

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

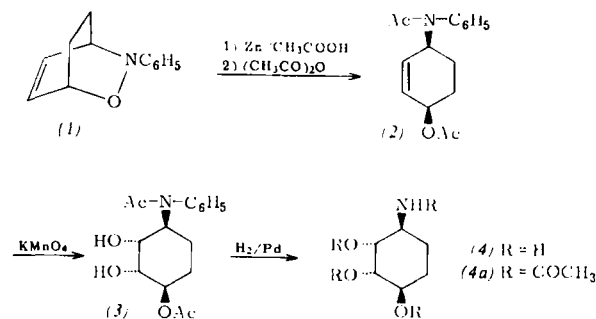
Polyhydroxyamine via Dien-Synthese mit Nitroso-Verbindungen

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

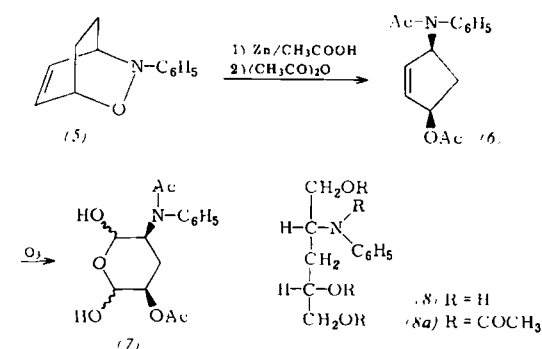
Organisch-chemisches Institut der TH München

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:

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

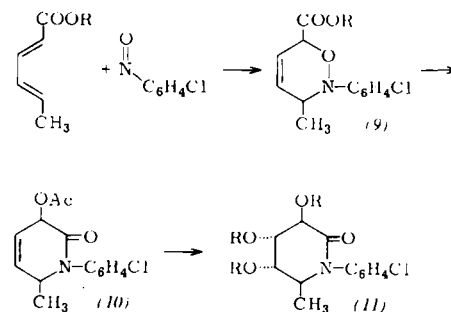


Nitrosobenzol + Cyclohexadien \rightarrow 3-Phenyl-2-oxa-3-aza-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5) (Fp = 65–66 °C) \rightarrow cis-1-[N-Acetylanilino]-4-acetoxy-cyclohexen-(2) (Fp = 56–57 °C) \rightarrow 1-[N-Acetylanilino]-2-trans-3-trans-dihydroxy-4-cis-acetoxycyclohexan ((3); Tetraacetylderivat Fp = 130–131 °C; Stereochemie bezogen auf die Acetanilidogruppe \rightarrow „Didesoxyinosamin“, 1-Aminocyclohexantriol-(2-trans-3-trans-4-cis) ((4); (4a) Fp = 93–95 °C).



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

Das Addukt (5) aus Cyclopentadien und Nitrosobenzol (Fp = 32–34 °C) läßt sich zu cis-1-[N-Acetylanilino]-4-acetoxycyclopenten-(2) (6) (Fp = 102–103 °C) reduzieren, das bei Ozonisierung oder auch Oxidation zum Glykol und Perjodat-spaltung den erythro-2-[N-Acetylanilino]-4-acetoxyglutardialdehyd liefert, der als inneres Halbacetal des Monohydrats (7) vorliegt. (7) gibt bei NaBH₄-Reduktion das N-Phenyl-derivat des 2,3-Didesoxy-2-aminoerythrits (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) (Fp = 63 °C) \rightarrow N-[p-Chlorphenyl]-2-acetoxy-5-aminohexen-(3)-säurelactam (10) (Fp = 120 °C) \rightarrow N-[p-Chlorphenyl]-5,6-didesoxy-5-amino-DL-allonsäurelactam (11) (Fp = 166 °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 Oxorhenaten(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.

Außer den Tetraoxorhenaten(VII) vom Typ Me^IReO₄ und Me^{II}(ReO₄)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 K₃ReO₅ wurde als basische Komponente KOH verwendet. Penta- und Hexaoxorhenate des Typs Me^IReO₅ bzw. Me^{II}(ReO₅)₂ wurden mit Na und K als Me^I sowie mit Ba und Sr als Me^{II} erhalten. Na₃ReO₅ und K₃ReO₅ sind isotyp mit den entspr. Osmaten(VII) [4]; es wurde ferner die mit K₃ReO₅ isotype Verbindung K₃JO₅ erstmalig dargestellt. Ba₃(ReO₅)₂ existiert in zwei Modifikationen. Die Hexaoxorhenate des Typs Me^IReO₆ bzw. Me^{II}(ReO₆)₂ (Me^I = Li, Na; Me^{II} = Ba, Sr, Ca) sind isotyp mit den entspr. Osmaten(VII) (l. c.) und Jodaten(VII). Li₃ReO₆ konnte hexagonal indiziert werden (Gitterkonstanten: a₀ = 5,053 Å, c₀ = 14,21 Å, c/a = 2,81). Auffallend ist, daß die Oxorhenate(VII) höherer Sauerstoffkoordination im Gegensatz zu den farblosen Tetraoxorhenaten