\alpha]_D^{24} = -64^\circ$ (5 min) $\rightarrow -48^\circ$ (10 min) $\rightarrow -30^\circ$ (2 Std.); $c = 2.0$, H_2O).

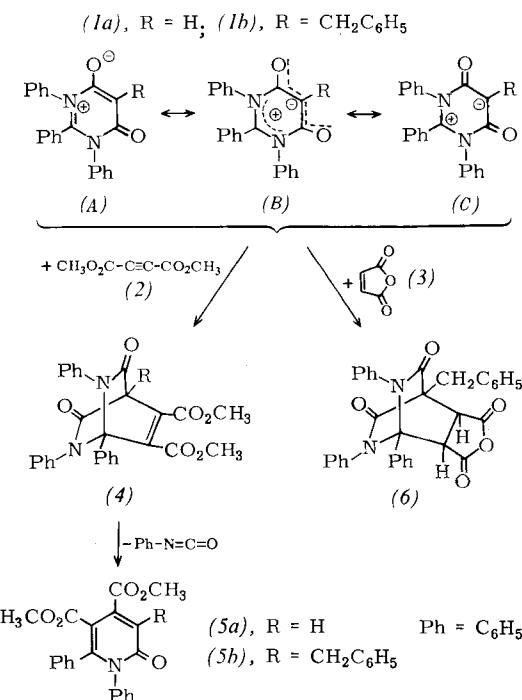
Eingegangen am 13. August 1971 [Z 488]

Cycloadditionen mit mesomeren Pyrimidinbetainen^[1]

Von Thomas Kappe und Wolfgang Lube^[*]

Kürzlich berichteten wir über die Synthese von mesomeren Pyrimidinbetainen (A), welche nur durch eine Reihe zwittrionischer Grenzformeln beschreibbar sind^[2]. Die Formulierung (B) bringt die Ladungsverteilung in diesen Verbindungen am besten zum Ausdruck. Die Schreibweise in der „Sextett-Grenzformel“ (C) nach Huisgen^[3] zeigt, daß es sich hierbei um potentielle Ausgangsverbindungen für 1,4-dipolare Cycloadditionen^[3] handelt. Während fünfgliedrige mesoionische Heterocyclen in vielen Fällen erfolgreich für 1,3-dipolare Cycloadditionen^[4] eingesetzt werden können und wieder Fünfringsysteme liefern, sollten demnach die mesomeren Sechsringbetaine (1) für 1,4-dipolare Cycloadditionen geeignet sein und zu sechsgliedrigen Heterocyclen führen.

Daß diese Vorstellung zutrifft, zeigt die Umsetzung von (1) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (2) und Maleinsäureanhydrid (3)^[5]. So reagieren (1a) und (1b) mit (2) unter Verlust von Phenylisocyanat in guter Ausbeute zu den 2-Pyridonen (5a) bzw. (5b). Wie in analogen Reaktionen mit Acetylen-Derivaten^[4, 5] führt die Rearomatisierungstendenz zur Eliminierung eines Neutralmoleküls (in



[*] Doz. Dr. Th. Kappe und cand. chem. W. Lube
 Institut für Organische Chemie der Universität
 A-8010 Graz, Heinrichstraße 28 (Österreich)

diesem Falle $C_6H_5N=C=O$) aus dem primären Additionsprodukt (4).

Bei der Umsetzung von (1b) mit Maleinsäureanhydrid (3) war es uns jedoch möglich, das 1:1-Addukt (6) zu isolieren^[6]. Der Strukturbeweis für (6) wird vor allem durch das massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewicht (528) und das NMR-Spektrum (in DMSO) erbracht. Dieses zeigt ein von den Methylen-Protonen der Benzylgruppe herrührendes Singulett bei $\delta=3.70$, zwei Dubletts der *cis*-ständigen Protonen in 7- und 8-Stellung bei $\delta=4.32$ und 5.53, $J=9.5$ Hz, sowie 20 aromatische Protonen bei $\delta=6.8$ bis 8.8. Mit der Struktur steht auch das IR-Spektrum (in KBr) mit den Anhydridbanden bei 1860 und 1790 cm^{-1} sowie den C=O-Banden bei 1710 und 1670 cm^{-1} in Einklang.

2-Pyridone (5a) und (5b)

Die Lösungen von 5 mmol (1a) bzw. (1b) in 25 ml Chlorbenzol werden mit 1.4 ml (10 mmol) (2) 16 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen im Vakuum wird der Rückstand mit Petroläther digeriert. (5a): Ausbeute 83%, farblose Nadeln aus Methanol, $F_p=168-170^\circ\text{C}$ ^[7]; freie Dicarbonsäure (durch Verseifen mit 1N NaOH): $F_p=253-256^\circ\text{C}$ ^[7]. (5b): Ausbeute 67%, farblose Nadeln aus Äthanol, $F_p=159-161^\circ\text{C}$ ^[7]; freie Dicarbonsäure: $F_p=235-237^\circ\text{C}$ ^[7].

4-Benzyl-3,5-dioxo-1,2,6-triphenyl-2,6-diazabicyclo[2.2.2]-octan-7,8-dicarbonsäureanhydrid (6)

1.07 g (2.5 mmol) (1b) und 0.25 g (2.5 mmol) (3) werden gut verrieben und 15 min auf 170°C erhitzt. Nach Digerieren der Schmelze mit Cyclohexan wird aus Chlorbenzol kristallisiert. Ausbeute 61%; $F_p=231-233^\circ\text{C}$ ^[7].

Eingegangen am 16. August 1971 [Z 492]

[1] Mesioionische Malonylheterocyclen, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: [2].

[2] Th. Kappe u. W. Lube, Monatsh. Chem. 102, 781 (1971).

[3] R. Huisgen, Z. Chem. 8, 290 (1968).

[4] Zusammenfassungen: M. Ohta u. H. Kato in J. P. Snyder: Non-benzoid Aromatics, Academic Press, New York 1969, S. 117ff.; R. Huisgen in „Aromaticity“, Chem. Soc. Spec. Publ. No. 21, London 1967, S. 51.

[5] Analoge Reaktionen des bicyclischen „anhydro-2-Hydroxy-1-methyi-4-oxopyrido[1,2-a]pyrimidinium-hydroxids“ mit Acetylendicarbonsäure-Derivaten beschrieben kürzlich K. T. Potts u. M. Sorm, J. Org. Chem. 36, 8 (1971).

[6] Die Schwierigkeit, Addukte wie (6) zu isolieren, liegt in folgendem: Wenn in (1) R=H ist, tritt lediglich „En-Addition“ ein, wie dies Potts [5] bei der Reaktion des von ihm verwendeten Zwitterions mit Tetracyanäthylen oder Azodicarbonsäureester bereits beobachtete. Wie wir fanden, kann in (1) aber auch ein Substituent wie C_6H_5 aus elektronischen und vor allem aus sterischen Gründen die Addition verhindern.

[7] Die Struktur der Produkte wird durch Elementaranalysen (C, H, N), IR- und NMR-Spektren bestätigt.

Fixierung von Trimethylsilylnitren als μ_3 -Trimethylsilylimido-(dekacarbonyltrieisen)

Von Ernst Koerner von Gustorf und Rosemarie Wagner^[*]

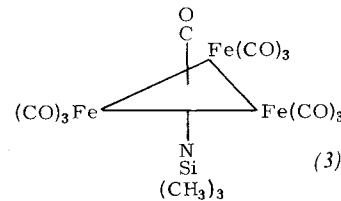
Trimethylsilylazid^[1] (1) zeichnet sich gegenüber Organonitrenen durch seine wesentlich höhere thermische Bestän-

[*] Dr. E. Koerner von Gustorf und R. Wagner
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Abteilung Strahlenchemie
433 Mülheim-Ruhr, Stiftstraße 34–36

digkeit aus (K_p ₇₆₀=95°C), die auf d_{p,p}-Wechselwirkungen zwischen Silicium und Stickstoff zurückgeführt wird^[2]. Eine ähnliche Stabilisierung ist für das sich von (1) durch N₂-Abspaltung ableitende Trimethylsilylnitren (2) zu erwarten. Über die Chemie von (2) ist bisher kaum etwas bekannt^[3]. Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Stabilisierung labiler Zwischenverbindungen in Übergangsmetallkomplexen^[4] haben wir versucht, (2) bei der Zersetzung von (1) als Carbonyleisen-Komplex abzufangen.

Analog zu Organoaziden^[5] zerstetzt sich (1) in Gegenwart von Fe₂(CO)₉ bereits bei Raumtemperatur. Dabei entsteht (CH₃)₃SiN[Fe₃(CO)₁₀] (3) in Form braunroter Kristallnadeln, die sich bei 110°C zersetzen ohne zu schmelzen. Das Massenspektrum von (3) zeigt neben dem Molekülion Fragmentionen, die dem sukzessiven Verlust von 10 CO entsprechen. Das ¹H-NMR-Spektrum (in Benzol) weist eine (CH₃)₃Si-Gruppe als Singulett bei 9.57 τ aus, das gegenüber demjenigen von (1) (9.89 τ) nur geringfügig zu niedrigerem Feld verschoben ist. Im relativ bandenarmen IR-Spektrum (in n-Hexan) findet man fünf Valenzschwingungen terminaler CO-Gruppen bei 2048, 2019.5, 2014, 1993 und 2088 cm^{-1} , deren Intensitäten in der angegebenen Reihenfolge stark abnehmen. Eine intensive Bande bei 1743 cm^{-1} ist verbrückendem CO zuzuordnen^[6, 7]. Die symmetrische CH₃-Deformationsschwingung der (CH₃)₃Si-Gruppe erscheint in (3) wie in (1) bei 1255 cm^{-1} (in CCl₄).

Die Daten von (3) sind in Einklang mit einer Formulierung als Trimethylsilylnitren-[Fe₃(CO)₁₀]-Komplex. Der Vergleich mit den bekannten, ähnlich konfigurierten Organonitren-Komplexen (CH₃N)₂[Fe₃(CO)₉]^[8] und C₄H₉N[π-C₅H₅Ni]₃^[9] legt den nachstehenden Strukturvorschlag für (3) nahe. Das Trimethylsilylnitren fungiert dabei als 4-Elektronen-Donor, was zu einem „closed shell“-Komplex führt.



[1] L. Birköfer u. P. Wegner, Org. Syn. 50, 107 (1970).

[2] L. Birköfer u. A. Ritter, Angew. Chem. 77, 414 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 417 (1965).

[3] W. Lwowski: Nitrenes, Interscience, New York 1970, S. 423.

[4] E. Koerner von Gustorf u. F.-W. Grevels, Fortschr. Chem. Forsch. 13, 366 (1969).

[5] M. Dekker u. G. R. Knox, Chem. Commun. 1967, 1243.

[6] K. Nakamoto in M. Tsutsui: Characterization of Organometallic Compounds, Part I. Interscience, New York 1969, S. 73.

[7] Eine alternative Zuordnung dieser Bande als CO-Valenzschwingung in komplexiertem (CH₃)₃Si—N=C=O oder (CH₃)₃Si—CO—N< (beide Liganden könnten durch Reaktion von (2) mit CO entstehen) scheidet aus. In diesem Fall müßte (3) koordinativ ungesättigt sein, was mit seinen Eigenschaften unvereinbar ist.

[8] R. J. Doedens, Inorg. Chem. 8, 570 (1969).

[9] S. Otsuka, A. Nakamura u. T. Yoshida, Inorg. Chem. 7, 261 (1968); Liebigs Ann. Chem. 719, 54 (1968).

[10] B. L. Barnett u. C. Krüger, Angew. Chem. 83, 969 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 12 (1971).

[11] R. J. Doedens u. L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4847 (1966).

[12] (CH₃)₃SiN[Fe₃(CO)₁₀]: Die Zusammensetzung wird durch vollständige Elementaranalyse bestätigt; Mol.-Gew. (kryosk. in Benzol) 538, ber. 535.