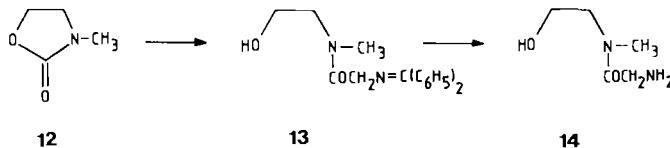


durch (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin (und durch andere Nucleophile wie  $C_2H_5O^-$ ,  $N_3^-$ ) zu **7a/8a** substituiert wird (siedendes 1-Propanol, 3 h, praktisch quantitativ). Im Acetal **rac-6** ist unter gleichen Bedingungen die Öffnung des Epoxidringes unselektiv (eher an C-2 begünstigt). Die Trennung der auch  $^1H$ -NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Diastereomere **7a/8a** ( $\delta(3-H) = 2.80/2.51$ ;  $J_{2,3} = 4.0/3.0$ ,  $J_{3,4} = 9.0/10.0$ ,  $J_{4,5} = 8.5/9.5$  Hz), die auch als Triacetate **7b/8b** charakterisiert sind ( $\delta(3-H) = 2.93/2.50$ ;  $J_{2,3} = 5.0/2.0$ ,  $J_{3,4} = 7.5/8.0$ ,  $J_{4,5} = 8.5/10.0$  Hz), gelingt säulenchromatographisch (Silicagel,  $CHCl_3/CH_3OH/Triethylamin 25:1:1$ , jeweils 46% isoliert), wird indes vorzugsweise über die konventionell (2,2-Dimethoxypropan, 1.2 Äquiv. *p*-Toluolsulfonsäure, 2 h,  $80^\circ C$ , 95%) hergestellten Acetale **9a/10a** vorgenommen. Nach Kristallisation von ca. 80% **10a** ( $CHCl_3/Ether$ ,  $F_p = 142^\circ C$ ) kann **9a** ( $F_p = 191^\circ C$ ) 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 ( $J_{3,4} = 12.0–12.5$  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** ( $\equiv ent\text{-}9d$ ) (als Sulfate) durch Hydrierung mit  $Pd/C$  (10%) in Methanol (0.3 Äquiv.  $H_2SO_4$ , 1 bar  $H_2$ ,  $20^\circ C$ , 24 h) in 89–95% Ausbeute rein freigesetzt ( $J_{3,4} = 12.5$  Hz). Nach selektivem Schutz der NH<sub>2</sub>-Gruppen mit Chlorameisensäurebenzylester (Aceton/Wasser 1:1, Natriumcarbonat,  $20^\circ C$ , 1 h, 82%) liegen mit **9e/10e** ( $\equiv ent\text{-}9e$ ) ( $F_p = 93–95^\circ C$ ) 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  $[\alpha]^{25}_D$ -Werte für natürliches Fortamin **3** ( $-88$ , Wasser,  $c = 1.0$ )<sup>[11]</sup> 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  $[\alpha]^{25}_D$ -Werten des Bis-Cbz-Fortamins ( $+47$ , Methanol,  $c = 1.0$ )<sup>[12]</sup> und der Bis-Cbz-Derivate **11b/ent-11b** ( $+56$ ,  $-57$ ).



Der für die therapeutische Wirkung essentielle 4-N-Glycylrest im Fortamin **A** kann über spezielle 4-N-Acylierung eingeführt werden<sup>[13]</sup>. Als Alternative wurde die Umsetzung des Modells **12** mit lithiertem *N*-Benzhydrylidemethylamin<sup>[14]</sup> überprüft. In ersten Versuchen (3 Äquiv. Reagens, Ether,  $-20^\circ C$ , 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-

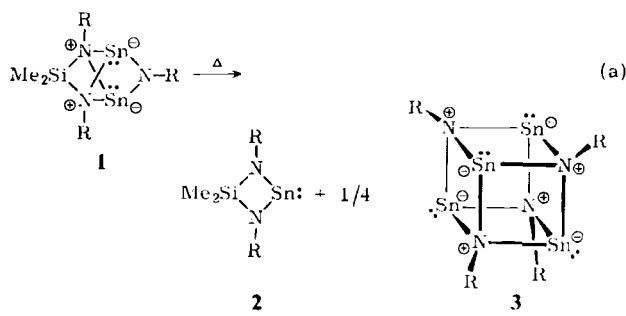
naszek, M. Cirovic, S. L. Mueller, J. Tadanier, J. R. Martin, P. Collum, A. W. Goldstein, R. L. DeVault, A. C. Sinclair, E. E. Fager, L. A. Mischler, *ibid.* **30** (1977) 552; J. Tadanier, R. Hallas, J. Holmes, L. A. Freiberg, D. Bacino, *ibid.* **36** (1983) 267; zit. Lit.

- [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*-methylfortamicins 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** ( $R = H$ ) ausgehende Synthesen von Aglyconen der Istamycin-/Sannamycin-Reihen sowie Totalsynthesen von Purposaminen und Fortamicinen: R. Kühlmeyer, 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** ( $R = OH$ ) 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. Graygrieve, *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.

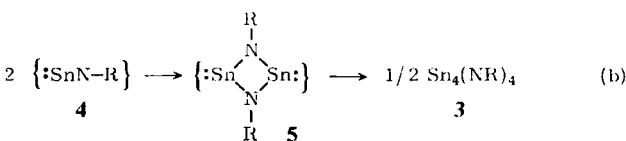
## $Sn_3(NtBu)_2(OrBu)_2$ , ein Molekül mit neuartigem, siebenatomigem, polycyclischem Gerüst\*\*

Von Michael Veith\* und Walter Frank

Die tricyclische Verbindung **1** reagiert unter Thermolysebedingungen quantitativ zu den Produkten **2** und **3** ( $R = tBu$ )<sup>[11]</sup>.



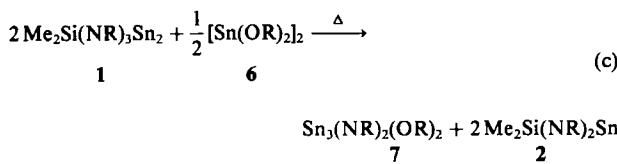
Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion befolgt ein Zeitgesetz erster Ordnung<sup>[11]</sup>. Wir hatten daher vermutet, daß als ein instabiles Zwischenprodukt zunächst *tert*-Butyliminostannandiy („-stannylen“) **4** auftritt, aus dem sich schrittweise das stabile Tetramer **3** bildet<sup>[2]</sup>.



[\*] 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**<sup>[3]</sup>, das sich beim „Abfangen“ von monomerem Thallium(I)-*tert*-butoxid unter Bildung von  $\text{Ti}(\text{OrBu})_3\text{Sn}$  bewährt hatte<sup>[4]</sup>.



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

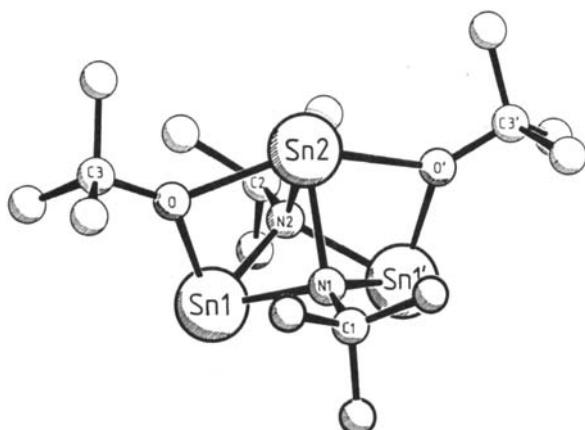


Abb. 1. Molekülstruktur von **7** im Kristall (orthorhombisch, Raumgruppe Cmca,  $a = 1758.6(9)$ ,  $b = 1236.7(9)$ ,  $c = 2192(1)$  pm,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{exp}} = 1.81 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; 1380 unabhängige Reflexe/115 Parameter,  $R = 0.054$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung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

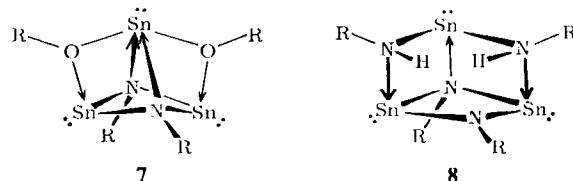
Tabelle 1. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] im Molekül **7**.

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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigt. Wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, hat das Molekül **7** eine kristallographische Spiegelebene (vgl. Abbildung 1); die Abweichung von der höheren Punktsymmetrie  $C_{2v}$  ( $\text{mm}2$ ) ist allerdings unbedeutend, so daß dem freien Molekül diese Symmetrie zugeordnet werden kann. Damit stimmt auch das  $^1\text{H}$ -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°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 Bi-pyramiden ( $\text{SnN}_2\text{OSn}$ ) mit einer gemeinsamen Fläche ( $\text{SnN}_2$ ) 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 ( $\text{Sn}2$ ) vier nächste Nachbarn hat. Die für  $\text{Sn}^{II}$ -Atome übliche Koordinationszahl 3 kann also nicht nur in größeren Molekülkäfigen<sup>[6]</sup>, sondern auch in stark gespannten Systemen übertragen 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 (Einschlüßrohr, 270°C) keine Reaktion zwischen **3** und **6** statt!

Andere siebenatomige Polycyclen sind bekannt, ihre Strukturen leiten sich aber meistens vom „offenen“ Norsecocuban ab<sup>[7]</sup>. Ein Beispiel dieses Strukturtyps ist  $\text{Sn}_3(\text{NR})_2(\text{NHR})_2$  **8**<sup>[8]</sup>. 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  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung führt zur norsecocubanartigen Struktur, hingegen sind die Sauerstoffatome in **7**  $\text{sp}^2$ -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°C/0.01 Torr durch Kondensation (spektroskopische Charakterisierung [2]) und **7** bei 80°C/0.001 Torr durch Sublimation erhalten. Umkristallisieren aus Toluol ergibt 1.78 g (89%) farbloses **7**,  $F_p = 129^\circ\text{C}$ , 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.