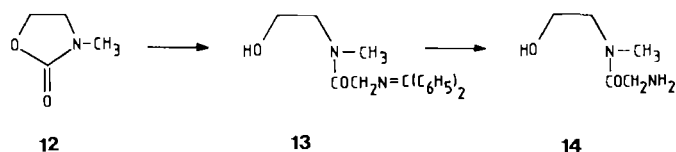


durch (R)-(+)-1-Phenylethylamin (und durch andere Nucleophile wie $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\ominus$, N_3^\ominus) zu **7a/8a** substituiert wird (siedendes 1-Propanol, 3 h, praktisch quantitativ). Im Acetal **rac-6** ist unter gleichen Bedingungen die Öffnung des Epoxidringes unselektiv (eher an C-2 begünstigt). Die Trennung der auch ^1H -NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Diastereomere **7a/8a** ($\delta(3\text{-H}) = 2.80/2.51$; $J_{2,3} = 4.0/3.0$, $J_{3,4} = 9.0/10.0$, $J_{4,5} = 8.5/9.5$ Hz), die auch als Triacetate **7b/8b** charakterisiert sind ($\delta(3\text{-H}) = 2.93/2.50$; $J_{2,3} = 5.0/2.0$, $J_{3,4} = 7.5/8.0$, $J_{4,5} = 8.5/10.0$ Hz), gelingt säulenchromatographisch (Silicagel, $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ /Triethylamin 25:1:1, jeweils 46% isoliert), wird indes vorzugsweise über die konventionell (2,2-Dimethoxypropan, 1.2 Äquiv. *p*-Toluolsulfonsäure, 2 h, 80°C , 95%) hergestellten Acetale **9a/10a** vorgenommen. Nach Kristallisation von ca. 80% **10a** ($\text{CHCl}_3/\text{Ether}$, $\text{Fp} = 142^\circ\text{C}$) kann **9a** ($\text{Fp} = 191^\circ\text{C}$) aus der Mutterlauge durch „Rapid-Chromatographie“ rasch und effizient (Mengen von 10–15 g) rein isoliert werden. Nach den ^1H -NMR-Spektren liegen **9a/10a** und deren Acetate **9b/10b** bevorzugt als Halbsessel mit quasi-äquatorialen Substituenten an C-3/C-4 vor ($J_{3,4} = 12.0\text{--}12.5$ Hz). Wie bei **7a/8a** bleibt auch bei **9a/10a** der NHR-Rest bei der Acetylierung unverändert.

Aus **9a/10a** werden die primären Amine **9d/10d** ($\equiv \text{ent-9d}$) (als Sulfate) durch Hydrierung mit Pd/C (10%) in Methanol (0.3 Äquiv. H_2SO_4 , 1 bar H_2 , 20°C , 24 h) in 89–95% Ausbeute rein freigesetzt ($J_{3,4} = 12.5$ Hz). Nach selektivem Schutz der NH_2 -Gruppen mit Chlorameisensäurebenzylester (Aceton/Wasser 1:1, Natriumcarbonat, 20°C , 1 h, 82%) liegen mit **9e/10e** ($\equiv \text{ent-9e}$) ($\text{Fp} = 93\text{--}95^\circ\text{C}$) Derivate von **11a/ent-11a** vor, in denen allein die 4-OH-Gruppe (z. B. zur Glycosidierung zu **2**) frei ist.

Die im Schema getroffene (vorläufige) Zuordnung der Diastereomerenpaare **7/8** und **9/10** basiert auf dem Vergleich der $[\alpha]_D^{25}$ -Werte für natürliches Fortamin **3** (-88 , Wasser, $c = 1.0$)^[11] und den beiden durch Hydrierung von **7a/8a** und Verseifung gewonnenen Des-*O*-methyl-Derivaten **11a/ent-11a** (-74 , $+75$). Letztere werden aus ihren Sulfaten (Diammoniumsalze, D_2O , $J_{1,2} = 3.0$, $J_{2,3} = J_{3,4} = 9.0$, $J_{4,5} = 8.5$, $J_{5,6} = 5.0$, $J_{6,1} = 4.5$ Hz) freigesetzt. Eine Entsprechung zeigt sich auch in den $[\alpha]_D^{25}$ -Werten des Bis-Cbz-Fortamins ($+47$, Methanol, $c = 1.0$)^[12] und der Bis-Cbz-Derivate **11b/ent-11b** ($+56$, -57).



Der für die therapeutische Wirkung essentielle 4-*N*-Glycylrest im Fortimicin A kann über spezielle 4-*N*-Acylierung eingeführt werden^[13]. Als Alternative wurde die Umsetzung des Modells **12** mit lithiiertem *N*-Benzhydrylidemethylamin^[14] überprüft. In ersten Versuchen (3 Äquiv. Reagens, Ether, -20°C , 10 min) wurde das geschützte, ölige *N*-Glycyl-Derivat **13** in 50–60% Ausbeute gewonnen und zu **14** verseift (wäbr. Methanol/HCl). Aus **9c** wurde das analoge geschützte Glycyl-Derivat erhalten (50–60%).

Eingegangen am 25. Oktober, in veränderter Fassung am 6. Dezember 1983 [Z 602]

[1] J. Schubert, R. Keller, R. Schwesinger, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2524.

[2] T. Nara, M. Yamamoto, I. Kawamoto, K. Takayama, R. Okachi, S. Takasawa, T. Sato, S. Sato, *J. Antibiot.* 30 (1977) 533; R. S. Egan, R. S. Sta-

naszek, M. Cirovic, S. L. Mueller, J. Tadanier, J. R. Martin, P. Collum, A. W. Goldstein, R. L. DeVault, A. C. Sinclair, E. E. Fager, L. A. Mitscher, *ibid.* 30 (1977) 552; J. Tadanier, R. Hallas, J. Holms, L. A. Freiberg, D. Bacino, *ibid.* 36 (1983) 267; zit. Lit.

[3] Y. Okami, K. Hotta, M. Yoshida, D. Ikeda, S. Kondo, H. Umezawa, *J. Antibiot.* 32 (1979) 964.

[4] I. Watanabe, T. Deushi, T. Yamaguchi, K. Kamiya, M. Nakayama, T. Mori, *J. Antibiot.* 32 (1979) 1066.

[5] Zur Reaktivität des 3-Des-*O*-methylfortimicins siehe J. R. Martin, P. Johnson, J. Tadanier, A. Goldstein, *Antimicrob. Agents Chemother.* 18 (1980) 761; Y. Horiuchi, D. Ikeda, S. Kondo, H. Umezawa, *J. Antibiot.* 33 (1980) 1577.

[6] Prinzipiell gleichartige, von **1** ($\text{R} = \text{H}$) ausgehende Synthesen von Aglyconen der Istamycin-/Sannamycin-Reihen sowie Totalsynthesen von Purpurosaminen und Fortimicinen: R. Köhlmeier, J. Schubert, B. Schwesinger, R. Schwesinger, H. Prinzbach, noch unveröffentlicht.

[7] Die neuen Verbindungen sind durch Elementaranalysen und Spektren (^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR) charakterisiert.

[8] R. Schwesinger, noch unveröffentlicht.

[9] Vgl. J. Tadanier, J. R. Martin, R. Hallas, R. Rasmussen, D. Grampovnik, W. Rosenbrook, Jr., W. Arnold, E. Schuber, *Carbohydr. Res.* 98 (1981) 11.

[10] Diese Komplikation wäre mit dem 6-Monourethan von **1** ($\text{R} = \text{OH}$) vermeidbar; die 3-OH-Gruppe ließ sich jedoch nicht ausreichend selektiv schützen und die 6-OH-Gruppe nicht ausreichend selektiv verestern.

[11] W. Rosenbrook, Jr., J. S. Fairgrieve, *J. Antibiot.* 34 (1981) 681.

[12] H. Sano, T. Sakaguchi, Y. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 2727.

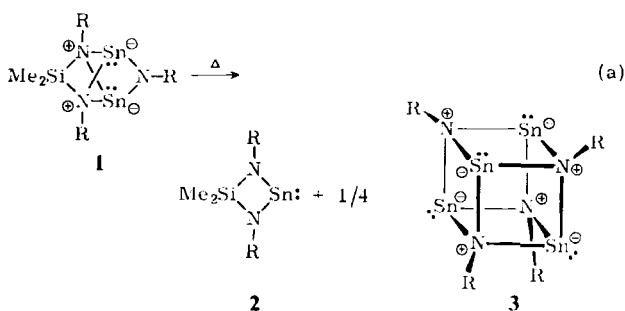
[13] J. Tadanier, J. R. Martin, P. Kurath, A. W. Goldstein, P. Johnson, *Carbohydr. Res.* 79 (1980) 91.

[14] T. Kauffmann, E. Köppelmann, H. Berg, *Angew. Chem.* 82 (1970) 138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 163.

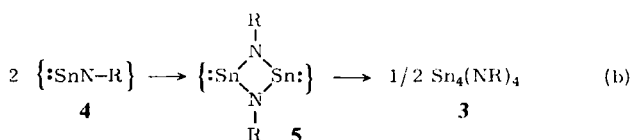
$\text{Sn}_3(\text{NR})_2(\text{OR})_2$, ein Molekül mit neuartigem, siebenatomigem, polycyclischem Gerüst**

Von Michael Veith* und Walter Frank

Die tricyclische Verbindung **1** reagiert unter Thermolysebedingungen quantitativ zu den Produkten **2** und **3** ($\text{R} = \text{tBu}$)^[1].



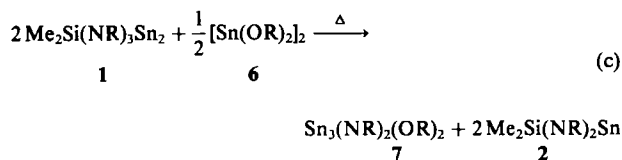
Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion befolgt ein Zeitgesetz erster Ordnung^[1]. Wir hatten daher vermutet, daß als ein instabiles Zwischenprodukt zunächst *tert*-Butyliminostannandiyl („stannylen“) **4** auftritt, aus dem sich schrittweise das stabile Tetramer **3** bildet^[2].



[*] Prof. Dr. M. Veith, Dipl.-Chem. W. Frank
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

[**] Cyclische Diazastannylene, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 19. Mitteilung: M. Veith, M. Grosser, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

Zum Nachweis des Reaktionsmechanismus wurde die Thermolyse von **1** nun in Gegenwart eines potentiellen Abfangreagens für **4** oder **5** wiederholt; wir wählten dazu das in Lösung „locker gebundene“ dimere Zinn(II)-bis(*tert*-butoxid) **6**^[3], das sich beim „Abfangen“ von monomerem Thallium(I)-*tert*-butoxid unter Bildung von $\text{Ti}(\text{OR})_3\text{Sn}$ bewährt hatte^[4].



Die neue, noch oberhalb 250°C stabile Verbindung **7**^[5] entsteht auch bei einem zwanzigfachen Überschuß von **6**.

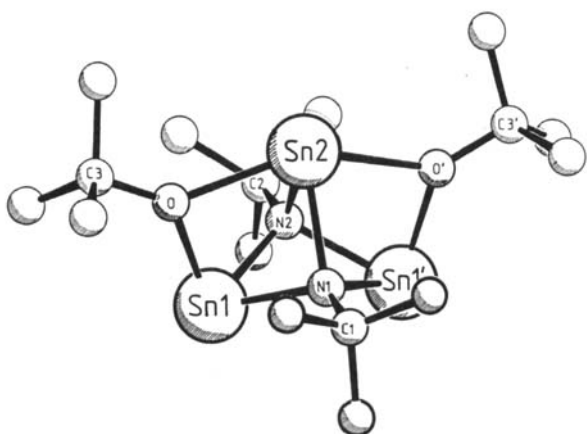


Abb. 1. Molekülstruktur von **7** im Kristall (orthorhombisch, Raumgruppe $Cmca$, $a = 1758.6(9)$, $b = 1236.7(9)$, $c = 2192(1)$ pm, $Z = 8$, $\rho_{\text{exp}} = 1.81 \text{ g cm}^{-3}$; 1380 unabhängige Reflexe/115 Parameter, $R = 0.054$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50653, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

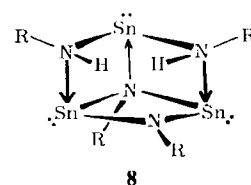
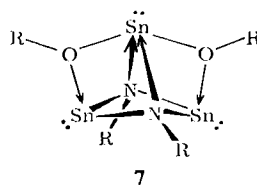
Tabelle 1. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] im Molekül **7**.

| | | | | | |
|--------|----------|-----------|----------|-------------|----------|
| Sn1—O | 210.0(5) | O—Sn1—N1 | 83.4(3) | Sn1—O—Sn2 | 88.0(2) |
| Sn1—N1 | 219.7(6) | O—Sn1—N2 | 83.4(3) | Sn1—O—C3 | 135.4(5) |
| Sn1—N2 | 219.8(5) | N1—Sn1—N2 | 68.4(2) | Sn2—O—C3 | 136.6(5) |
| Sn2—O | 237.4(6) | O—Sn2—O' | 147.9(3) | Sn1—N1—Sn2 | 88.7(3) |
| Sn2—N1 | 225.8(9) | O—Sn2—N1 | 76.2(1) | Sn1—N1—Sn1' | 96.2(2) |
| Sn2—N2 | 220.1(8) | O—Sn2—N2 | 77.3(1) | Sn1—N1—C1 | 123.5(4) |
| O—C3 | 142(1) | N1—Sn2—N2 | 67.3(3) | Sn2—N1—C1 | 126.3(7) |
| N1—C1 | 149(2) | | | Sn1—N2—Sn2 | 90.2(2) |
| N2—C2 | 154(1) | | | Sn1—N2—Sn1' | 96.2(2) |
| | | | | Sn1—N2—C2 | 122.2(3) |
| | | | | Sn2—N2—C2 | 127.0(6) |

Ihre Zusammensetzung wird durch Elementaranalyse, Massenspektrum und ^1H -NMR-Spektrum bestätigt. Wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, hat das Molekül **7** eine kristallographische Spiegelebene (vgl. Abbildung 1); die Abweichung von der höheren Punktsymmetrie C_{2v} (mm^2) ist allerdings unbedeutend, so daß dem freien Molekül diese Symmetrie zugeordnet werden kann. Damit stimmt auch das ^1H -NMR-Spektrum von **7** [in Toluol, $\delta = 1.28$ (s, 18 H) und 1.58 (s, 18 H)] überein, das unabhängig von der

Temperatur (-80 bis $+40^\circ\text{C}$) für die paarweise vorhandenen *tert*-Butylgruppen an den Stickstoff- und Sauerstoffatomen jeweils gleiche chemische Umgebung ausweist. Geometrisch betrachtet, läßt sich der siebenatomige Polycyclus in **7**, der in der Strukturchemie käfigartiger Polycyclen unseres Wissens neuartig ist, aus zwei trigonalen Bipyramiden (SnN_2OSn) mit einer gemeinsamen Fläche (SnN_2) aufbauen. An vier der den „Käfig“ bildenden sieben Atome befinden sich *tert*-Butylsubstituenten, die nach außen in Richtung der Eckpunkte eines verzerrten Bisphe-noids orientiert sind.

Zwei der drei Zinnatome in **7** sind trigonal-pyramidal koordiniert, während eines (Sn^{II}) vier nächste Nachbarn hat. Die für Sn^{II} -Atome übliche Koordinationszahl 3 kann also nicht nur in größeren Molekülkäfigen^[6], sondern auch in stark gespannten Systemen übertroffen werden. Die Umgebung der Stickstoffatome ist verzerrt-tetraedrisch, die der Sauerstoffatome trigonal-planar. In die chemische Formelsprache übertragen, lassen sich die Bindungsverhältnisse in **7** einfach mit durch Pfeile symbolisierten Donor-Acceptor-Bindungen beschreiben.



Diese Beschreibung der Struktur ist nicht nur formal (vgl. Tabelle 1). Das Molekül **7** ist daher als Lewis-Säure-Base-Addukt von **5** und monomerem **6** anzusehen. Kontrollexperimente und kinetische Untersuchungen sprechen dafür, daß **5** als Zwischenstufe in Reaktion (a) auftritt: So findet z. B. auch unter extremen Bedingungen (Einschlußrohr, 270°C) keine Reaktion zwischen **3** und **6** statt!

Andere siebenatomige Polycyclen sind bekannt, ihre Strukturen leiten sich aber meistens vom „offenen“ Norscöcuban ab^[7]. Ein Beispiel dieses Strukturtyps ist $\text{Sn}_3(\text{NR})_2(\text{NHR})_2$ **8**^[8]. Beim Vergleich von **8** und **7** fällt auf, daß beide Moleküle sehr ähnlich zusammengesetzt und im erweiterten Sinne (Austausch von NH gegen O) sogar isoster sind. Die in **8** durch die Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen hervorgerufene sp^3 -Hybridisierung führt zur norscöcubanartigen Struktur, hingegen sind die Sauerstoffatome in **7** sp^2 -hybridisiert und ermöglichen somit die Bildung des „geschlossenen“ Polycyclus.

Eingegangen am 17. Oktober,
in veränderter Fassung am 25. November 1983 [Z 593]

- [1] M. Veith, M.-L. Sommer, D. Jäger, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2581.
- [2] M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* **104** (1982) 1.
- [3] M. Veith, F. Töllner, *J. Organomet. Chem.* **246** (1983) 219.
- [4] M. Veith, R. Rösler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 858.
- [5] Arbeitsvorschrift: 3.14 g (6.2 mmol) **1** und 0.82 g (1.55 mmol) **6** werden ohne Lösungsmittel 30 min auf 210°C erhitzt. Aus dem festen Reaktionsgemisch wird **2** bei $40^\circ\text{C}/0.01$ Torr durch Kondensation (spektroskopische Charakterisierung [**2**]) und **7** bei $80^\circ\text{C}/0.001$ Torr durch Sublimation erhalten. Umkristallisieren aus Toluol ergibt 1.78 g (89%) farbloses **7**, $\text{Fp} = 129^\circ\text{C}$, leicht löslich in Benzol, Hexan und Diethylether.
- [6] P. G. Harrison, B. J. Haylett, T. J. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 112.
- [7] H. Nöth, P. Wolfgang, *Z. Naturforsch. B* **31** (1976) 697.
- [8] M. Veith, *Z. Naturforsch. B* **35** (1980) 20.