

Tabelle 2. Aciditäts- und Komplexstabilitätskonstanten ($\log K$) ausgewählter Liganden [potentiometrisch, in Methanol/H₂O (88:12); Meßtemperatur 293 K; Ionenzusatz: Tetraethylammoniumbromid; 10facher Salzüberschuß der zu bestimmenden Ionen].

Ligand	pK _a	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
(1)	7.02	<2	2.7	2.0	<2	2.06	2.14	2.7	3.2
(2a)	6.01	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
(2b)	6.40	<2	2.2	2.3	<2	<2	<2	2.0	2.1
(3)	5.92	<2	<2	<2	<2	<2	<2	3.3	3.6
(4)	7.09	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
(5)	7.78	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2

Von allen untersuchten nichtcyclischen Liganden weist (1) die höchste Komplexkonstante für Alkalimetallionen (in Methanol/Wasser) auf, wobei außer der Bevorzugung von Na⁺ gegenüber K⁺ (und Li⁺) die hohe Selektivität für zweiwertige Kationen, insbesondere Ba²⁺ und Sr²⁺, hervorzuheben ist. Sehr auffallend ist die noch höhere Komplexkonstante des Pseudocryptanden (3) mit drei Tropolonether-Endgruppen für diese zweiwertigen Kationen. In Einklang damit konnte von (3) zwar ein BaI₂, jedoch kein KSCN-Komplex isoliert werden. Hingegen sind die Komplexstabilitäten für die kleinen Ionen Li⁺ und Ca²⁺ deutlich geringer. Wir führen diese Selektivität anhand von Kalottenmodellstudien darauf zurück, daß sich der Pseudohohlraum zur allseitigen „hautnahen“ Umhüllung der kleinen Kationen aus sterischen Gründen nicht hinreichend verengen kann. Nur (1) zeigt auch für Mg²⁺ einen log K-Wert > 2.

Im Gegensatz zur günstigen Komplexierung der 8-Chinaldyl-Endgruppe in den spiraling gewundenen offenkettigen Kronenethern^[4] scheinen in der dreiarmligen Verbindung (2b) die OCH₃-Gruppen eher den Pseudohohlraum zu versperren; hier wird geringerer KMnO₄-Transfer und für alle Kationen geringere Komplexstabilität gefunden. Noch niedrigere Komplexstabilitäten werden in Übereinstimmung mit diesem Konzept der offenkettigen Cryptate für (2a) mit Phenyl-Endgruppe gemessen.

In den ¹H-NMR-Spektren des NaSCN- und des KSCN-Komplexes von (4) beobachtet man Hochfeldverschiebungen ($\Delta\delta = 0.78$ bzw. 0.88, in CDCl₃) der Methylprotonen gegenüber dem freien Liganden, die nach Modellstudien auf eine propellerartige Verdrehung der drei Chinaldylgruppen zurückzuführen sind. Diese Deutung wird durch den Befund erhärtet, daß die CH₃-Hochfeldverschiebung für den K⁺-Komplex größer ist als für den Na⁺-Komplex ($\Delta\Delta\delta = 0.1$): im ersten Fall scheinen die CH₃-Protonen wegen des größeren Metallionen-Volumens mehr im Anisotropiebereich des Chinaldylsystems zu liegen als im zweiten.

Die Bezeichnung und stereochemische Formulierung von (1) als offenkettigen Cryptanden erscheint auch durch die vergleichsweise viel geringere Komplexstabilität des analogen nichtcyclischen Kronenethers (5) mit Chinolyl-Endgruppen berechtigt: Obwohl auch (5) kristalline Komplexe zu bilden vermag (Tabelle 1), sind seine Komplexkonstanten um eine Größenordnung niedriger als die von (1) (Tabelle 2); Selektivität gegenüber zweiwertigen Ionen wird nicht beobachtet.

Offenkettige Cryptanden wie (1) – dessen durch die tetraedrische Anordnung der vier Stickstoffatome charakterisierte Topologie derjenigen des Lehnischen „Fußball“-Cryptanden^[6] nahekommt –, (2b) und (4) dürften insgesamt die stärkste Komplexierungsleistung unter den bisher bekannten Neutral-liganden bieten, gemessen an der Einfachheit der Herstellung und dem Preis der Ausgangsmaterialien.

Eingegangen am 27. Mai 1977 [Z 753]

[1] Ligandstruktur und Komplexierung, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 19. Mitteilung: K. Frensch, F. Vögtle, Tetrahedron Lett. 1977, im Druck.

- [2] Übersicht: J.-M. Lehn, Struct. Bonding 16, 1 (1973); vgl. auch J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc. 97, 6700 (1975).
- [3] F. Vögtle, E. Weber, Angew. Chem. 86, 896 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 814 (1974).
- [4] F. Vögtle, H. Sieger, Angew. Chem. 89, 410 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 396 (1977).
- [5] W. Rajhofer, G. Oepen, F. Vögtle, Chem. Ber. 110 (1977), im Druck.
- [6] E. Graf, J.-M. Lehn, J. Am. Chem. Soc. 97, 5022 (1975).

Aminozucker und N-Glycoside durch Oxyaminierung ungesättigter Kohlenhydrat-Derivate^[**]

Von Ingolf Dyong, Quan Lam-Chi, Gerhard Schulte, Bert Fraser-Reid und John L. Primeau^[†]

Die Synthese von Aminozuckern ist bis jetzt ein schwieriges Problem geblieben. Lediglich 2-Amino-2-desoxy-aldosen sind durch Arbeiten von Lemieux et al.^[11] leichter zugänglich geworden; bei allen anderen Aminozuckern (z. B. 3-Amino-3-desoxy-aldosen) ist man noch auf vielstufige Synthesewege angewiesen.

Wie in unseren Arbeitsgruppen unabhängig voneinander gefunden wurde, bietet die von Sharpless et al.^[12] entwickelte, einstufige *cis*-Oxyaminierung von Olefinen ein für die Kohlenhydratchemie besonders nützliches und breit anwendbares Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Zuckerderivate.

3,4,6-Tri-*O*-acetyl-*D*-glucal (1) reagiert mit Chloramin-T, dem Natriumsalz von *N*-Chlor-*p*-toluolsulfonamid, unter OsO₄-Katalyse^[2] zu den vier Produkten (2)–(5), die sich durch Chromatographie an Kieselgel mit Toluol/Diisopropyl-ether/2-Propanol (20:4:1) leicht trennen lassen und hervorragend kristallisieren. (2) [Fp = 159–160°C, $[\alpha]_D^{21} = +70.9^\circ$ (CHCl₃), Ausb. 10.3%] ist nach Acetylierung zu (2a) [Fp = 125–126°C, $[\alpha]_D^{24} = +74.4^\circ$ (CHCl₃)] identisch mit dem bekannten 1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-*N*-toluolsulfonyl-*α*-D-glucosamin^[3]. Bei (3)–(5) handelt es sich um Tri-*O*-acetyl-*N*-tosyl-*α*-D-glucosylamine [zusammen 30.6%]. Die für Zucker mit freiem 1-OH typischen Reaktionen (Glycosidierung, Halogenierung) bleiben aus, und durch Acetylierung erhält man aus (3), (4) sowie (5) dasselbe 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-*N*-tosyl-*α*-D-glucosylamin (6) [Fp = 132–133°C, $[\alpha]_D^{21} = +35.7^\circ$ (CHCl₃)].^[14] Die Oxyaminierung von (1) ist also stark regioselektiv und wahrscheinlich stereospezifisch, da bisher keine Produkte mit *manno*-Konfiguration nachweisbar waren^[5].

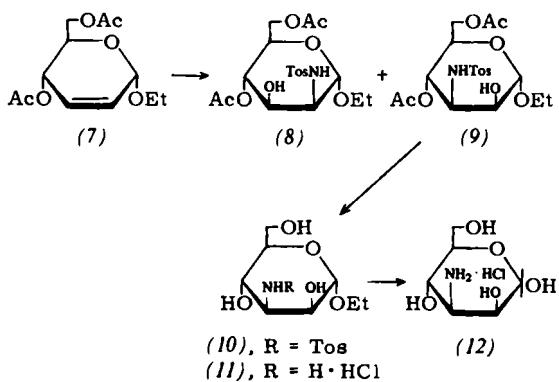
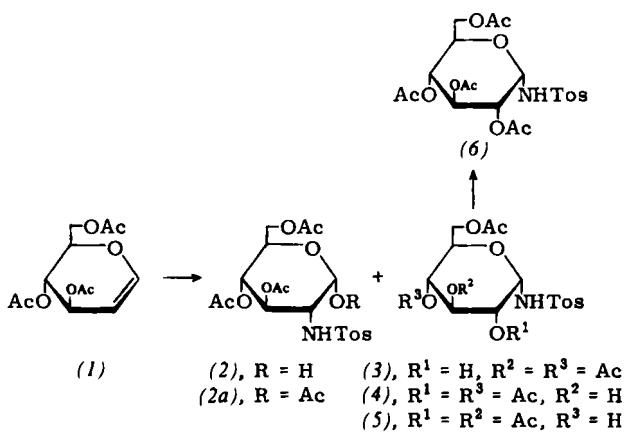
Frühere Versuche zur *cis*-Hydroxylierung von Ethyl-4,6-di-*O*-acetyl-*α*-D-hex-2-enopyranosid (7)^[6] mit OsO₄ führten aus-

[†] Prof. Dr. I. Dyong, cand. chem. Q. Lam-Chi, cand. chem. G. Schulte Organisch-chemisches Institut der Universität Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Prof. Dr. B. Fraser-Reid, J. L. Primeau
Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry
University of Waterloo
Waterloo, Ontario N2L 3G1 (Canada)

[**] 12. Mitteilung über Synthesen biologisch wichtiger Kohlenhydrate. Diese Arbeit wurde vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom National Research Council of Canada unterstützt. – 11. Mitteilung: I. Dyong, R. Knollmann, N. Jersch, H. Luftmann, Chem. Ber., im Druck.

schließlich zum entsprechenden Mannose-Derivat^[7], und erwartungsgemäß reagiert (7) innerhalb 40 h bei 40°C zum amorphen Ethyl-4,6-di-*O*-acetyl-*N*-tosyl- α -D-mannosaminid



(8) [$\text{Fp} = 48\text{--}54^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} = +14.5^\circ$ (CHCl_3), Ausb. 16%] und zum Ethyl-4,6-di-*O*-acetyl-3-desoxy-3-*N*-tosylamino- α -D-mannosid (9) [$\text{Fp} = 146\text{--}148^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} = +43.7^\circ$ (CHCl_3), Ausb. 37%]. (8), (9) und nicht umgesetztes (7) lassen sich mit Chloroform/Cyclohexan/2-Propanol (6:10:1) trennen. Die sehr unterschiedlichen Massenspektren von (8) und (9) sprechen für Konstitutions- und nicht für Konfigurationsisomere. So treten die Massenzahlen der starken H_1 -Fragmente^[8] [(8): $m/e = 241$ $\text{TosHNCH=CHOEt}^\ddagger$; (9): $m/e = 88$ $\text{HOCH=CHOEt}^\ddagger$] im Spektrum des anderen Isomers nur mit geringer Intensität auf. Das Hauptprodukt (9) läßt sich fast quantitativ nach Zemplén zu (10) [$\text{Fp} = 168\text{--}170^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} = +61.9^\circ$ (CH_3OH)] sowie mit Natrium in flüssigem Ammoniak nach Säurebehandlung zum Hydrochlorid (11) umsetzen [$\text{Fp} = 225\text{--}227^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} = +59.7^\circ$ (CH_3OH)]. Abspaltung des Aglycons aus (11) mit 4 N HCl führt zu einem Produkt, das einen negativen Elson-Morgan-Test gibt, also kein 2-Amino-2-desoxy-Zucker sein kann^[9a]. Die Daten des kristallinen Hydrochlorids stimmen mit denen von 3-Amino-3-desoxy-D-mannopyranose-hydrochlorid (12) [$\text{Zp} = 165\text{--}167^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} = +15.2^\circ$ (3 min) $\rightarrow +5.8^\circ$ (2 h; H_2O)] überein, das bisher nur durch vielstufige Synthese zugänglich war^[9b].

Eingegangen am 16. Juni 1977 [Z 764]

- [1] R. U. Lemieux, T. L. Nagabhushan, Can. J. Chem. 45, 401 (1967).
 - [2] K. B. Sharpless, A. O. Chong, K. Oshima, J. Org. Chem. 41, 177 (1976); A. O. Chong, K. Oshima, K. B. Sharpless, J. Am. Chem. Soc. 99, 3402 (1977).
 - [3] F. Michel, E. Michaelis, Chem. Ber. 91, 188 (1958); $F_p = 126\text{--}127^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{22} = +75 \pm 1^\circ$ (CHCl₃).
 - [4] (4) und (5) sind offenbar durch Acylwanderung aus (3) entstanden. Diese Umlagerung findet nicht statt, wenn man die Behandlung der Reaktionslösung mit Natriumhypochlorit vermeidet, durch die die Nebenprodukt gebildetes *p*-Toluolsulfonamid wieder in Chloramin-T umgesetzt wird.

gewandelt wird [2]. Unter solchen Bedingungen werden nur (2) [Ausb. 10 %] und (3) [$F_p = 133\text{--}135^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^2 = +41.0^\circ$ (CHCl_3), Ausb. 30 %] gebildet. – Die Daten von (6) unterscheiden sich von denen des von **B. Helferich** und **A. Mitrowsky** auf anderem Wege erhaltenen „Tetracyt-N-p-tolylsulfon-glucosylamins“ [$F_p = 163^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^2 = +29.6^\circ$ (CHCl_3)]. Beide Verbindungen liefern aber bei der Entacytylierung mit Ammoniak das gleiche *gluco*-konfigurierte Produkt [Chem. Ber. 85, 1 (1952)].

- [5] Mit 3,4,6-Tri-O-acetyl-D-galactal wurden ähnliche Ergebnisse wie mit (1) erhalten. Die Produkte besitzen galacto-Konfiguration. *talo*-Isomere konnten nicht nachgewiesen werden.
 - [6] R. J. Ferrier, N. Prasad, J. Chem. Soc. C 1969, 570.
 - [7] S. McNally, W. G. Overend, J. Chem. Soc. C 1966, 1978; C. L. Stevens, J. B. Filippi, K. G. Taylor, J. Org. Chem. 31, 1292 (1966). – Entsprechend reagiert *cis*-2,5-Dimethoxy-5,6-dihydro-2H-pyran mit OsO₄ ausschließlich zu Methyl-4-O-methyl- α -DL-lyxopyranosid [R. M. Srivastava, R. K. Brown, Can. J. Chem. 49, 1339 (1971)].
 - [8] Nomenklatur: N. K. Kochetkov, O. S. Chizhov, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 21, 39 (1966).
 - [9] a) D. Horton in R. W. Jeanloz: The Amino Sugars, Vol. I A. Academic Press, New York 1969, S. 7; b) H. H. Baer, F. Kienzle, Can. J. Chem. 41, 1606 (1963); H. H. Baer, H. O. L. Fischer, J. Am. Chem. Soc. 82, 3709 (1960); Zp = 165–167°C, $[\alpha]_D^{25} = +17.4^h$, +6° (H₂O).

K₆[Si₂Te₆] – Synthese und Struktur des ersten Telluro-disilicats

Von Günter Dittmar^[*]

Während Thio- und Seleno-Analoga von Silikaten schon lange bekannt sind^[11], konnten entsprechende Tellurverbindungen bisher nicht dargestellt werden.

Durch Zusammenschmelzen eines stöchiometrischen Gemisches der Elemente im evakuierten Quarzrohr gelang es jetzt, die Verbindung $K_6[Si_2Te_6]$ als metallisch glänzende, grauschwarze, lust- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle zu erhalten. Ihr Bau wurde durch vollständige Röntgen-Strukturanalyse aufgeklärt (Raumgruppe $C2/m$, $Z=2$; $a_0=965.2$, $b_0=1362.1$, $c_0=890.2$ pm, $\beta=117.34^\circ$; 1305 beobachtete Reflexintensitäten aus Vierkreisdiffraktometerdaten; ungewichteter R-Wert 6.1 % für anisotrope Temperatursfaktoren).

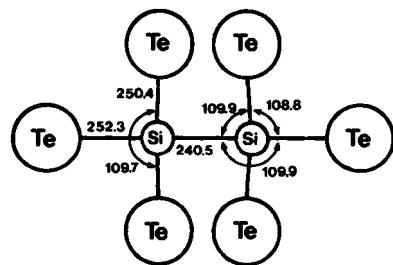


Abb. 1. Struktur von Hexatellurodisilicat(6-). Bindungslängen [pm] und -winkel [°].

Anders als in der Struktur von $\text{Si}_2\text{Te}_3^{[2]}$, die auch Si_2Te_6 -Baueinheiten enthält, welche dort zweidimensional zu einer unendlichen Doppelschicht vernetzt sind, liegen in $\text{K}_6[\text{Si}_2\text{Te}_6]$ solche Disilicatgruppen isoliert vor (Abb. 1). Die Bindungslängen haben die für kovalente Bindungen zu erwartenden Werte. Die Si_2Te_6 -Gruppe besitzt die Eigensymmetrie $2/m$, weicht jedoch nur geringfügig von der idealen Symmetrie $\bar{3} 2/m$ ab. Die Bindungswinkel am Silicium ergeben eine nahezu ideale Tetraederkoordination. Die K-Atome verknüpfen in deformiert oktaedrischer oder trigonal-prismatischer Umgebung die Si_2Te_6 -Gruppen zu einem dreidimensionalen Verband ohne bevorzugte Spaltbarkeit.

[*] Dr. G. Dittmar
Eduard-Zintl-Institut, Anorganische Chemie II, Technische Hochschule
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt