

Die angestrebte α -Glykosidsynthese gelingt auf folgendem Wege: Das α -Bromid (3) läßt sich mit Tetraäthylammoniumchlorid^[4] in Acetonitril zum β -Chlorid (4) umlagern. Die Umlagerung ist polarimetrisch zu verfolgen und muß exakt beim maximalen negativen Drehwert gestoppt werden. Das äußerst reaktive β -Chlorid (4) (80%; Sirup) ist direkt zur Glykosidsynthese einzusetzen, da es bei längerem Stehen zum α -Chlorid anomerisiert.

Mit der an C-6 unsubstituierten Verbindung (6b), die aus (6a) leicht erhältlich ist, reagiert (4) in Dichlormethan bei Gegenwart von Ag₂CO₃, Drierite und katalytischen Mengen AgClO₄^[5, 6] in 5 min bei -5°C in 75% Ausbeute zu einem Disaccharid, das zu 90% aus dem gut kristallisierenden α -Glykosid (7) (Fp=91°C; $[\alpha]_D^{20} = +49^{\circ}$) besteht. Der Verknüpfungsschritt läßt sich ohne Schwierigkeiten fortsetzen. Wird das aus (7) durch partielle Entblockierung erhältliche Disaccharid (10) unter gleichen Bedingungen wiederum mit (4) umgesetzt, so erhält man in 71% Ausbeute ein Trisaccharid, wobei gleichfalls zu 90% das α -Glykosid (11) (Fp=80 bis 82°C; $[\alpha]_D^{20} = +72^{\circ}$) entsteht.

Auch die weniger reaktiven sekundären Hydroxygruppen lassen sich mit (4) zur Reaktion bringen. Die an C-3 unsubstituierte Verbindung (1a) ergibt mit (4) in 36% Ausbeute ein Produkt, das zu 80% das α -Glykosid (12) (Fp=110 bis 111°C; $[\alpha]_D^{20} = +90^{\circ}$) enthält. Ein geeigneter, an C-4 unsubstituierter Reaktionspartner konnte aus dem 1,6-Anhydrozucker (5) gewonnen werden. Mit NaN₃ läßt sich der Epoxidring in (5) zum Azidozucker (8) öffnen. Der durch Benzylierung von (8) erhältliche 3-O-Benzyläther kann selektiv zu (9) gespalten werden. Mit (9) reagiert das β -Chlorid (4) in 55% Ausbeute zu einem Disaccharidgemisch, das zu 80% die α -Form (13) enthält.

Von allen dargestellten Oligosacchariden wurden 270-MHz-¹H-NMR-Spektren aufgenommen, die sich weitgehend analysieren ließen und durch die die α -Verknüpfung in jedem Fall sichergestellt wurde. Die Azidoglykoside sind nach bekannten Verfahren durch Hydrierung leicht in Aminoglykoside zu über-

führen. Die O-Benzylgruppen sind gleichfalls in bekannter Weise leicht durch Hydrierung zu entfernen. Die Demonstration der Darstellung der drei wichtigsten Verknüpfungsarten zeigt die Leistungsfähigkeit der neuen Methode. Es ist offenbar, daß sie in vielfältiger Form ausbaufähig ist.

Eingegangen am 5. Mai 1975 [Z 242]

CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 55682-47-8 / (1b): 55682-48-9 / (2): 55682-49-0 /
- (3): 55682-50-3 / (4): 55682-51-4 / (5): 55682-52-5 /
- (6a): 55682-53-6 / (6b): 55682-54-7 / (7): 55682-55-8 /
- (8): 55682-56-9 / (9): 55682-57-0 / (10): 55682-58-1 /
- (11): 55682-59-2 / (12): 55723-08-5 / (13): 55723-09-6.

[1] R. U. Lemieux, K. James u. T. L. Nagabushan, Can. J. Chem. 51, 48 (1973).

[2] Vgl. allerdings K. Migai u. R. W. Jeanloz, Carbohydr. Res. 21, 45 (1972).

[3] H. Paulsen, H. Koebnick, W. Stenzel u. P. Köll, Tetrahedron Lett. 1975, 1493.

[4] R. U. Lemieux u. J. Havami, Can. J. Chem. 43, 2162 (1965).

[5] B. Helferich, M. Müller u. S. Karbach, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1514.

[6] K. Igarashi, J. Irisawa u. T. Honma, Carbohydr. Res. 39, 341 (1975).

Polyene als vierstufige Redoxsysteme^[**]

Von Siegfried Hünig, Michael Horner und Peter Schilling^[*]

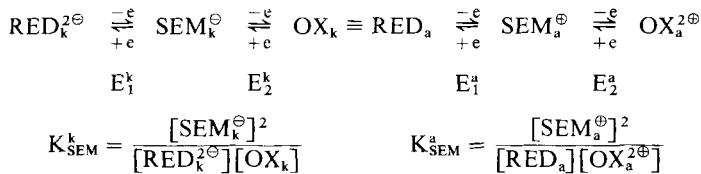
Die stufenweise Übertragung von zwei Elektronen tritt bei geeigneten Strukturvoraussetzungen^[1] häufig auf, wie die Stabilität der lange bekannten Wursterschen Radikalkationen und Semichinon-Radikalionen) zeigt. Dagegen sind vierstufige Redoxsysteme kaum bekannt, in denen die

[*] Prof. S. Hünig [*], Dipl.-Chem. M. Horner und Dr. P. Schilling
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

[**] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Dechema Frankfurt sowie von der BASF, Ludwigshafen, unterstützt.

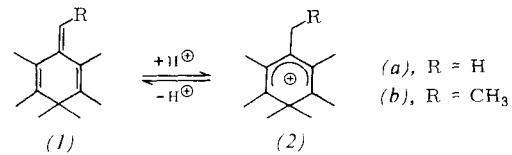
oxidierte Form OX_k des zweistufigen kathodischen Redoxsystems mit der reduzierten Form RED_a des zweistufigen anodischen Redoxsystems identisch ist (SEM bezeichnet die Oxidationsstufe des Semichinons):



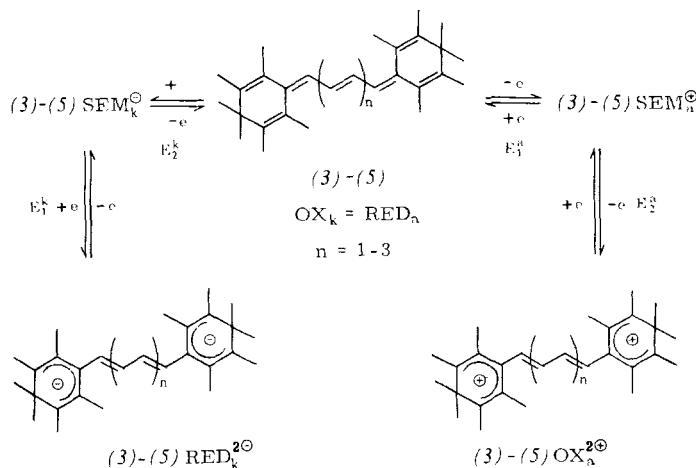
Charakteristische Vertreter sind polycyclische Arene wie Anthracen^[2] und Perylen^[3].

Wir beschreiben nunmehr Polyene als vierstufige Redoxsysteme. Nur von langkettigen Polyenen (z. B. β-Carotin) ist bisher bekannt, daß sie sich reversibel zum Radikal-Kalanion (SEM_k^\ominus) reduzieren und einstufig zum Dikation ($\text{OX}_k^{2\oplus}$)^[4b] oxidieren lassen. Die Oxidation von z. B. Butadien^[5] und Hexatrien^[6] verläuft hingegen irreversibel zum Radikalkation (SEM_a^\oplus).

Wegen der hohen Stabilität des Pentadienylkations (2)^[7], das bei der Protonierung des gekreuzten Triens (1) entsteht^[7], synthetisierten wir die vinylogen Polyene (3)–(5)^[8], welche dieses System enthalten, und studierten das Redoxverhalten^[9].



In Dichlormethan, dem mit suspendiertem Aluminiumoxid die letzten Spuren an Nucleophilen entzogen worden waren^[10], verhalten sich (3)–(5) bei -60°C sowohl im Gleichstrompolarogramm als auch im cyclischen Voltammogramm reversibel^[11], so daß E_1^k und E_2^k ermittelt werden können. Damit liegen erstmals zweistufig reversibel oxidierbare Polyene vor, ohne daß beim Übergang zu $\text{OX}_a^{2\oplus}$ Aromatisierung eintritt^[12].



Die Reduktionspotentiale von (3)–(5) OX_k erscheinen bei sehr negativen Werten, sodaß in $\text{DMF}/\text{C}_6\text{H}_6$ ^[4] gemessen werden muß. Alle drei Polyene zeigen reversible Elektronenübertragung für den Schritt $\text{OX}_k/\text{SEM}_k^\ominus$ ($= E_1^k$) bereits bei Raumtemperatur mit Halbwertszeiten für SEM_k^\ominus von 10–20 s. Dagegen konnte auch bei -60°C und 20 V/s Spannungsvorschub nur von (5) die Stufe $\text{SEM}_k^\ominus/\text{RED}_k^{2\ominus}$ ($= E_1^k$) reversibel erhalten werden mit einer Halbwertszeit für $\text{RED}_k^{2\ominus}$ von 4 s (vgl. Tabelle 1). Das Polyyen (5) kann also in fünf

Oxidationsstufen auftreten, die durch vier reversible Einelektronenübergänge verbunden sind. (3) und (4) weichen nur insofern ab, als die Lebensdauer von $\text{RED}_k^{2\ominus}$ für die Beobachtung eines reversiblen Redoxschrittes zu kurz ist.

Tabelle 1. Aus Gleichstrompolarogrammen oder cyclischen Voltammogrammen (200 mV/s) ermittelte Potentiale E_1^k , E_2^k , E_1^a und E_2^a [V] der Polyene (3)–(5) gegen $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Acetonitril}$ mit $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ als Leitsalz bei -60°C sowie Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} .

	E_1^k in DMF/Benzol (2:1)	E_2^k in DMF/Benzol (2:1)	K_{SEM}^k	E_1^a in Dichlormethan	E_2^a in Dichlormethan	K_{SEM}^a
(3)	-2.44 irr.	-1.95	—	+0.60	+0.68	$8.1 \cdot 10^1$
(4)	-2.18 irr.	-1.83	—	+0.59	+0.68	$1.4 \cdot 10^2$
(5)	-1.99	-1.67	$4 \cdot 10^7$	+0.56[a]	+0.60[a]	4

[a] Indexpotentiale nach B. Elema, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 54, 76 (1935).

Daß die besondere Struktur von (3)–(5) für das ungewöhnliche Redoxverhalten verantwortlich ist, lehrt der Vergleich mit den „isolierten Endgruppen“ (1a) und (1b): Die Maxima im cyclischen Voltammogramm zeigen irreversible Oxidation [(1a): +1.50 V; (1b): +1.23 V] und irreversible Reduktion [(1a): -2.80 V; (1b): -2.93 V] an. Diese Potentiale sind außerdem wesentlich positiver als E_1^k bzw. negativer als E_2^k von (3)–(5).

Während bei den polycyclischen Arenen die Potentiale E_1^k und E_2^k symmetrisch zum Nullpunktspotential liegen^[3], trifft das für die Polyene (3)–(5) nicht zu. Bei einem Nullpunktspotential der Arbeitselektrode von -0.22 V (gegen Ag/AgCl in CH_3CN) und dem für (1) bestimmten $E_1^k = +0.60\text{ V}$ sollte E_2^k bei -1.1 V erscheinen, während -1.96 V gemessen wird.

Als Ursache ist die Donorwirkung der Methylgruppen anzusehen. MO-Rechnungen^[13] zeigen, daß sie bei Arenen das HOMO energetisch senken und das LUMO energetisch heben, gleichbedeutend mit einer kathodischen Verschiebung des Oxidations- und Reduktionspotentials. Die unerwartet große Differenz zwischen K_{SEM}^a und K_{SEM}^k von (5) könnte die gleiche Ursache haben. Bei Arenen sind diese Werte gleich^[13, 14].

Wie an mehreren vinylogen zweistufigen Redoxsystemen gezeigt, besteht ein guter linearer Zusammenhang zwischen dem Coulombschen Repulsionsintegral $J_{\text{mm}_{\text{SEM}}}$ und $\log K_{\text{SEM}}$, wobei K_{SEM} mit wachsender Kettenlänge rasch kleiner wird^[15, 16]. Laut Tabelle 1 trifft das für K_{SEM}^a von (3)–(5) nicht zu. Als Ursache für die Abweichung kann die Verdrillung des π -Systems durch die Methylgruppen angesehen werden^[15, 17]. Sie dürfte sich auf das gesamte π -System auswirken und damit K_{SEM}^a beim kürzesten Polyyen (3) am stärksten senken.

Eingegangen am 25. April 1975 [Z 237]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 55712-11-3 / (4): 55712-12-4 / (5): 55712-13-5.

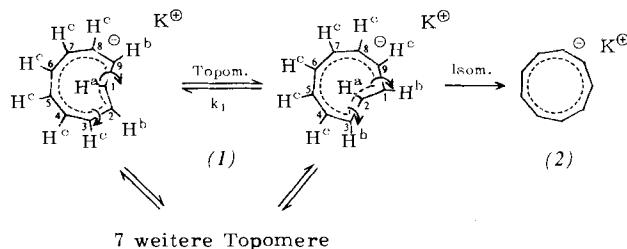
- [1] E. Weitz, Angew. Chem. 66, 658 (1954); S. Hünig, Liebigs Ann. Chem. 676, 32 (1964); S. Hünig, H. Balli, H. Conrad, H. Friedrich, J. Groß, G. Kießlich, G. Ruider, G. Sauer u. D. Scheutzow, Pure Appl. Chem. 15, 109 (1967).
- [2] O. Hammerich u. V. D. Parker, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4289 (1974); B. S. Jensen u. V. D. Parker, J. C. S. Chem. Comm. 1974, 367.
- [3] V. D. Parker, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4289 (1974).
- [4] a) V. G. Mairanovskii, A. A. Engovatov u. G. J. Samokhvalov, Zh. Org. Khim. 1970, 6 (3), 632; b) V. G. Mairanovskii, A. A. Engovatov, N. T. Ioffe u. G. J. Samokhvalov in L. G. Feoktistov: Novosti Elektrokhim. Org. Soedin., Tezisy Dokl. Vses. Soveshch. Elektrokhim. Org. Soedin. 8, 1973. Zinatne, Riga 1973; Chem. Abstr. 82, 36616n (1975); Elektrokhimiya 11, 184 (1975).
- [5] K. K. Barnes u. C. K. Mann, J. Org. Chem. 32, 1322 (1967).
- [6] A. Zweig, A. K. Hoffmann, D. L. Mariele u. A. H. Maurer, Chem. Commun. 1967, 106.
- [7] (2a): W. v. E. Doering, M. Saunders, H. G. Boyton, H. W. Earhart, E. F. Wadley, W. R. Edwards u. G. Laber, Tetrahedron 4, 178 (1958);

- C. Jutz, W. Müller u. E. Müller, Chem. Ber. 99, 2479 (1966); (2b): S. Hünig u. P. Schilling, ibid., im Druck.
 [8] S. Hünig u. P. Schilling, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
 [9] M. Horner u. S. Hünig, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
 [10] O. Hammerich u. V. D. Parker, Electrochim. Acta 1973, 537.
 [11] Die Kriterien (vgl. R. S. Nicholson u. I. Shain, Anal. Chem. 36, 706 (1964)) sind gut erfüllt.
 [12] S. Hünig, D. Scheutzw. u. H. J. Friedrich, Angew. Chem. 76, 818 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 701 (1964).
 [13] G. J. Hoitink u. J. van Schooten, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 71, 1089 (1952); E. S. Pysh u. N. C. Yang, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2124 (1963).
 [14] P. Čárska, S. Hünig, D. Scheutzw. u. R. Zahradník, Tetrahedron 25, 4781 (1969).
 [15] S. Hünig, D. Scheutzw. u. H. Schlaf u. H. Pütter, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1436.
 [16] S. Hünig u. H. C. Steinmetzer, Tetrahedron Lett. 1971, 643; Liebigs Ann. Chem., im Druck; S. Hünig, F. Linhart u. D. Scheutzw., ibid., im Druck.
 [17] S. Hünig, J. Groß u. W. Schenk, Liebigs Ann. Chem. 1973, 324.

Die Topomerisierung des *cis,cis,cis,trans-[9]Annulen-Anions*^[**]

Von Gernot Boche, Andreas Bieberbach und Heinrich Weber^[*]

Die konformative Beweglichkeit von Annulenen ist stets größer als diejenige der isoelektronischen Annulen-Ionen^[1]. Dabei kommt einer quantitativen Ermittlung der konformativen Beweglichkeit der Annulen-Ionen besondere Bedeutung zu, denn nur diese Methode gestattet eine Aussage über die Stabilität dieser Spezies. Wir haben deshalb das thermische Verhalten des diatropen *cis,cis,cis,trans-[9]Annulen-Anions* (1)^[5] im Hinblick auf seine konformative Beweglichkeit ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.



Das Kalium-Salz von (1) zeigt in Dimethylsulfoxid (DMSO) bei 38°C folgende ¹H-NMR-Signale: das innere H^a als scharfes Triplet bei δ = -3.52, die beiden H^b als Doppeldeublett bei δ = 7.27 sowie die sechs H^c als breite Bande um δ = 6.7.

Erwärmst man die DMSO-Lösung von (1) auf 90°C, dann verbreitern sich die Signale des Triplets und koaleszieren bei 135 ± 4°C. Ähnliche reversible Veränderungen treten vor allem bei den Signalen der H^b auf.

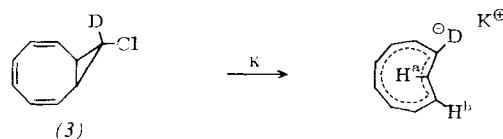
Obwohl die Koaleszenz aller Signale nicht beobachtbar ist, da sich das Anion (1) oberhalb 150°C irreversibel verändert, interpretieren wir die Temperaturabhängigkeit seines ¹H-NMR-Spektrums mit Hilfe einer Rotation der *trans*-Bindung um die benachbarten Bindungen. Die Beteiligung aller Ringpositionen führt zu einem dynamischen Gleichgewicht von neun Topomeren. Eine Linienformanalyse des Triplets^[6] ergab die in Tabelle 1 aufgeführten RG-Konstanten k₁ der Topomerisierung. Auch mit Hilfe der Sättigungs-Übertragung^[7] konnten k₁-Werte bestimmt werden (siehe Tabelle 1).

Die RG-Konstanten k₁ der Topomerisierung (Tabelle 1) wurden auf drei Wegen bestimmt: Durch Linienformanalyse des Triplets^[6], durch Sättigungs-Übertragung^[7] und durch Äquilibrierung D-markierter Ionen (1) (s. u.).

Tabelle 1. Reaktionsgeschwindigkeits-(RG)-Konstante k₁ der Topomerisierung des Anions (1) in Form seines Kaliumsalzes.

Methode	T [°C]	Lösungs- mittel	k ₁ [s ⁻¹]
Äquilibrierung nach D-Markierung	27	THF	4.5 · 10 ⁻⁴
	33	THF	1.4 · 10 ⁻³
Sättigungs- Übertragung	61	DMSO	1.1 · 10 ⁻¹
	62	DMSO	1.7 · 10 ⁻¹
Linienform- analyse	89	DMSO	1
	99.5	DMSO	4
	108	DMSO	7
	115	DMSO	11
	120	DMSO	20

Den Beweis für die Topomerisierung von (1) lieferte jedoch erst die Umsetzung des *syn*-9-Deutero-*anti*-9-chlor-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triens (3) mit Kalium in Tetrahydrofuran (THF) (6 h, bei -30°C).



Durch konrotatorische Ringöffnung entstand ein Monodeutero-*cis,cis,cis,trans-[9]Annulen-Anion*, in dem Deuterium überwiegend die Position eines H^b einnimmt. Das ¹H-NMR-Signal bei δ = -3.52 zeigte neben geringen Anteilen des Triplets ein durch D—H-Kopplung verbreitetes Dublett. Erwärmen auf 30°C (3 h) führte zu einem Verhältnis Tripplet: Dublett = 3:1, das dem Erwartungswert für eine gleichmäßige Verteilung des Deuteriums auf alle Ringpositionen entspricht.

Weitere Information erbrachte die Lösung des komplexen kinetischen Systems der neun miteinander im Gleichgewicht befindlichen deuterierten Isomeren von (1)^[8], da nun auch aus der Zeitabhängigkeit der Deuterium-Äquilibrierung, die experimentell über das Tripplet-Dublett-Verhältnis bei 27 und 33°C zugänglich war, die RG-Konstante k₁ des Einzelschritts ermittelt werden konnte (Tabelle 1).

Das Eyring-Diagramm der RG-Konstanten k₁, die mit drei Verfahren über einen Temperaturbereich von 93°C gemessen wurden, zeigt eine Gerade. Dies ist ein guter Beleg dafür, auch bei den Messungen zwischen 61 und 120°C die bei 27 und 33°C bewiesene Topomerisierung erfaßt zu haben. Die wenig von null verschiedene Aktivierungsentropie (ΔS[‡] = 6 ± 8 cal grad⁻¹ mol⁻¹) ist in Einklang mit dem intramolekularen Charakter der Topomerisierung. Die Aktivierungsenthalpie liegt bei ΔH[‡] = 23.6 ± 1.5 kcal/mol. Demnach erfordert die Rotation einer *trans*-Bindung im *cis,cis,cis,trans-[9]Annulen-Anion* (1) einen erheblich größeren Aufwand als die gleiche Reaktion in nicht-geladenen größeren Annulen und im isoelektronischen *cis,cis,cis,cis,trans-[10]Annulen*^[9].

Die vergleichsweise hohe konformative Stabilität des Anions (1) läßt sich durch die energetisch ungünstige Lokalisierung der Ladung erklären, die intramolekulare Reaktionen von (1) (und von anderen geladenen Annulen) erfordert. Ein Vergleich der Topomerisierung und Isomerisierung von (1) bestätigt diese Vorstellung. So zeigen vorläufige Messungen, daß die Isomerisierung zum thermodynamisch stabilen all-*cis*-[9]Annulen-Anion (2)^[10] bei 65°C ≥ 10⁶ mal langsamer ist als die Topomerisierung, da der Übergangszustand

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. A. Bieberbach und Dipl.-Chem. H. Weber
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF, Ludwigshafen, unterstützt.