

mit Brückenstrukturen aus. Das zentrale Aluminium-Atom ist durch die es kugelförmig umgebenden Gruppen unzugänglich. Trotzdem spaltet Wasser in exothermer Reaktion die Aluminium-Stickstoff-Bindung.

Eingegangen am 11. März 1963 [Z 463]

- [1] 30. Mitteilg. über Si-N-Verbindungen.
- [2] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).
- [3] H. Schmidbaur u. Max Schmidt, Angew. Chem. 74, 328 (1962).
- [4] H. Schmidbaur u. Max Schmidt, Angew. Chem. 74, 589 (1962).
- [5] U. Wannagat u. H. Kuckertz, Angew. Chem. 75, 95 (1963).

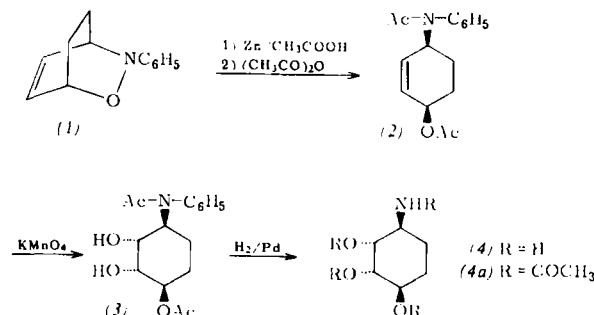
Polyhydroxyamine via Dien-Synthese mit Nitroso-Verbindungen

Von Prof. Dr. G. Kresze, Dr. Gerhard Schulz und Dipl.-Ing. J. Firl

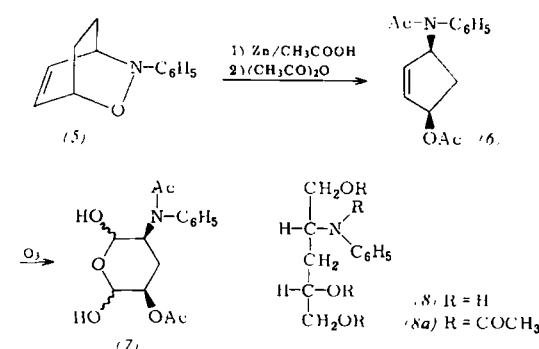
Organisch-chemisches Institut der TH München

Wir haben gezeigt [1], daß über Dien-Synthese mit NO-Dienophilen stereospezifisch 1-Aminobuten-(2)-ol-(4)-Derivate dargestellt werden können, bei denen sich NH₂- und OH-Gruppe in erythro-Stellung zueinander befinden und die Substituenten an der C=C-Doppelbindung cis-ständig sind. Man kann über solche Verbindungen zu Polyhydroxyamino-Verbindungen bekannter Stereochemie kommen, die z. B. als Aminozucker- oder Inosamin-Derivate interessant sind (vgl. auch [2]). Wir haben hier folgende Möglichkeiten untersucht:

I. Cyclohexadien-Derivate geben Inosamin-Derivate. Wir haben als Modell die Verbindungen (1) bis (4a) dargestellt.

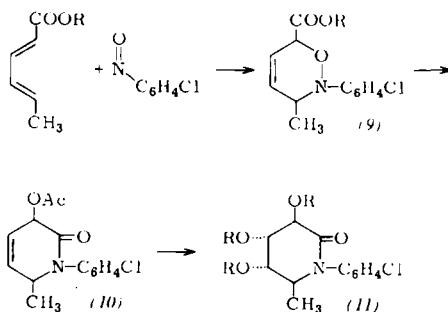


Nitrosobenzol + Cyclohexadien → 3-Phenyl-2-oxa-3-aza-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5) ($F_p = 65-66^\circ\text{C}$) → cis-1-[N-Acetyl-anilino]-4-acetoxy-cyclohexen-(2) ($F_p = 56-57^\circ\text{C}$) → 1-[N-Acetyl-anilino]-2-trans, 3-trans-dihydroxy-4-cis-acetoxy-cyclohexan ((3)); Tetraacetyl-derivat $F_p = 130-131^\circ\text{C}$; Stereochemie bezogen auf die Acetanilidogruppe) → „Didesoxyinosamin“, 1-Aminocyclohexantriol-(2-trans, 3-trans, 4-cis) ((4); (4a) $F_p = 93-95^\circ\text{C}$).



2. Verwendung von cyclischen Dienen und Ringspaltung an der Stelle der Doppelbindung führt zu Amino-hydroxysubstituierten ω,ω' -Dialdehyden, die zu Aminopolyolen reduziert werden können.

Das Addukt (5) aus Cyclopentadien und Nitrosobenzol ($F_p = 32-34^\circ\text{C}$) läßt sich zu cis-1-[N-Acetyl-anilino]-4-acetoxy-cyclopenten-(2) (6) ($F_p = 102-103^\circ\text{C}$) reduzieren, das bei Ozonisierung oder auch Oxydation zum Glykol und Perjodat-spaltung den erythro-2-[N-Acetyl-anilino]-4-acetoxy-glutardialdehyd liefert, der als inneres Halbacetal des Monohydrats (7) vorliegt. (7) gibt bei NaBH4-Reduktion das N-Phenyl-derivat des 2,3-Didesoxy-2-aminoerythrins (8), Tetraacetyl-derivat (8a).



3. Hexosederivate sind bei Verwendung geeigneter Diene (z. B. von Sorbinsäurederivaten) zugänglich. (Belleau und Au-Young [2]). Wir haben bisher folgende Reaktionen durchgeführt: 2-[p-Chlorphenyl]-3-methyl-6-äthoxycarbonyl-3,6-dihydro-1,2-oxazin (9) ($F_p = 63^\circ\text{C}$) → N-[p-Chlorphenyl]-2-acetoxy-5-aminohexen-(3)-säure-lactam (10) ($F_p = 120^\circ\text{C}$) → N-[p-Chlorphenyl]-5,6-didesoxy-5-amino-DL-allonsäure-lactam (11) ($F_p = 166^\circ\text{C}$).

Eingegangen am 8. März 1963 [Z 462]

- [1] G. Kresze u. G. Schulz, Tetrahedron 12, 7 (1961).
- [2] B. Belleau u. Yum-Kin Au-Young, J. Amer. chem. Soc. 85, 69 (1963).

Darstellung und Eigenschaften von Oxo-rehenaten(VI) und (VII)

Von Prof. Dr. R. Scholder [1], Dr. K. L. Huppert [2] und Dr. P. P. Pfeiffer [3]

Institut für Anorganische Chemie der TH Karlsruhe

Alkali- und Erdalkalioxorhenate(VII) und (VI) erhält man durch thermische Reaktion geeigneter Gemische im festen Zustand. Sie wurden durch quantitative Analyse, die röntgenographische Untersuchung (soweit möglich mit Bestimmung der Gitterparameter) und in einigen Fällen auch durch die Bestimmung der Löslichkeit in absolutem Methanol sicher differenziert.

Außen den Tetraoxorhenaten(VII) vom Typ $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_4$ und $\text{Me}^{\text{II}}(\text{ReO}_4)_2$ konnten nun auch Penta- und Hexaoxorhenate mit 7-wertigem Re durch thermische Umsetzung der entspr. Tetraoxorhenate(VII) mit den Oxyden bzw. Carbonaten des Li, Na, Ba, Sr und Ca dargestellt werden; im Falle des K_3ReO_5 wurde als basische Komponente KOH verwendet. Pentaoxorhenate des Typs $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_5$ bzw. $\text{Me}^{\text{II}}_3(\text{ReO}_5)_2$ wurden mit Na und K als Me^{I} sowie mit Ba und Sr als Me^{II} erhalten. Na_3ReO_5 und K_3ReO_5 sind isotyp mit den entspr. Osmaten(VII) [4]; es wurde ferner die mit K_3ReO_5 isotypen Verbindung $\text{K}_3\text{J}_2\text{O}_5$ erstmalig dargestellt. $\text{Ba}_3(\text{ReO}_5)_2$ existiert in zwei Modifikationen. Die Hexaoxorhenate des Typs $\text{Me}^{\text{I}}_5\text{ReO}_6$ bzw. $\text{Me}^{\text{II}}_5(\text{ReO}_6)_2$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}; \text{Me}^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) sind isotyp mit den entspr. Osmaten(VII) (I. c.) und Jodaten(VII). Li_5ReO_6 konnte hexagonal indiziert werden (Gitterkonstanten: $a_0 = 5,053 \text{ \AA}$, $c_0 = 14,21 \text{ \AA}$, $c/a = 2,81$). Auffallend ist, daß die Oxo-rehenate(VII) höherer Sauerstoffkoordination im Gegensatz zu den farblosen Tetraoxorhenaten