

- [84] Z. Welwart, Bull. Soc. Chim. Fr. 1961, 1653; D. Seebach, Angew. Chem. 81, 690 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 639 (1969); C. R. Hauser, H. M. Taylor, T. G. Ledford, J. Am. Chem. Soc. 82, 1786 (1960); E. Leete, M. R. Chedekel, G. B. Bodem, J. Org. Chem. 37, 4465 (1972); E. Leete, ibid. 41, 3438 (1976); J. D. Albright, F. J. McErory, D. B. Moran, J. Heterocycl. Chem. 15, 881 (1978); E. B. Sanders, H. V. Secor, J. I. Seeman, J. Org. Chem. 43, 324 (1978); H. Ahlbrecht, K. Pfaff, Synthesis 1978, 897.

[85] G. Stork, A. Y. W. Leong, A. M. Touzin, J. Org. Chem. 41, 3491 (1976); P. Bey, J. P. Vevert, Tetrahedron Lett. 1977, 1455; siehe auch R. Lohmar, W. Steglich, Angew. Chem. 90, 493 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 450 (1978).

[86] D. Seebach, Synthesis 1969, 17; B. T. Gröbel, D. Seebach, ibid. 1977, 357.

[87] G. Stork, A. A. Ozorio, A. Y. W. Leong, Tetrahedron Lett. 1978, 5175.

[88] M. Urrea, D. S. Grierson, H. P. Husson, persönliche Mitteilung.

[89] M. Mikoška, E. Bialecka, M. Ludmíkow, Tetrahedron Lett. 1972, 2391.

[90] F. Pochat, E. Levas, Tetrahedron Lett. 1976, 1491.

[91] F. L. Lahousse, L. Stella, H. G. Viehe, noch unveröffentlicht.

[92] J. L. Herrmann, J. E. Richman, R. H. Schlessinger, Tetrahedron Lett. 1973, 2599.

[93] H. Paulsen, H. Bünsch, Chem. Ber. 111, 3484 (1978).

[94] H. N. Khatri, H. M. Walborsky, J. Org. Chem. 43, 7340 (1978).

[95] S. Yamagawa, N. Hoshi, H. Sato, H. Kosugi, H. Uda, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1978, 214.

[96] B. M. Trost, Y. Tamari, J. Am. Chem. Soc. 99, 3101 (1977).

[97] J. Nakami, M. Kawada, R. Okawara, Tetrahedron Lett. 1979, 1045.

[98] W. Adam, H. H. Fick, J. Org. Chem. 43, 772 (1978).

[99] N. Kornblum, Angew. Chem. 87, 797 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 734 (1975).

[100] Siehe [99], dort Fußnote 13.

[101] S. Bank, D. A. Noyd, J. Am. Chem. Soc. 95, 8203 (1973).

[102] L. Stella, H. G. Viehe, unveröffentlicht.

[103] H. Neumann, D. Seebach, Chem. Ber. 111, 2785 (1978).

[104] R. Schlecker, U. Henkel, D. Seebach, Chem. Ber. 110, 2880 (1977).

[105] G. A. Russell, G. Kaupp, J. Am. Chem. Soc. 91, 3851 (1969).

[106] U. Schmidt, J. Häusler, E. Öhler, H. Poisel, Prog. Chem. Org. Nat. Prod. 37, 286 (1979).

[107] P. Yates, Y. C. Toong, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 205.

[108] F. Dutron-Woitirin, Dissertation, Universität Louvain-la-Neuve 1979.

[109] R. Merényi, L. Stella, F. Hervens-Gorissen, B. Le Clef, Ph. Dellis, H. G. Viehe, noch unveröffentlicht.

[110] P. Smith, R. A. Kaba, T. G. Smith, J. T. Pearson, P. B. Wood, J. Magn. Reson. 18, 254 (1975).

[111] D. E. Wood, R. V. Lloyd, J. Chem. Phys. 52, 3840 (1970).

[112] W. C. Danen, R. C. Rickard, J. Am. Chem. Soc. 94, 3254 (1972).

[113] I. Biddle, A. Hudson, J. T. Wiffen, Tetrahedron 28, 867 (1972); B. C. Gilbert, D. K. C. Hodgeman, R. O. Norman, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1973, 1748.

[114] L. Stella, R. Merényi, Z. Janousek, H. G. Viehe, P. Tordo, A. Munoz, J. Phys. Chem., im Druck.

[115] M. J. S. Dewar, R. C. Bingham, J. Am. Chem. Soc. 95, 7180, 7182 (1973); L. Pauling, J. Chem. Phys. 51, 2767 (1969); J. A. Claxton, N. A. Smith, ibid. 52, 4317 (1970); A. Begum, J. H. Sharpe, M. C. R. Symons, ibid. 53, 3756 (1970).

[116] A. J. Dobbs, B. C. Gilbert, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1972, 786.

[117] R. A. Kaba, K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. 98, 523 (1976).

[118] H. Fischer, Z. Naturforsch. A 19, 866 (1964); A 20, 428 (1965); R. O. C. Norman, B. C. Gilbert, Adv. Phys. Org. Chem. 5, 53 (1967).

[119] P. Smith, J. T. Pearson, R. V. Tsina, Can. J. Chem. 44, 753 (1966).

[120] W. T. Dixon, R. O. C. Norman, A. L. Buley, J. Chem. Soc. 1964, 3625.

[121] H. Paul, H. Fischer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 972 (1969).

[122] A. L. Buley, R. O. C. Norman, R. J. Pritchett, J. Chem. Soc. B 1966, 849.

[123] B. Giese, J. Meister, Angew. Chem. 89, 178 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 178 (1977); B. Giese, J. Meixner, ibid. 91, 167 (1979) bzw. 18, 154 (1979).

[124] B. Giese, J. Meixner, noch unveröffentlicht.

[125] H. Zeldes, R. Livingstone, J. Chem. Phys. 47, 1465 (1967); H. Paul, H. Fischer, Helv. Chim. Acta 56, 1575 (1973).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine dringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

α -Aminoaldehyde aus Enaminen und Chloramin-T^[]**

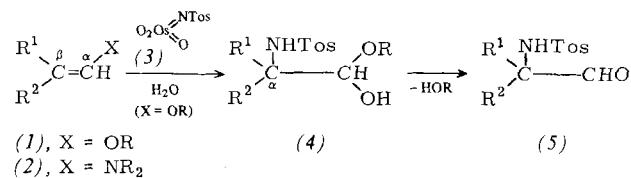
Von Ingolf Dyong und Quan Lam-Chi^[*]

Auf der Suche nach neuen Synthesewegen zu Antibiotica-zuckern mit >N-C-R -Verzweigung gingen wir von der

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

[**] Diese Arbeit wurde vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Überlegung aus, daß die Regioorientierung bei der vicinalen *cis*-Hydroxyaminierung von Olefinen mit OsO₄/Chloramin-T-Trihydrat^[1, 2] [reaktive Spezies: (3)^[1]] durch elektronische Substituenteneinflüsse steuerbar ist^[3]. So sollte 1,3-dipolare Cycloaddition von (3) an β -C-verzweigte Olefine mit einem Elektronendonator am α -C-Atom [Vinylether (1) oder Enamine (2)] zu α -Amino-Derivaten des Typs (4) und nach Abspaltung von Alkohol bzw. Amin zu α -(*N*-Tosylamino)aldehyden (5) führen.



Vinylether (1) reagieren erwartungsgemäß zu (5). Diese Umsetzung gelingt auch ohne OsO₄ mit dem Trihydrat von N-Chlor-p-toluolsulfonamid (Chloramin-T)^[4]. Unter diesen Bedingungen entstehen dagegen aus Enaminen (2a-h) fast quantitativ (Rohprodukte) die N,N-dialkylierten α-Amino-aldehyde (9a-h) (Tabelle 1).

Den bisher besten Zugang zu α -Amino-aldehyden (9) ermöglichte unseres Wissens die Reaktion der entsprechenden α -Halogen-aldehyde über β -Halogen-iminiumsalze^[5,6] zu Aziridinium-Ionen, die sich mit Alkohol/Triethylamin zu Acetalen von (9)^[5] oder mit Basen umsetzen (9)^[7].

Primärschritt der Reaktion (2)→(9) ist wahrscheinlich eine elektrophile Halogenierung der Enamine (2) durch *N*-Chlor-

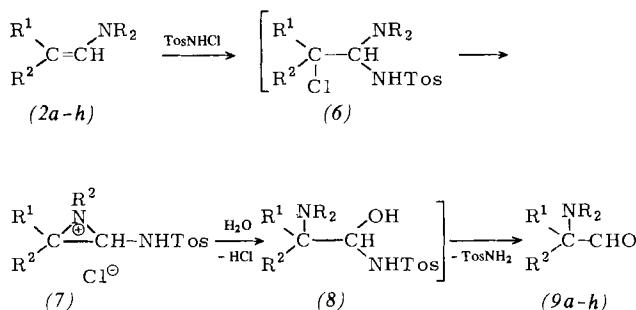


Tabelle 1. Physikalische Daten der α -Amino-aldehyde (9a-h). Alle Verbindungen (9) ergaben korrekte Analysenwerte. In den Massenspektren traten die Ionen mit $m/e = M^+ - \text{CHO}$ immer als Basisfragmente auf.

R ¹	R ²	NR ₂	Ausb. [%]	Fp [°C] Kp [°C/Torr]	¹ H-NMR [δ _{CHO}]
(9a)	(CH ₂) ₅	Piperidino	70	30	9.32 [a]
(9b)	(CH ₂) ₅	N(CH ₃) ₂	50	42/0.1	9.34 [a]
(9c)	CH ₃	Piperidino	77	40/0.1	9.36 [a]
(9d)	CH ₃	Morpholino	64	69/4	9.31 [b]
(9e)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	74	81/3	9.38 [b]
(9f)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	72	77/5	9.60 [a]
(9g)	C ₆ H ₅	CH ₃	83	62/0.01	9.33 [b]
(9h)	C ₆ H ₅	CH ₃	84	110/0.01	9.30 [b]

[a] 100 MHz in CDCl₃. [b] 60 MHz in CDCl₃.

p-toluolsulfonamid^[8]. In den resultierenden Aminalen (6) ist der dialkylierte Stickstoff das bessere Nucleophil, so daß über Aziridiniumsalze des Typs (7) *N*-tosyierte „*N,O*-Halbacetale“ (8) entstehen, die durch Abspaltung von Tosylamid die α -Diakylamino-aldehyde (9a-h) bilden.

Die Umlagerung (6)→(8) verläuft intramolekular, da auch in Gegenwart konkurrierender Amine nur (9) entsteht.

Da die Reaktion von Ketonen mit *N*-alkylierten Lithio-aminomethyl-phosphonaten direkt zu Enaminen α -verzweigter Aldehyde führt^[9] und da Hexopyranosid-n-ulosen (n=2-4) gut zugänglich sind, könnte die Reaktion (2)→(9) mit Enaminen von C-Formyl-verzweigten Hexopyranosiden zu Kohlenhydraten mit $>\text{N}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{R}$ -Verzweigung führen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0.04 mol (2) und 0.05 mol Chloramin-T·3H₂O werden 3.5-20 h in 140 ml CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur gerührt (chromatographische Kontrolle). Das Filtrat wird zweimal mit je 200 ml 4proz. NaOCl- und einmal mit 200 ml halbgesättigter NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird unter verminderter Druck destilliert.

Eingegangen am 9. Juli 1979 [Z 336]

- [1] K. B. Sharpless, A. O. Chong, K. Oshima, J. Org. Chem. 41, 177 (1976).
- [2] A. O. Chong, K. Oshima, K. B. Sharpless, J. Am. Chem. Soc. 99, 3402 (1977); E. Herranz, K. B. Sharpless, J. Org. Chem. 43, 2544 (1978).
- [3] I. Dyong, G. Schulte, Q. Lam-Chi, H. Friege, Carbohydr. Res. 68, 257 (1979); I. Dyong, N. Jersch, Chem. Ber. 112, 1849 (1979); I. Dyong, N. Jersch, Q. Lam-Chi, ibid. 112, 1859 (1979).
- [4] I. Dyong, J. Weigand unveröffentlicht.
- [5] L. Duhamel, J.-M. Poirier, Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 329.
- [6] Präparative Darstellung von β -Halogen-iminium-halogeniden aus Keton-enaminen: W. Seufert, F. Effenberger, Chem. Ber. 112, 1670 (1979).
- [7] L. Duhamel, P. Duhamel, C. Collet, A. Haider, J.-M. Poirier, Tetrahedron Lett. 1972, 4743.
- [8] F. Ruff, A. Kuczman, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1975, 509; K. Tsujihara, N. Furukawa, K. Oae, S. Oae, Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 2631 (1969).
- [9] E. K. Fields, J. Am. Chem. Soc. 74, 1528 (1952); S. F. Martin, R. Gompper, J. Org. Chem. 39, 2814 (1974).

Struktur des Dicyanophosphid-Ions im Kronenether-Natriumsalz^[**]

Von William S. Sheldrick, Jürgen Kroner, Franz Zwaschka und Alfred Schmidpeter^[†]

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Dicyanophosphid P(CN)₂⁻ entsteht bei der Reduktion von Phosphortricyanid z. B. mit [18]Krone-6-Natriumdiethylphosphit in Tetrahydrofuran^[1]. Dabei kristallisiert NaP(CN)₂ mit Kronenether und Tetrahydrofuran im Molverhältnis 1:1:1. Die Röntgen-Strukturanalyse^[2] zeigt, daß

sich im Kristallgitter vergleichbar große positiv (1) und negativ (2) geladene Einheiten gegenüberstehen. Sie werden jeweils von einem, auf einem kristallographischen Inversionszentrum (0.5, 0, 0.5 bzw. 0, 0.5, 0.5) befindlichen, kronenether-umringten Natriumkation gebildet, das *trans*-ständig noch zwei weitere Liganden, nämlich zwei *O*-koordinierte Tetrahydrofuranmoleküle bzw. zwei *N*-koordinierte Dicyanophosphidionen aufnimmt (Abb. 1)^[3]. Letztere nehmen dabei statistisch mit Besetzungsfaktoren von 0.42 bzw. 0.58(1) zwei verschiedene Lagen ein (Abb. 1, (2) untere Ansicht). In (1) wie in (2) umgeben die Ligandatome das Na⁺-Ion angenehrt in einer (stumpfen, vgl. Bindungslängen, Abb. 1) hexagonalen Bipyramide. Infolge der alternierenden Abweichungen des Kronenethersauerstoffs von der mittleren NaO₆-Ebene (O(1') -16.3, O(4') 16.2, O(7') -16.1; O(1) -17.2, O(4) 17.0, O(7) -17.4) ist sie deutlich zum Skalenoeder verzerrt, in (2) außerdem durch die Schrägstellung der NP-Achse.

Die Optimierung aller Bindungsparameter im STO-3G-Verfahren^[4] ergibt für das P(CN)₂⁻-Ion die Vorhersage eines planaren Molekülgerüstes mit den in Abbildung 2a angegebenen Bindungslängen und -winkeln. Die PCN-Einheiten sind leicht nach außen gewinkelt^[5]. Die berechneten Netto-ladungsdichten zeigen, daß die Anionenladung vollständig auf die beiden Cyanreste verteilt ist und der Phosphor davon frei bleibt. Der hohen Population auf N entspricht die (ladungskontrollierte) *N*-Koordination von P(CN)₂⁻ an Na⁺ in der hier beschriebenen Struktur^[6,7].

[†] Priv.-Doz. Dr. W. S. Sheldrick
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim
Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dr. J. Kroner, Dipl.-Chem. F. Zwaschka
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] 3. Mitteilung über Cyanophosphorverbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: A. Schmidpeter, F. Zwaschka, Angew. Chem. 91, 441 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 411 (1979).