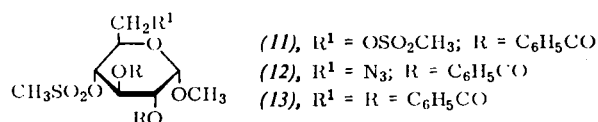


Beide Verbindungen waren nach Schichtchromatographie auf Kieselgel PF₂₅₄ [Entwicklung mit Essigester-Äthanol-Wasser (15:2:1) oder Chloroform-Essigester-Äthanol (10:2:1)] verbrennungsanalytisch rein und zeigten die erwarteten NMR-Daten. Umsetzung von (6) mit Natrium in flüssigem Ammoniak und anschließende Acetylierung führen zum Tetraacetat (1), das nach Säulenchromatographie an Kieselgel [Elution mit Essigester-Äthanol-Wasser (15:2:1)] in analytisch und chromatographisch reiner Form anfällt: Sirup, $R_F = 0,6$ [5], $[\alpha]_D^{25} = +119^\circ$ ($c = 1$ in CHCl_3), Ausb.: 43 %, bez. auf (6). Durch Entfernung der am Sauerstoff stehenden Acetylreste mit methanolischem Ammoniak wird das in Nadeln kristallisierende *N*-Acetat (10), $F_p = 203\text{--}205^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} = +182^\circ$ ($c = 1$ in CH_3OH) erhalten.

(10) kann auch aus Methyl-2,3-di-*O*-benzoyl-4,6-di-*O*-mesyl- α -D-glucopyranosid (11) [6a], $F_p = 150\text{--}151^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} = +143^\circ$ ($c = 2$, CHCl_3), in fünf Stufen dargestellt werden. In (11) läßt sich die primäre C-6-Mesyloxy-Gruppe selektiv solvolysieren; mit Natriumazid in Dimethylformamid (3 Std., 75°C) wird in 84-proz. Ausbeute die 6-Azido-Verbindung (12), $F_p = 148\text{--}150^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} = +162^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3), erhalten, mit Natriumbenzoat in Dimethylformamid (5 Std., 80°C) analog Methyl-2,3,6-tri-*O*-benzoyl-4-*O*-mesyl- α -D-glucopyranosid (13) in amorpher, jedoch analytisch und chromatographisch [5] reiner Form, $[\alpha]_D^{25} = +139^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3), Ausbeute 92 %. Solvolyse der C-4-Mesyloxy-Gruppe in (13) durch Erhitzen mit Natriumazid in Dimethylformamid (60 Std., 100°C) und anschließende Ent-*O*-benzoylierung mit methanolischem Ammoniak führt zu Methyl-4-azido-4-desoxy- α -D-galaktopyranosid (6), $R = \text{H}$, $F_p = 153\text{--}155^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} = +120^\circ$ ($c = 0,5$, CH_3OH) in 64-proz. Ausbeute.



Hydrierung von (6), $R = \text{H}$ und anschließende *N*-Acetylierung liefert ein hinsichtlich F_p , $[\alpha]_D$ und IR-Spektrum mit (10) identisches Produkt.

Die galakto-Konfiguration von (1) und (5)–(10) folgt aus der Entstehungsweise [6b] sowie aus NMR-spektroskopischen Daten. Die für (1) erhaltenen Acetyl-Resonanzen ($\tau = 7,91$, $7,94$ (2) und $8,01$ in CDCl_3 ; $7,96$, $7,98$ und $8,08$ (2) in $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$) indizieren [7] die Abwesenheit axialer Acetoxy- und äquatorialer Acetamino-Gruppen. Die bei 100 MHz in CDCl_3 durchgeführte Analyse der Ring-CH-Protonen [8] liefert für H-4 bei $\tau = 5,27$ ein Quartett mit $J_{34} = 4,0$ und $J_{4\text{NH}} = 10,0$ Hz, wobei jede Linie durch Kopplung mit H-5 ($J_{45} \approx 1$ Hz) verbreitert ist. Dieses Quartett wird bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz des NH-Dubletts ($\tau = 3,61$, 10 Hz) zu einem 4-Hz-Dublett, bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz von H-3 (Quartett bei $\tau = 4,72$) zu einem 10-Hz-Dublett vereinfacht.

Versuche, (2) durch saure Hydrolyse von (1) oder (10) [4 N HCl, 100°C] und anschließende *N*-Acetylierung zu gewinnen, waren bisher nicht erfolgreich. Möglicherweise tritt unter den zur Glykosidspaltung erforderlichen Bedingungen Ringverengung zum Pyrrolidin-Zucker ein [9].

Eingegangen am 20. März 1968 [Z 757]

[*] Doz. Dr. F. W. Lichtenthaler und Dipl.-Ing. P. Heidell
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] T. Kanzaki, E. Higashide, H. Yamamoto, M. Shibata, K. Nakazawa, H. Iwasaki, T. Takewaka u. A. Miyake, J. Antibiotics (Tokyo), Ser. A 15, 93 (1962); J. M. Clark jr. in D. Gottlieb u. P. D. Shaw: Antibiotics. Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1967, Bd. 1, S. 259.

[2] J. J. Fox, Y. Kuwada, K. A. Watanabe, T. Ueda u. E. B. Whipple, Antimicrobial Agents and Chemotherapy 1964, 518.

[3] H. Iwasaki, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugaku Zasshi] 82, 1380 (1962); Chem. Abstr. 59, 757 (1963).

[4] K. Freudenberg u. E. Plankenhorn, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 621 (1940).

[5] Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel HF₂₅₄ (E. Merck AG., Darmstadt) mit Essigester-Äthanol-Wasser (15:2:1) als Laufmittel. Sichtbarmachung durch Joddampf oder Ansprühen mit 2-proz. methanolischer Perchlorsäure und Erwärmen auf 100°C .

[6a] J. Hill, L. Hough u. A. C. Richardson, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 314.

[6b] Zum sterischen Verlauf der Solvolyse äquatorialer C-4-Mesyloxy-Gruppen vgl. Y. Ali u. A. C. Richardson, Chem. Commun. 1967, 554, sowie [6a, 9].

[7] F. W. Lichtenthaler u. P. Emig, Tetrahedron Letters 1967, 577; Carbohydr. Res. 6 (1968), im Druck.

[8] Dr. U. Scheidegger, Varian AG., Zürich, danken wir für die Aufnahme des 100-MHz-Spektrums.

[9] C. L. Stevens, P. Blumbers u. D. H. Otterbach, J. org. Chemistry 31, 2817 (1966).

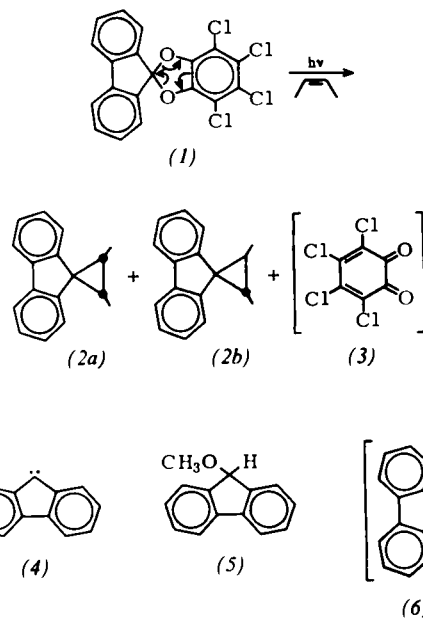
Neue Vorstufen für Arylcarbene[1]

Von R. M. G. Nair[*], E. Meyer[**] und G. W. Griffin[*]

Wir haben gefunden, daß die Photolyse [2] (24 Std.) von 4,5,6,7-Tetrachlorspiro[1,3-benzodioxol-2,9'-fluoren] (1) (10^{-3} mol) [3] in *cis*-2-Buten (75 ml) mit 23 % Ausbeute zu einem Gemisch aus *cis*- und *trans*-2,3-Dimethyl-spiro[cyclopropan-1,9'-fluoren], (2a) bzw. (2b), führt [4]. Die Bildung von 3,4,5,6-Tetrachlor-*o*-benzochinon (3) konnte in Matrices anhand typischer Oxidationsreaktionen mit dieser Verbindung nachgewiesen werden. Sie wurde nicht isoliert, da sich in *cis*-2-Buten Addukte bilden.

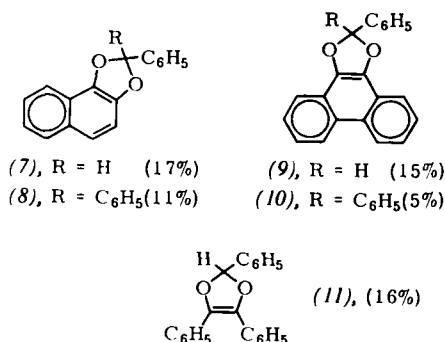
Wir nehmen an, daß die Photolyse von (1) Fluorenyliden (4) liefert. Da (2a) und (2b) durch UV-Bestrahlung ineinander umgewandelt werden können [4, 5], kommt der scheinbaren Unspezifität der Addition von (4) an *cis*-2-Buten offenbar keine Bedeutung zu. Wir verwendeten *cis*-2-Buten, weil (1) im *trans*-Isomeren weniger löslich ist.

Unsere Untersuchungen an Oxiranen lassen keinen Zweifel daran, daß bei der Photofragmentierung von Epoxiden Carbene entstehen [5]. Daß bei der Bildung von (2a) und (2b) aus (1) Fluorenyliden die entscheidende Zwischenstufe ist, folgt aus der Photolyse (24 Std.) von (1) (10^{-3} mol) in Methanol (90 ml), die mit 30 % Ausbeute Fluorenylmethyläther (5) ergibt. Kirmse und Horner [6] haben Arylcarbene mit Alkoholen abgefangen. 9-Diazofluoren, das als Fluorenyliden-Vorstufe gilt, liefert unter ähnlichen Bedingungen gleich-



falls (5). Außerdem gibt (1) wie Diazofluoren^[6] bei der Photolyse in Cyclohexan (90 ml, 10^{-3} mol, 48 Std.) in 38 % Ausbeute 9,9'-Bifluorenyl (6).

Wir fanden, daß auch die Verbindungen (7)–(11) zu Arylcarbenen fragmentieren, die sich mit Methanol abfangen lassen (in Klammern sind die Ausbeuten an Methyläther angegeben):



Alle Produkte wurden gas- und elutionschromatographisch getrennt und durch Vergleich mit authentischen Substanzen identifiziert^[7].

Eingegangen am 9. Februar 1968 [Z 754]

[*] Dr. R. M. G. Nair und Prof. Dr. G. W. Griffin
Department of Chemistry, Louisiana State University
Lakefront, New Orleans, La., 70122 (USA)

[**] Dr. E. Meyer
Cassella A.G.
6 Frankfurt/Main

[1] Die Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society unterstützt.

[2] Die Lösungen wurden sorgfältig entgast und im zugeschmolzenen Rohr bei 40–70 °C bestrahlt. Als Strahlungsquelle diente ein luftgekühlter Rayonet RPR-100 Chamber Reactor (The Southern New England Ultraviolet Co., Middletown, Conn., USA) mit sechzehn 8-Watt-Quecksilber-Niederdrucklampen oder das größere Modell RPR-208. Die mitgeteilten Ausbeuten beziehen sich auf Reaktionen im letztgenannten Apparat.

[3] Man erhält die Verbindung (Fp = 281 °C) mit 81 % Ausbeute durch Addition von Diazofluoren an 3,4,5,6-Tetrachlor-*o*-benzochinon in Äther unter Stickstoff. Die Lösung wird unter Rückfluß erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert man den Rückstand aus Äthanol/Acetonitril um.

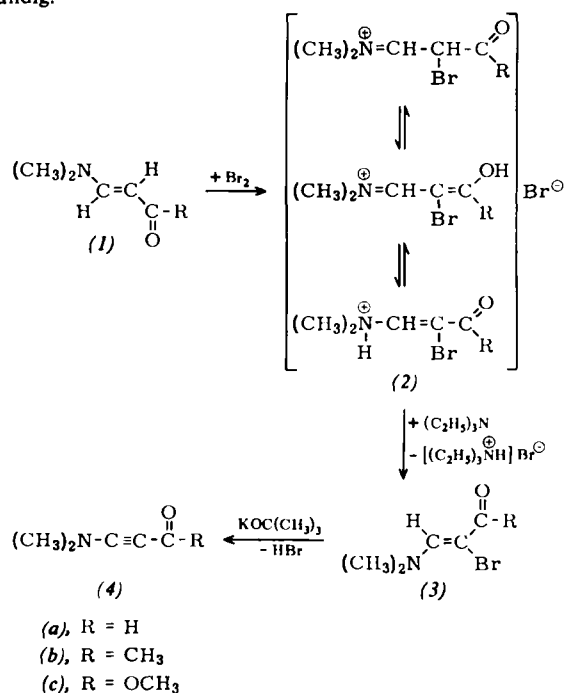
[4] [a] W. von E. Doering u. M. Jones jr., *Tetrahedron Letters* 1963, 791; [b] M. Jones jr. u. K. R. Rettig, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4013 (1965).

Äthinyloge Säureamide und Urethane^[**]

Von K. Hafner und M. Neuenschwander^[*]

Vinyloge Säureamide bewährten sich als Ausgangsverbindungen für die Darstellung polycyclisch konjugierter, nicht-benzoider π -Elektronensysteme^[1]. Die bisher unbekannten äthinylogen Säureamide sollten zur synthetischen Erschließung neuartiger ungesättigter Ringsysteme beitragen; das Studium der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen war deshalb von Interesse.

Äthinyloge Säureamide und Urethane lassen sich einfach und mit guten Ausbeuten aus den entsprechenden vinylogen Verbindungen (1) darstellen. Die Bromierung von 3-(Dimethylamino)prop-2-en-1-al (1a)^[2], 4-(Dimethylamino)but-3-en-2-on (1b)^[3] und 3-(Dimethylamino)acrylsäuremethylester (1c)^[4] führt nahezu quantitativ zu den Hydrobromiden (2), die mit Triäthylamin mit über 90 % Ausbeute die Bromderivate (3) liefern^[5]. Durch Eliminierung von HBr mit Kalium-*tert*-butylat werden aus (3) die Acetylene (4) mit Ausbeuten von ca. 70 %^[6] gewonnen. (4a), ein blaßgelbes Öl, ist nur unterhalb –50 °C längere Zeit haltbar, dagegen sind (4b) und (4c) bei Raumtemperatur einige Stunden beständig.



	R	Ausb. (%)	Fp (°C)	UV(CH ₂ Cl ₂) λ_{max} (nm); log ϵ	IR(CCl ₄) $\nu_{C\equiv C}$ (cm ⁻¹)	NMR(CDCl ₃) (τ)
(3a)	H	95	54–56	294; 4,39	—	1,23/S/1 H; 2,78/S/1 H; 6,69/S/6 H.
(3b)	CH ₃	95	63–65	305; 4,01	—	2,30/S/1 H; 6,77/S/6 H; 7,67/S/3 H.
(3c)	OCH ₃	90	31–32	293; 4,05	—	2,23/S/1 H; 6,27/S/3 H; 6,82/S/6 H.
(4a)	H	70	—	282; 4,26	2165	0,92/S/1 H; 6,95/S/6 H.
(4b)	CH ₃	75	—	277; 4,23	2165	7,02/S/6 H; 7,79/S/3 H.
(4c)	OCH ₃	70	35–37	255; 4,08	2195	6,33/S/3 H; 7,10/S/6 H.

[5] H. Dietrich, G. W. Griffin u. R. C. Petterson, *Tetrahedron Letters* 1968, 153.

[6] W. Kirmse, L. Horner u. H. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.* 614, 19 (1958); W. Kirmse, *ibid.* 666, 9 (1963).

[7] Wir danken Dr. M. Jones jr., Princeton University, für die IR-Spektren von (2a) und (2b).

Eingegangen am 15. Januar 1968 [Z 713a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. K. Hafner und Dr. M. Neuenschwander
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2