

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 1N HCl zum Amid **2p** hydrolysiert lässt.

Mit dem neuen Verfahren können Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl- und Alkinylreste 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; Alkoxy carbonyliminomalonester: D. vor der Brück, R. Bühler, H. Plieninger, *Tetrahedron* 28 (1972) 791; D. Severyth, H. Shish, *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 Aagawa*

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

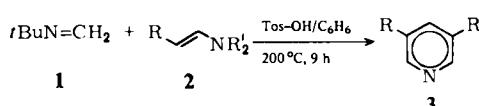


Tabelle 1 Synthese 3,5-disubstituierter Pyridine 3.

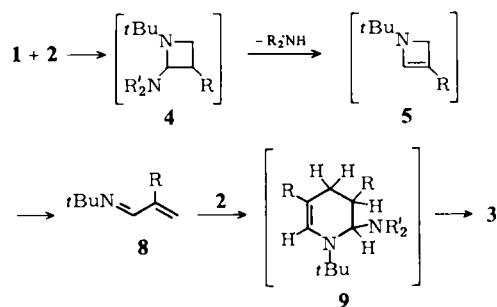
R	NR'₂	Katalysator	Ausb. [%] [a]
a Me	Piperidino	Tos-OH	67
b Et	Piperidino	Tos-OH	72
c i-Pr	Piperidino	Tos-OH	78
d c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Piperidino	—	85
e Ph	Morpholino	—	73
f PhS	Dimethylamino	Tos-OH	87

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

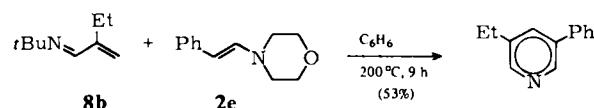
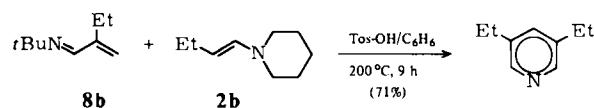
Die Pyridin-Derivate **3** lassen sich durch Erhitzen von *N*-Methylen-*tert*-butylamin **1<sup>[3]</sup>** mit den Enaminen **2** (Molverhältnis 1:2) in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure (0.03 Äquiv.) erhalten (Tabelle 1). Enamine mit sterisch anspruchsvollen Substituenten (Ph, *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) 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. 543025) und der Watanabe-Stiftung unterstützt.



Zur Erklärung des Reaktionsverlaufs nehmen wir an, daß die Azadiene **8** als Zwischenstufe auftreten; in einer Cycloaddition<sup>[4]</sup> reagieren diese mit den Enaminen **2** zu den Tetrahydropyridinen **9**, die sich schließlich unter thermischer oder säurekatalysierter Abspaltung von  $R_2NH$ ,  $CH_2=C(CH_3)_2$  und  $H_2$  in die aromatischen Pyridin-Derivate **3** umwandeln.



In den Fällen, in denen der Substituent R weniger raum-erfüllend ist, konnte die Zwischenstufe **8** in 13–53% Aus-beute 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 $\text{SiO}_2$

Von Hermann Gies, Friedrich Liebau\* und Horst Gerke

Die bekannte Strukturanalogie zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$ , die sich in der Isotypie mehrerer Eis-Modifikationen mit solchen von  $\text{SiO}_2$  zeigt, erstreckt sich auch auf Einschlusverbindungen (Clathrate) beider Oxide. So ist das seltene Mineral Melanophlogit ein den Clathrathydraten vom Typ I analoges „Clathrasil“ der Idealformel  $46\text{SiO}_4 \cdot 8\text{MgO}$ .

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

( $M = \text{CH}_4, \text{N}_2, \text{CO}_2$  etc.)<sup>[1]</sup>. Wir berichten hier über Synthese, Kristallstruktur und thermische Eigenschaften von „Dodecasil-3C“, einem Clathrasil, das mit den Clathrathydraten vom Typ II<sup>[2]</sup> isotyp ist<sup>[3]</sup>.

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  wird in wässriger Lösung mit  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{OH}$  hydrolysiert, die homogene Lösung unter Zusatz von Ar, Kr, Xe,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  oder Mischungen solcher Komponenten in  $\text{SiO}_2$ -Ampullen eingeschmolzen und mehrere Tage auf  $200^\circ\text{C}$  erhitzt.

Die allgemeine Strukturformel für das Produkt Dodecasil-3C ist  $136\text{SiO}_2 \cdot 16\text{X} \cdot 8\text{Y}$ ;  $[\text{SiO}_4]$ -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<sup>[4]</sup>.

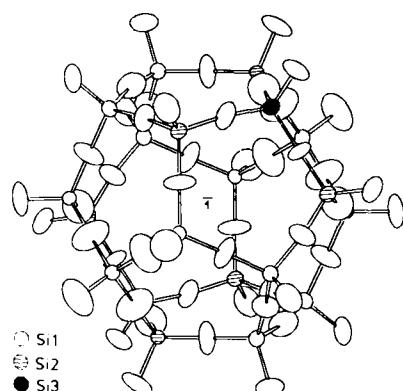


Fig. 1. Pentagondodekaeder in Dodecasil-3C [ $X = \text{CH}_4, \text{N}_2; Y = \text{N}(\text{CH}_3)_3, \text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ]. Strukturbestimmung an einem unter  $(\text{CH}_4 + \text{N}_2)$  gezüchteten Einkristall mit Direktmethoden (SHELX-System):  $T_h^3$ -Fd3,  $a_0 = 19.402(1)\text{\AA}$ ; 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  $\text{SiO}_2$ -Gerüst eingebaut sind. Differenz-Elektronendichtebestimmung ( $\rho_{\text{obs}} - \rho_{\text{cal}(\text{Si}, \text{O})}$ ) einiger unter  $(\text{CH}_4 + \text{N}_2)$ -Atmosphäre kristallisierten Dodecasile.

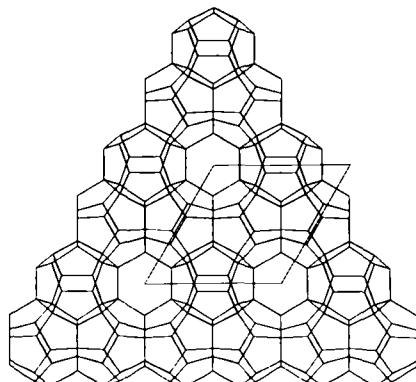


Fig. 2. Ausschnitt aus einer Schicht verknüpfter Pentagondodekaeder parallel (111) von Dodecasil-3C. Die Elementarmasche der Schicht ist eingezeichnet.

sils-3C zeigte, daß die kleinen Moleküle  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2$  den Pentagondodekaeder-Käfigen,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  den Hexadekaeder-Käfigen zugeordnet werden können. TGA-Untersuchungen von Dodecasil-3C [ $X = \text{Kr}$ ;  $Y = \text{N}(\text{CH}_3)_3, \text{HN}(\text{CH}_3)_2$  und Dodecasil-3C [ $X = \text{N}_2$ ;  $Y = \text{N}(\text{CH}_3)_3, \text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ] bei  $950^\circ\text{C}$  ergaben, daß diese Clathrasile bis mindestens  $950^\circ\text{C}$  stabil sind und nach 3 h bei dieser Temperatur keine merklichen Mengen Gastmoleküle verlieren. Nach dieser thermischen Behandlung ließen sich noch immer  $\text{N}_2$ , Kr,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  im Massenspektrum nachweisen. Analoge Versuche<sup>[5]</sup> an Zeolith 5A ergaben, daß eingebaute Gastmoleküle wie Kr bei  $910^\circ\text{C}$  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 Struktur analogie zu den Clathrathydraten vom Typ II anhand von Röntgen-Pulverdaten: F. G. Dwyer, E. E. Jenkins, US-Pat. 4287166 (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 Gerüstes (*Cubic*).

[5] R.-D. Penzhorn, P. Schuster, DBP 2948515 (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<sup>[1,2]</sup>. Das natürliche Produkt konnte – allerdings nur in geringer Ausbeute – in mehr als zehn Stufen aus D-Glucose hergestellt werden<sup>[3]</sup>. Die Fortschritte bei der diastereoselektiven Synthese acyclischer Systeme<sup>[4]</sup> 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.