

dingungen bei Prozessen, an denen Komplexe zwischen Phenolen und Lewis-Säuren oder Metallphenolaten beteiligt sind^[7], doch zeichnet sich diese Reaktion durch besondere Anwendungsbreite und Selektivität aus. Als Beispiel für mögliche Weiterentwicklungen sei die Synthese von 2-Methyl-2-(4-methyl-3-pentenyl)chroman aus Phenol und Myrcen genannt ($K_p = 90^\circ\text{C}/0.01$ Torr (Kugelrohrdestillation), Ausb. ca. 60 %).

Arbeitsvorschrift

Eine Aufschlammung von jeweils 0.1 mol Phenol (1a), Kaliumphenolat^[3] und AlCl_3 in Benzol wurde unter Rückfluß und Rühren 10 min erhitzt. Die erhaltene farblose Lösung wurde auf oder unter 20°C gekühlt und mit einer Lösung von 0.2 mol Isopren in Benzol mit gleichförmiger Geschwindigkeit (ca. 0.04 mol h^{-1}) versetzt. Nach vollständiger Zugabe läßt man die Mischung über Nacht stehen, verdünnt mit einer gesättigten wäßrigen NH_4Cl -Lösung und extrahiert mit Ether. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird (2a) durch Chromatographie des Rückstandes an einer kurzen Silicagel-Säule (100 g) mit Hexan isoliert. – Diese Vorschrift kann unverändert auf eine Fülle substituierter Phenole übertragen werden.

Eingegangen am 15. Juni 1978 [Z 28]

CAS-Registry-Nummern:

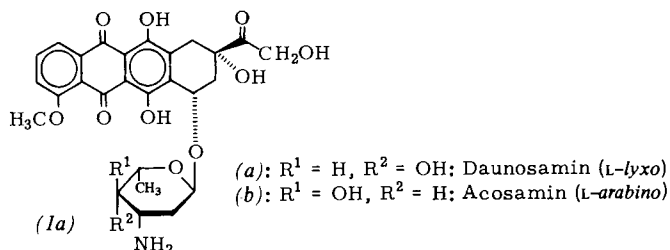
(1a): 108-95-2 / (1b): 95-48-7 / (1c): 106-44-5 / (1d): 106-48-9 / (1e): 150-19-6 / (1f): 500-99-2 / (1g): 504-15-4 / (1h): 700-13-0 / (2a): 1198-96-5 / (2b): 23446-51-7 / (2c): 23446-57-3 / (2d): 67523-55-1 / (2e): 20052-58-8 / (2f): 67523-56-2 / (2g): 1746-16-3 / (2h): 950-99-2 / Isopren: 78-79-5.

- [1] A. R. Bader, W. C. Bean, J. Am. Chem. Soc. 80, 3077 (1958); K. C. Dewhirst, F. F. Rust, J. Org. Chem. 28, 798 (1963); R. Verhè, N. Schamp, Experientia 29, 784 (1973); K. Suga, S. Watanabe, H. Kikuchi, K. Hijikato J. Appl. Chem. 20, 175 (1970).
[2] J. L. G. Nilsson, H. Sievertsson, H. Selander, Acta Chem. Scand. 22, 3160 (1968).
[3] In situ aus Phenol und Kalium erzeugt.
[4] L. I. Smith, H. E. Ungnade, W. W. Prichard, J. Org. Chem. 4, 358 (1939).
[5] A. Pochini, R. Marchelli, V. Bocchi, Gazz. Chim. Ital. 105, 1245 (1975).
[6] P. R. Iyer, G. D. Shah, Indian J. Chem. 6, 227 (1968).
[7] P. A. Wehrli, R. I. Fryer, W. Metlesics, J. Org. Chem. 36, 2910 (1971); G. Casiraghi, G. Casnati, G. Puglia, G. Sartori, G. Terenghi, Synthesis 1977, 122; A. J. Kolka, J. P. Napolitano, G. G. Ecke, J. Org. Chem. 21, 712 (1956); J. Wolters: Ortho-alkylierung van Fenolen. Drukkerij Bronderf-Offset N.V., Rotterdam 1970.

Ein leistungsfähiges Syntheseprinzip für Aminozucker vom Daunosamin-Typ^[**]

Von Ingolf Dyong und Reinhard Wiemann^[*]

Daunosamin (3-Amino-2,3,6-tridesoxy-L-lyxo-hexose) und seine Konfigurationsisomere sind als Glycone antineoplastisch wirksamer Anthracycline von besonderem Interesse: u. a. bleibt bei Inversion an C-4 des Kohlenhydrats im Adriamycin (1a) dessen Antitumor-Aktivität erhalten, während seine Toxizität gegen Myocard-Zellen fast völlig verloren gegangen ist^[1].



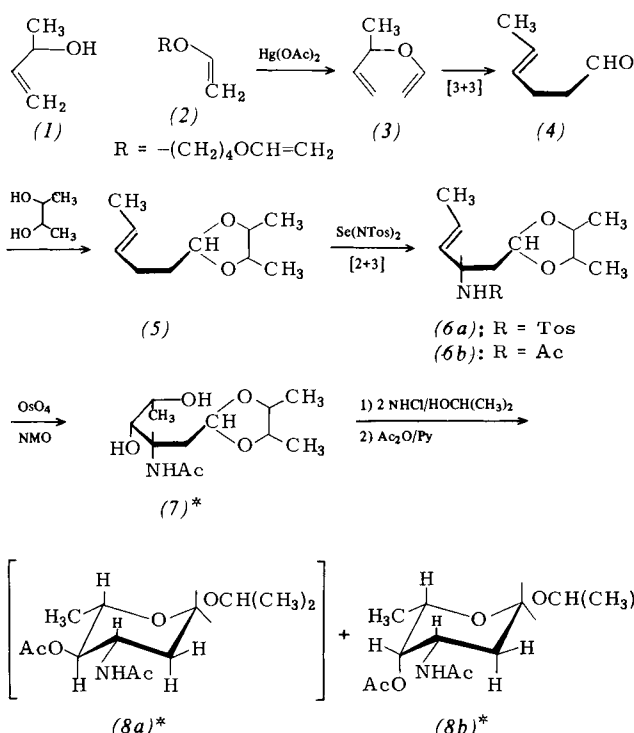
[*] Prof. Dr. I. Dyong, Dipl.-Chem. R. Wiemann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] 17. Mitteilung über Synthesen biologisch wichtiger Kohlenhydrate. Diese Arbeit wurde vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 16. Mitteilung: I. Dyong, H. Bendlin, Chem. Ber., im Druck.

Die Bemühungen um leistungsfähige Synthesen für Daunosamin^[2], Acosamin^[3a], Ristosamin (L-ribo)^[3b] und das xylo-Isomer lassen bisher viele Wünsche offen. Als bester Zugang zum Daunosamin gilt zur Zeit die Synthese^[2b] aus Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- α -D-erythro-hexopyranosid-3-ulose^[4]. Für die Darstellung von Antibioticamodellen des Daunomycin-Typs haben wir nach einem neuen Weg zu Daunosamin gesucht.

Die Kombination von sigmatroper Umlagerung eines Allyl-vinyl-ethers, allylischer Aminierung des daraus resultierenden 4-Hexenals und dessen cis-Hydroxylierung erwies sich als sehr gut geeignet.

3-Buten-2-ol (1) reagiert nach dem Umetherungs-Verfahren von Watanabe und Conlon^[5] mit 1,4-Bis(vinylloxy)butan (2)/Quecksilberacetat zum Allyl-vinyl-ether (3)^[6]. Dessen Claisen-Umlagerung gibt das trans-4-Hexenal (4), das ohne Isolierung mit racem. 2,3-Butandiol in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure zum Acetal (5) umgesetzt wird. Die Reaktionsfolge (1) \rightarrow (5) [Gesamtausbeute 65 %] liefert in einem Ansatz bis zu 70 g (5). Allylische Aminierung von 10 g-Anteilen des Acetals (5) mit Selen/wasserfreiem Chloramin-T bei Raumtemperatur in Methylenchlorid^[7] führt neben wenig 6-Tosylamino-Derivat [ca. 10 %] zum 4-Tosylamino-DL-glycero-acetal (6a) [Fp = $70\text{--}72^\circ\text{C}$, Ausb. 60 %]. Abspaltung des Toluolsulfonyl-Restes mit Natrium in flüssigem Ammoniak aus (6a) und N-Acetylierung mit Acetanhydrid/Methanol gibt das 4-Acetylamino-acetal (6b) [Sirup, Ausb. 80 %]. Die cis-Hydroxylierung von (6b) mit katalytischen Mengen Osmiumtetroxid in Gegenwart von N-Methylmorpholin-N-oxid (NMO)^[8] führt zum Gemisch der DL-lyxo/-xylo-konfigurierten Amino-diole (7) [Ausb. 96 %], wobei aus sterischen Gründen die Bildung des lyxo-Isomers bevorzugt sein sollte. Die Schutzgruppe in (7) läßt sich mit 2N HCl abspalten. Entfer-



* Bei (7) und (8) sind nur die L-Formen angegeben

nung der Säure durch mehrfaches Eindampfen mit 2-Propanol und Acetylierung ergibt die N,O-acetylierten Isopropyl-glycoside (8a,b) [Ausb. 70 %], von denen das DL-lyxo-Epimer (Isopropyl-3-N-acetyl-4-O-acetyl-DL-daunosaminid) (8b) sofort aus Essigester/Petrolether kristallisiert [Fp = $148\text{--}151^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.99$, dd (4-H), $^3J_{3,4} = 4$ Hz;

$\delta = 3.8$, dq (5-H), $^3J_{4e,5a} = 2 \text{ Hz}^{[9]}$. Die massenspektrometrische Fragmentierung von (8b) entspricht dem von *Vigevani et al.*^[10] für Methyl-3-N-acetyl-4-O-acetyl-L-daunosaminid angegebenen Muster.

Versuche, mit L-(+)-Weinsäure-dimethylester als Schutzgruppe haben gezeigt, daß nach der allylischen Aminierung eine Trennung in die Enantiomere möglich ist. Die Acetalisierung mit 2,3-Butandiol verläuft jedoch besser, so daß die Reaktionsfolge (3) → (7) bei Verwendung optisch aktiver Dirole die Basis für eine besonders leistungsfähige Synthese des D- oder L-Daunosamins sein sollte.

Eingegangen am 29. Mai 1978 [Z 29]

- [1] F. Arcamone, S. Penco, A. Vigevani, S. Redaelli, G. Franchi, A. DiMarco, A. M. Casazza, T. Dasdia, F. Formelli, A. Necco, C. Soranzo, J. Med. Chem. 18, 703 (1975).
 [2] a) J. P. Marsh, C. W. Mosher, E. M. Acton, L. Goodman, Chem. Commun. 1967, 973; b) D. Horton, W. Weckerle, Carbohydr. Res. 44, 227 (1975).
 [3] a) W. W. Lee, H. Y. Wu, J. F. Christensen, L. Goodman, D. W. Henry, J. Med. Chem. 18, 768 (1975); K. Heyns, M.-jong Lim, J. In Park, Tetrahedron Lett. 1976, 1477; I. Dyong, H. Bendlin, Chem. Ber. 111, 1677 (1978); b) W. W. Lee, H. Y. Wu, J. J. Marsh Jr., C. W. Mosher, E. M. Acton, L. Goodman, D. W. Henry, J. Med. Chem. 18, 767 (1975); F. Sztariczka, I. Pelyvás, R. Bognár, G. Bujtás, Tetrahedron Lett. 1975, 1111; F. Arcamone, A. Bargiotti, G. Cassinelli, S. Penco, S. Hanessian, Carbohydr. Res. 46, C3 (1976).
 [4] A. Klemmer, G. Rodemeyer, Chem. Ber. 107, 2612 (1974).
 [5] W. H. Watanabe, L. E. Conlon, J. Am. Chem. Soc. 79, 2828 (1957).
 [6] J. K. Crandall, C. F. Mayer, J. Org. Chem. 35, 3049 (1970).
 [7] K. B. Sharpless, T. Hori, L. K. Truesdale, C. O. Dietrich, J. Am. Chem. Soc. 98, 269 (1976).
 [8] V. VanRheenen, R. C. Kelly, D. Y. Cha, Tetrahedron Lett. 1976, 1973.
 [9] Die ^1H -NMR-Daten von (8b) stimmen mit denen von Methyl-3-N-acetyl-4-O-acetyl-L-daunosaminid überein: vgl. F. Arcamone, G. Cassinelli, G. Franceschi, R. Mondelli, P. Orezzi, S. Penco, Gazz. Chim. Ital. 100, 949 (1970).
 [10] A. Vigevani, B. Gioia, G. Cassinelli, Carbohydr. Res. 32, 321 (1974).

K₂Te₃, das erste binäre Alkalimetallpolytellurid mit Te₃²⁻-Ionen^[**]

Von Brigitte Eisenmann und Herbert Schäfer^[*]

Im System K/Te ist bisher nur die Verbindung K₂Te^[1,2] strukturell bekannt, doch wurden schon früh von *Klemm et al.*^[2] aufgrund magnetischer Untersuchungen dieses Systems auch Polytelluride postuliert. Bei der Untersuchung von Zintl-Phasen mit aggregierten Anionenteilstrukturen konnten wir nun die Verbindung K₂Te₃ aus den Elementen synthetisieren und in einkristalliner Form isolieren. Die Verbindung kristallisiert in metallisch grauen Leisten, die zumeist sehr verwachsen sind.

Die Struktur dieses ersten binären Alkalimetallpolytellurids wurde aus Vierkreisdiffraktometerdaten eines einkristallinen Bruchstücks bestimmt (Stoe Stadi IV, MoK α , 700 Reflexe, R=0.099). K₂Te₃ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma mit $a = 1593.8(5)$, $b = 1009.7(5)$, $c = 468.6(3)$ pm [K auf 8 d mit $x = 0.3776(6)$, $y = 0.0303(13)$, $z = 0.2892(20)$; Te¹ auf 4c mit $x = 0.4815(2)$, $y = 1/4$, $z = 0.8152(7)$; Te² auf 4c mit $x = 0.2594(2)$, $y = 1/4$, $z = 0.7020(8)$; Te³ auf 4c mit $x = 0.1223(2)$, $y = 1/4$, $z = 0.3267(7)$].

Anionische Bauelemente dieser Struktur sind gewinkelte Te₃-Kettenstücke (Abb. 1), die gegensinnig in Ebenen $\perp b$ bei $y = 0.25$ bzw. $y = 0.75$ angeordnet sind. Die Te—Te-Abstän-

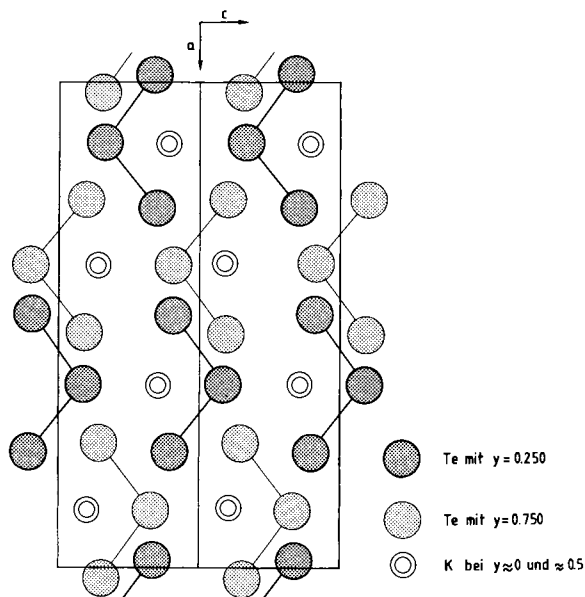


Abb. 1. Projektion der Atomanordnung in K₂Te₃ auf die a,c-Ebene.

de innerhalb solcher Gruppen betragen 280.2 und 280.5 pm und sind damit kürzer als im α -Tellur (283.4 pm), der Bindungswinkel (104.38°) ist gegenüber dem im α -Tellur (103.2°) geringfügig aufgeweitet. Zwischen den Te-Atomen benachbarter Te₃-Gruppen beträgt der kürzeste Abstand 357.9 pm (die Schraubenketten im α -Tellur sind 349.4 pm voneinander entfernt). Die K-Atome haben acht Te-Nachbarn in Abständen von 349.5 bis 400.6 pm, als Koordinationspolyeder findet man ein stark verzerrtes vierseitiges Antiprisma.

Interessant ist der Vergleich von K₂Te₃ mit dem Cryptat (C₁₈H₃₆N₂O₆K)₂Te₃^[3], das ebenfalls ein gewinkeltes Te₃²⁻-Ion enthält, welches allerdings bezüglich der Bindungslängen wesentlich unsymmetrischer gebaut ist. Die Existenz und Struktur des K₂Te₃ zeigen, daß polyanionische Verbände in der 6. Hauptgruppe nicht auf Selenide und Sulfide beschränkt sind und das Auftreten von Te₃²⁻-Ionen nicht an Cryptationen als Gegenionen gebunden ist.

Arbeitsvorschrift

Ein stöchiometrisches Gemenge von Kalium und Tellur wurde unter trockenem, sauerstofffreiem Argon in sorgfältig entgaste Quarzampullen eingeschlossen. Diese wurden in Eisenbomben eingeschweißt, innerhalb 4 h langsam auf ca. 600°C aufgeheizt und 12 h bei 250°C getempert [Analyse ausgelesener Einkristalle: Te 82.9 (ber. 83.04)%, K 16.1 (ber. 16.96)%].

Eingegangen am 21. Juni 1978 [Z 32]

- [1] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 40, 588 (1934).
 [2] W. Klemm, H. Sodomann, P. Langmesser, Z. Anorg. Allg. Chem. 241, 281 (1939).
 [3] A. Cisar, J. D. Corbett, Inorg. Chem. 16, 632 (1977).

Synthese von Aryl- und Heteroarylisocyaniden aus Nitrosoverbindungen^[**]

Von Curt Wentrup, Uschi Stutz und Hans-Joachim Wollweber^[*]

Wir haben vor kurzem die Darstellung von Aryl- und Heteroarylacetylenen (2)^[1] durch thermische Zersetzung von 4-

[*] Prof. Dr. C. Wentrup, U. Stutz, Dipl.-Chem. H.-J. Wollweber
 Fachbereich Chemie der Universität
 Lahnberge, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[*] Prof. Dr. H. Schäfer, Dr. B. Eisenmann
 Abteilung II für Anorganische Chemie im Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
 Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dr. H. Paulus, Abteilung für Strukturforschung an der THD, danken wir für die Vermessung des Einkristalls.