

aufgeführten neuen Azo- und Azoxyverbindungen (3), (4), (5) und (6) bilden nematische Phasen.

Die Verbindungen (3) und (4) wurden durch Kuppeln von diazotiertem *p*-n-Butylanilin mit Phenol hergestellt, wobei zunächst (7) entsteht, das entweder mit Diazomethan oder — besser — mit Dimethylsulfat zum Methyläther (3) oder mit Äthyljodid/Na-Äthanolat zum Äthyläther (4) umgesetzt wird. Die Reaktion mit Dimethylsulfat lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther sehr reines (3).

Die Verbindungen (5) und (6) erhielten wir nach bekannter Methode^[4] durch Oxidation von (3) mit 30-proz. Wasserstoffperoxid in Essigsäure, wobei ein Isomerenmisch (Fp = 19 °C, Klärpunkt = 75–76 °C) entsteht, das chromatographisch getrennt werden kann^[**].

Bei den IR-Spektren der Substanzen (1), (3), (5) und (6) ist bemerkenswert, daß einachsiger Dichroismus erkennen lassen. So ist zum Beispiel bei (3)[†] für die Wellenzahlen 1292 und 1178 cm⁻¹ der Extinktionskoeffizient ϵ (isotrop) wesentlich höher als der der einachsiger aufgerichteten Phase ϵ_L . Bei 1100 cm⁻¹ verhalten sich die ϵ -Werte umgekehrt, d.h. $\epsilon_L > \epsilon$ (isotrop). Ähnliche Effekte treten bei den anderen Substanzen auf. Die Untersuchungen dieses Anisotropieeffektes sind noch nicht abgeschlossen.

Die Lage des O-Atoms in (5) und (6) wurde massenspektrometrisch ermittelt. Während im Oxidationsgemisch die Bruchstückmassen 137 (CH₃O—C₆H₄—NO)⁺ und 163 (C₄H₅—C₆H₄—NO)⁺ im Verhältnis von etwa 3:1 auftreten, zeigte die an Kieselgel stärker adsorbierte (mit Methylchlorid später eluierte) Komponente [(5)] die Masse 137, nicht dagegen M = 163, das andere Isomere [(6)] die Masse 163, während M = 137 fehlte. Daß es sich in beiden Fällen um die *trans*-Verbindung handelt, geht daraus hervor, daß beide Isomere für sich allein eine nematische Phase bilden. Das Verhältnis der bei der Oxidation entstehenden Isomeren beträgt ca. 60% (5) und 40% (6).

Eingegangen am 15. Oktober 1970 [Z 300]

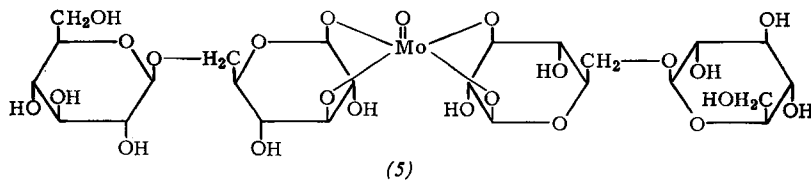
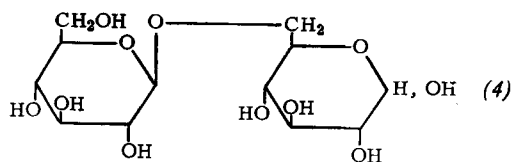
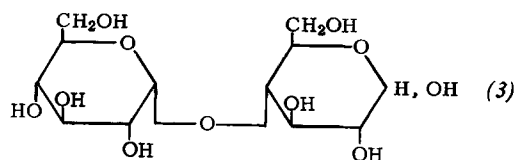
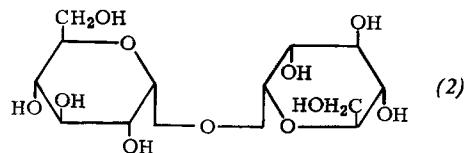
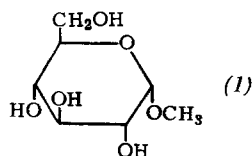
[*] Dr. H. Kelker, Dr. B. Scheurle, Dr. R. Hatz und Dr. W. Bartsch
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80

[**] Eine gute Trennung wurde auf der DC-Platte SIF (Riedel-de Haën) nach vorheriger zweistündiger Aktivierung der Platte bei 150 °C oder — besser — in einer Säule unter folgenden Bedingungen erhalten: 25 cm V4A-Rohr, Ø: 9 mm; stationäre

Bestimmung der Verknüpfungsstellen in Disacchariden durch Messung des Circular dichroismus^[**]

Von Wolfgang Voelter, Gisela Kuhfittig und Ernst Bayer^[*]

Bei Strukturaufklärungen von natürlich vorkommenden Disacchariden muß am häufigsten zwischen 6-*O*-Pyranosyl- und 4-*O*-Pyranosyl-Zuckern unterschieden werden [z.B. (4) bzw. (3)]. Nach klassischen Methoden ist dies mit großem experimentellem Aufwand verbunden; nach unserer neuen Methode kann diese Information rasch und einfach erhalten werden. Die Circular dichroismus-Spektren (CD-Spektren) der Molybdatkomplexe von Monosacchariden konnten mit der Konfiguration an C-1 bis C-3 des Pyranoserings in Korrelation gebracht werden^[1–3]. Die Ergebnisse der CD-Untersuchungen an Disaccharid-Molybdat-Komplexen möchten wir wie folgt zusammenfassen:



Phase: Kieselgel Camag D—O, Windsichterfraktion 5–10 µm, bei 150 °C getrocknet und trocken in die Säule gefüllt; Elutionsmittel: Methylchlorid, über aktivem Kieselgel getrocknet; mittels Vorsäule nachgetrocknet; Gerät: Siemens Chromatograph S 200 mit PM-IV-UV-Detektor bei 350 nm; Eingangsdruck: 9 at, Strömung: 2 ml/min. Die relative Retention betrug 1.4 bei vollständiger Trennung der beiden Komponente.

[1] H. Kelker u. B. Scheurle, J. Physique (Suppl. Colloque C 4) 30, C 4 104 (1969).

[2] H. Kelker u. B. Scheurle, Angew. Chem. 81, 903 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 884 (1969).

[3] R. Tobazeon et al., Vortrag 7, Liquid Crystals Conference, Berlin 1970; J. Borel et al., ibid. Vortrag S 18.

[4] Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1965, Bd. 10/3, S. 762.

a) Wie Methylglykoside^[1–3], z.B. Methyl- α -D-glucopyranosid (1), reagieren nicht reduzierende Disaccharide, z.B. α,α -Trehalose (2), nicht mit Molybdat; molybdat-haltige Lösungen dieser Zucker weisen bei Wellenlängen > 200 nm daher keine Cotton-Effekte auf. Die Zucker des Trehalose-Typs beweisen erneut, daß unter den angegebenen Bedingungen nur Kohlenhydrate mit freier glykosidischer Hydroxygruppe Molybdatkomplexe ergeben.

b) Auch 2-, 3- und 4-*O*-Pyranosyl-Zucker, z.B. Maltose (3), bilden keine Molybdatkomplexe. Da bei 4-*O*-Pyranosylpyranosen die drei zur Komplexbildung mit Molybdat notwendigen Hydroxygruppen an C-1 bis C-3 des Pyranoserestes vorhanden sind, muß hier die Reaktion aus sterischen oder energetischen Gründen behindert sein^[4].

c) Molybdat-haltige wäßrige Lösungen von 6-*O*-Pyranosylpyranosen, z.B. Gentiobiose (4), zeigen dagegen oberhalb

200 nm Cottoneneffektbanden; demnach bilden derartige Disaccharide Molybdatkomplexe. So findet man im CD-Spektrum des Gentiobiose-Molybdat-Komplexes (5) bei 242 nm ($[\Theta] = -7100$) einen negativen und bei 275 nm ($[\Theta] = 2500$) einen positiven Cottoneneffekt (0.02 mol/l Gentiobiose + 0.04 mol/l Natriummolybdat in Wasser, mit Salzsäure auf pH = 5.19 gebracht). Das Spektrum ähnelt somit dem der D-Glucose^[1-3]; der Glucoserest fungiert als Komplexbildner. Auch das Komplexverhältnis, das nach der Methode von Job ermittelt wurde, stimmt mit dem des Glucose-Molybdat-Komplexes überein: Gentiobiose: Molybdat = 2:1.

Das CD-Spektrum einer Disaccharid-Molybdat-Lösung erlaubt somit folgende Schlussfolgerungen:

1. Treten bei Wellenlängen > 200 nm Cottoneneffekte auf, dann liegt eine 6-O-Pyranosyl-Zucker-Verknüpfung vor^[4].
2. Zeigen die Lösungen keine Cottoneneffekte, dann liegt entweder das oben unter a) beschriebene (Trehalose)typ oder das unter b) beschriebene Verknüfungsprinzip vor. Zucker vom Trehalose)typ können auf einfache Weise von 2-, 3- und 4-O-Pyranosyl-Zuckern durch ihr mangelndes Reduktionsvermögen unterschieden werden.

Eingegangen am 20. Oktober 1970 [Z 301]

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Voelter, G. Kuhfittig und Prof. Dr. E. Bayer
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[**] Diese Arbeit wurde von der NATO (Grant Nr. 377) unterstützt. — Herrn Dr. G. Senn, Dielsdorf, Schweiz, und der Firma Baker Chemikalien, 608 Groß-Gerau, danken wir für hochgereinigte Disaccharidproben. — W. Voelter dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium.

[1] W. Voelter, E. Bayer, R. Records, E. Bunnenberg u. C. Djerassi, Liebigs Ann. Chem. 718, 238 (1968).

[2] W. Voelter, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 350, 15 (1969).

[3] W. Voelter, G. Kuhfittig, G. Schneider u. E. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 734, 126 (1970).

[4] Berücksichtigt wurden nur Pyranosyl-Zucker von Gruppe I (vgl. [3]).

Anionische 3 + 2-Cycloaddition von 2-Azallyl-lithiumverbindungen an CN- und NN-Doppelbindungen^{[1][**]}

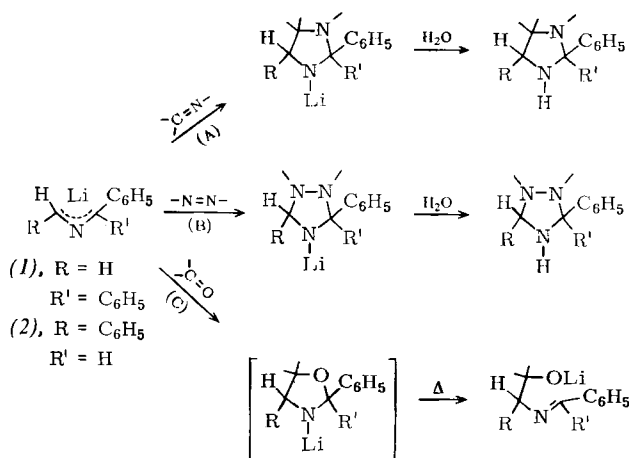
Von Thomas Kauffmann, Heike Berg, Elisabeth Ludorff und Annegret Woltermann^[*]

Wie kürzlich mitgeteilt^[2], reagieren 2-Azallyl-lithiumverbindungen mit olefinischen CC-Doppelbindungen zu anionischen Cycloaddukten, deren Hydrolyse mit Wasser Pyrrolidine liefert.

Wir haben jetzt analoge anionische 3 + 2-Cycloadditionen^[3] mit Azomethinen und Azoverbindungen beobachtet. Diese im Formelschema mit (A) und (B) bezeichneten Reaktionen treten ein, wenn man die Lösung der 2-Azallyl-lithiumverbindungen (1) und (2)^[2] in THF/Äther (9:1) bei -60°C unter Stickstoff mit einer äquimolaren Menge der in der Tabelle aufgeführten Azomethine oder Azoverbindungen versetzt und dann erwärmt. Nach der Hydrolyse der Reaktionsansätze mit Wasser konnten die angegebenen Imidazolidine bzw. 1,2,4-Triazolidine isoliert werden. Die Konstitution dieser anscheinend noch nicht beschriebenen Verbindungen ergibt sich aus Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen, NMR-, IR- und Massenspektren.

Diese Reaktionen sind das erste Anwendungsbeispiel eines neuen Synthesprinzips für die noch wenig erforschte Klasse der Imidazolidine^[4] und 1,2,4-Triazolidine^[5].

Bei den Umsetzungen des 1,3-Diphenyl-2-azallyl-lithiums (2) mit Azomethinen bzw. Azobenzol, bei denen theoretisch je vier racemische Imidazolidine bzw. ein meso- und ein racemisches 1,2,4-Triazolidin entstehen können, wurde jeweils nur ein Imidazolidin bzw. Triazolidin erhalten. Die



2-Azallyl-Verb.	Azomethin oder Azoverbindung	Temp. (°C) [a]	Produkt	Ausb. (%) [b]	Fp (°C)
(1)	Benzylidenanilin	20	2,2,3,4-Tetraphenyl-imidazolidin	43	121–122
(2)	Benzylidenanilin	20	2,3,4,5-Tetraphenyl-imidazolidin	52	111–113
(1)	2-Pyridinaldehyd-anil	20	2,2,3-Triphenyl-4-(2-pyridyl)imidazolidin	41	164
(2)	2-Pyridinaldehyd-anil	20	2,3,5-Triphenyl-4-(2-pyridyl)imidazolidin	54	153–155
(1)	Azobenzol	20	1,2,3,3-Tetraphenyl-1,2,4-triazolidin	43	139
(2)	Azobenzol	20	1,2,3,5-Tetraphenyl-1,2,4-triazolidin	50	190–191
(1)	p,p'-Azotoluol	65	3,3-Diphenyl-1,2-di-p-tolyl-1,2,4-triazolidin	58	139–140
(1)	3,3'-Azopyridin	65	3,3-Diphenyl-1,2-di-3-pyridyl-1,2,4-triazolidin	10	184–186

[a] Nach Zugabe des Azomethins oder der Azoverbindung zur Lösung der Lithiumverbindung bei -60°C wurde langsam auf die angegebene Temperatur erwärmt. [b] Ausbeute nicht optimiert.

sich hier äußernde Stereospezifität macht es sehr wahrscheinlich, daß sich die Cycloaddition von (2) an CN- und NN-Doppelbindungen, wie nach dem Woodward-Hoffmann-Prinzip^[6] zu erwarten, in einem Synchronprozeß vollzieht.

Die enge Verwandtschaft zwischen der CN- und CO-Doppelbindung legt nahe, daß auch die Reaktionen von

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, H. Berg, E. Ludorff und A. Woltermann
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orleansring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Organolithium- und -aluminiumverbindungen, 4. Mitteilung. — 3. Mitteilung: [2].

[2] Th. Kauffmann, H. Berg u. E. Köppelmann, Angew. Chem. 82, 396 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 380 (1970).

[3] Die extrem reaktive Extrabindung des Dehydrobenzols vermag Allyl-Metallverbindungen im Sinne einer anionischen 3 + 2-Cycloaddition zu addieren: vgl. G. Wittig u. E. Knauss, Chem. Ber. 91, 895 (1958); C. F. Huebner u. E. M. Donoghue, J. Org. Chem. 33, 1678 (1968); W. T. Ford, R. Radue u. J. A. Walker, Chem. Commun. 1970, 966.

[4] Imidazolidine: vgl. R. J. Ferm u. J. L. Riebsomer, Chem. Rev. 54, 606 (1954).

[5] 1,2,4-Triazolidine: vgl. J. Strating, W. E. Weening u. B. Zwanenburg, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 83, 387 (1964); 84, 408 (1965).

[6] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[7] Th. Kauffmann, E. Köppelmann u. H. Berg, Angew. Chem. 82, 138 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 163 (1970).