

Tabelle 1. Hergestellte α -*threo*-Hex-2-enopyranoside [a].

Verb. [b]	Ausb. [%]	1-H	2-H	3-H	$^1\text{H-NMR}$ -Daten [c]					
					4-H	5-H	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	
(3a)	37 [e]	6.47	6.06	6.28	5.33	4.73	3	10	5.5	3
(4a)	38 [e]	6.37	5.88–5.98		5.54	4.38	≈ 1.5	[d]	2	9.5
(3b)	98	5.07	5.99	6.14	5.27	4.72	2.5	10	5	3
(3c)	96	5.19	6.00	6.15	5.28	4.76	2.5	10	4.5	3
(3d)	98	5.31	5.96	6.12	5.27	4.78	2.5	10	5	3
(3e)	52	5.19	6.00	6.15	5.27	4.76	2.5	10	5	3
(3f)	50	5.19	5.96	6.15	5.27	4.76	2.5	10	4.5	3
(2d)	66	5.06	5.73	5.98	[d]	[d]	3	10	5	[d]
(2f)	76	4.96	5.75	6.02	[d]	[d]	3	10	5	[d]

[a] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und mit der Struktur übereinstimmende Massenspektren.

[b] (2d), $F_p=98^\circ\text{C}$; alle anderen Verbindungen sind zähe Öle.

[c] 100-MHz-Spektren in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard; δ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz.

[d] Aus dem Spektrum nicht zu ermitteln.

[e] Ausbeute bezogen auf eingesetztes 1,3-Butadienylacetat.

des Typs (2) über den reaktionsfreudigen acetylierten α -*threo*-Hex-2-enopyranosyluronsäureester (3a), welcher mit Alkoholen bequem in α -Glykoside, z. B. (3b) bis (3f), übergeführt werden kann.

Die Diels-Alder-Reaktion von *trans,trans*-1,3-Butadienylendiacetat^[3] mit *n*-Butylglyoxylat liefert mit 75 % Gesamtausbeute ein 1:1-Gemisch aus (3a)^[4] und (4a)^[4,5]. Das nach dem *cis*-Additionsprinzip primär entstehende β -Anomer von (3a) isomerisiert unter den Reaktionsbedingungen vollständig zu (3a); das β -Anomer kann bei milderen Reaktionsbedingungen in geringer Ausbeute isoliert werden.

(3a) reagiert in wasserfreiem Acetonitril unter Bortrifluorid-Katalyse mit aliphatischen Alkoholen praktisch quantitativ, mit D-Ribosederivaten in guten Ausbeuten zu den α -Glykosid-uronsäureestern (3b) bis (3f) (siehe Tabelle 1). Die Stereospezifität ist auf den anomeren Effekt und möglicherweise auf den Einfluß der Carboxylgruppe^[6] zurückzuführen. Durch Reduktion von (3d) und (3f) mit LiAlH_4 in Ether wird das ungesättigte α -Glykosid (2d) bzw. das α -Disaccharid (2f) erhalten.

Arbeitsvorschrift

9 g (53 mmol) 1,3-Butadienylacetat und 9 g (69 mmol) *n*-Butylglyoxylat werden mit 20 mg Hydrochinon in 10 ml wasserfreiem Benzol gelöst und im Autoklaven 60 h auf 125°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird an Kieselgel (Laufmittel: Benzol/Aceton 9:1) chromatographiert. Ausbeute 5.9 g (3a) und 6.1 g (4a).

Eingegangen am 8. August 1977 [Z 817]

CAS-Registry-Nummern:

(2d): 64035-97-8 / (2f): 64035-99-0 / (3a): 64035-87-6 /
(3a) β -Anomer: 64035-88-7 / (3b): 64035-89-8 / (3c): 64035-90-1 /
(3d): 64035-91-2 / (3e): 64035-92-3 / (3f): 64035-93-4 / (4a): 64035-94-5 /
trans,trans-1,3-Butadienylendiacetat: 15910-11-9 /
n-Butylglyoxylat: 6295-06-3 / Methanol: 67-56-1 / Ethanol: 64-17-5 /
Cyclohexanol: 108-93-0 /
Methyl-2,3-*O*-(1-methylethyliden)- β -D-ribofuranosid: 4099-85-8 /
Phenylmethyl-2,3-*O*-(1-methylethyliden)- β -D-ribofuranosid: 23276-32-6.

[1] R. J. Ferrier, Adv. Carbohydr. Chem. 20, 67 (1965); 24, 199 (1969);

B. Fraser-Reid, Acc. Chem. Res. 8, 192 (1975); zit. Lit.

[2] R. J. Ferrier, N. Prasad, J. Chem. Soc. C 1969, 570; J. Thiem, J. Schwentner, Tetrahedron Lett. 1976, 3117; K. Heyns, J. I. Park, Chem. Ber. 109, 3262 (1976).

[3] Herstellung nach R. M. Carlson, R. K. Hill, Org. Synth. 50, 24 (1970), aus Cyclooctatetraen.

[4] D,L-Gemisch.

[5] Aus (4a) lassen sich analog wie hier für (3a) beschrieben die α -*erythro*-Hex-2-enopyranoside vom Typ (1) darstellen; R. R. Schmidt, R. Angerbauer, unveröffentlichte Untersuchungen.

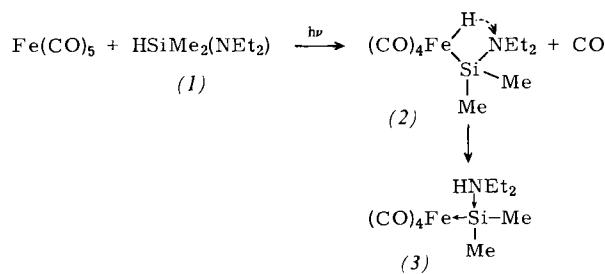
[6] R. R. Schmidt, P. Hermann, Angew. Chem. 89, 58 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 48 (1977).

Basenstabilisierte Silyleneisen-Komplexe^[1]

Von Günter Schmid und Eckhard Welz^[*]

Während Germyn-, Stannylen- und Plumbylenkomplexe vergleichsweise leicht zugänglich sind, war den Versuchen, monomere Silylenkomplexe darzustellen, bislang nur wenig Erfolg beschieden. Die Instabilität zweiwertigen Siliciums und seine Tendenz, die Koordinationszahl 4 anzunehmen, führten in den meisten Fällen zur Bildung dimerer oder trimerer Komplexe, in denen die Siliciumatome je zwei Metallatome verbrücken und somit keinen Silylencharakter aufweisen. Der von uns beschriebene dimere Komplex $[(\text{CO})_5\text{WSiL}_2]_2$ scheint von diesem Bauprinzip abzuweichen, indem die Iodatome die Verbrückung übernehmen^[2]. Obwohl dieser Komplex in basischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran monomer vorliegt, ließ sich stabiles $(\text{CO})_5\text{WSiL}_2 \cdot \text{B}$ (B =basisches Lösungsmittel) nicht isolieren.

Auf dem Weg über Aminosilyl(carbonyl)eisenhydride ist es uns jetzt gelungen, die ersten basenstabilisierten Silylenkomplexe zu isolieren.

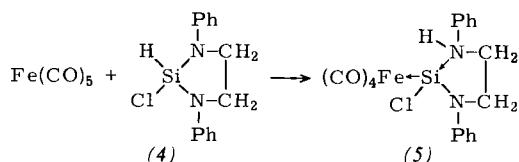


Das aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Diethylamino(dimethyl)silan (1) entstehende silylierte Tetracarbonyleisenhydrid (2) ist unter den Reaktionsbedingungen instabil und wandelt sich in den Silylenkomplex (3) um. Dieser ist nur unterhalb -20°C längere Zeit stabil. Grund für die Protonenwanderung vom Eisen zum Stickstoff in (2) ist die gegenüber Eisen größere Basizität des Stickstoffatoms.

Die Reaktion lässt sich auf andere Aminosilane übertragen, wie die Bildung des Silylenkomplexes (5) aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 2-Chlor-1,3-diphenyl-1,3-diaza-2-silacyclopantan (4) zeigt.

Der Komplex (5) ist ebenfalls nur unterhalb -20°C längere Zeit haltbar.

[*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. E. Welz
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

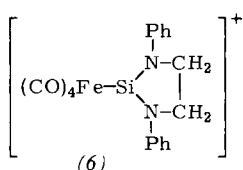


[2] G. Schmid, R. Boese, Chem. Ber. 105, 3306 (1972).

[3] T. J. Marks, A. R. Newman, J. Am. Chem. Soc. 95, 769 (1973).

[4] Aus 1,2-Dianilinoethan, Butyllithium und HSiCl_3 mit 96% Ausbeute erhalten.

Das Vorhandensein der N—H-Bindungen wird durch eine scharfe NH-Valenzschwingung bei 3220 cm^{-1} in (3) und bei 3185 cm^{-1} in (5) bewiesen. Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich beobachtet man [wie auch im Falle basenstabilisierter Stannylenkomplexe $(\text{CO})_4\text{FeSnR}_2\cdot\text{B}^{[3]}$] im wesentlichen drei Banden, von denen die langwelligste beim Komplex (5) aufgespalten ist: (3): 1996 (st), 1900 (st, Sch.), 1868 cm^{-1} (sst, breit); (5): 2050 (st), 1966 (st), 1925/1896/1880 cm^{-1} (sst). Das Massenspektrum von (5) zeigt neben dem Molekülion bei $m/e=442$ ($I_{rel}=33.7\%$) zwei charakteristische Abbaureihen, von denen eine der schrittweisen CO-Abspaltung bis zum FeL^+ (97%) ($\text{L}=\text{Silylenligand}$) entspricht. Die zweite Abbaureihe beginnt mit der Eliminierung von HCl aus (5) unter Bildung des Komplexions (6) [$m/e=406$ (26.8%)], das dann ebenfalls



unter sukzessivem CO-Verlust zum FeL^+ ($\text{L}'=1,3\text{-Diphenyl-1,3-diaza-2-silacyclopent-2-yl}$) [$m/e=294$ (97%)] abgebaut wird. Endprodukt beider Abbaureihen ist das freie Silylen-Kation L^+ bei $m/e=238$ (100%). Die Bildung des Fragments $(\text{CO})_4\text{FeL}^+$ sowie die offensichtlich große Stabilität des Silylen-Kations L^+ gab Veranlassung, die präparative HCl-Abspaltung aus (5) zum 1,3-Diaza-2-silacyclopentyl-Komplex $(\text{CO})_4\text{FeL}'$ zu versuchen, doch wurde mit Aminen und mit Butyllithium nur die Zersetzung von (5) beobachtet.

Arbeitsvorschriften

Synthese von (3): 10.5 g (111.0 mmol) Me_2SiHCl werden in 300 ml Petrolether gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 16.1 g (220.1 mmol) HNEt_2 in 80 ml Petrolether versetzt. Nach beendeter Zugabe wird vom $[\text{Et}_2\text{H}_2\text{N}]^+\text{Cl}^-$ abgefiltert, dieses zweimal mit je 40 ml Petrolether ausgewaschen und die vereinigten Filtrate mit 22.0 g (109.6 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ versetzt. Man bestraht mit UV-Licht (150-W-Quecksilberdampftaubrenner), wobei sofortige CO-Entwicklung einsetzt. Nach 3 h können 3.26 g (3) vom Lampenfinger abgekratzt werden, während sich weitere 1.18 g (3) durch Ausfrieren aus der Lösung (-20°C) gewinnen lassen. Gesamtausbeute: 4.44 g (13%) hellgelbe, wachsweiche Kristalle.

Synthese von (5): Man arbeitet wie für (3) beschrieben, setzt jedoch statt Me_2SiHCl 27.5 g (100.0 mmol) 2-Chlor-1,3-diphenyl-1,3-diaza-2-silacyclopantan^[4] ein. Ausbeute: 57% (5) als gelbliches, in Petrolether schwer lösliches Produkt.

Die Zusammensetzung von (3) und (5) wurde durch Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen gesichert.

Eingegangen am 24. August 1977 [Z 824]

[1] 4. Mitteilung über Silylen-Metallkomplexe. – 3. Mitteilung: G. Schmid, H.-J. Balk, J. Organomet. Chem. 80, 257 (1974).

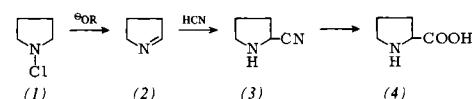
Einfache Synthese des racemischen Prolins

Von Ulrich Schmidt und Hans Poisel^[*]

Professor Engelbert Broda zum 65. Geburtstag gewidmet

Racemisches Prolin ist bisher synthetisch nur durch aufwendige mehrstufige Synthesen zugänglich^[1]. Wir fanden einen einfachen Weg ausgehend von Pyrrolidin:

N-Chlorierung – am günstigsten mit *tert*-Butylhypochlorit – führte zu *N*-Chlorpyrrolidin (1), das nicht isoliert, sondern unmittelbar mit Natriummethanolat zu 1-Pyrrolin (2) umgesetzt wurde. So erzeugtes (2) trimerisiert auch in Lösung innerhalb einiger Stunden und kann nicht isoliert werden^[2]. Wie wir fanden, ist es in verdünnter Lösung aber stabil genug, um mit Addenden zu reagieren. Cyanwasserstoff wird von 1-Pyrrolin glatt zum Nitril (3) addiert, dessen Hydrolyse racemisches Prolin (4) in ca. 45% Ausbeute (bezogen auf Pyrrolidin) ergab.



Es ist notwendig, vor der Cyanwasserstoffaddition aus dem *N*-Chlorpyrrolidin (1) den Chlorwasserstoff zu eliminieren; direkte Umsetzung von (1) mit Cyanid in alkalischer Lösung führt zu *N*-Pyrrolidincarbonitril. Bei größeren Ansätzen empfiehlt es sich, die Chlorierung des Pyrrolidins in Ether oder Toluol mit wäßriger Hypochloritlösung zweiphasig durchzuführen.

Racemisches Prolin (4)

Zu 100 ml Ether tropft man unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser gleichzeitig 7.1 g (0.10 mol) Pyrrolidin und 12.0 g (0.11 mol) *tert*-Butylhypochlorit. Nach 5 min wird die farblose Lösung einmal mit verd. HCl und zweimal mit wenig Wasser durchgeschüttelt. Man trocknet mit Natriumsulfat, versetzt mit einer Lösung von 2.76 g (0.12 mol) Natrium in 70 ml Methanol und erhitzt anschließend 25 min unter Rückfluß, wobei sich NaCl ausscheidet. Nach dem Abkühlen wird eine Lösung von 10 ml (0.26 mol) wasserfreier Blausäure in 10 ml Ether zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur stehenlassen. Man entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, nimmt in Methylenchlorid auf, wäscht zweimal mit Wasser und trocknet mit Natriumsulfat. Durch Vakuumdestillation erhält man 5.6 g (58%) (3), $K_p=77^\circ\text{C}/12\text{ Torr}$. – 5.5 g (3) werden im Bombenrohr mit 100 ml 19% wäßriger Salzsäure 14 h auf 100°C erhitzt. Nach dem Abdampfen der Säure wird der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Einengen wird über Schwefelsäure getrocknet. Durch Veresterung des Salzgemisches nach Fischer mit HCl/Ethanol erhält man 6.6 g (81%) DL-Prolinylester, der mit 20 ml Wasser über Nacht stehengelassen wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben 5.0 g [76% bez. auf (3)] DL-Prolin (4).

Eingegangen am 22. September 1975 [Z 316]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. U. Schmidt und Dr. H. Poisel
Organisch-Chemisches Institut der Universität
A-1090 Wien, Währingerstraße 38 (Österreich)