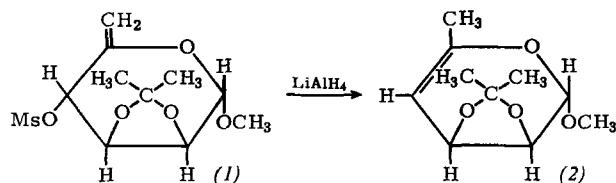


Darstellung von α -Methyl-2,3-isopropyliden-4,6-didesoxymannopyranosid-4-en

Von Dr. Jochen Lehmann

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

α -Methyl-6-desoxy-2,3-isopropyliden-mannopyranosid-5-en [1] wird in Pyridin unter Eiskühlung mit Methansulfonylchlorid zum 4-O-Methansulfonylester (1) umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird in eiskalte gesättigte NaHCO_3 -Lösung eingerührt, das Gemisch mit CHCl_3 extrahiert. Die mit Na_2SO_4 getrocknete organische Phase wird eingedampft. Der sirupöse Rückstand (1) muß wegen seiner Instabilität sofort weiterverarbeitet werden. Die Behandlung mit LiAlH_4 in Äther (30 min, Zimmertemperatur) ergibt ein leichtbewegliches Öl, das keinen Schwefel und keine freien OH-Gruppen enthält. Nach Zerstörung von überschüssigem LiAlH_4 mit H_2O extrahiert man mit CHCl_3 . Der gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Extrakt wird auf dem Wasserbad eingedampft, das zurückbleibende Öl in niedrigsiedendem Petroläther aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet, der Petroläther abgedampft und der Rückstand destilliert ($K_p = 93\text{--}96^\circ\text{C}/13\text{ Torr}$; $[\alpha]_{D}^{25} = +193^\circ$, $c = 1$ in CHCl_3). Die Elementaranalyse sowie das NMR-Spektrum beweisen, daß das Produkt die Konstitution (2) besitzt.



Ms = Methansulfonyl

NMR-Signale für (2) bei 60 MHz in CCl_4 mit Tetramethylsilan als innerem Standard: Isopropylidene- CH_3 : $\tau = 9,10$ ppm (3 H), 9,02 (3 H); C(6) H_3 : 8,63 (3 H); OCH₃: 6,93 (3 H); C(2)-H: 6,58 (Triplet, 1 H); C(3)-H: 6,01 (angrenzendes Triplet, 1 H); C(1)-H: 5,90 (Dublett, 1 H); C(4)-H: 5,70 (Dublett, 1 H). Kopplungskonstanten: $J_{1,2} = 5,5$ Hz, $J_{2,3} = 5,5$ Hz, $J_{3,4} = 4$ Hz, $J_{4,6} \approx 1$ Hz, $J_{3,6} \approx 1$ Hz.

Eingegangen am 22. Juli 1965 [Z 35]

[1] J. Lehmann u. A. A. Benson, J. Amer. chem. Soc. 86, 4469 (1964).

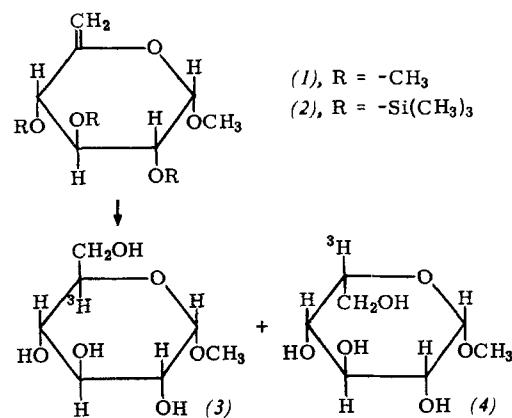
Synthese von $[5\text{-}^3\text{H}]\text{-}\alpha\text{-Methyl-}\text{D}\text{-glucosid und}$ $[5\text{-}^3\text{H}]\text{-}\beta\text{-Methyl-}\text{L}\text{-idosid durch Hydroborierung von substituierten Methylglucoseeniden}$

Von Dr. Jochen Lehmann

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Trimethyläther (1) oder Tris-(trimethylsilyl)-äther (2) des α -Methyl-glucopyranosid-5-ens [1] lassen sich in Tetrahydrofuran durch Einleiten von Diboran hydroborieren. Die gleiche Methode eignet sich für die spezifische Markierung von Zuckern mit Deuterium oder Tritium.

Bei der Reaktion von (1) oder (2) mit $[3\text{H}]\text{-Diboran}$ [2] entstehen (nach Abspaltung der Schutzgruppen) $[5\text{-}^3\text{H}]\text{-}\alpha\text{-Methyl-}\text{D}\text{-glucosid}$ (3) und $[5\text{-}^3\text{H}]\text{-}\beta\text{-Methyl-}\text{L}\text{-idosid}$ (4) im Mengenverhältnis (3):(4) = 1:2 aus (1) und 1:0,6 aus (2). Nach der Hydroborierung von (2) [2 Std. bei 20–25 °C] wird überschüssiges Diboran mit Methanol zerstört und die Lösung im Vakuum zum Sirup eingedampft. Zur Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppen läßt man 1 Teil des Sirups mit 10 Teilen Methanol und 10 Teilen 30-proz. Essigsäure 4 Stunden stehen. Danach wird mit CHCl_3 extrahiert und die wäß-



rige Phase im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wird in 5 Teilen 10-proz. Natronlauge aufgenommen und unter Eiskühlung mit 0,5 Teilen Perhydrol versetzt. Nach dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur werden die Na-Ionen mit dem Kationenaustauscher Dowex 50 entfernt, und überschüssiges H_2O_2 durch Zugabe einer Spur Platinoxyd zerstört. Die wäßrige Lösung dampft man im Vakuum ein und entfernt die Borsäure durch wiederholte Destillation mit Methanol. Der teilweise kristallisierende Rückstand wird in wenig heißem Äthanol aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisiert (3) aus. Die Mutterlauge wird absteigend chromatographiert [Papier: Whatman Nr. 4, n-Butanol/Propionsäure/Wasser (142:71:100)]. Die Zonen ($R_f(3) = 0,50$, $R_f(4) = 0,65$) werden ausgeschnitten und mit Wasser eluiert. Die Gesamtausbeute an (3) und (4) beträgt 85–90 %. Das (4) enthaltende Eluat wird zum Sirup eingedampft und 6 Stunden mit 1 N H_2SO_4 auf dem Dampfbad erhitzt. Das nach Entfernung der Säure durch Anionenaustausch und Eindampfen der wäßrigen Lösung gewonnene $[5\text{-}^3\text{H}]\text{-L}\text{-idosan}$ war mit $\text{D}\text{-Idosan}$ [3] papier- und gaschromatographisch identisch. Die ausschließliche Markierung von (3) an C-5 wurde durch Abbau [4] gesichert.

Eingegangen am 22. Juli 1965 [Z 36]

[1] B. Helferich u. E. Himmel, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1825 (1928).

[2] ^3H bedeutet Tritium im Gemisch mit Wasserstoff.

[3] Prof. T. Reichstein dankt ich für eine Probe $\alpha\text{-Methyl-}\text{D}\text{-idosid}$ und Dr. N. K. Richtmyer für eine Probe Triacetyl- $\text{D}\text{-idosan}$.

[4] H. Simon, Z. Naturforsch. 18b, 360 (1963); H. Simon u. J. Steffens, Chem. Ber. 95, 358 (1962).

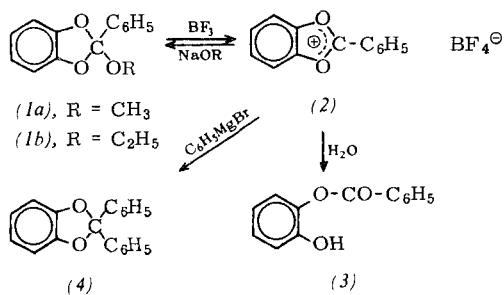
Benzo-1,3-dioxoliumsalze

Von Prof. Dr. K. Dimroth, Dipl.-Chem. P. Heinrich und Dr. K. Schromm

Chemisches Institut der Universität Marburg

1,3-Dioxoliumsalze, deren Kation als cyclisches 6- π -Elektronensystem eine gewisse Stabilität besitzen sollte, waren im Gegensatz zu den 1,3-Dithioliumsalzen [1] bisher nicht bekannt.

Als erstes 1,3-Dioxoliumsalz stellten wir 2-Phenylbenzo-1,3-dioxolium-fluoroborat (2) dar. Die Verbindung ist kristallin und zersetzt sich bei 150–160 °C unter Gasentwicklung und Rotfärbung. Sie entsteht mit 60 % Ausbeute aus 2-Phenyl-2-alkoxybenzo-1,3-dioxolan (1a) bzw. (1b) mit BF_3 oder mit ätherischer HBF_4 in CH_2Cl_2 . Die Ausgangsmaterialien (1a) und (1b) erhält man mit 68 % Ausbeute durch Erhitzen von Brenzcatechin und Orthobenzoësäure-trialkylester auf 170 bis 180 °C. Es sind esterartig riechende Flüssigkeiten: (1a): $K_p = 112\text{--}113^\circ\text{C}/0,5\text{ Torr}$; (1b): $K_p = 115\text{--}116^\circ\text{C}/0,5\text{ Torr}$. Die Verbindung (2) ist äußerst empfindlich gegen Spuren von Wasser, mit dem unter Addition an C-2 und Ringöffnung Brenzcatechin-monobenzoat (3) entsteht. Mit Natrium-methylat oder -äthylat erhält man (1a) bzw. (1b) mit Phenyl-



magnesiumbromid bildet sich 2,2-Diphenylbenzo-1,3-dioxolan (4) [2]. Diese Reaktion läßt sich zur Darstellung von Brenzcatechin-ketalen mit gleichen oder verschiedenen Resten an C-2 verwenden.

Das NMR-Spektrum von (2) in Acetonitril zeigt ein Multiplett bei 8,12 ppm und ein schwach aufgespaltenes Dublett bei 8,70 ppm (Tetramethylsilan als interner Standard). Relativ zum NMR-Spektrum von (1) sind im Spektrum von (2) alle Protonensignale nach schwächeren Feldern verschoben: Für die orthoständigen Protonen am Phenylrest beträgt die Verschiebung nach schwächeren Feldern 1,0 ppm, für die Protonen des anellierten Benzolrings, die zusammen mit den m- und p-Protonen des Phenylrestes ein Multiplett ergeben, beträgt sie etwa 1,2 ppm.

Analog zur Synthese von (2) konnten wir Naphtho[2,3]-2-phenyl-1,3-dioxolum-fluoroborat (Fp = 182–187 °C) erhalten, das sich chemisch sehr ähnlich wie (2) verhält.

Eingegangen am 19. Juli 1965 [Z 32]

[1] W. R. H. Hurtley u. S. Smiles, J. chem. Soc. (London) 1926, 1821; L. Soder u. R. Wizinger, Helv. chim. Acta 42, 1733 (1959); D. Leaver u. W. A. H. Robertson, Proc. chem. Soc. (London) 1960, 252; E. Klingsberg, J. Amer. chem. Soc. 84, 3410 (1962); E. Campagne u. R. D. Hamilton, J. org. Chemistry 29, 2877 (1964).

[2] S. McElvain u. I. Venerable, J. Amer. chem. Soc. 72, 1661 (1950).

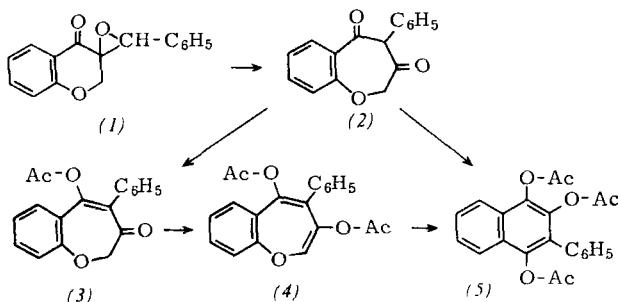
Synthese von 4-Arylbenzo[b]oxepin-Verbindungen und deren Umlagerung in Naphthalin-Derivate

Von Dr. Hans Hofmann

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Bei der Behandlung von Spiro-[4-chromanon-3,2'-(3'-phenyloxiran)] (1) [1] mit konz. Schwefelsäure oder mit Bortrifluorid-Äther in Benzol, oder bei der Adsorption von (1) an Aluminiumoxyd („sauer“, Aktivitätsstufe 1) entsteht mit 75 % Ausbeute 4-Phenyl-2,3,4,5-tetrahydrobenzo[b]oxepin-3,5-dion (2), Fp = 99–101 °C, das man durch Eingießen in Eiswasser oder Abdampfen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Methanol isoliert.

Dem IR-Spektrum (in KBr oder Nujol) und NMR-Spektrum [2] (in CDCl₃) zufolge liegt (2) sowohl im festen Zustand, als auch in unpolaren Lösungsmitteln als Diketon (2) vor und nicht als Dihydroxy-benzo[b]oxepin. Beim Acetylieren von (2) mit Acetanhydrid in Pyridin bei 20 °C entsteht 5-Acetoxy-4-phenyl-2,3-dihydrobenzo[b]oxepin-3-on (3), Fp



= 125 bis 127 °C, das bei weiterer Acetylierung (Acetanhydrid in Pyridin, 24 Std. bei 86–87 °C) 3,5-Diacetoxy-4-phenylbenzo[b]oxepin (4), Fp = 133,5 bis 135 °C, ergibt.

Bei 8-stündigem Erhitzen mit Natriumacetat in Acetanhydrid unter Rückfluß gehen (2), (3) und (4) mit guter Ausbeute in 1,2,4-Triacetoxy-3-phenylnaphthalin (3) über.

In Anlehnung an die von E. Vogel et al. [4] gefundene Oxepin-Benzoloxyd-Valenztautomerie wird angenommen, daß aus (2) und (4) durch Valenztautomerie und aus (3) durch Protonenentzug ein 4,10-Dihydronaphthalin-4,10-epoxid entsteht, das unter Acetylierung in (5) übergeht [5].

Die gleiche Reaktionsfolge wurde mit Spiro-[7-methoxychroman-4-on-3,2'[3'-(3,4-dimethoxyphenyl)-oxiran]] [1] durchgeführt.

Eingegangen am 20. Juli 1965 [Z 29]

[1] O. Dann u. H. Hofmann, Chem. Ber. 95, 1446 (1962).

[2] Dr. H. Friebolin, Freiburg, danke ich für die NMR-Messungen.

[3] D. Radulescu u. Ch. Gheorgiu, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 186 (1927).

[4] E. Vogel, W. A. Böll u. H. Günther, Tetrahedron Letters 1965, 609.

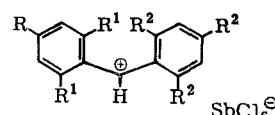
[5] Ähnlich haben R. Huisgen, E. Laschtuvka, I. Ugi u. A. Kammermeier, Liebigs Ann. Chem. 630, 128 (1960), die Umwandlung von Benzo[d]oxepin-2,4-dicarbonsäure in 2-Hydroxy-3-naphthoësäure formuliert.

Synthese und Reaktionen von Diarylmethyl-Carboniumionen [1]

Von Priv.-Doz. Dr. H. Volz und Dipl.-Chem. H. W. Schnell

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Durch Umsetzung von Diarylmethylchloriden mit SbCl₅ bei Raumtemperatur unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß [2] wurden die Diarylmethyl-Carboniumsalze (1)–(4) dargestellt, die man durch Absaugen isoliert.



R	R ¹	R ²	Farbe	Zers.-P. [°C]	λ_{max} [mμ] in CH ₃ NO ₂
(1)	H	H	kanariengelb	97–99	453
(2)	CH ₃	H	gelb	86–87	459
(3)	CH ₃	H	karmirrot	72–74	465
(4)	CH ₃	CH ₃	rotviolett	110–111	522

Alle Salze geben befriedigende C-, H- und Cl-Analysenwerte und reagieren mit Cyclohepta-1,3,5-trien zum entsprechenden Diarylmethan und Tropylium-hexachloroantimonat [3]. Die Salze (1), (2) und (3) sind sehr feuchtigkeitsempfindlich, während (4) an der Luft mehrere Stunden beständig ist (Abschirmung des positiven Zentrums durch die orthoständigen Methylgruppen).

Im ¹H-NMR-Spektrum [4] zeigen die Salze (3) und (4) in CH₂Cl₂ mit Tetramethylsilan als innerem Standard folgende Signale (δ-Skala):

(3): –9,68 (Proton am Carbonium-C-Atom), –7,84, –7,69, –7,33 (Phenylringprotonen), –7,17 (Mesitylenringprotonen), –2,58 (Methylprotonen);

(4): –9,69 (Proton am Carbonium-C-Atom), –7,15 (Mesitylenringprotonen), –2,50 und –2,43 (Methylprotonen mit den relativen Intensitäten 1:2). Die Methylprotonensignale von (4) zeigen zwischen –60 und +90 °C keine Änderung.