

R ¹	R ²	R ³	Base	(3). Ausb. [a]
CH ₃	CH ₃	CH ₃	Pyridin	0
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2,6-Lutidin	100
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Pyridin	20
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	keine	100
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	Pyridin	100 [b]
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	2,6-Lutidin	100
CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	Pyridin	80
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	Pyridin	70
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	Pyridin	40
—(CH ₂) ₄ —	CH ₃	CH ₃	NaOH/H ₂ O	100
—(CH ₂) ₅ —	CH ₃	CH ₃	Pyridin	72
—(CH ₂) ₅ —	CH ₃	CH ₃	2,6-Lutidin	100 [c]
CH ₃	C ₂ H ₅	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ CH ₂ —	ohne	100

[a] % (3) im Produkt neben (2); die Ausbeuten an (2) + (3) liegen zwischen 50 und 90 %.

[b] Gleiches Ergebnis mit tert.-Amylhydroperoxid.

[c] Gleiches Ergebnis mit wässriger Natronlauge als Base.

Gruppen R³ und sperrige Basen (z.B. 2,6-Lutidin oder Triäthylamin) gefördert. Der Ringschluß ist kinetisch kontrolliert. (1), R¹ = R³ = CH₃, R² = C₂H₅, oder (1), R¹ = R² = CH₃, R³ = S-C₆H₄-CH₂, liefern auch ohne Base fast ausschließlich (3).

Säurechloride (1), in denen R¹ oder R² Wasserstoff ist, führen selbst mit der sperrigen Base Äthylidisopropylamin nur zu wenig (3). Ohne Basenzusatz bilden andererseits auch O-Acetyl-milchsäurechlorid (1), R¹ = H, R² = R³ = CH₃, und O-Acetyl-glykolsäurechlorid (1), R¹ = R² = H, R³ = CH₃, ausschließlich (3) [5].

Die ölichen Peroxide wurden durch Elementaranalyse und Bestimmung des aktiven Sauerstoffs analysiert. Dioxolanon-Derivate (3) lassen sich durch ihre Carbonylbande um 1800 cm⁻¹ [(2): C=O bei 1735 und 1775 cm⁻¹] und das NMR-Signal der Methylgruppe R³ bei τ = 8,33 [(2): R³ = CH₃, τ = 7,96] qualitativ und quantitativ bestimmen.

Synthesevorschrift:

4,11 g (25,0 mmol) α -Acetoxy-isobuttersäurechlorid in 15 ml Petroläther (40 °C) oder Methylchlorid werden unter Rühren innerhalb 15 min zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 3,22 g (30,0 mmol) 2,6-Lutidin und 3,60 g (40,0 mmol) tert.-Butylhydroperoxid in 45 ml des gleichen Solvens eingetropft. Nach 2 Std. Röhren wird filtriert, mit verdünnter Schwefelsäure, Natriumhydrogencarbonat und Wasser neutral gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach rascher Chromatographie an einer 10 cm langen Aluminiumoxid-Säule (neutral, Aktivität 1) zur Entfernung restlichen Hydroperoxids engt man im Vakuum ein und isoliert 3,31 g (60 %) farbloses öliges 2,5,5-Trimethyl-2-tert.-butylperoxy-1,3-dioxolan-4-on [(3)], R¹ = R² = R³ = CH₃] mit n_{D}^{20} = 1,4189 und 7,2 % aktivem Sauerstoff (ber. 7,3 %); IR (CCl₄): 1808 cm⁻¹; M (Osmometer): 243 (ber. 232). Man gelangt zur gleichen Verbindung ohne Verwendung von Base, wenn man den entstehenden Chlorwasserstoff im Stickstoffstrom austreibt.

Eingegangen am 19. Mai und 18. August 1967 [Z 600a]

[*] Priv.-Doz. Dr. Ch. Rüchardt und Dipl.-Chem. G. Hamprecht
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[2] Ch. Rüchardt, H. Böck u. I. Ruthardt, Angew. Chem. 78, 268 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 253 (1966).

[3] Eine ähnliche Ringschlußreaktion wurde kürzlich von M. Schulz beschrieben: Angew. Chem. 79, 940 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Nr. 11 (1967).

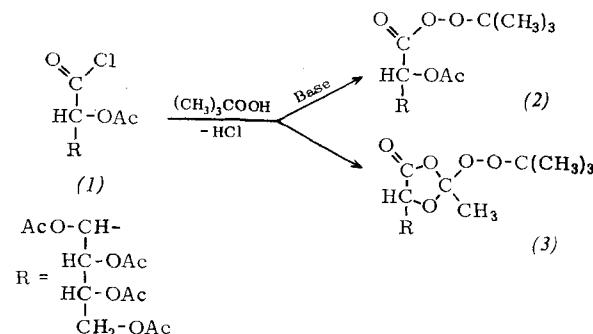
[4] Nachbargruppenbeteiligung durch α -Acyloxygruppen bei Veresterungen beobachtete unabhängig auch A. R. Mattocks, J. chem. Soc. (London) 1964, 1918, 4840. Siehe auch E. E. Blaise, Bull. Soc. chim. France (4) 1914, 728.

[5] Zu diesen Versuchen wurden wir durch die Ergebnisse von M. Schulz in der Zuckerreihe [3] angeregt, für die Durchführung danken wir Frau I. Mayer-Ruthardt.

Isomere Peroxyester von Zuckercarbonsäuren

Von Manfred Schulz und P. Berlin^[*]

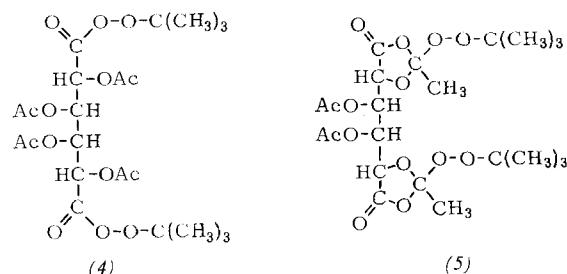
Penta-O-acetyl-D-gluconsäurechlorid (1) reagiert mit tert.-Butylhydroperoxid zu zwei isomeren Peroxyestern. In Gegenwart von Basen, wie 2,4,6-Collidin, Pyridin oder Triäthylamin, entsteht (Raumtemperatur, in Benzol) der 2,3,4,5,6-Penta-O-acetyl-D-peroxygluconsäure-tert.-butylester (2), Ausbeute: 80 %, [Fp = 70–72 °C, $[\alpha]_D^{25} = +6,53^\circ$ (c = 3,5, in CHCl₃), IR-Bande des Perestercarbonyls: 1779 cm⁻¹.



Ohne Basenzusatz dagegen reagiert das Säurechlorid (1) mit tert.-Butylhydroperoxid ausschließlich zu dem isomeren „anomalen Perester“ (3)^[1]. Das 5-(D-arabino-1,2,3,4-Tetraacetoxybutyl)-2-methyl-2-tert.-butylperoxy-1,3-dioxolan-4-on (3) wird nach vierstündigem Erwärmen von (1) mit überschüssigem tert.-Butylhydroperoxid auf ca. 70 °C mit 90 % Ausbeute isoliert; Fp = 162–163 °C; $[\alpha]_D^{25} = -8,0^\circ$ (c = 3,7, in CHCl₃). Dieser hier unter sauren Bedingungen erfolgende Ringschluß zum 1,3-Dioxolanon-System ist durch die Nachbargruppenbeteiligung der α -ständigen Acetylgruppe in (1) bedingt^[2].

Die Struktur von (3) wird durch Elementaranalyse, IR-Spektrum (Acetylcarbonyl: 1747 cm⁻¹; Dioxolanoncarbonyl: 1813 cm⁻¹) und NMR-Daten (tert.-Butylprotonen τ = 8,77; Acetyl-CH₃-Protonen: τ = 7,94; CH₃-Protonen der Methylgruppe am Dioxolanon-Ring: τ = 8,30) bestätigt.

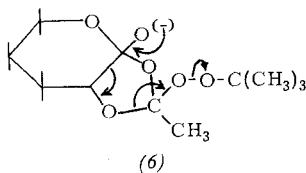
Tetra-O-acetyl-schleimsäuredichlorid reagiert mit tert.-Butylhydroperoxid in Gegenwart von Pyridin zum Bis-peroxyester (4); Ausbeute: 91 %; Fp = 126 °C (Zers.). Durch Erwärmen des Säurechlorids im Überschuß von tert.-Butylhydroperoxid ohne Basenzusatz bildet sich ausschließlich (5); Ausbeute: 90 %; Fp = 211–213 °C.



Beim Behandeln von (2) und (3) mit methanolischer 0,01 N NaOCH₃-Lösung erfolgt durch einen neuartigen Peresterzfall ein Zuckerabbau. Der anomale Peroxyester (3) ist bei Raumtemperatur nach 5 Std. völlig zerfallen; es entstehen 70 % D-Arabinose (kristallin, papierchromatographisch rein), 66 % Kohlendioxid, tert.-Butanol und Essigsäure-methylester. Als Nebenprodukt entstehen 30 % D-Glucosäure-methylester. Die völlige Zersetzung des normalen Peroxyesters (2) erfordert energischere Bedingungen. Nach achtständigem Erwärmen auf 60 °C werden 51 % D-Arabinose isoliert.

Die Bis-peroxyester (4) und (5) werden durch Natrium-methylat-Lösung nicht unter C-C-Spaltung abgebaut; es tritt lediglich Umesterung und Entacetylierung zum Schleimsäure-dimethylester (90 %) ein.

Wir deuten den Zerfall von (3) als Fragmentierung^[3] einer intermediär gebildeten pyranoïden Zwischenstufe (6). Vermutlich zerfällt auch (2) über ein cyclisches Zwischenprodukt.



Eingegangen am 19. Mai und 18. August 1967 [Z 600b]

[*] Dr. Manfred Schulz und Dipl.-Chem. P. Berlin
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
DDR 1199 Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee

[1] Eine analoge Synthese von 5,5-disubstituierten 2-tert.-Butyl-peroxy-1,3-dioxolan-4-onen fanden kürzlich unabhängig von uns Ch. Richardt u. G. Hamprecht, Angew. Chem. 79, 940 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Nr. 11 (1967).

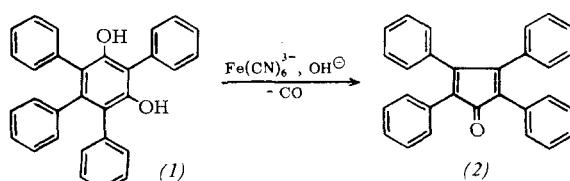
[2] Über die Nachbargruppenbeteiligung α -ständiger Acetoxygruppen bei Veresterungen vgl. A. R. Mattocks, J. chem. Soc. (London) 1964, 1918, 4840.

[3] Über Fragmentierungen anderer Typen von Zuckerperoxyden vgl. M. Schulz, H.-F. Boeden u. P. Berlin, Liebigs Ann. Chem. 703, 190 (1967); M. Schulz u. L. Somogyi, Angew. Chem. 79, 145 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 168 (1967).

Ringverengung bei der Oxidation von phenyl-substituierten Resorcinen

Von H. Güsten, G. Kirsch und D. Schulte-Frohlinde^[*]

Die Oxidation des 2,4,5,6-Tetraphenylresorcins (1) mit alkalischer K₃[Fe(CN)₆]-Lösung in Benzol liefert mit 47 % Ausbeute tiefrote Kristalle des Tetraphenylcyclopentadienons (Tetracyclons) (2).



Das Tetracyclon wurde durch Elementarzusammensetzung, Molgewicht, Mischschmelzpunkt, UV-Spektrum (512 nm, $\epsilon = 1300$; 342 nm, $\epsilon = 6700$ in Benzol)^[1] und IR-Spektrum (C=O-Absorption: 1718 cm⁻¹)^[2] identifiziert. Das 100-MHz-NMR-Spektrum in CDCl₃ bei 30 °C zeigt ein scharfes Singulett bei $\tau = 2,76$ und zwei Gruppen von Multiplets, die ungefähr bei $\tau = 2,81$ und 3,04 zentriert sind^[3]. Das abgespaltene CO lässt sich mit einer wässrigen PdCl₂-Lösung nachweisen. Mit schlechterer Ausbeute kann die Oxidation auch mit PbO₂ und Tetrachlor-*o*-chinon^[4] durchgeführt werden.

Die Oxidation von 2,4,6-Triphenylresorcin liefert das 2,3,5-Triphenyl-cyclopentadienon, die Oxidation von 2,4-Diphenyl-naphthoresorcin das 2,3-Diphenyl-1-indenon.

Die bei der Oxidation entstehenden tieffarbigen Lösungen zeigen intensive ESR-Signale mit Feinstruktur.

Arbeitsvorschrift:

In eine alkalische K₃[Fe(CN)₆]-Lösung (4 g (12 mmol) mit 0,6 g KOH in 15 ml H₂O) wird bei Zimmertemperatur unter heftigem Rühren eine Lösung von 1 g (2,4 mmol) Tetraphenylresorcin in 80 ml Benzol eingetropft. Die tiefrote benzolische Lösung wird nach 3 Std. abgetrennt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über eine Säule (Al₂O₃ II, standard) chromatographiert. Man erhält tiefrote Kristalle von (2) vom Fp = 217–218 °C (aus Petroläther), Ausbeute 0,44 g (47 %).

Eingegangen am 21. August 1967 [Z 598]

[*] Dr. H. Güsten, cand. chem. G. Kirsch und
Priv.-Doz. Dr. D. Schulte-Frohlinde
Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Institut für Strahlenchemie
75 Karlsruhe, Postfach 947

[1] E. L. Shapiro u. E. I. Becker, J. Amer. chem. Soc. 75, 4769 (1953).

[2] C. F. H. Allen u. R. Y. Ning, Canad. J. Chem. 42, 2151 (1964).

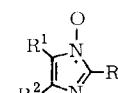
[3] M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli u. E. I. Becker, Chem. Rev. 65, 261 (1965).

[4] L. Horner u. W. Dürckheimer, Z. Naturforsch. 14b, 741 (1959).

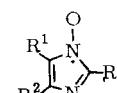
N-Oxide von Imidazolyle

Von K. Volkamer, H. Baumgärtel und H. Zimmermann^[*]

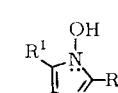
Im Rahmen unserer Untersuchungen über Imidazoly^[1] interessierten wir uns für die N-Oxide dieser Radikale und ihre ESR-Spektren. Die Imidazolyl-N-oxide (1) und Imidazolyl-N,N'-dioxide (2) sind als Dehydrierungsprodukte der 1-Hydroxyimidazole (3) und ihrer N-Oxide (4) aufzufassen.



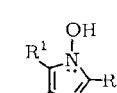
(1a)-(1b)



(2a)-(2d)



(3a)-(3b)



(4a)-(4d)

	R	R ¹	R ²
(a)	C ₆ H ₅	Biphenyl-2,2'-ylen	
(b)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
(c)	CH ₃	CH ₃	CH ₃
(d)	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃

Die Radikale (1a) und (2a)–(2c) bilden sich durch Umsetzen der Alkalialze von (3a) und (4a)–(4c) mit Halogen in polaren organischen Lösungsmitteln, (2c)–(2d) durch Dehydrierung von (4c)–(4d) mit Bleidioxid. Der ESR-spektroskopische Nachweis der bei Raumtemperatur kurzlebigen Radikale (1a) und (2a)–(2b) gelang mit einer Strömungsanordnung.

Das Spektrum von (1a) zeigt drei äquidistante Linien im Intensitätsverhältnis 1:1:1, entsprechend der Kopplung des Radikalelektrons mit dem Stickstoffkern der NO-Gruppe. Kopplungskonstante und g-Faktor betragen in Benzonitril J_N = 3,59 Gauss und g = 2,0059.