

Auch CH-acide Verbindungen wie Nitroalkane lassen sich in Gegenwart von Basen problemlos an **3** addieren. Mit Enaminen entstehen Addukte, die bei saurer Aufarbeitung 2-Oxoalkyl-Derivate (z. B. **2j**) ergeben. Diethyl(1-propinyl)amin reagiert mit **3** (R = Ph) zum isolierbaren Cycloaddukt **7**, das sich mit 1 N HCl zum Amid **2p** hydrolysieren läßt.

Mit dem neuen Verfahren können Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl- und Alkinyreste in Benzoylaminomalonester eingeführt werden, wodurch der Anwendungsbereich der klassischen, auf Elektrophile beschränkten Sörensen-Synthese beträchtlich erweitert wird.

Eingegangen am 25. September 1981 [Z 27]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 542-548

- [1] Vgl. z. B. Zusammenfassung in J. P. Greenstein, M. Winitz: *Chemistry of the Amino Acids*, Wiley, New York 1961.
[2] Umsetzung von *N*-(2,2,2-Trihalogenethyliden)-carbonsäureamiden (*N*-Acyl-trihalogenacetaldiminen) mit C-Nucleophilen: F. Weygand, W. Steglich, W. Oettmeier, *Chem. Ber.* 103 (1970) 818; vgl. auch F. Weygand, W. Steglich, *ibid.* 98 (1965) 487.
[4] Vgl. F. Weygand, W. Steglich, I. Lengyel, F. Fraunberger, A. Meierhofer, W. Oettmeier, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1944; Alkoxycarbonyliminomalonester: D. von der Brück, R. Bühler, H. Plöninger, *Tetrahedron* 28 (1972) 791; D. Seyferth, H. Shih, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2336.

Ein neuer Weg zum Aufbau von Pyridin-Derivaten: Reaktion von *N*-Methylen-*tert*-butylamin (*N*-*tert*-Butylmethanimin) mit Enaminen**

Von Mitsuo Komatsu*, Hideo Ohgishi, Shigeki Takamatsu, Yoshiki Ohshiro und Toshio Agawa

Wir berichten über eine mechanistisch neuartige Methode zur Synthese 3,5-disubstituierter Pyridine^[2], die sich durch gute Ausbeuten und leicht verfügbare Edukte auszeichnet.

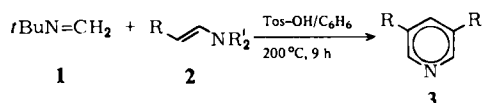


Tabelle 1. Synthese 3,5-disubstituierter Pyridine **3**.

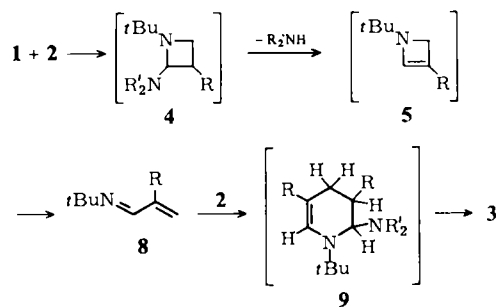
	R	NR ₂	Katalysator	Ausb. [%] [a]
a	Me	Piperidino	Tos-OH	67
b	Et	Piperidino	Tos-OH	72
c	<i>i</i> -Pr	Piperidino	Tos-OH	78
d	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	Piperidino	—	85
e	Ph	Morpholino	—	73
f	PhS	Dimethylamino	Tos-OH	87

[a] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt; Ausbeuten an isolierten Produkten sind 0-20% niedriger.

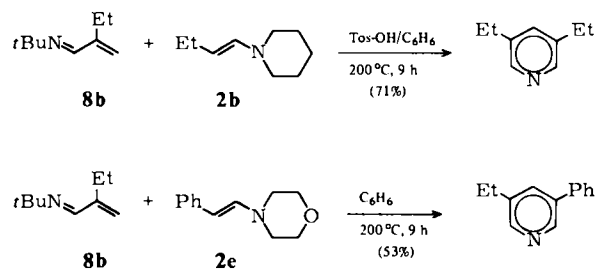
Die Pyridin-Derivate **3** lassen sich durch Erhitzen von *N*-Methylen-*tert*-butylamin **1**^[3] mit den Enaminen **2** (Molverhältnis 1:2) in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure (0.03 Äquiv.) erhalten (Tabelle 1). Enamine mit sterisch anspruchsvollen Substituenten (Ph, *c*-C₆H₁₁) setzen sich auch unkatalysiert um.

[*] Prof. Dr. T. Agawa, Prof. Dr. Y. Ohshiro, Dr. M. Komatsu, H. Ohgishi, S. Takamatsu
Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering,
Osaka University
Yamada-oka, Suita, Osaka 565 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Erziehungsministerium (Nr. 543 025) und der Watanabe-Stiftung unterstützt.



Zur Erklärung des Reaktionsverlaufs nehmen wir an, daß die Azadiene **8** als Zwischenstufe auftreten; in einer Cycloaddition^[4] reagieren diese mit den Enaminen **2** zu den Tetrahydropyridinen **9**, die sich schließlich unter thermischer oder säurekatalysierter Abspaltung von R₂NH, CH₂=C(CH₃)₂ und H₂ in die aromatischen Pyridin-Derivate **3** umwandeln.



In den Fällen, in denen der Substituent R weniger raumerfüllend ist, konnte die Zwischenstufe **8** in 13-53% Ausbeute isoliert werden, wenn die Reaktion unter schonenderen Bedingungen durchgeführt wurde. Daß **8b** mit 1-Butenylpiperidin zu 3,5-Diethylpyridin reagiert, ist ein Beleg für den vorgeschlagenen Mechanismus. Die Methode läßt sich auch zur Synthese unsymmetrisch 3,5-disubstituierter Pyridin-Derivate verwenden, wie die Umsetzung von **8b** mit *N*-Styryl-morpholin zu 3-Ethyl-5-phenylpyridin zeigt.

Eingegangen am 19. Juni 1981 [Z 6]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 483-488

- [2] 3,5-Dialkylpyridine wurden wenig untersucht, obwohl sie als Edukte für 3,5-Pyridindicarbonsäuren nützlich sind: D. Dietrich, H. Reiff, H. Ziemann, R. Braden, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1973, 111, zit. Lit.
[3] **1** wurde als Trimer, 1,3,5-Tri-*tert*-butylhexahydro-1,3,5-triazin, verwendet.
[4] C. M. Gladstone, F. H. Daniels, J. L. Wong, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1375; Y.-S. Cheng, F. W. Fowler, A. T. Lupo, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2090; zit. Lit.

„Dodecasile“ – eine neue Reihe polytyper Einschlußverbindungen von SiO₂

Von Hermann Gies, Friedrich Liebau* und Horst Gerke

Die bekannte Strukturanalogie zwischen H₂O und SiO₂, die sich in der Isotypie mehrerer Eis-Modifikationen mit solchen von SiO₂ zeigt, erstreckt sich auch auf Einschlußverbindungen (Clathrate) beider Oxide. So ist das seltene Mineral Melanophlogit ein den Clathrathydraten vom Typ I analoges „Clathrasil“ der Idealformel 46SiO₂·8M

[*] Prof. Dr. F. Liebau, H. Gies, Dr. H. Gerke
Mineralogisches Institut der Universität
Olshausenstraße 40-60, D-2300 Kiel

(M=CH₄, N₂, CO₂ etc.)^[1]. Wir berichten hier über Synthese, Kristallstruktur und thermische Eigenschaften von „Dodecasil-3C“, einem Clathrasil, das mit den Clathrathydraten vom Typ II^[2] isotyp ist^[3].

Si(OCH₃)₄ wird in wäßriger Lösung mit [N(CH₃)₄]OH hydrolysiert, die homogene Lösung unter Zusatz von Ar, Kr, Xe, CH₄, N₂, CO₂, N₂O, N(CH₃)₃, HN(CH₃)₂ oder Mischungen solcher Komponenten in SiO₂-Ampullen eingeschmolzen und mehrere Tage auf 200 °C erhitzt.

Die allgemeine Strukturformel für das Produkt Dodecasil-3C ist 136SiO₂·16X·8Y; [SiO₄]-Tetraeder sind über Ecken zu Pentagondodekaedern (Fig. 1) und diese über gemeinsame Flächen zu Schichten von angenähert sechszähliger Symmetrie verknüpft (Fig. 2). Benachbarte Schichten sind im Abstand ($\bar{a}_0 + \bar{b}_0 + \bar{c}_0$)/3 parallel zueinander verschoben und zu einer kubischen 3-Schichtstruktur miteinander verknüpft^[4].

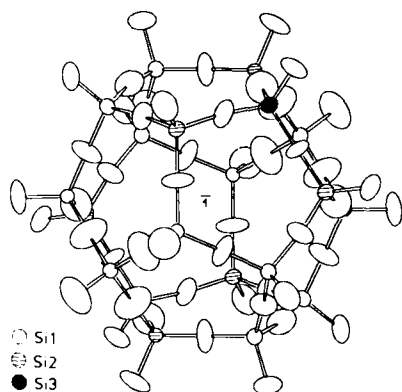


Fig. 1. Pentagondodekaeder in Dodecasil-3C [X=CH₄, N₂; Y=N(CH₃)₃, HN(CH₃)₂]. Strukturbestimmung an einem unter (CH₄+N₂) gezüchteten Einkristall mit Direktmethoden (SHELX-System): T_h²-Fd3, $a_0 = 19.402(1)$ Å; 637 unabhängige Reflexe, $R_w = 0.064$, Verfeinerung mit anisotropen Si- und O-Parametern; Käfige mit Gästen gefüllt, Wasserstoffatome nicht berücksichtigt.

Je 16 Pentagondodekaeder sind zu einem „Supertetraeder“ verknüpft. Die neun obersten Pentagondodekaeder von Fig. 2 stellen eine Fläche eines derartigen Supertetraeders dar. Bei dieser Anordnung entstehen 8 weitere, von 16 Flächen begrenzte Hohlräume (Hexadekaeder). Durch Raumtemperatur-Massenspektrometrie wurde nachgewiesen, daß die Gastmoleküle im SiO₂-Gerüst eingebaut sind. Differenz-Elektronendichtebestimmung ($\rho_{\text{obs}} - \rho_{\text{cal}}(\text{Si, O})$) eines unter (CH₄+N₂)-Atmosphäre kristallisierten Dodeca-

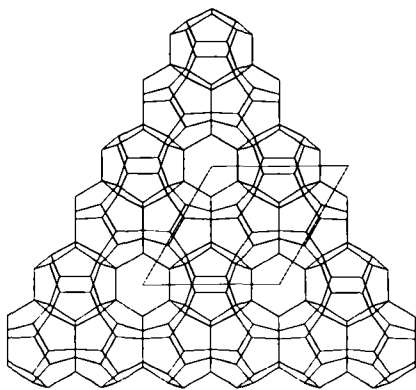


Fig. 2. Ausschnitt aus einer Schicht verknüpfter Pentagondodekaeder parallel (111) von Dodecasil-3C. Die Elementarmasche der Schicht ist eingezeichnet.

sils-3C zeigte, daß die kleinen Moleküle CH₄ und N₂ den Pentagondodekaeder-Käfigen, N(CH₃)₃ und HN(CH₃)₂ den Hexadekaeder-Käfigen zugeordnet werden können. TGA-Untersuchungen von Dodecasil-3C [X=Kr; Y=N(CH₃)₃, HN(CH₃)₂] und Dodecasil-3C [X=N₂; Y=N(CH₃)₃, HN(CH₃)₂] bei 950 °C ergaben, daß diese Clathrasile bis mindestens 950 °C stabil sind und nach 3 h bei dieser Temperatur keine merklichen Mengen Gastmoleküle verlieren. Nach dieser thermischen Behandlung ließen sich noch immer N₂, Kr, N(CH₃)₃ und HN(CH₃)₂ im Massenspektrum nachweisen. Analoge Versuche^[5] an Zeolith 5A ergaben, daß eingebaute Gastmoleküle wie Kr bei 910 °C nach 30 min vollständig freigesetzt wurden.

Außer der hier beschriebenen kubischen 3-Schichtstruktur von Dodecasil-3C sind weitere Dodecasile mit anderen Schichtfolgen denkbar. In Analogie zu der Nomenklatur von Polytypen werden für Dodecasil-Polytype die folgenden Bezeichnungen gewählt:

Bezeichnung	Schichtfolge	Symmetrie	Gitterkonstanten [Å]	
			a_0	c_0
Dodecasil-1H	A A	hexagonal	13.8	11.2
Dodecasil-2H	A B A B	hexagonal	13.8	22.4
Dodecasil-3H	A A B A A B	hexagonal	13.8	33.6
Dodecasil-3C	A B C A B C	kubisch	19.4	—
...
Dodecasil-D	ungeordnet	„hexagonal“	13.8	nicht periodisch

Davon haben wir bisher Dodecasil-1H als Einkristall erhalten. – Clathrasile kommen als thermisch stabile, wasser- und säurebeständige Speicher für die bei der Kernenergieerzeugung gebildeten radioaktiven Edelgase in Frage.

Eingegangen am 23. September 1981 [Z 31]

[1] H. Gies, F. Liebau, *Acta Crystallogr.* A 37 (1981) S 187.

[2] M. von Stackelberg, H. R. Müller, *Z. Elektrochem.* 58 (1954) 25.

[3] Unabhängig von uns gelang einer Arbeitsgruppe der Mobil Oil Corp. die Synthese einer solchen Phase und der Nachweis der Strukturanalogie zu den Clathrathydraten vom Typ II anhand von Röntgen-Pulverdaten: F. G. Dwyer, E. E. Jenkins, US-Pat. 4287 166 (1981); J. L. Schlenker, F. G. Dwyer, E. E. Jenkins, W. J. Rohrbaugh, G. T. Kokotailo, W. M. Meier, *Acta Crystallogr.* A 37 (1981) S 377.

[4] Die vorgeschlagene Bezeichnung „Dodecasil-3C“ setzt sich zusammen aus den Namen des das Wirtsgitter aufbauenden Käfigs (Dodecahedron) und der das Wirtsgitter bildenden Verbindung (Silica), der Anzahl Schichten in der Elementarzelle (3) und dem Kristallsystem des idealen Gerüsts (Cubic).

[5] R.-D. Penzhorn, P. Schuster, DBP 2948 515 (1981).

Diastereoselektive Synthese von D,L-Sphingosin**

Von Richard R. Schmidt* und Rudolf Kläger

Sphingosin 1, ein wichtiger Membranbestandteil, war bisher aus achiralen Edukten nur über mehrere Stufen und unter Bildung von *threo*- und *erythro*-Produkten zugänglich^[1,2]. Das natürliche Produkt konnte – allerdings nur in geringer Ausbeute – in mehr als zehn Stufen aus D-Glucose hergestellt werden^[3]. Die Fortschritte bei der diastereoselektiven Synthese acyclischer Systeme^[4] sollten die

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, R. Kläger
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.