

matischen Vierkreisdiffraktometer (Hilger-Watts, Typ Y 290; Mo_K-Strahlung; Graphit-Monochromator) gemessen^[4] [Elementarzelle: $a = 1047.9(4)$, $b = 1302.2(1.1)$, $c = 754.5(5)$ pm; $\beta = 90.31(3)^\circ \approx 1.576(1)$ rad; Raumgruppe C_{2h}⁵-P2₁/n; Z = 4; d_{ref} = 6.31, d_{pyk} = 6.25 g cm⁻³]. Die Strukturbestimmung mit 1135 unabhängigen Reflexen führte nach dreidimensionalen Fourier-Methoden zu einem vollständigen Strukturmodell (R-Wert 0.062 nach empirischer Absorptionskorrektur)^[2]. Nach diesem Modell trifft die Hayeksche Formulierung^[3] nicht zu; vielmehr liegen im Gitter planare Bis(jodomercuro)hydroxo-mercurio-oxonium-Ionen $[\text{O}(\text{HgJ})_2\text{HgOH}]^+$ (Abb. 1) und ClO₄⁻-Ionen vor. Damit ist unseres Wissens erstmals ein einkerniger, in zweiter Sphäre inhomogener Metallo-Komplex aufgefunden worden.

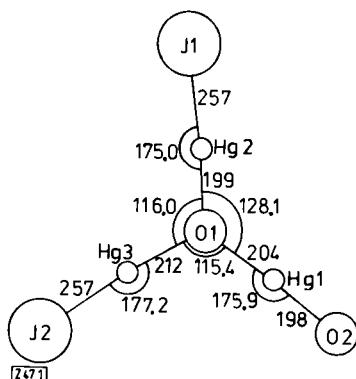


Abb. 1. Struktur des Kations $[\text{O}(\text{HgJ})_2\text{HgOH}]^+$; Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Die Abweichungen des Schweratomgerüsts von C_{2v}-Symmetrie sind durch verschiedene starke zusätzliche Wechselwirkungen zwischen ClO₄⁻-Ionen und Hg-Atomen des Kations bedingt; intermolekulare, die Symmetrie störende Kontakte bestehen auch zwischen J- und Hg-Atomen.

Der gemittelte Abstand zwischen dreibindigem Sauerstoff und Quecksilber R(O—Hg) = 205 pm stimmt mit den Abständen in $[\text{O}(\text{HgCl})_3]^+$ (R(O—Hg) = 205 pm)^[5] überein. Die beiden gleichen Abstände R(Hg—J) = 257 pm sind gegenüber der vergleichbaren gelben Modifikation von HgJ₂ (R(Hg—J) = 261.7 pm)^[6] signifikant verkürzt (Effekt der positiven Formalladung am Sauerstoff-Zentralatom). Ähnlich extrem kurze Abstände wie zwischen Hg(1) und dem Hydroxysauerstoff O(2) (R(Hg—O) = 198(3) pm; Abb. 1) sind nur von Na₂HgO₂ (R(Hg—O) = 196 pm; Standardabweichung nicht angegeben)^[7] bekannt.

Das Vorliegen einer in so ungewöhnlicher Form an Quecksilber koordinierten Hydroxygruppe, deren Proton sich röntgenographisch nicht lokalisieren lässt, und die Ausbildung einer schwachen H-Brückenbindung zu einem ClO₄⁻-Ion konnten schwingungsspektrometrisch gesichert werden. Im isotopen, analog darstellbaren Tetrafluoroborat $[\text{O}(\text{HgJ})_2\text{HgOH}]^+\text{BF}_4^-$ ist diese H-Brücke zwischen dem komplexen Kation und dem Anion nach Aussage der sich sonst völlig entsprechenden Schwingungsspektren noch schwächer.

Eingegangen am 8. März 1974 [Z 47]

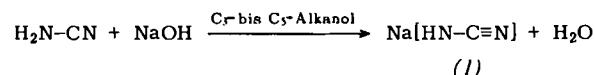
CAS-Registry-Nummern:
[O(HgJ)₂HgOH]ClO₄: 52165-26-1.

- [1] D. Breitinger u. K. Köhler, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 957 (1972).
- [2] K. Köhler, Dissertation, Universität Erlangen 1973.
- [3] E. Hayek, Z. Anorg. Allg. Chem. 223, 382 (1935).
- [4] Herrn Dr. G. Liehr danken wir für die Messungen.
- [5] K. Aurivillius, Ark. Kemi 22, 517, 534 (1964).
- [6] G. A. Jeffrey u. M. Vasse, Inorg. Chem. 6, 396 (1967).
- [7] R. Hoppe u. H. J. Röhrborn, Z. Anorg. Allg. Chem. 329, 110 (1964).

Besseres Darstellungsverfahren für Mononatrium-cyanamid

Von Stefan Weiss und Helmut Krommer^[*]

Mononatrium-cyanamid (Natrium-hydrogencyanamid) (1) – von Interesse als Ausgangsstoff für Synthesen – ist nach einem fast hundert Jahre alten Verfahren durch Umsetzung von Cyanamid mit Natriumäthanolat in wasserfreiem Äthanol zugänglich^[1]. Auf der Suche nach einem technisch brauchbaren Herstellungsweg haben wir gefunden, daß Cyanamid mit Natriumhydroxid in alkoholischer Suspension bei Raumtemperatur glatt unter ausschließlicher Bildung von (1) reagiert, wenn man als Reaktionsmedium aliphatische Alkohole mit drei bis fünf C-Atomen verwendet^[2]. Wichtig ist, daß dieses Verfahren *reines* Mononatrium-cyanamid in *quantitativer Ausbeute* ergibt.



Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von 84.1 g (2.00 mol) Cyanamid in 500 ml Isopropanol gibt man unter heftigem Rühren 80.0 g (2.00 mol) feingepulvertes Natriumhydroxid, wobei die Temperatur durch Kühlen auf 25°C gehalten wird. Nach ca. 3 h lässt sich durch Filtration und Vakuumtrocknung (40–50°C) ein farbloses, lockeres, feuchtigkeitsempfindliches Pulver isolieren: 127 g (99%) reines (1), charakterisiert durch Elementaranalyse und argentometrische Cyanamid-Bestimmung.

Eingegangen am 16. April 1974 [Z 49]

[*] Dr. S. Weiss und H. Krommer
Forschungsabteilung
Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke AG
8223 Trostberg, Postfach 1150/1160

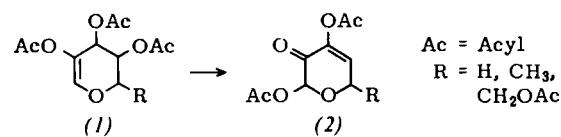
[1] E. Drechsel, J. Prakt. Chem. (2) 11, 311 (1875).

[2] Dt. Pat.-Anm. P 23 58 903.9, 27. November 1973.

Ergiebige Synthese von Zucker-3,2-enolen^[1] aus 2-Hydroxyglykalen und ihre Umwandlung in γ -Pyrone

Von Eleonore Fischer und Frieder W. Lichtenthaler^[*]

Obwohl schon früh^[2] als hypothetische Zwischenstufen der lange bekannten Umwandlungen acylierter Aldos-2-ulosen in Kojisäure-Derivate^[3] formuliert, sind Zucker-3,2-enolone^[1] des Typs (2) bislang nur von Hexosen in Form der 1-O-Methyl-Verbindungen erhalten worden^[4], und zwar jeweils durch Oxidation schwierig zugänglicher, partiell acylierter Hexoside und anschließende β -Eliminierung. Wir beschreiben hier eine ergiebige Synthese 1-acylierter 3,2-Enolone aus 2-Hydroxyglykal-Estern (1) → (2), die auf Hexosen, Desoxy-hexosen und Pentosen anwendbar ist und über 1-Halogen-Derivate auch die 1-Alkoxy-Verbindungen auf einfache Weise zugänglich macht.



Die bei Addition von Chlor^[5] an die Perbenzoyl-2-hydroxyglykale (3a)–(3c) primär gebildeten, nur bei niedriger Tempera-

[*] Dipl.-Chem. E. Fischer und Prof. Dr. F. W. Lichtenthaler
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

tur beständigen Chloride (4)^[16] sind äußerst hydrolyseempfindlich. In Gegenwart von Wasser werden – zwangsläufig durch Bildung der partiell veresterten Orthosäure-Derivate (5) und deren Zerfall – die Tetrabenzoyl-aldos-2-ulose (6a) bzw. die Tribenzoyl-Derivate (6b) und (6c) erhalten. Wird dagegen eine benzolische Lösung von (4) in Gegenwart eines Säureacceptors (z. B. wäßrigem NaHCO₃) kurz erhitzt, schließt sich der Hydrolyse zu (6) eine Eliminierung von Benzoesäure an unter Bildung der 3,2-Enolone (7a)–(7c) in Ausbeuten von 50–60% [bez. auf (3a)–(3c), vgl. Tabelle 1].

se-Enolon (7c) analog dargestellte Phenylsazone (12c), Fp = 161–163 °C, erwartungsgemäß optisch inaktiv. Im Hinblick auf ähnliche Umwandlungen^[14b, 7] nicht unerwartet, zeigen die Enolone (7)–(11) eine ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung des γ-Pyron-Systems, was die früheren mechanistischen Überlegungen^[21] stützt. So liefern die Hexose-Derivate (6a), (7a) und (8)–(11) bei kurzem Erhitzen mit Natriumacetat/Eisessig Dibenzoylkojisäure (13a) in Ausbeuten über 80%, während aus (7b) ebenso glatt das 5-O-Benzoyl-allomaltol (13b)^[8], aus dem Pentose-enolon (7c) entsprechend das 3-O-Benzoat der Pyromekonsäure (13c),

Tabelle 1. Physikalische Daten der synthetisierten Verbindungen (6)–(11).

Produkt [a]	Edukt	Ausb. [%]	Fp [C]	$[\alpha]_D^{20}$ [b]	1-H (s)	4-H (J _{4,5} [Hz])
(6a)	(3a)	49	60–63	+ 34	3.48	3.95 (t, 9)
(6b)	(3b)	34	Sirup	– 0.5	3.77	4.52 (t, 9)
(7a)	(3a)	69	129–130	+ 6	3.31	2.92 (d, 2)
(7b)	(3b)	51	amorph	+ 13	3.47	3.17 (d, 2)
(7c)	(3c)	65	94–95	– 40	3.45	3.02 (q, 2,4)
(8)	(7a)	51	131	+ 58	3.79	3.07 (d, 2)
(9)	(7a)	78	151–152	+ 104	3.36	3.03 (d, 2)
(10)	(9)	65	111–112	– 116	5.02	3.12 (d, 4)
(11)	(9)	67	106	– 98	4.89	3.09 (d, 4)
(6a)-DNP	(6a)	46	167–169	+ 139	2.7 [c]	4.60 (t, 9)
(7a)-DNP	(7a)	72	149–150	+ 452	2.7 [c]	3.55 (d, 2)
(10)-DNP	(10)	68	209–211	– 134	4.36	3.65 (d, 4)

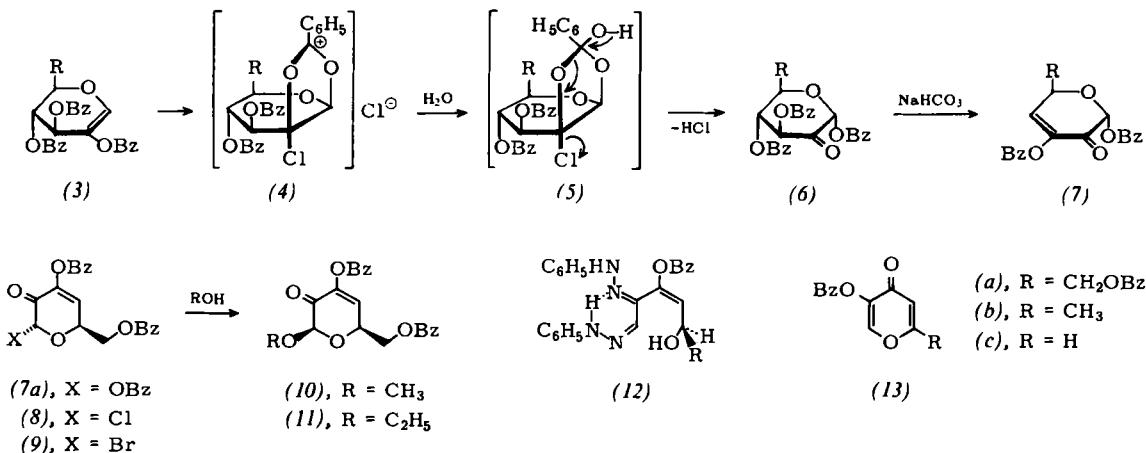
[a] DNP bezeichnet das 2,4-Dinitrophenylhydrazone der entsprechenden Verbindungen.

[b] In CHCl₃.

[c] Zusammensetzung mit den aromatischen Protonen.

Die Folgereaktionen dieser Benzoyl-enolone wurden vorwiegend am Hexose-Derivat (7a) untersucht. Mit HCl/Acetylchlorid oder HBr/Eisessig liefert (7a) unter Austausch der 1-Benzoyloxy-Gruppe glatt die α-Halogenosen (8) bzw. (9), aus

Fp = 153 °C^[9], gebildet werden. In wäßrigem Medium entstehen sowohl in saurer als auch in basischer Lösung (z. B. 50proz. Trifluoressigsäure oder 2 N NaOH) die freien γ-Pyrone (13), H anstelle Bz.



denen durch kurzes Erhitzen in Alkoholen die β-Alkyl-glykoside (10) und (11) in guten Ausbeuten zugänglich sind (vgl. Tabelle 1). Die Enolone (7a) und (10), ebenso wie die Aldosulose (6a), liefern bei Raumtemperatur glatt 2,4-Dinitrophenylhydrazone. Bei kurzem Erhitzen jedoch, z. B. mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung, wird infolge Hydrolyse des 1-Substituenten die Aldehyd-Funktion mit in die Reaktion einbezogen unter Bildung jeweils desselben Phenylsazons vom Fp = 190 °C, das entsprechend auch aus den Enolonen (8), (9) und (11) erhalten wird und dem anhand dieser sowie spektroskopischer Befunde Struktur (12a) zukommt. Im Gegensatz zu (12a), dessen Drehwert ($[\alpha]_D^{20} = -45^\circ$ in Pyridin) eine beachtliche Racemisierungsstabilität des einzigen noch verbliebenen Chiralitätszentrums beweist, ist das aus dem Pento-

Struktur und Konfiguration der dargestellten Verbindungen wurde außer durch verbrennungsanalytische Daten durch NMR-spektroskopische und Rotations-Befunde abgesichert. Die β-Konfiguration von (10) ergab sich eindeutig aus der Nichtidentität mit dem α-Anomeren, das deutlich andere physikalische Daten aufweist^[4d] und ein 2,4-Dinitrophenylhydrazone vom Fp = 233–234 °C, $[\alpha]_D^{20} = +390^\circ$ (c = 0.1, CHCl₃), liefert. Entsprechend hohe positive Drehwerte weist das Dinitrophenylhydrazone von (7a) auf, woraus ebenso auf α-Konfiguration geschlossen werden kann wie aus den unterschiedlichen 4-H/5-H-Kopplungskonstanten, die für die α-Anomeren (7)–(9) infolge H₁¹-Konformation jeweils 2 Hz betragen, dagegen deutlich größer sind (4 Hz) für die in der H₀¹-Konformation vorliegenden β-Anomeren (10) und (11). Für die α-Konfigu-

ration der Aldosulosen (*6a*) und (*6b*) sprechen neben der hohen positiven Rotation für (*6a*) insbesondere chiroptische Befunde, die im Sinne der Exciton-Chiralitätsregel für Enone^[10] interpretierbar sind. Da beim Zerfall des Orthosäure-Zwischenprodukts (*5*) aber die β -Anomeren zu erwarten wären, muß sich der HCl-Abspaltung in (*5*) eine unter diesen Bedingungen nicht ungewöhnliche C-1-Epimerisierung zugunsten der stabileren α -Anomeren anschließen.

Eingegangen am 2. Mai 1974 [Z 52a]

CAS-Registry-Nummern:

(*3a*): 14125-75-8 / (*3b*): 52080-34-9 / (*3c*): 14125-77-0 / (*6a*): 52080-35-0 / (*6u*)-DNP: 52080-36-1 / (*6b*): 52080-37-2 / (*7a*): 52080-38-3 / (*7a*)-DNP: 52080-39-4 / (*7b*): 52080-40-7 / (*7c*): 52080-41-8 / (*8*): 52080-42-9 / (*9*): 52080-43-0 / (*10*): 52152-86-0 / (*10*)-DNP: 52080-44-1 / (*11*): 52080-45-2 / (*12a*): 52080-46-3 / (*12c*): 52080-47-4.

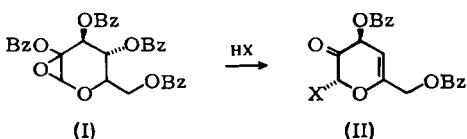
[1] Vereinfachte Bezeichnung für α,β -ungesättigte Glykopyranosulosen des Typs (*2*) im Hinblick auf ihre Ableitung von der Monoenol-Form vicinaler 2,3-Diketone.

[2] H. S. Isbell, J. Res. Natl. Bur. Standards 32, 45 (1944); M. G. Blair, Advan. Carbohyd. Chem. 9, 119 (1954).

[3] a) K. Maurer, Ber. Deut. Chem. Ges. 63, 25 (1930); K. Maurer u. A. Müller, ibid. 63, 2069 (1930); K. Maurer u. W. Petsch, ibid. 64, 2011 (1931); b) ibid. 66, 995 (1933); c) K. Maurer u. R. Böhme, ibid. 69, 1393 (1936).

[4] a) P. J. Beynon, P. M. Collins, P. T. Doganges u. W. G. Overend, J. Chem. Soc. C 1966, 1131; b) F. W. Lichtenthaler u. P. Heidel, Angew. Chem. 81, 998 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 978 (1969); c) K. Heyns, P. Köll u. H. Paulsen, Chem. Ber. 104, 3096 (1971); d) F. W. Lichtenthaler, Methods Carbohyd. Chem. 6, 348 (1972); e) P. M. Collins, W. G. Overend u. B. A. Rayner, Carbohyd. Res. 31, 1 (1973).

[5] Im Falle von (*3a*) ist die Chlor-Addition bereits untersucht worden [3b]. Einem nach Fp und Drehwert offensichtlich mit (*7a*) identischen Produkt wurde jedoch die Struktur eines 2,3,4,6-Tetrabenzoyl-D-glucose-1,2-epoxids (*1*) zugeordnet, den daraus durch HX-Addition entstehenden 1-Halogenosgenen (*8*) und (*9*) wurde Struktur (*II*) zugeschrieben [3c]. Die Darstellung von Verbindungen des Typs (*1*) und (*II*) steht damit bis heute aus.



[6] F. W. Lichtenthaler u. E. Fischer, Angew. Chem. 86, 592 (1974); Angew. Chem. internat. Ed. 13, Nr. 8 (1974).

[7] G. J. F. Chittenden, Carbohyd. Res. 11, 424 (1969); D. M. Mackie u. A. S. Perlin, ibid. 24, 74 (1972).

[8] Nadeln vom Fp=128–129 °C, identisch mit einer aus Kojisäure nach M. G. Brown, J. Chem. Soc. 1956, 2558, dargestellten Vergleichsprüfung.

[9] G. A. Garkusha, J. Gen. Chem. USSR 16, 2025 (1946); Chem. Abstr. 42, 567 (1948), gibt einen Fp von 152–153 °C an.

[10] M. Koreeda, N. Harada u. K. Nakaniishi, J. Amer. Chem. Soc. 95, 266 (1973).

1,2-Dichloride aus 2-Hydroxyglykalen: Darstellung und Konfigurationszuordnung mit der Exciton-Chiralitätsmethode

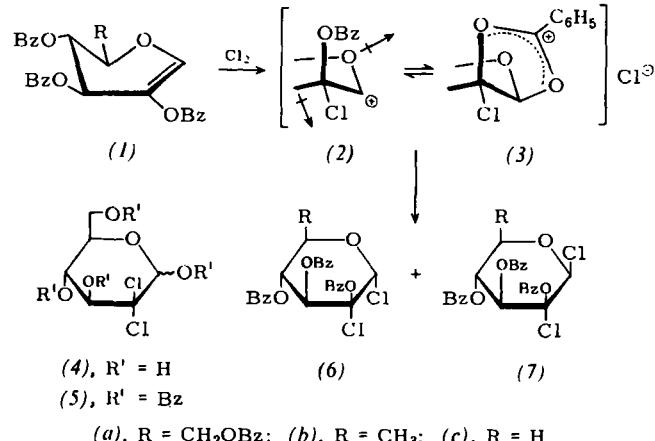
Von Frieder W. Lichtenthaler und Eleonore Fischer^[*]

Für die Chloradditions-Produkte an Peracyl-2-hydroxyglykale (*1*) stehen sechs Isomere zur Diskussion, und zwar die 1,2-Dichloride mit *manno/lyxo*- (*6*)/(*7*) oder der C-2-epimeren *gluco/xylo*-Konfiguration sowie die über 2-Chlor-1,2-acyloxonium-chlorid-Zwischenstufen denkbaren 2,2-Dichlor-Verbin-

dungen (*5*), α - und β -Form. Eine eindeutige Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten stand bislang aus, obwohl diese Reaktion infolge der Hydrolysierbarkeit der Chloraddukte zu 2-Ulosen vielfach bearbeitet wurde^[11] und einige kristalline Dichloride charakterisiert werden konnten^[12]. Durch Synthese jeweils zweier Hexose-, 6-Desoxyhexose- und Pentose-dichloride aus den Perbenzoyl-2-hydroxyglykalen (*1a*)–(*1c*) sowie durch erstmalige Anwendung der Exciton-Chiralitätsmethode^[3] zur Konfigurationsbestimmung an einem tertiären C-Atom gelang uns nunmehr eine eindeutige Struktur- und Konfigurationszuordnung und damit die Klärung des sterischen Verlaufs der Reaktion.

Bei der Chlorierung von (*1a*)–(*1c*) in Benzol oder Toluol (5–10 min, 25 °C) werden jeweils zwei Dichloride (*6a*)–(*6c*) sowie (*7a*)–(*7c*) in 1:1- bis 3:1-Gemischen erhalten, die unschwer auftrennbar sind und sich eindeutig charakterisieren lassen (vgl. Tabelle 1). Die Produkte sind bemerkenswert reaktionsträge, wie ihre Stabilität gegen Wasser, Silbercarbonat/Aceton, Silberperchlorat/Methanol in der Kälte sowie gegenüber Erhitzen mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat in Benzol beweist.

Strukturen mit geminaler Chlorsubstitution ließen sich anhand der Nichtidentität von (*6a*) und (*7a*) mit den aus 2,2-Dichlor-D-arabino-hexose (*4*)^[4] durch Benzoylierung erhaltenen α - und β -Tetrabenzoaten (*5*) ebenso eindeutig ausschließen (vgl. Tabelle 1) wie anhand massenspektrometrischer Befunde. Da einer der Hauptzerfallswege mit der Excision des C-1-Substituenten beginnt, zeigen (*6a*)–(*6c*) und (*7a*)–(*7c*) jeweils (*M* – 35)-Massenlinien im Isotopenverhältnis 3:1 (Abspaltung von Cl), während bei beiden Anomeren (*5*) infolge Abspaltung der 1-Benzoyloxy-Gruppe jeweils eine (*M* – 121)-Massenlinie im Isotopenverhältnis 3:2 beobachtet wird.



Daß die demnach als 1,2-Dichloride zu formulierenden Produkte jeweils Anomerenpaare sind, d.h. an C-2 die gleiche Stereochemie aufweisen, läßt sich am eindruckvollsten aus den durch kurzes Erhitzen mit $TiCl_4$ in Chloroform ausgelösten Umwandlungen ableiten. So wird im Falle der 1,2-Dichlorhexosen jeweils nur eines der beiden Isomeren quantitativ in das andere übergeführt, und zwar (*7a*) → (*6a*) und (*7b*) → (*6b*). Dieses Verhalten kann nur im Sinne einer β → α -Anomerisierung interpretiert werden^[5], was ersteren β -Konfiguration, den nicht anomerisierbaren Isomeren dagegen α -Konfiguration zuweist.

Im Einklang damit stehen die deutlichen Unterschiede in der Lage der 1-H-Signale: α -Anomere (*6a*) und (*6b*) (1-H äquatorial): τ < 2.6, β -Anomere (*7a*) und (*7b*) (1-H axial): τ = 3.02 bzw. 3.05. Im Falle der beiden 1,2-Dichlorpentosen – jedes der Isomeren liefert beim Erhitzen mit $TiCl_4$ in Chloro-

[*] Prof. Dr. F. W. Lichtenthaler und Dipl.-Chem. E. Fischer
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt. Schloßgartenstraße 2