

Tabelle 1. Chirale Propargylamine (7) und (8) sowie deren geschützte Vorläufer (5) und (6); Enantiomerenreinheit (e.e.) der aus (7) bzw. (8) erhaltenen Aminosäuren (11) bzw. (12).

R <sup>1</sup> X		(5)	(7)	(11) · HCl
		chem. Ausb. [%] [a]	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20</sup> [b]	chem. Ausb. [%] [a]
CH <sub>3</sub> I		84	— [6]	
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I		85	—39	55
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> Br		66		72
				[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20</sup> [c]
CH <sub>3</sub> I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	76	—29.5	+1.3 [c]
CH <sub>3</sub> I	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	71 [g]	—27	+8.1 [c, g]
CH <sub>3</sub> I	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> Br	75	+22	—5.6 [f]
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	CH <sub>3</sub> I	77 [g]	—36	—4.9 [c, g]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> Br	CH <sub>3</sub> I	79		+4.5 [e]
				e.e. [%] Konfig.
				(S) [7, 8]
				(S) [8]
				84 (S) [9]
				(R) [8]
				67 (R) [9]

[a] Ausbeute an isoliertem, analytisch reinem Produkt. [b]  $c = 2$ , Benzol. [c]  $c = 2$ , H<sub>2</sub>O. [d] L-Norleucin · HCl: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +13.8 ( $c = 2$ , H<sub>2</sub>O). [e] L-Phenylalanin · HCl: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = —12.5 ( $c = 2$ , H<sub>2</sub>O). [f]  $c = 1$ , H<sub>2</sub>O. [g] Die Ausbeute im Alkylierungsschritt und auch die asymmetrische Induktion ändern sich *nicht*, wenn die bei —78 °C hergestellte Lösung von (4) in THF vor der Zugabe des Elektrophils 20 min bei 25 °C gerhrt wird.

(4) in der in Schema 1 dargestellten Konfiguration bevorzugt von der Oberseite her alkyliert werden. Dies kontrastiert mit der asymmetrischen Synthese  $\alpha$ -alkylierter  $\alpha$ -Aminosäuren mit dem gleichen Hilfsreagens SDMP, wobei eine bevorzugte Alkylierung von der Unterseite beobachtet wurde<sup>[1]</sup>.

Die hier beschriebene Herstellung der optisch aktiven Propargylamine (7) und (8) hat nicht nur Bedeutung für die enantioselektive Synthese von  $\alpha$ -alkylierten  $\alpha$ -Aminosäuren. Die Ethinylgruppe in den Produkten entspricht einem d<sup>1</sup>/d<sup>2</sup>-Synthon<sup>[4]</sup>, also einer äußerst vielseitigen Funktion<sup>[5]</sup>, die in Verbindung mit der hier beschriebenen asymmetrischen Synthese zahlreiche Möglichkeiten zur enantioselektiven Herstellung von Stickstoffverbindungen bietet.

Eingegangen am 7. September 1979 [Z 556]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] M. Kolb, J. Barth, Tetrahedron Lett. 1979, 2999.

[2] a)  $K_p = 78-80$  °C/0.05 Torr; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta = 7.73$  (s, N=CH); IR (CHCl<sub>3</sub>): 3320 (H—C=C), 1660 (N=CH) cm<sup>−1</sup>; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = —56.2 ( $c = 2$ , C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); b)  $K_p = 105-108$  °C/0.05 Torr; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta = 7.70$  (s, N=CH), 0.20 [s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; IR (CCl<sub>4</sub>): 2170 (C=C), 1650 (N=CH) cm<sup>−1</sup>; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = —47.3 ( $c = 2$ , C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

[3] H. Gopal, A. J. Gordon, Tetrahedron Lett. 1971, 2941.

[4] D. Seebach, Angew. Chem. 91, 259 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 239 (1979).

[5] V. Jäger, H. G. Viehe in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. V/2a. Thieme, Stuttgart 1977; R. A. Raphael: Acetylenic Compounds in Organic Synthesis. Butterworth, London 1955.

[6] Optisch reines (R)-(+)-1-Methylpropargylamin wurde durch Racematspaltung in 2% Ausbeute erhalten; A. Lindquist, B. Ringdahl, U. Svensson, R. Dahlbom, Acta Chem. Scand. B 30, 517 (1976); A. Marszak-Fleury, Ann. Chim. (Paris) 13, 656 (1958).

[7] Optisch reines (S)-(+)-1-Ethyl-1-methylpropargylamin wurde durch Racematspaltung in 14% Ausbeute erhalten; B. Ringdahl, R. Dahlbom, Acta Chem. Scand. B 30, 993 (1976).

[8] K. Weinges, B. Stemmle, Chem. Ber. 106, 2291 (1971).

[9] S. Terashima, K. Achiwa, S. Yamada, Chem. Pharm. Bull. 14, 1138 (1966).

### Iminium-aktivierte Azide – neue Reagentien zur Diazonium- und Diazogruppenübertragung<sup>[\*\*]</sup>

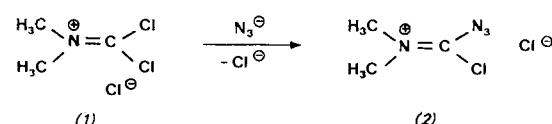
Von Bruno Kokel und Heinz Günter Viehe<sup>[\*]</sup>

Bei Ersatz von Chlor im Phosgeniminiumsalz (1) durch die N<sub>3</sub>-Gruppe entsteht (Azidochlormethylen)dimethylam-

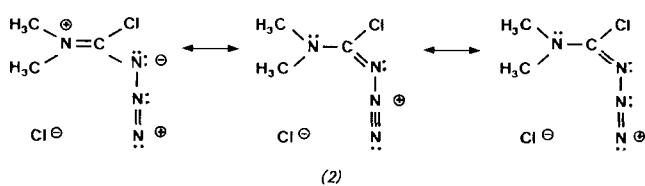
[\*] Prof. Dr. H. G. Viehe, Dr. B. Kokel  
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain  
Lavoisier, Place Louis Pasteur 1  
B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)

[\*\*] Phosgeniminium-Chemie, 26. Mitteilung. Wir danken Prof. Dr. M. Regitz für Diskussionsbeiträge. – 25. Mitteilung: [1].

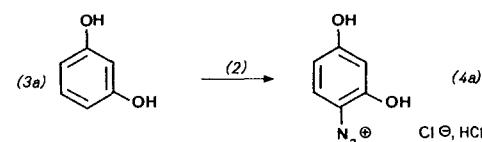
moniumchlorid (2)<sup>[2]</sup>, dessen Umsetzung mit primären Aminen zu Aminotetrazolen bekannt ist<sup>[2]</sup>. Die Grenzstrukturen



von (2) lassen darauf schließen, daß diese Verbindung entweder am Iminium- oder am Azidstickstoffatom als wirkungsvolles Elektrophil reagiert.



Wir fanden, daß (2) Diazonium- oder Diazogruppen auf eine Vielzahl CH-acider Verbindungen überträgt. So setzt es sich mit Resorcin (3a) in Dichlormethan bereits bei Raumtemperatur in sehr guter Ausbeute zum Diazoniumchlorid (4a) um.



Verbindungen mit Carbonyl-aktivierten Methylengruppen wie N,N-Dimethylbarbitursäure (5a) bilden mit (2) schnell und in guter Ausbeute Diazoverbindungen wie (6a).

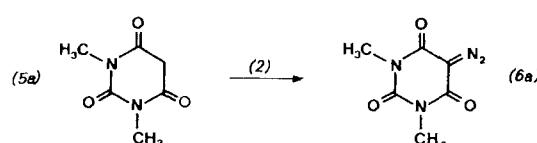


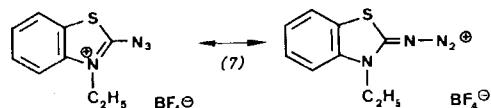
Tabelle 1 illustriert den Anwendungsbereich dieses neuen Reagens; die wohlbekannte Diazogruppenübertragung<sup>[3]</sup> verläuft im allgemeinen nur in basischer oder neutraler Lösung. Unseres Wissens ließen sich Diazogruppen in saurer Lösung bisher nur mit den weniger gut zugänglichen 2-Azi-

Tabelle 1. Aus (3) und (5) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  synthetisierte Diazoniumverbindungen (4) und Diazooverbindungen (6).

Produkt	Ausb. [%]	Fp [°C] Solvens	Bedin- gungen	IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ] [c]	<sup>1</sup> H-NMR [d]	MS	Lit.	<sup>13</sup> C-NMR [d]
	(4a)	90–92	130 (Zers.) $\text{CH}_3\text{COOH}$	8 h, 20 °C [a]	2205 6.55 (dd, H-4), 6.70 (d, $J=1.8$ , H-6), 6.9 (br., 2OH), 7.98 (d, $J=9.0$ , H-3), DMSO	136 ( $M^+$ ), 108, 80	86.5 (S, m, C-2), 103.0 (D, d, C-4), 113.0 (D, d, C-6), 132.9 (D, C-3), 167.9 (S, d, C-5), 171.4 (S, d, d, C-1), DMSO	
	(4b)	53–55	194–196 (Zers.) $\text{CH}_3\text{COOH}$	5–6 h, 20 °C	2210, 2230 2.58 (s, 2CH <sub>3</sub> ), 6.4 (br., OH), 6.9 (s, H-2, 6), DMSO	148 ( $M^+$ ), 120, 107, 91, 77	21.7 (Q, m, C-7, 8), 103.9 (S, m, C-4), 121.7 (D, m, C-2, 6), 151.9 (S, q, C-3, 5), 172.3 (S, t, C-1), D <sub>2</sub> O	
	(4c)	57–58	140–144 (Zers.) <i>i</i> PrOH oder $\text{CH}_3\text{COOH}$	8 h, 20 °C	2160, 2200 6.92 (d, $J=9.5$ , H-2), 6.95 (br., OH), 7.5–7.8 (m, H-5, 6, 7), 8.29 (d, m, H-8), 8.53 (d, $J=9.5$ , H-3), DMSO	170 ( $M^+$ ), 142, 114		
	(6a)	87–88	158 <i>i</i> PrOH	4 h Rück- fluß [b]	2160 3.3 (s), $\text{CDCl}_3$	182 ( $M^+$ ), 154, 97, 69	[4]	28.5 (Q, s, C-7, 8), 71.7 (S, br., C-5), 150.6 (S, m, C-2), 158.2 (S, q, C-4, 6), $\text{CDCl}_3$
	(6b)	73–75	148 <i>i</i> PrOH	4 h Rück- fluß	2130 7.55 (s), $\text{CDCl}_3$	172 ( $M^+$ ), 144, 88	[3]	70.0 (S, C-2), 122.2 (D, C-5, 6), 134.8 (D, C-4, 7), 137.2 (S, C-8, 9), 182.2 (S, C-1, 3), $\text{CD}_3\text{NO}_2$
	(6c)	78–80	108 <i>i</i> PrOH	4 h Rück- fluß	2150, 2200 1.1 (s, 2CH <sub>3</sub> ), 2.4 (S, 2CH <sub>2</sub> ), $\text{CDCl}_3$	166 ( $M^+$ ), 151, 138, 108, 95		28.3 (Q, m, C-7, 8), 31.1 (S, m, C-5), 50.6 (T, m, C-4, 6), 83.5 (S, m, C-2), 189.7 (S, t, C-1, 3), $\text{CDCl}_3$
	(6d)	62–64	88–90 <i>i</i> PrOH	4 h Rück- fluß	2180 1.76 (s, 2CH <sub>3</sub> ), $\text{CDCl}_3$	170 ( $M^+$ ), 155	[3]	27.2 (Q, C-7, 8), 67.2 (S, C-5), 108.0 (S, C-2), 159.2 (S, C-4, 6), DMSO

[a] Im Dunkeln. [b] In  $\text{CHCl}_3$ . [c] (4):  $\nu(-\text{N}_2^{\oplus})$ ; (6):  $\nu(-\text{N}_2)$ . [d]  $\delta$ -Werte,  $J$  [Hz]; S (Singulett), D (Dublett), T (Triplet), Q (Quadruplett); Kopplungen über eine Bindung; s, d, t, q, ..., m: Kopplungen über zwei und mehr Bindungen.

dobenzothiazoliumsalzen, z. B. (7), übertragen<sup>[4,5]</sup>. (7) gehört wie (2) zu den reaktiven, aber stabilen heterosubstituierten (Azidomethylen)ammoniumsalzen.



#### Arbeitsvorschrift

(4): 10 mmol (3) werden zu einer Lösung von 12 mmol (2) in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Nach 5–8 h Rühren bei Raumtemperatur fällt das Salz (4) aus.

(6): 10 mmol (5) werden zu einer Lösung von 12 mmol (2) in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Nach 4 h Rückflußkochen unter Rühren zieht man das Lösungsmittel größtenteils ab, setzt Ether zu, filtriert (Papierfilter) und dampft ein. Nach Verreiben des ölichen Rückstands mit 2-Propanol wird (6) isoliert und getrocknet.

Eingegangen am 21. März 1980 [Z 548]

[1] D. Van Broeck, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, Angew. Chem. 91, 355 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 333 (1979).

[2] H. G. Viehe, P. George, Chimia 29, 209 (1975).

[3] M. Regitz, Angew. Chem. 79, 786 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 733 (1967).

[4] F. F. Blicke, H. C. Godt, Jr., J. Am. Chem. Soc. 76, 2798 (1954).

[5] H. Balli, F. Kersting, Justus Liebigs Ann. Chem. 647, 11 (1961); H. Balli, R. Löw, V. Müller, H. Rempfer, A. Sezen-Gezgin, Helv. Chim. Acta 61, 97, 104, 108 (1978).

#### Amorphe Zeolithe

Von John M. Thomas und Leslie A. Bursill<sup>[\*]</sup>

Neben den kristallinen Zeolithen gibt es die weniger bekannten fehlgeordneten (quasikristallinen oder semiamorphen) Zeolithe, die ebenfalls potentiell wertvolle Eigenschaften haben. Diese Varianten lassen sich allerdings nur schwierig charakterisieren; außerdem ist schwer erklärbar, daß sie trotz mangelnder Fernordnung ausgeprägte Kationenaustauschereigenschaften haben. Wir untersuchten diese beiden Probleme mit der hochauflösenden Elektronenmikroskopie.

Wir konnten bereits zeigen<sup>[1]</sup>, daß die Direktabbildung der Zeolithstruktur trotz der Strahlenempfindlichkeit des Materials bis zu einer Auflösung von nahezu 3 Å möglich ist; geprüft wurden kristalline Zeolithe wie Na-A, Na-X, Na-Y und ZSM5. Während der Untersuchung wurden diese Zeolithe nach und nach amorph; dieser Befund ermöglicht es, sowohl den Ablauf des Prozesses als auch die unterschiedlichen Grade der Quasikristallinität durch Direktabbildung zu analysieren<sup>[2,3]</sup>.

Abbildung 1 ist eine hochauflöste elektronenmikroskopische Aufnahme eines dehydratisierten Na-A-Zeolith-Kristalls (idealisierte Formel  $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ ), der sich offen-

[\*] Prof. Dr. J. M. Thomas, Dr. L. A. Bursill [\*\*]

Department of Physical Chemistry, University of Cambridge  
Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EP (England)

[\*\*] Ständige Adresse: Department of Physics, University of Melbourne (Australien).