

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 ¹ X		(5)		(7)		(11)·HCl	
		chem. Ausb. [%] [a]	[α] _D ²⁰ [b]	chem. Ausb. [%] [a]	[α] _D ²⁰	e.e. [%] Konfig.	
CH ₃ I		84		— [6]			
<i>n</i> -C ₄ H ₉ I		85	− 39	55	+ 1.3 [c]	9 (S) [d]	
C ₆ H ₅ —CH ₂ Br		66		72	− 1.9 [c]	15 (S) [e]	

R ¹ X	R ² X	(6)		(8)		(12)·HCl	
		chem. Ausb. [%] [a]	[α] _D ²⁰ [b]	chem. Ausb. [%] [a]	[α] _D ²⁰	e.e. [%] Konfig.	
CH ₃ I	C ₂ H ₅ I	76	− 29.5	68	+ 5.0 [f]	(S) [7, 8]	
CH ₃ I	<i>n</i> -C ₄ H ₉ I	71 [g]	− 27	86	+ 8.1 [c, g]	(S) [8]	
CH ₃ I	C ₆ H ₅ —CH ₂ Br	75	+ 22	84	− 5.6 [f]	84 (S) [9]	
<i>n</i> -C ₄ H ₉ I	CH ₃ I	77 [g]	− 36	56	− 4.9 [c, g]	(R) [8]	
C ₆ H ₅ —CH ₂ Br	CH ₃ I	79		77	+ 4.5 [e]	67 (R) [9]	

[a] Ausbeute an isoliertem, analytisch reinem Produkt. [b] *c* = 2, Benzol. [c] *c* = 2, H₂O. [d] L-Norleucin·HCl: [α]_D²⁰ = + 13.8 (*c* = 2, H₂O). [e] L-Phenylalanin·HCl: [α]_D²⁰ = − 12.5 (*c* = 2, H₂O). [f] *c* = 1, H₂O. [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 gerührt wird.

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

Die hier beschriebene Herstellung der optisch aktiven Propargylamine (7) und (8) hat nicht nur Bedeutung für die enantioselektive Synthese von α-alkylierten α-Aminosäuren. Die Ethinylgruppe in den Produkten entspricht einem d¹/d²-Synthon^[4], also einer äußerst vielseitigen Funktion^[5], 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

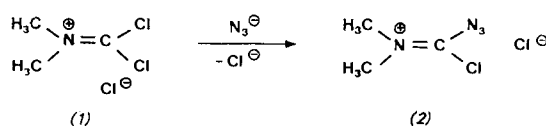
- [1] M. Kolb, J. Barth, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2999.
[2] a) K_p = 78–80 °C/0.05 Torr; ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 7.73 (s, N=CH); IR (CHCl₃): 3320 (H—C≡C), 1660 (N≡CH) cm^{−1}; [α]_D²⁰ = − 56.2 (*c* = 2, C₆H₆); b) K_p = 105–108 °C/0.05 Torr; ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 7.70 (s, N=CH), 0.20 [s, Si(CH₃)₃]; IR (CCl₄): 2170 (C≡C), 1650 (N≡CH) cm^{−1}; [α]_D²⁰ = − 47.3 (*c* = 2, C₆H₆).
[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. Stemmler, *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^[**]

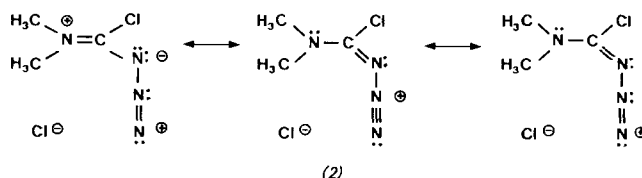
Von Bruno Kokel und Heinz Günter Viehe^[*]

Bei Ersatz von Chlor im Phosgeniminiumsalz (1) durch die N₃-Gruppe entsteht (Azidochlormethylen)dimethylam-

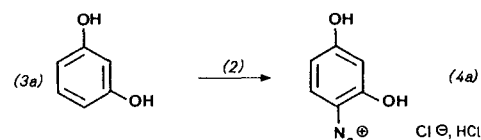
moniumchlorid (2)^[2], dessen Umsetzung mit primären Amiden zu Aminotetrazolen bekannt ist^[2]. Die Grenzstrukturen



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).

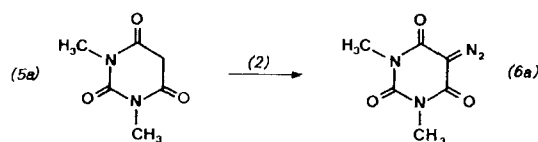
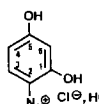
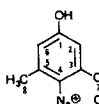
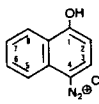
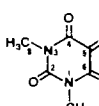
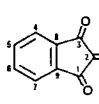
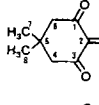
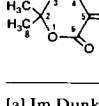


Tabelle 1 illustriert den Anwendungsbereich dieses neuen Reagens; die wohlbekannte Diazogruppenübertragung^[3] verläuft im allgemeinen nur in basischer oder neutraler Lösung. Unseres Wissens ließen sich Diazogruppen in saurer Lösung bisher nur mit den weniger gut zugänglichen 2-Azi-

[*] 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)

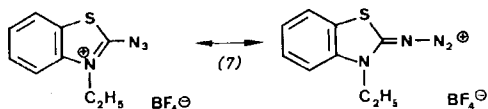
[**] Phosgeniminium-Chemie, 26. Mitteilung. Wir danken Prof. Dr. M. Regitz für Diskussionsbeiträge. – 25. Mitteilung: [1].

Tabelle 1. Aus (3) und (5) in CH₂Cl₂ synthetisierte Diazoniumverbindungen (4) und Diazoverbindungen (6).

Produkt	Ausb. [%]	Fp [°C] Solvens	Bedin- gungen	IR (KBr) [cm ⁻¹] [c]	¹ H-NMR [d]	MS	Lit.	¹³ C-NMR [d]
 (4a)	90–92	130 (Zers.) CH ₃ 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.) CH ₃ COOH	5–6 h, 20 °C	2210, 2230	2.58 (s, 2CH ₃), 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 ₂ O
 (4c)	57–58	140–144 (Zers.) iPrOH oder CH ₃ 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 iPrOH	4 h Rück- fluß [b]	2160	3.3 (s), 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), CDCl ₃
 (6b)	73–75	148 iPrOH	4 h Rück- fluß	2130	7.55 (s), 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), CD ₃ NO ₂
 (6c)	78–80	108 iPrOH	4 h Rück- fluß	2150, 2200	1.1 (s, 2CH ₃), 2.4 (s, 2CH ₂), 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), CDCl ₃
 (6d)	62–64	88–90 iPrOH	4 h Rück- fluß	2180	1.76 (s, 2CH ₃), 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 CHCl₃. [c] (4): $\nu(-N_2^+)$; (6): $\nu(=N_2)$. [d] δ -Werte, J [Hz]; S (Singulett), D (Dublett), T (Triplett), Q (Quadruplett); Kopplungen über eine Bindung, s, d, t, q, ... m: Kopplungen über zwei und mehr Bindungen.

dobenzothiazoliumsalsen, z. B. (7), übertragen^[4,5]. (7) gehört wie (2) zu den reaktiven, aber stabilen heterosubstituierten (Azidomethylen)ammoniumsalsen.



Arbeitsvorschrift

(4): 10 mmol (3) werden zu einer Lösung von 12 mmol (2) in 100 ml CH₂Cl₂ 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 CH₂Cl₂ gegeben. Nach 4 h Rückflußkochen unter Rühren zieht man das Lösungsmittel größtenteils ab, setzt Ether zu, filtriert (Papierfilter) und dampft ein. Nach Verreiben des öligen 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. Rempfler, A. Sezen-Gezgin, Helv. Chim. Acta 61, 97, 104, 108 (1978).

Amorphe Zeolithe

Von John M. Thomas und Leslie A. Bursill^[*]

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^[1], 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^[2,3].

Abbildung 1 ist eine hochaufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahme eines dehydratisierten Na-A-Zeolith-Kristalls (idealisierte Formel Na₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈), 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).