

carbonsäure erhaltene Amid liefert beim Ringschluß nach *Bischler-Napieralski* ebenfalls (12), dessen Struktur damit gesichert ist.

Das Ringsystem von (5) läßt sich auch direkt aus 3-Oxo-1-cycloheptancarbonsäure und Homoveratrylamin über das Hydroxylactam (13) durch Ringschluß mit Fluorwasserstoffsäure aufbauen^[6]; das vorzüglich kristallisierende Cyclisierungsprodukt (8) erweist sich als identisch mit der aus (5) durch Reduktion des Tosylats erhaltenen hydroxygruppen-freien Verbindung^[3].

[1] A. Mondon, Chem. Ber. 104, 270 (1971).

[2] R. Schickfuß, Diplomarbeit, Universität Kiel 1965.

[3] A. Mondon u. E. Oelrich, unveröffentlicht.

[4] S. Mohr, A. Mondon, G. Vilhuber u. Chr. Fischer, Angew. Chem. 81, 933 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 914 (1969).

[5] A. Mondon u. P.-R. Seidel, Chem. Ber. 104, 2937 (1971).

[6] G. Aumann, Diplomarbeit, Universität Kiel 1970.

Umlagerung von Kohlenhydratestern mit wasserfreier Flußsäure

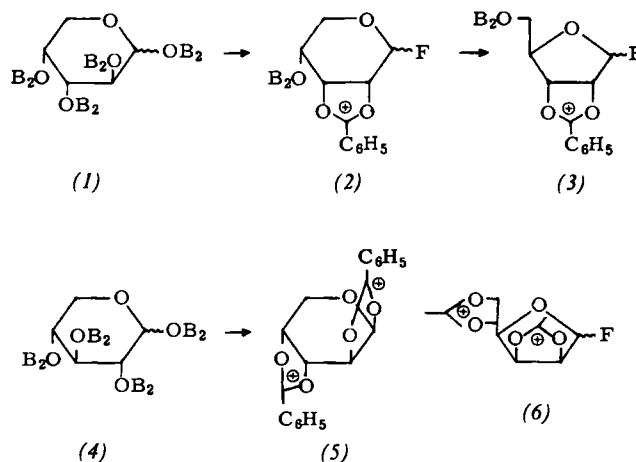
Von Christian Pedersen^[*]

Kohlenhydratester bilden nach kurzer (ca. 15 min) Reaktion mit wasserfreier Flußsäure Glykosylfluoride; längere Ein-

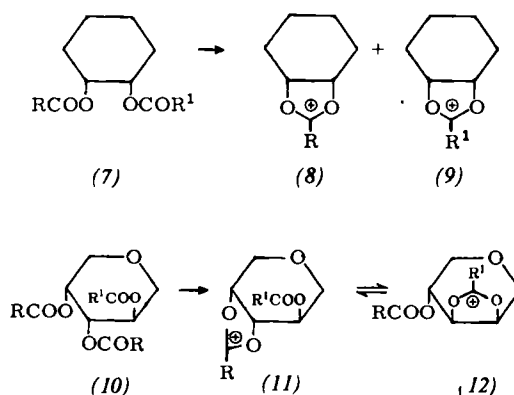
[*] Prof. Dr. C. Pedersen
Organisk-kemisk Laboratorium Danmarks tekniske Højskole
DK-2800 Lyngby (Dänemark)

wirkung führt zu weiteren Reaktionen. Diese Reaktionen wurden anhand der NMR-Spektren in Fluorwasserstoff als Lösungsmittel verfolgt.

Nach 24-stündiger Reaktion mit HF ergibt Tetrabenzoyl-arabinopyranose (1) das Benzoxonium-Ion (2), das nach weiterer 3- bis 4-tägiger Reaktion in (3) übergeht. Der Inversion an C-2 folgt demnach eine Ringverengung. Wird Tetrabenzoylxylopyranose (4) in HF gelöst, bildet sich im Laufe von 24 Stunden das sehr stabile Dibenzoxonium-Ion (5), und zwar unter Inversion an C-2 und C-3.



Viele andere Kohlenhydratester reagieren bei Behandlung mit wasserfreier Flußsäure ebenfalls unter Inversion und/oder Ringverengung. So liefern einige Glucofuranose-, Mannofuranose- und Glucopyranose-Derivate bei 24- bis 48-stündiger Behandlung mit HF dasselbe stabile Dioxolanylium-Ion (6).



Zum besseren Verständnis dieser Reaktionen wurde das Verhalten einiger Modellverbindungen gegenüber HF untersucht. Ester des *cis*-1,2-Cyclohexandiols ergeben mit HF Dioxolanylium-Ionen. Geht man von den gemischten Estern (7) aus, können sich die isomeren Ionen (8) und (9) bilden. Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß diese Reaktion kinetisch kontrolliert ist und daß oft das instabilere Ion entsteht. So liefert z. B. das Acetat-nitrobenzoat (7), R = CH₃, R¹ = *p*-NO₂C₆H₄, ausschließlich das Nitrobenzoxonium-Ion (9), R¹ = *p*-NO₂C₆H₄, während das Acetat-methoxybenzoat (7), R = CH₃, R¹ = *p*-CH₃OC₆H₄, nur das Acetoxonium-Ion (8), R = CH₃, ergibt. *cis*-1,2-Cyclopentandiole verhalten sich analog.

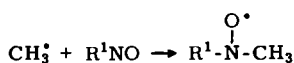
Zur Ermittlung der thermodynamischen Stabilität der Dioxolanylium-Ionen wurde die Reaktion zwischen Estern des 1,5-Anhydroarabinits (10) und HF untersucht. (10) liefert mit HF in erster Linie das Ion (11), das mit dem isomeren Ion (12) im Gleichgewicht steht. Die Lage dieses Gleichgewichts ist ein Ausdruck der relativen Stabilität dieser beiden Ionen. Löst man (10), $R = CH_3$, $R^1 = C_6H_5$, in HF, erhält man ausschließlich (NMR-Spektrum) das Benzoxonium-Ion (12). Aus (10), $R = CH_3$, $R^1 = p\text{-NO}_2C_6H_4$, bildet sich dagegen nur das Acetoxonium-Ion (11). Aus diesen und anderen Versuchen kann man schließen, daß die Stabilität der Dioxolanylium-Ionen in folgender Weise vom Substituenten an C-2 abhängt: $p\text{-NO}_2C_6H_4 < CH_3 < C_6H_5 < p\text{-CH}_3OC_6H_4 = p\text{-CH}_3C_6H_4$.

Radikalische Alkylierung mit Sulfoxiden und Fentons

Reagens

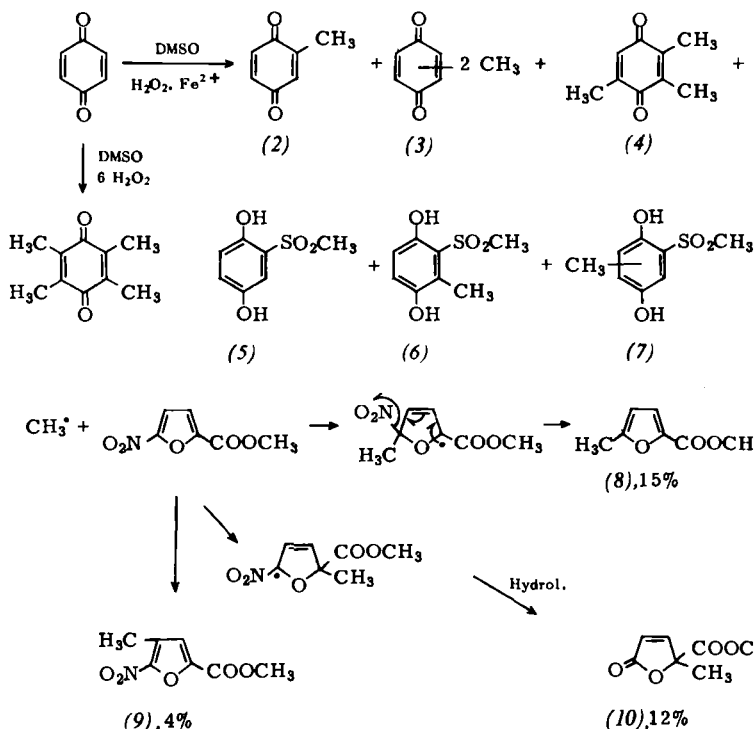
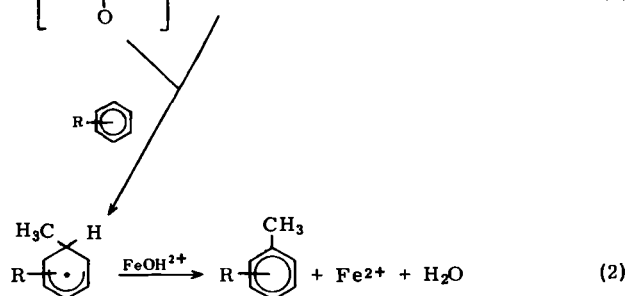
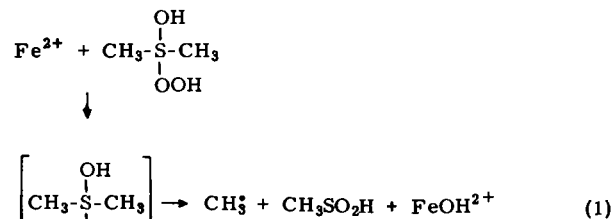
Von Kurt Torssell^[*]

Bei der Fe^{3+} -induzierten Zersetzung von Wasserstoffperoxid in DMSO entstehen Methyl-Radikale (1)^[1]. Sie wurden auch mit der Nitroxidmethode^[2] nachgewiesen^[3],



und zwar in so großer Menge, daß wir es angebracht fanden, die Reaktion auch in präparativem Maßstab zu überprüfen.

radikalischer Reaktionen. Es stellte sich heraus, daß reaktive Substrate wie Chinone, Nitroaromaten, Thiophene, Furane, Pyridine, Chinoline etc. tatsächlich radikalisch substituiert werden könnten^[4]. Benzol, Benzoesäure, Indol und einfache Alkene wurden nicht oder nur spurenweise alkyliert. Diäthyl-, Dibutyl- und Tetramethylsulfoxid wurden mit wechselndem Erfolg als Alkylierungsmittel/Lösungsmittel verwendet. Eisen(II)-sulfat eignete sich am besten als Katalysator. Bei der Photolyse von Wasserstoffperoxid in DMSO entstand das alkylierte Produkt in niedrigerer Ausbeute.



Die Nitroxidmethode ist in unserem Laboratorium weitgehend zum Nachweis und zur Strukturaufklärung von Radikalen verwendet worden, und sie eignet sich außerdem gut als eine Art „Synthetische Spektroskopie“ zur Deutung

[*] Dr. K. Torssell
Chemisches Institut der Universität Aarhus
DK-8000 Aarhus C (Dänemark)

[1] W. T. Dixon, R. O. C. Norman u. A. L. Buley, J. Chem. Soc. 1964, 3625.

[2] S. Forshult, C. Lagercrantz u. K. Torssell, Acta Chem. Scand. 23, 522 (1969); K. Torssell, Tetrahedron 26, 2759 (1970).

[3] C. Lagercrantz u. S. Forshult, Acta Chem. Scand. 23, 811 (1969).

[4] B.-M. Bertilsson, B. Gustafsson, J. Kühn u. K. Torssell, Acta Chem. Scand. 24, 3590 (1970); U. Rudqvist u. K. Torssell, ibid. 25, 2183 (1971).