

Tabelle 1. Zinkchlorid-katalysierte Umsetzungen von Allylchloriden (1) mit Olefinen (3).

(1)	Edukte (3)	(1):(3)	T[°C]/t[h]	Produkte (6)	Ausb. [%] [a]	Kp [°C/Torr] [b]	¹³ C-NMR (CDCl ₃), δ-Werte
(1a)	(3a)	1:4	-78/8 20/0.5 [c]	(6a,b) [d]	61	48-54/20	(6a): 45.5, 133.3, 138.1 (s), 40.6 (d), 48.4 (t), 9.6, 12.1, 20.0, 26.3, 28.3 (q); (6b): 39.2, 128.5, 133.9 (s), 53.4 (d), 52.4 (t), 13.4, 14.0, 24.1, 29.7 (q), 2-CH ₃ verdeckt
	(3b)	1:3	-78/15 25/2 [c]	(6c)	70	55-60/12	47.0, 132.6, 138.6 (s), 47.5, 51.9 (d), 9.8, 11.9, 12.1, 17.3, 19.7, 26.3 (q)
	(3c)	1:3	-78/15	(6d)	86	49-50/2.5 [e]	44.7, 49.5, 131.1, 136.6 (s), 50.5 (d), 10.0, 12.1, 12.6, 19.5, 21.4, 21.9, 22.9 (q)
(1b)	(3a)	1:5	-78/15 25/0.5 [c]	(6e) [g]	42	59-65/15	42.1, 49.8, 127.7, 137.2 (s), 51.2 (t), 9.9, 14.2, 21.3, 24.6 (q)
	(3c)	1:3	-78/7.5 25/0.5 [c]	(6f)	70	62-71/3	45.7, 49.8, 135.0 (s), 10.0, 21.7, 24.2 (q)
	(3d)	1:1 [h]	-78/15	(6g)	73	70-80/5	47.5, 134.7 (s), 95.8 (d), 67.6 (t), 9.7, 16.0, 21.3, 28.3 (q)
(1c)	(3d)	1:1 [h]	-78/15 0/0.2	(6h)	76	65-75/2	47.2, 47.9, 135.5, 140.8 (s), 95.8 (d), 18.2, 67.7 (t), 9.6, 14.8, 16.0, 21.3, 22.3, 28.3, 28.7 (q)
	(1d)	1:1 [h]	-78/15 0/0.2	(6i)	81	53-58/1	46.8, 137.6 (s), 96.3 (d), 21.1, 23.2, 67.6 (t), 16.0, 21.4, 28.0 (q)

[a] Bezogen auf (1). [b] Badtemperatur. [c] Cyclisierung nach Einleiten von HCl. [d] (6a) und (6b) im Verhältnis 3:1. [e] Tatsächlicher Kp. [f] Allylisomerengemisch. [g] Neben 15% 1,2,3,3,5,5-Hexamethylcyclopenten; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 44.7, 136.4 (s), 54.9 (t), 9.9, 28.8 (q). [h] (1) und (3) unter Kühlung gemeinsam zum Katalysator getropft.

den nacheinander Lösungen von 5.30 g (63.0 mmol) (3c) und 2.64 g (19.9 mmol) (1b) in je 10 mL CH₂Cl₂ getropft. Nach 7.5 h bei -78°C wurde der Katalysator mit konz. wässriger NH₃-Lösung ausgewaschen, die organische Phase abgetrennt, über CaCl₂ getrocknet und das Lösungsmittel sowie überschüssiges Olefin im Vakuum abgezogen. Dieses Rohprodukt wurde bei 25°C in eine Lösung von 4.4 g ZnCl₂ in 5.2 mL Diethylether und 90 mL CH₂Cl₂ eingerührt. Es wurde ca. 1 min lang HCl-Gas durchgeleitet, 35 min bei Raumtemperatur belassen und nochmals wie oben mit wässriger NH₃-Lösung aufgearbeitet. Destillation ergab 2.50 g (70%) reines Octamethylcyclopenten (6f).

Eingegangen am 22. Juli 1981 [Z 923]

- [8] Das 1,1,2,3-Tetramethylallylkation wird jedoch von Isobuten zu 15% auch am höher substituierten Ende angegriffen (Tabelle 1, Fußnote [g]).
[9] Analoge Cyclisierungen der Prenylchlorid-Olefin-Additionsprodukte müssten über sekundäre Cyclopentylketionen verlaufen und wurden nicht beobachtet [3b].

Molekülstrukturen von Tri-O-acetyl-D-glucal und Ethyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy-α-D-erythro-2-hexenopyranosid

Von Wolfgang Voelter, Wolfram Fuchs,
John J. Stezowski und Petra Schott-Kollat^[*]

Professor Karl Folkers zum 75. Geburtstag gewidmet

2,3-ungesättigte Pyranosen sind häufig verwendete Zwischenstufen für Synthesen von Derivaten seltener natürlicher Kohlenhydrate, z. B. Amicetose (2,3,6-Tridesoxy-*erythro*-hexose)^[1]. Durch S_N-Reaktionen an C-4 lassen sich biologisch wichtige Aminozucker gewinnen, z. B. Ossamin (4-Dimethylamino-2,3,4,6-tetradesoxy-*threo*-hexose)^[2], dessen *erythro*-Isomer Forosamin^[3] sowie Tolyposamin (4-Amino-2,3,4,6-tetradesoxy-*erythro*-hexose)^[3]. Die eleganste Methode zur Herstellung 2,3-ungesättigter Pyranoside wie (2) ist die Bortrifluorid-Ether-katalysierte Umsetzung von Glycalen wie (1) mit Alkoholen^[4]. Um den Verlauf dieser Reaktion aufzuklären, führten wir Röntgen-Strukturanalysen von Tri-O-acetyl-D-glucal (1) (aus 2,3,4,6-Tetra-

- [1] a) H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. 85, 877 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 819 (1973); b) R. B. Woodward, R. Hoffmann, ibid. 81, 797 (1969) bzw. 8, 781 (1969); c) J. E. Baldwin, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 734.
[2] a) Y. Hayakawa, K. Yokoyama, R. Noyori, J. Am. Chem. Soc. 100, 1791 (1978); b) M. W. E. M. van Tilborg, R. van Doorn, N. M. M. Nibbering, Org. Mass Spectrom. 15, 152 (1980); c) H. M. R. Hoffmann, R. Chidsey, Tetrahedron Lett. 1978, 85; d) vgl. auch H. Sakurai, A. Shirahata, A. Hosomi, Angew. Chem. 91, 178 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 163 (1979).
[3] a) A. Miller, M. Moore, Tetrahedron Lett. 1980, 577; b) H. Klein, A. Erbe, H. Mayr, Angew. Chem., im Druck.
[4] a) Katalysatorsystem: H. Mayr, I. K. Halberstadt, Angew. Chem. 92, 840 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 814 (1980); b) Regeln zur selektiven Bildung von 1:1-Additionsprodukten: H. Mayr, ibid. 93, 202 (1981) bzw. 20, 184 (1981).
[5] (4a): Kp = 55-65°C (Bad)/2 Torr; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.92, 13.20, 22.02, 31.85, 33.4 (5 q), 40.19 (d), 50.30 (t), 71.20 (s), 118.43 (d), 140.00 (s).
[6] C. K. Ingold, J. Chem. Soc. 119, 305 (1921); G. S. Hammond in M. S. Newman: Steric Effects in Organic Chemistry, Wiley, New York 1956, S. 460ff.; B. Capon, S. P. McManus: Neighboring Group Participation, Plenum Press, New York 1976, Vol. 1, S. 58ff.
[7] (3d) ergibt mit (1a) ein komplexes Gemisch an 1:1-Produkten.

[*] Prof. Dr. W. Voelter, Dipl.-Chem. W. Fuchs
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen
Dr. J. J. Stezowski, P. Schott-Kollat
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung
der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

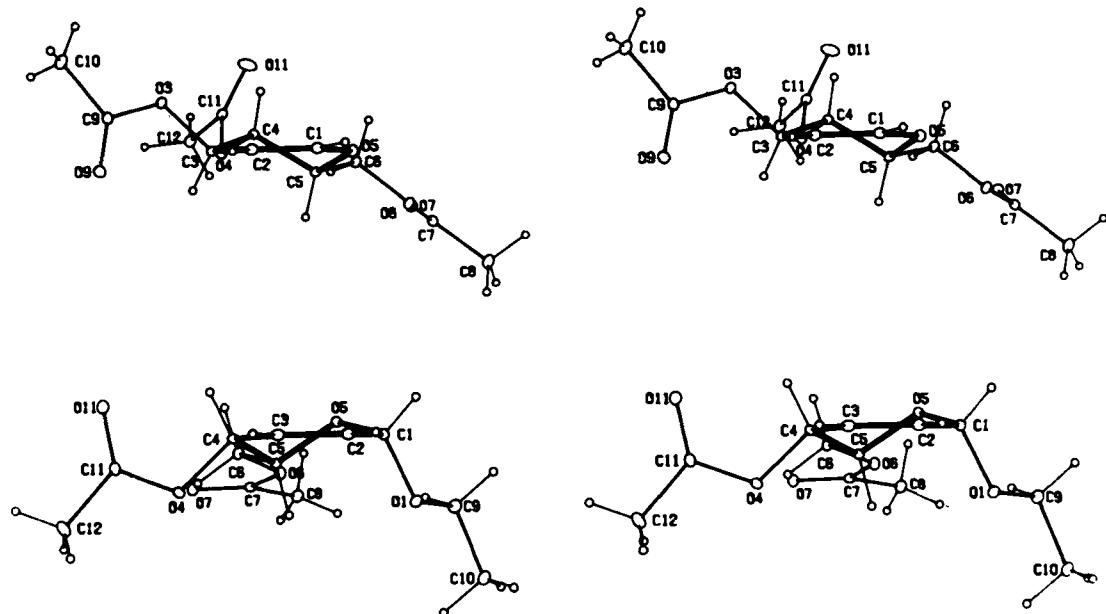


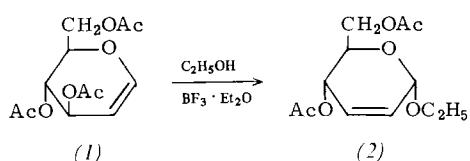
Abb. 1. Halbsesselkonformation der ungesättigten Zucker (1) und (2) im Kristall in stereoskopischer Darstellung. Kristalldaten: (1): Raumgruppe $P_{2},2,2,1$; $Z=4$; Zellkonstanten bei 120 K : $a = 5.2210(7)$, $b = 15.234(2)$, $c = 16.307(1)\text{ \AA}$; (2): Raumgruppe $P_{2},2,2,1$; $Z=4$; $a = 5.3320(4)$, $b = 14.571(1)$, $c = 16.479(2)\text{ \AA}$. - Die Hochauflösungsdatensätze ($2\theta_{\max} = 75^\circ$ für (1) und 80° für (2), monochromatische $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069\text{ \AA}$) sind für Lorentz- und Polarisationseffekte korrigiert und wurden nach der ω -Scan-Methode aufgenommen. Die ursprünglichen Kristallstrukturmodelle [6] wurden für (1) bis $R = 0.046$ und $R_w = 0.052$ und für (2) bis $R = 0.041$ und $R_w = 0.048$ (3220 bzw. 3922 Reflexe) verfeinert [7].

Tabelle 1. Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel von (1) und (2).

Bindungslängen [\AA]	(1)	(2)
C1—C2	1.327(2)	1.506(2)
C1—O5	1.369(2)	1.427(2)
C2—C3	1.500(2)	1.331(2)
Bindungswinkel [$^\circ$]		
C2—C1—O5	125.0(1)	111.9(1)
C1—C2—C3	121.9(1)	121.9(1)
Diederwinkel [$^\circ$]		
O5—C1—C2—C3	— 3.2(3)	12.1(2)
C1—C2—C3—C4	— 13.9(2)	1.9(2)
C2—C3—C4—C5	45.8(2)	17.3(2)
C3—C4—C5—O5	— 65.0(2)	— 50.0(1)
C4—C5—O5—C1	48.4(2)	68.1(1)
C5—O5—C1—C2	— 15.1(2)	— 48.0(1)
C2—CX—OX—C9	X=3 — 78.5(2)	— 175.6(1)
CX—OX—C9—C10	X=3 174.6(1)	— 178.3(1)
C5—C4—O4—C11	— 104.7(1)	— 141.4(1)
C4—O4—C11—C12	178.1(1)	176.1(1)
C4—C5—C6—O6	— 173.9(1)	177.1(1)
C5—C6—O6—O7	152.0(1)	159.8(1)
C6—O6—C7—C8	177.7(1)	171.7(1)

Die Zahlen in Klammern sind geschätzte Standardabweichungen der letzten signifikanten Ziffer.

O-acetyl- α -D-glucosylbromid mit Zink erhalten^[5]) und daraus hergestelltem Ethyl-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-*erythro*-2-hexenopyranosid (2) durch (Abb. 1, Tabelle 1).



Mit Ausnahme der zur Doppelbindung benachbarten C—O-Esterbindung C3—O3 in (1) (1.454(2) \AA) und C4—O4 in (2) (1.458(2) \AA) haben die Moleküle normale Atomabstände; die beiden Esterbindungen sind um 0.01 \AA länger als in analogen Estergruppen der Zucker. Nach den

Diederwinkel^[8] liegen beide ungesättigte Zucker in Halbsesselform vor. Alle Estergruppen sind *trans*-ständig angeordnet.

Aus dieser Röntgen-Strukturanalyse geht eindeutig hervor, daß die BF_3 -katalysierte Reaktion (1) \rightarrow (2) weitgehend in einer Ebene und stereospezifisch abläuft, da die C-Atome 1–3 sowohl im Edukt als auch im Produkt planar angeordnet sind.

Eingegangen am 8. September 1980,
in veränderter Fassung am 24. April 1981 [Z 928]

- [1] C. L. Stevens, K. Nagarajan, T. H. Haskell, J. Org. Chem. 27, 2991 (1962).
- [2] C. L. Stevens, G. E. Gutowski, C. P. Bryant, R. P. Glinski, O. E. Edwards, G. M. Sharma, Tetrahedron Lett. 1969, 1181.
- [3] J. S. Brimacombe, L. W. Doner, A. J. Rollins, A. K. A. Radhi, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1973, 1295.
- [4] R. J. Ferrier, N. Prasad, J. Chem. Soc. C 1969, 570.
- [5] W. Roth, W. Pigman: Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. 2, Academic Press, New York 1974.
- [6] P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain, J. P. Declercq: Multan 77, A Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. University of York 1977.
- [7] J. M. Stewart, P. A. Machin, C. Dickinson, H. Ammon, H. Heck, H. Flack: The X-ray System, Version of 1976. Tech. Rep. TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, MD.
- [8] W. L. Duax, D. A. Norton: Atlas of Steroid Structures, Vol. 1, Plenum, New York 1975.

Gd₅Cl₉C₂: Struktur mit Metall-Doppeloktaedern und darin eingelagerten C₂-Gruppen

Von Arndt Simon, Eberhard Warkentin und René Masse^[*]

Die Strukturen metallreicher Lanthanoidhalogenide Ln_yX_y ($1 \leq y \leq 2$) sind durch das Vorkommen isolierter und kondensierter Metallcluster charakterisiert^[1]. In Ln₇I₁₂

[*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. E. Warkentin
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80
Dr. R. Masse
Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S.
F-38042 Grenoble Cedex (Frankreich)