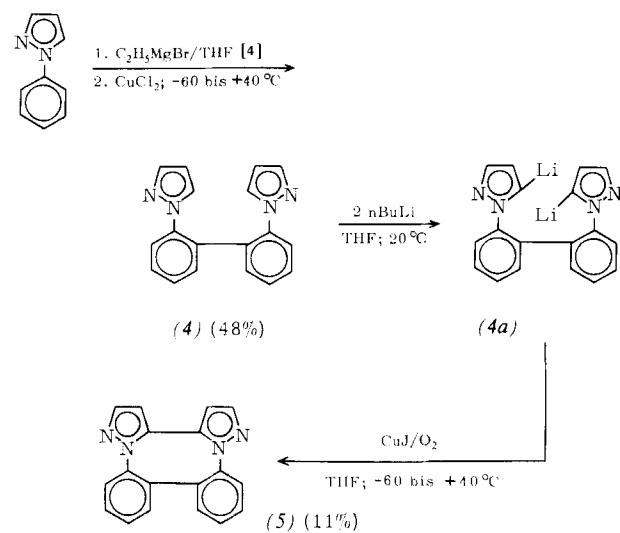


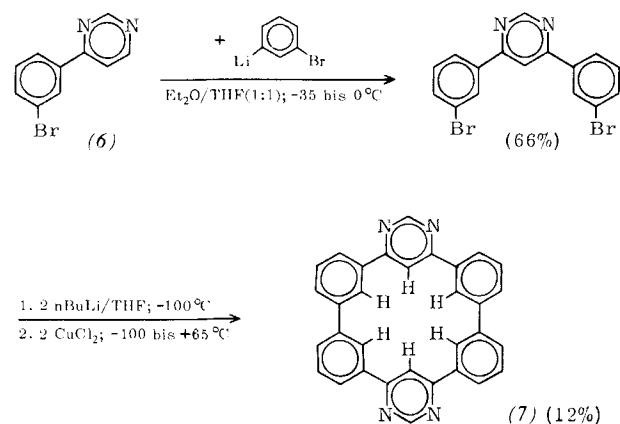
Versuche, die erhaltenen Di-, Tri- und Tetraaromatene ihrerseits durch $\text{Ar}_{\text{Nu}}-\text{Ar}_{\text{El}}$ -Verknüpfung zu cyclisieren, führten aber stets zu Ausweichreaktionen.

Es ist daher als Fortschritt zu werten, daß bei der Umsetzung des dilithiierten Triaromatens (1)^[3] mit Chinoxalin neben (3) ($\text{Fp}=333^{\circ}\text{C}$) durch doppelte $\text{Ar}_{\text{Nu}}-\text{Ar}_{\text{El}}$ -Verknüpfung der Cyclotetraaromat (2) ($\text{Fp}=307^{\circ}\text{C}$) entstand. Da in diesem Fall ausschließlich Cyclisierungsreaktionen eintraten, darf vermutet werden, daß wegen der Gruppenhäufung in den Konformationen (1a) und (1b) die für Cyclisierungen vorteilhaftere Konformation (1c) begünstigt ist, die zusätzlich durch intramolekulare at-Komplexierung stabilisiert sein könnte.

Zwei weitere cyclische Kombinationen ungleichartiger Aromaten wurden durch Synthesen mit oxidativer Kupplung als Cyclisierungsschritt zugänglich: Die Cyclisierung von (4) ($\text{Fp}=135-136^{\circ}\text{C}$) über (4a) zu (5) ($\text{Fp}=214^{\circ}\text{C}$) gelang erst mit CuJ/O_2 als Kupplungsreagens. Das sonst bewährte CuCl_2 führte überwiegend zum Austausch von Lithium gegen Chlor.



Bei der Synthese des Cyclohexaaromatens (7) ($\text{Fp}=475-477^{\circ}\text{C}$) wurde die Zwischenstufe (6) ($\text{Fp}=91-93^{\circ}\text{C}$; Ausb. 44 %) durch Umsetzung von 1-Brom-3-lithiobenzol^[5] mit 1 mol Pyrimidin ($\text{Äther}/\text{THF}$ (3:1); -35 bis 20°C) synthetisiert^[6]. Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der inneren Phenylprotonen von (7) sind gegenüber den entsprechenden Signalen des



analogen Hexa-m-phenylen (jeweils in $[\text{D}_6]-\text{DMSO}$)^[7] um 0.66 ppm zu tieferem Feld verschoben. Dies deutet auf stärkere gegenseitige Bedrängung der inneren Protonen von (7) infolge stärkerer Einebnung hin.

Die Struktur der neuen Verbindungen, die alle farblos und kristallin sind, ergibt sich aus den Elementaranalysen, Massen-, $^1\text{H-NMR}$ - und UV-Spektren. Alle Ausbeuteangaben beziehen sich auf das eingesetzte Material.

Eingegangen am 16. Juli 1975 [Z 293b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 56598-83-5 / (2): 56598-84-6 / (3): 56598-85-7 /
(4a): 56598-86-8 / (5): 56598-87-9 / (6): 56598-88-0 /
(7): 56598-89-1 / 1-Brom-3-lithiobenzol: 2592-86-1 /
Chinoxalin: 91-19-0 / Pyrimidin: 289-95-2.

[1] Protophane und Polyaromatene, 21. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 20. Mitteilung: *Th. Kauffmann, B. Greving, J. König, A. Mitschke u. A. Woltermann*, *Angew. Chem.* 87, 745 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, Nr. 10 (1975).

[2] Zusammenfassungen: a) *Th. Kauffmann*, *Chimia* 26, 511 (1972); b) *Forschungsber. des Landes Nordrhein-Westfalen*, Nr. 2450 (1975).

[3] Die Darstellung von (1) (53 %) gelang durch Umsetzung von 3-Benzo[b]-thienyl-lithium mit $\frac{1}{2}$ mol Chinoxalin (-70 bis 10°C, 16 h). – Bedingungen bei der Bislithierung: 2.5 mol $\text{LiN}(\text{iPr})_2$, THF, -50°C, 1 h. – Zur Cyclisierung ließ man (1) und Chinoxalin unter N_2 bei 20°C gleichzeitig in THF eintropfen.

[4] *A. Marxer u. M. Siegrist*, *Helv. Chim. Acta* 57, 1988 (1974).

[5] *H. Gilman u. T. S. Soddy*, *J. Org. Chem.* 23, 1584 (1958).

[6] Beiden zu (1), (2), (3) und (6) führenden Synthesen mußte das Rohprodukt zur Aromatisierung der gebildeten Dihydroverbindungen mit KMnO_4 in Aceton oder Aceton/Chloroform oxidiert werden.

[7] Für Hexa-m-phenylen danken wir Herrn Prof. *H. A. Staab*.

Darstellung von Glykosiden mit polymeren säurebindenden Reagentien

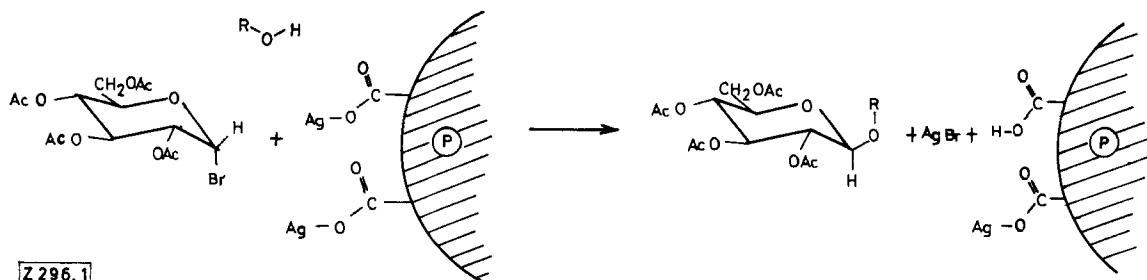
Von Volker Eschenfelder, Reinhard Brossmer und Margot Wachter^[*]

Alkohole setzen sich mit α -Acetobromglucose in Gegenwart der Silbersalze von Dicarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren außerordentlich schonend zu 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucosiden um^[1]. Wir führten diese Reaktion an polymeren säurebindenden Reagentien durch. Die größte Ausbeute erbrachte ein Copolymerisat aus Maleinsäure und 1,4-Bis(vinyl-oxy)butan; das Silbersalz dieses Polymers wurde durch mehrstündigiges Schütteln der Na^+ -Form in wäßriger Lösung mit der stöchiometrischen Menge AgNO_3 gewonnen. Hiermit erzielten wir u. a. bei der Umsetzung von α -Acetobromglucose mit Cholesterin im Molverhältnis 3:1 bzw. 2:1 (12 h in Äther bei 25°C) Ausbeuten von 55 bzw. 43 % an Cholesterin-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosid [$\text{Fp}=160^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_D^{20}=-25.3^{\circ}$ ($c=1.0$; CHCl_3)] (Abb. 1). Die Ausbeuten sind mit den in der Literatur angegebenen Werten vergleichbar^[2]. Andere Alkohole und Acetohalogenzucker reagieren analog.

Die Reaktion am Polymer zeigt den bereits am Monomer gefundenen Einfluß des Lösungsmittels; sie läuft offenbar nach dem für die Silbersalze der 1,4-Dicarbonsäuren geforderten trimolekularen Synchronmechanismus ab^[3]. Dies trifft für andere Austauscher, z. B. ein Copolymerisat aus Methacrylsäure und Divinylbenzol, nicht zu. Die Carboxygruppen weisen hier keine der 1,4-Stellung entsprechende günstige sterische Anordnung auf.

Diese Weiterentwicklung der Koenigs-Knorr-Synthese bietet folgende Vorteile: Eine gesonderte Abtrennung der γ -Hydroxy- oder 1,4-Dicarbonsäure erübrigt sich. Die Polymere können schnell und quantitativ abfiltriert oder abzentrifugiert

[*] Dr. V. Eschenfelder, Prof. Dr. Dr. R. Brossmer und M. Wachter
Institut für Biochemie II (Med. Fakultät) der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 328



Z 296.1

Abb. 1. Glykosidsynthese mit polymeren säurebindenden Reagentien (P).

und nach Regeneration erneut verwendet werden. Nebenprodukte, die wie 1-*O*-Acetylglucose mit dem Polymer verknüpft vorliegen, lassen sich im gleichen mechanischen Aufarbeitungsschritt entfernen. Die Darstellung von Glykosiden mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen ist dadurch vereinfacht. Das gewünschte Glykosid wird bei geeigneter Reaktionsführung direkt durch Kristallisation angereichert oder isoliert.

Eingegangen am 28. Juli 1975 [Z 296]

CAS-Registry-Nummern:

z-Acetobromglucose: 572-09-8 / Cholesterin: 57-88-5
Cholesteryl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosid: 6907-84-2.

- [1] G. Wulff, G. Röhle u. W. Krüger, Angew. Chem. 82, 480 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 455 (1970); B. Helferich u. W. M. Müller, Chem. Ber. 103, 3350 (1970).
[2] H. Lettré u. A. Hagedorn, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 242, 210 (1936); N. K. Kochetkov, A. J. Khorlin u. A. F. Bochkov, Tetrahedron 23, 693 (1967); G. Wulff, G. Röhle u. W. Krüger, Chem. Ber. 105, 1097 (1972).
[3] G. Wulff u. G. Röhle, Chem. Ber. 105, 1122 (1972).

Eine neue Variante der Ozonspaltung

Von Karl Griesbaum und Helmut Keul^[*]

Beim Studium der Oxidation von Olefinen mit Vinylchlorid-Struktur haben wir u. a. auch den Ablauf von Ozonolysereaktionen untersucht^[1] und dabei gefunden, daß Chlorolefine (1) mit Ozon in Methanol praktisch quantitativ in die Methyl-ester (3) und (7) überführbar sind (Tabelle 1).

Das Substrat (1) wird zunächst durch Ozon in einer Criegee-Spaltung selektiv in die Fragmente (2) und (4) umgewandelt. Das Acylchlorid (2) reagiert spontan mit Methanol zum Ester (3) und zu Chlorwasserstoff, während das Zwitterion (4) – wie generell bekannt^[2] – mit Methanol das Methoxyhydroperoxid (5) bildet. Letzteres wird in einer neuartigen säurekatalysierten intramolekularen Redoxreaktion in den Ester (7) und Wasser gespalten.

Dieser postulierte Reaktionsablauf wird durch folgende Beobachtungen gestützt:

1. Ozonolyse der in Tabelle 1 zusammengestellten Chlorolefine bei -78°C in Methanol ergab jeweils stark peroxidische Reaktionsprodukte, welche beim Erwärmen auf Raumtemperatur den Peroxidgehalt in exothermer Reaktion verloren.

2. Ozonolyse von 1-Chlor-1-cyclohexen in Methanol bei -78°C und Zugabe von Natriummethanolat (Molverhältnis 1:1) zum kalten Reaktionsprodukt lieferte den Methoxyhydroperoxyester (8) [$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 : $\delta = 4.72$ (CH_2 , t, $J = 5$ Hz); 3.50 (OCH_3 , s); 3.68 ppm (COOCH_3 , s)]. Zusatz von $\text{HCl}/\text{CH}_3\text{OH}$ zu isoliertem (8) bei Raumtemperatur führte quantitativ zum Adipinsäuredimethylester (9).

[*] Prof. Dr. K. Griesbaum und Dr. H. Keul
Engler-Bunte-Institut der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12

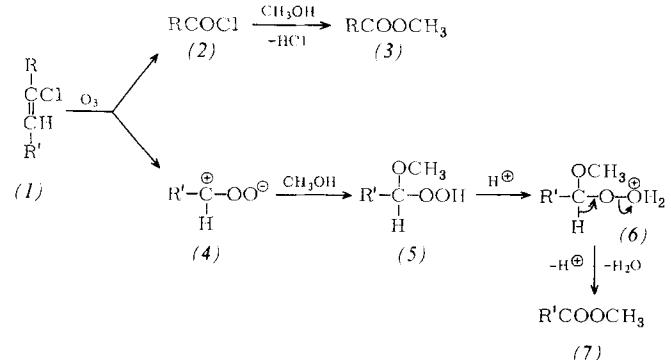


Tabelle 1. Ozonspaltung von Chlorolefinen (1) in Methanol.

(1)	R	R'	Ozonolyseprodukt(e)	Ausb. [%]
CH_3	CH_3	[a]	$2\text{H}_3\text{CCOOCH}_3$	95 [b]
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	H		$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOCH}_3 + \text{HCOOCH}_3$	95 [b]
$-(\text{CH}_2)_4-$			$\text{H}_3\text{COOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$	83 [c, d]
$-(\text{CH}_2)_3-$			$\text{H}_3\text{COOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$	82 [c, d]

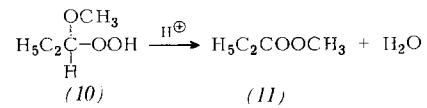
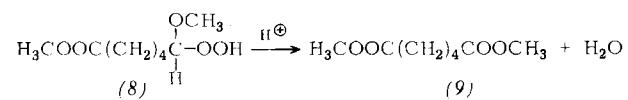
[a] *trans*-2-Chlor-2-butene.

[b] NMR-spektroskopisch bestimmt mit 1,1,1-Trichloräthan als internem Standard.

[c] Ausbeute an isoliertem Produkt.

[d] GC- und NMR-Analyse des Reaktionsgemisches ergaben Ausbeuten > 90 %.

3. Behandlung des – durch Ozonolyse von 3-Hexen in Methanol – unabhängig hergestellten Methoxyhydroperoxids (10) mit $\text{HCl}/\text{CH}_3\text{OH}$ bei Raumtemperatur ergab quantitativ Propionsäuremethylester (11).



Typisches Experiment:

5 g (0.043 mol) 1-Chlor-1-cyclohexen wurden in 50 ml wasserfreiem Methanol bei -78°C bis zur Blaufärbung ozonisiert. Nachdem überschüssiges Ozon durch einen Sauerstoffstrom verdrängt war, trat beim Erwärmen der stark peroxidischen Lösung eine exotherme Reaktion ein, welche das Reaktionsgemisch auf ca. 55°C erwärmte. Vom nunmehr peroxidfreien Gemisch wurde das Methanol im Rotationsverdampfer bei ca. 15 Torr abgedampft. Der Rückstand wurde in 250 ml