

beute Anthrachinon. Die Struktur von (7) ist durch Elementaranalyse, UV-Spektrum in CH_3OH ($\lambda_{\max} = 253, 328 \text{ nm}$), IR-Spektrum in KBr ($\nu_{\text{C=O}}^{\text{chel}} = 1635, \nu_{\text{C=O}} = 1685 \text{ cm}^{-1}$) und Massenspektrum [$m/e = 240$ (M^+ , 100%), 197 ($M-\text{CH}_3\text{CO}$), 147 ($M-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$), 121 ($M-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$)] gesichert. Die protonenkatalysierte Umlagerung von (7) ist der des Cumolhydroperoxides analog und könnte nach demselben Mechanismus erfolgen. Versuche von Money^[6] und uns, diese Ringöffnung mit Anthron (4) oder Anthranol statt (5) zu erreichen, hatten wegen der Unbeständigkeit der entsprechenden Hydroperoxide nicht zum Ziel geführt.

Außer durch Autoxidation von 10-Methylanthon (5) ließ sich 10-Methylanthon-hydroperoxid (7) auch auf einem Weg darstellen, der nach Julian, Cole und Diemer^[7] angeblich zum 10-Methyl-9,10-epidioxyanthranol (8) führt. Einwirkung von CH_3MgJ auf 10-Methylanthonacetat (9) und anschließende Autoxidation lieferte ein Produkt, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$, das nach Fp und weiteren Eigenschaften dem Hydroperoxid (7) und dem früher als (8)^[7] beschriebenen Produkt entspricht. Es hat aber eindeutig die Struktur (7)^[8], was u.a. aus seinem anthon-ähnlichen UV-Spektrum in Cyclohexan ($\lambda_{\max} = 219, 271 \text{ nm}$) und IR-Spektrum in KBr ($\nu_{\text{C=O}} = 1640 \text{ cm}^{-1}$) hervorgeht. Ferner entsprechen Massen- und NMR-Spektrum der Struktur (7).

Eingegangen am 7. August 1967 [Z 604]

[*] Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. V. Radtke und Dipl.-Chem. U. Zeidler
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Neue Universität, Olshausenstraße 40–60

[1] 16. Mitteilung über Mutterkorn-Farbstoffe. — 15. Mitteilung [2].

[2] B. Franck, F. Hüper, D. Gröger u. D. Erge, Angew. Chem. 78, 752 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 728 (1966).

[3] J. H. Richards u. J. B. Hendrickson: The Biosynthesis of Steroids, Terpenes and Acetogenins. Benjamin, New York 1964, S. 151.

[4] E. Leistner u. M. H. Zenk, Tetrahedron Letters 1967, 475.

[5] B. Franck, E.-M. Gottschalk, U. Ohnsorge u. F. Hüper, Chem. Ber. 99, 3842 (1966); B. Franck, E.-M. Gottschalk, U. Ohnsorge u. G. Baumann, Angew. Chem. 76, 438 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 441 (1964).

[6] T. Money, Nature 199, 592 (1963).

[7] P. L. Julian, W. Cole u. G. Diemer, J. Amer. chem. Soc. 67, 1721 (1945).

[8] C. Dufraisse, A. Etienne u. J. Rigaudy, Bull. Soc. chim. France 15, 804 (1948), hatten schon für das analoge 10-Phenyl-anthon-hydroperoxid nachgewiesen, daß es nicht, wie ebenfalls früher angenommen [7], als transannulares Peroxid entsprechend (8) vorliegt.

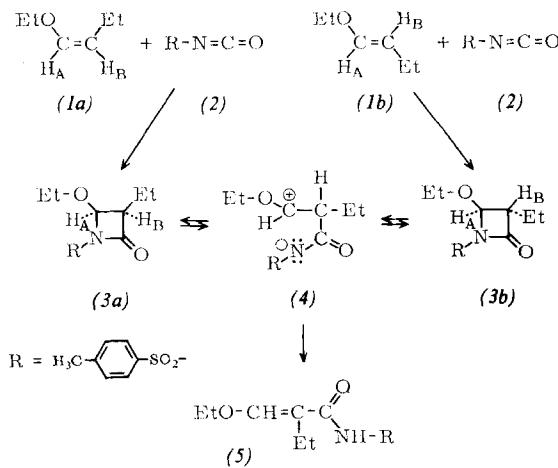
Stereochemie der Cycloaddition von Sulfonylisocyanaten und *N*-Sulfinylsulfonamiden an Enoläther^[1]

Von F. Effenberger und G. Kiefer^[*]

4-Alkoxyazetidin-2-one (3) entstehen unter milden Bedingungen bei der Cycloaddition von Sulfonylisocyanaten an Enoläther^[2]. Wir haben jetzt die Stereochemie dieser Reaktion untersucht, um zwischen einem Synchronmechanismus, wie er von Huisgen et al. für die Cycloaddition von Ketenen an Enoläther vorgeschlagen wurde^[3], und einer Zweistufenreaktion mit einer Zwischenverbindung des Typs (4) unterscheiden zu können.

Die durch präparative Gaschromatographie trennbaren *cis*- und *trans*-Äthyl-1-butetyl-äther (1a) und (1b) wurden in DCCl_3 mit *p*-Tosylisocyanat (2) im Molverhältnis 1:1 gemischt und der zeitliche Verlauf der Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt (Tabelle).

Eine Minute nach dem Zusammengießen der Komponenten sind die NMR-Signale von (1a) (H_A = Dublett bei $\tau = 4,18$,



Rkt.-Dauer (min)	Umsetzung von (2)		Rkt.-Dauer (min)	mit (1b)	
	mit (1a) (%)	(3a) (%)		(3b) (%)	(3b) (%)
1	95	—	1	10	90
3	90	10	5	15	85
7	80	20			
10,5	75	25			
18	65	36			
23	54	46	24	20	80
62	30	70	63	23	77
1440	27	73	1440	27	73

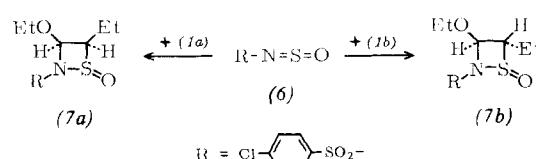
H_B = Quadruplett bei $\tau = 5,74$; $J_{AB} = 6,3 \text{ Hz}$ und (1b) (H_A = Dublett bei $\tau = 3,82$, H_B = 2 Triplets bei $\tau = 5,32$; $J_{AB} = 12,6 \text{ Hz}$) verschwunden, woraus auf eine sehr rasch verlaufende Reaktion mit (2) geschlossen werden kann.

Der Anteil an gebildetem β -Lactam (3a) bzw. (3b) (Tabelle) kann aus den neu auftretenden Resonanzsignalen des Protons H_A in (3a) bzw. (3b) auf ca. $\pm 4\%$ genau angegeben werden. (3a): H_A gibt ein Dublett bei $\tau = 4,5$, $J_{AB} = 5,3 \text{ Hz}$; (3b): H_A liefert ein Dublett bei $\tau = 4,81$, $J_{AB} = 2 \text{ Hz}$. Die Zuordnung der Strukturen (3a) und (3b) stützt sich auf die Kopplungs-konstanten J_{AB} ^[4].

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß (1a) stereospezifisch, (1b) stereoselektiv mit (2) reagiert, daß jedoch nach etwas mehr als einer Stunde, sowohl aus reinem (1a) als auch aus reinem (1b) ein Gleichgewichtsgemisch aus 27% (3a) und 73% (3b) entsteht. Die Isomerisierung (3a) \rightleftharpoons (3b) ist über die resonanzstabilisierte polare Zwischenstufe (4) zu formulieren.

Bei mehrätigem Stehen in DCCl_3 wandelt sich das Gleichgewichtsgemisch aus (3a) und (3b) in die thermodynamisch stabilere Verbindung (5) um, wobei ebenfalls (4) als Zwischenstufe anzunehmen ist.

Mit *N*-Sulfinylsulfonamiden (6) treten Enoläther zu 1,2-Thiazetidin-1-oxiden (7) zusammen^[5]. Die NMR-spektro-



skopische Verfolgung dieser Cycloaddition in DCCl_3 zeigt für (1a) und (1b) einen stereospezifischen Verlauf. (7a) und (7b) isomerisieren nicht und lagern sich auch bei längerem Stehen in DCCl_3 nicht um.

Die Ergebnisse zeigen, daß auch bei der Reaktion von Enoläthern mit polaren Partnern die kinetisch kontrollierte Cycloaddition weitgehend synchron verläuft, wobei im Übergangszustand durchaus verschiedene lange Bindungen zu dis-

kutieren sind^[6], daß jedoch anschließend in Abhängigkeit von der Ringspannung unter thermodynamischer Kontrolle erst eine Isomerisierung und weiter die Abspaltung eines Protons zum stabilen Substitutionsprodukt erfolgen kann.

Eingegangen am 9. August 1967 [Z 603]

[*] Doz. Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. G. Kiefer
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart, Azenbergstraße 14/16

- [1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
- [2] F. Effenberger u. R. Gleiter, Chem. Ber. 97, 1576 (1964).
- [3] R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964).
- [4] K. D. Barrow u. T. M. Spotswood, Tetrahedron Letters 1965, 3325.
- [5] F. Effenberger u. R. Gleiter, Chem. Ber. 99, 3903 (1966).
- [6] R. Huisgen, R. Grashey u. I. Sauer in S. Patai: The Chemistry of Alkenes. Interscience, New York 1964, S. 786–787.

Chemische Verschiebung der NMR-Signale der Acetylprotonen von β -Pentaacetylglucose

Von K. Heyns, W.-P. Trautwein und F. Garrido Espinosa [*]

Die NMR-Signale der Acetoxygruppen acetylierter Kohlenhydrate werden oft zu Konfigurations- und Konformationsanalysen herangezogen^[1], was auf der Tatsache beruht, daß die Methylprotonen äquatorialer Acetoxygruppen im allgemeinen bei höherem Feld absorbieren als die axialen CH_3CO_2 -Reste. Während sich diese Regel bei zahlreichen partiell und vollständig acetylierten Pyranosen^[2], Halogenzuckern^[3], Aminohexosen^[4] und Inositen^[5] bewährt hat, gibt es über die Zuordnung einzelner Signale innerhalb jeder Gruppe nur wenige und zum Teil widersprüchliche Angaben. Es wurde bisweilen angenommen, daß die primäre Acetylgruppe am C-Atom 6 der Hexopyranosen bei höchstem Felde absorbiert^[1,6] und daß Acetylgruppen oberhalb der Ringebene schwächer abgeschirmt sind als solche unterhalb des Pyranoseringes^[7,8].

Wir untersuchten 2,3,4,6-, 1,3,4,6-, 1,2,3,6- und 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose NMR-spektroskopisch, nachdem sie an der unsubstituierten OH-Gruppe mit Hexadeuterioacetanhydrid in Pyridin acetyliert worden waren. Während das NMR-Spektrum unmarkierter β -Pentaacetylglucose vier Signale für die Acetylprotonen zeigt (ein Signal davon besitzt doppelte Intensität), fehlt in den Spektren der markierten Verbindungen jeweils eine Linie, nämlich die der Trideuterioacetylgruppe (Abb. 1). Durch die selektive Markierung einzelner Acetylgruppen ist es also möglich, jede Linie im Spektrum einer bestimmten Acetylgruppe zuzuordnen. Dabei zeigt es sich, daß die beiden Signale bei tiefstem

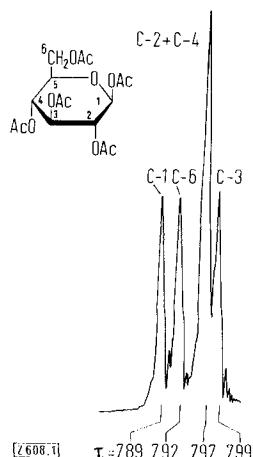


Abb. 1 ^1H -NMR-Spektrum von 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- β -D-glucopyranose bei 100 MHz in CDCl_3 .

Feld von den Gruppen an C-1 und C-6 herrühren, während die Linie der relativen Intensität 2 durch die Gruppen an C-2 und C-4 verursacht wird. Das Signal bei höchstem Feld war in allen Spektren vorhanden und ist daher der Gruppe am C-Atom 3 zuzuordnen.

Eingegangen am 4. August 1967 [Z 608]

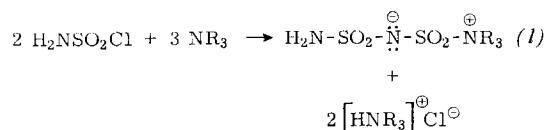
- [*] Prof. Dr. K. Heyns, Dr. W.-P. Trautwein und Dr. F. Garrido Espinosa
Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6
- [1] L. D. Hall, Advances Carbohydrate Chem. 19, 51 (1964).
- [2] R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H. J. Bernstein u. W. G. Schneider, J. Amer. chem. Soc. 80, 6098 (1958).
- [3] D. Horton u. W. N. Turner, J. org. Chemistry 30, 3387 (1965); Chem. Commun. (London) 1965, 113.
- [4] D. Horton, W. E. Mast u. K. D. Philips, J. org. Chemistry 32, 1471 (1967).
- [5] F. W. Lichtenthaler, Chem. Ber. 96, 2047 (1963).
- [6] J. C. Sowden, C. H. Bowers, L. Hough u. S. H. Shute, Chem. and Ind. 1962, 1827.
- [7] K. Onodera, S. Hirano, F. Masuda u. N. Kashimura, J. org. Chemistry 31, 2403 (1966).
- [8] L. D. Hall u. L. Hough, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 382.

Derivate des Imidobissulfamids^[1]

Von R. Appel und R. Helwerth [*]

Sulfimid, HNSO_2 , wird als reaktives Zwischenprodukt bei der Umsetzung von Amidoschwefelsäurechlorid mit Stickstoffbasen angenommen. Es konnte bisher jedoch nur in Form der Pyridiniumsalze der Oligomeren, Tri- und Tetrasulfimid, isoliert werden^[2]. Der Nachweis *N*-substituierter Derivate des Sulfimids, RNSO_2 (*N*-Sulfonylamine), gelang Atkins und Burgess^[3] bei der Umsetzung von *N*-substituierten Amidoschwefelsäurechloriden mit tertiären Aminen bei -78°C .

Wir fanden, daß die Aminosulfonyl-trialkylammoniosulfonyl-imide (1) entstehen, wenn man in Acetonitril gelöstes Amidoschwefelsäurechlorid bei -40°C mit tertiären Stickstoffbasen, wie Trimethyl-, Triäthyl-amin oder Pyridin im Molverhältnis 2:3 versetzt. Sie sind Stickstoffanaloga der kürzlich von Opitz und Bücher^[4] beschriebenen Mesylsulfen-amin-addukte.



	R	Fp (°C)	Ausb. (%)
(1a)	CH_3	154–156	90
(1b)	C_2H_5	94–96	47
(1c)	$\text{NR}_3 = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	ab 105°C Umlagerung	68

Die Verbindungen (1) fallen zum Teil mit den Aminohydrochloriden aus, von denen sie auf Grund ihrer schlechten Löslichkeit in kaltem Wasser leicht getrennt werden können.

Bei der Umsetzung von Amidoschwefelsäurechlorid mit Pyridin unterhalb -40°C gelang die Isolierung eines sehr reaktiven Zwischenprodukts ($\text{Fp} = 57$ – 65°C), das sich mit saurer Reaktion in Wasser löst. Aus der klaren Lösung scheidet sich schon nach wenigen Sekunden das neutrale (1c) ab. Bei langsamem Erhitzen des reaktiven Zwischenprodukts entsteht zunächst (1c), das bei weiterem Erhitzen wieder fest wird und in die bekannten Pyridiniumsalze des Tris- und Tetrasulfimids übergeht^[2]. Ob es sich bei diesem reaktiven Zwischenprodukt um das Pyridinaddukt (2) des monomeren HNSO_2 handelt, das isoelektronisch mit dem bekannten Pyridin- SO_3 -Addukt (3) ist, sollen weitere Versuche zeigen.