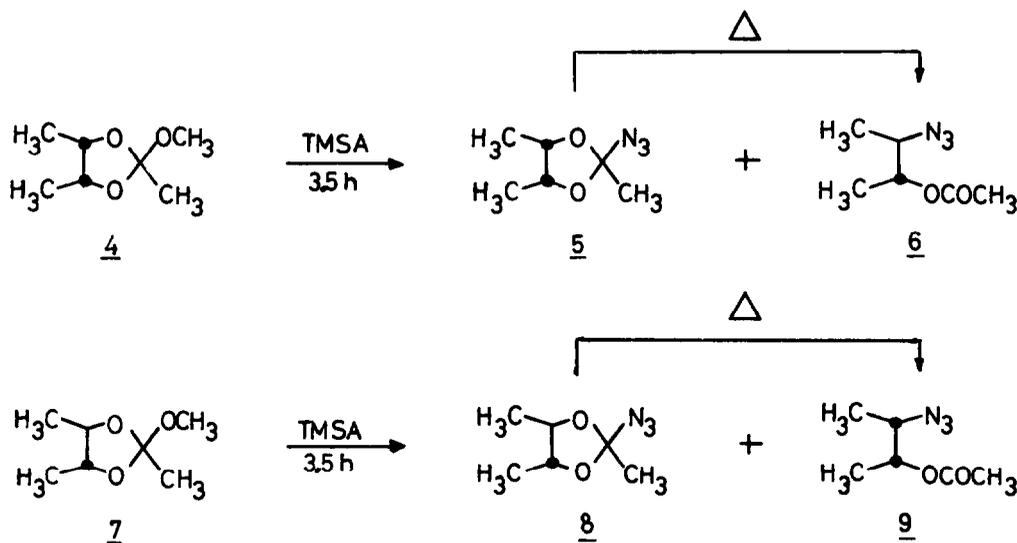


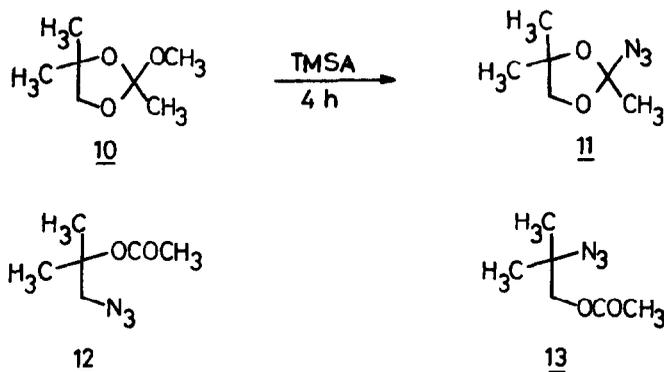
Aufarbeitung neben Trimethylsilylmethyläther 2-Azidoäthylacetat ⁷⁾ in einer Ausbeute von 96 % gewinnen. Alkalische Hydrolyse des Esters liefert zu 76 % 2-Azidoäthanol.

Bei der Umsetzung von TMSA mit den stereoisomeren 2.4.5-Trimethyl-2-methoxy-1.3-dioxolanen 4 (Diastereomere) bzw. 7 ⁸⁾ bilden sich jeweils nur geringe Mengen (5 - 10 %) der erwarteten Ester 6 bzw. 9. Vielmehr erhält man die katalysierten Säureazide 5 zu 63 % (Stereoisomerengemisch, syn : anti = 83 : 17; Sdp.₁₅ 59 - 61° n_D²⁰ 1.4363) bzw. 8 (Sdp.₁₂ 51 - 53° n_D²⁰ 1.4240) zu 69 %.



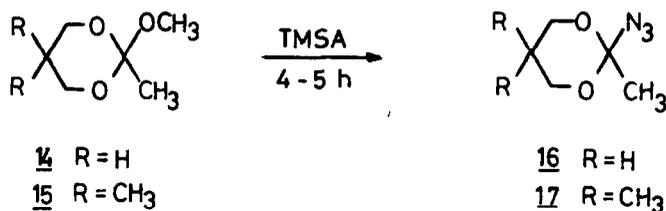
Beide Verbindungen sind bis etwa 100° stabil. Oberhalb dieser Temperatur isomerisieren sie erwartungsgemäß stereospezifisch zu den Azidoalkylestern 6 (Sdp.₁₃ 75° n_D²⁰ 1.4335) bzw. 9 (Sdp.₁₄ 72 - 74° n_D²⁰ 1.4330). Die Isomerisierungsraten und -ausbeuten sind dabei infolge sterischer Effekte unterschiedlich. Während 5 bei 120° in 5 h zu 91 % 6 ergibt, ist 8 erst nach 9 h bei 130° vollständig zu 9 (77 %) umgelagert. Hydrolyse von 6 bzw. 9 liefert threo- bzw. erythro-3-Azido-butan-2-ol (Sdp.₁₄ 67° n_D²⁰ 1.4522 bzw. Sdp.₁₂ 63° n_D²⁰ 1.4538); ihre katalytische Hydrierung führt zu threo- bzw. erythro-3-Amino-butan-2-ol ⁹⁾. Ein 2-Azido-1.3-dioxolan (11) (Sdp.₁₃ 53° n_D²⁰ 1.4279) als Hauptprodukt (74 %) entsteht auch bei der Umsetzung von TMSA mit 2-Methoxy-2.4.4-trimethyl-1.3-dioxolan (10). Nebenprodukte sind die regioisomeren Azidoalkylacetate 12 und 13. Wird 11 6 h auf 120° erhitzt, so erhält man in einer Ausbeute von 69 % 12 und

13 im Verhältnis 76 : 24 (Sdp.₁₄ 67 - 75° n_D²⁰ 1.4330). Diese Regioselektivität



entspricht der Erwartung, wonach die ringöffnende Dealkylierung des durchlaufenen 2.4.4-Trimethyl-1.3-dioxolan-2-ylum-Kations durch das Azid-Ion leichter am niedriger substituierten C-Atom (5-Stellung) erfolgen sollte. Alkalische Hydrolyse von 12 und 13 liefert zu 64 % 1-Azido-2-methyl-propan-2-ol und 2-Azido-2-methyl-propan-1-ol ¹⁰⁾ im Verhältnis 85 : 15.

Orientierenden Versuchen zufolge reagiert TMSA nicht nur mit 2-Alkoxy-1.3-dioxolanen, sondern auch mit 2-Alkoxy-1.3-dioxanen. 14 ergibt dabei zu 67 % das 2-Azido-1.3-dioxan-Derivat 16 (Sdp.₁₉ 61° n_D²⁰ 1.4505) und 15 in einer Ausbeute



von 55 % 17 (Sdp.₁₂ 65 - 67° n_D²⁰ 1.4437). Das 2-Azido-1.3-dioxan 16 geht beim 5-stdg. Erhitzen auf 120° in 3-Azido-prop-1-ylacetat (88 %, Sdp.₁₆ 83° n_D²⁰ 1.4462) über. 17 dagegen ist bei dieser Temperatur stabil. Bei 160° tritt allmählich eine unkontrollierte Zersetzung ein (N₂-Abspaltung). Ein ähnliches Verhalten zeigt das in einer Ausbeute von 70 % erhaltene 2-Azido-2-phenyl-5.5-dimethyl-1.3-dioxan (Sdp._{0.2} 79 - 81° n_D²⁰ 1.5170). Die unterschiedlichen Ergebnisse der Reaktionen von den 1.3-Dioxolan- gegenüber den 1.3-Dioxan-Derivaten

sind plausibel, da bimolekulare nukleophile Substitutionen im allgemeinen an 5-gliedrigen Ringen leichter als an 6-gliedrigen erfolgen.

Literaturverzeichnis und Fußnoten

1. S. Hünig, *Angew. Chem.* **76**, 400 (1964).
2. C.U. Pittman, Jr., S.P. McManus und J.W. Larsen, *Chem. Rev.* **72**, 357 (1972).
3. H. Meerwein, K. Bodenbenner, P. Borner, F. Kunert und K. Wunderlich, *Liebigs Ann. Chem.* **632**, 38 (1960).
4. Für die Umsetzung acetylierter Pyranosen mit TMSA in Gegenwart von BF_3 zu Glycopyranosylaziden wird ein Mechanismus mit intermediärer Bildung cyclischer Carboxoniumionen formuliert, doch ist der alternative Weg der direkten nukleophilen Substitution nicht ausgeschlossen. H. Paulsen, Z. Györgydeák und M. Friedmann, *Chem. Ber.* **107**, 1568 (1974).
5. M.S. Newman und D.R. Olson, *J. Org. Chem.* **38**, 4203 (1973);
W. Hartmann, H.-G. Heine und D. Wendisch, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2263.
6. M.S. Newman und C.H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 278 (1973).
7. M.O. Forster und H.E. Fierz, *J. Chem. Soc.* **93**, 1865 (1908).
8. Für alle neuen Verbindungen liegen mit den Strukturen übereinstimmende spektroskopische Daten und korrekte Elementaranalysen vor.
9. F.H. Dickey, W. Fickett und H.J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 944 (1952).
10. Das 1-Azido-Isomer ist bereits bekannt¹¹⁾. Es soll sich regiospezifisch aus Isobutenoxid und Natriumazid in wäßrigem Dioxan bilden. Die Nacharbeitung ergab jedoch, daß unter den angegebenen Bedingungen beide Azidoalkohole entstehen (1-Azido- zu 2-Azido-Isomer = 80 : 20).
11. C.A. Vander Werf, R.Y. Heisler und W.E. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1231 (1954).

(Received in Germany 4 December 1978)