

Z 296.1

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

und nach Regeneration erneut verwendet werden. Nebenprodukte, die wie 1-O-Acylglucose 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:

α -Acetobromoglucose: 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-Seyler's 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 Methylester (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, t, J = 5 Hz); 3.50 (OCH₃, s); 3.68 ppm (COOCH₃, s)]. Zusatz von HCl/CH₃OH 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

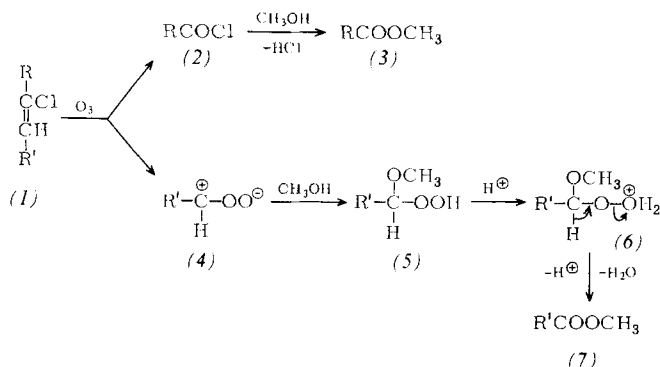


Tabelle 1. Ozonspaltung von Chlorolefinen (1) in Methanol.

R	R'	Ozonolyseprodukt(e)	Ausb. [%]
CH ₃	CH ₃ [a]	2 H ₃ CCOOCH ₃	95 [b]
(CH ₃) ₃ C	H	(CH ₃) ₃ CCOOCH ₃ + HCOOCH ₃	95 [b]
	-(CH ₂) ₄ -	H ₃ COOC(CH ₂) ₄ COOCH ₃	83 [c, d]
	-(CH ₂) ₃ -	H ₃ COOC(CH ₂) ₃ COOCH ₃	82 [c, d]

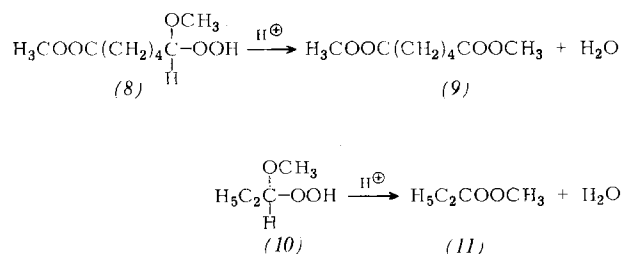
[a] *trans*-2-Chlor-2-buten.

[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 HCl/CH₃OH bei Raumtemperatur ergab quantitativ Propionsäuredimethylester (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

Äther aufgenommen, nacheinander mit jeweils 100 ml Wasser, 100 ml 10proz. NaOH-Lösung und nochmals 100 ml Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der Äther wurde im Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das Destillat (K_p=110°C/14 Torr; Ausbeute 6.2 g = 83 %) wurde durch Vergleich mit authentischem Material als Adipinsäuredimethylester identifiziert. Das Gaschromatogramm (5 m Carbowax – 20 M) zeigte keine Verunreinigungen.

Eingegangen am 8. August 1975 [Z 298]

CAS-Registry-Nummern:

(1), R = R' = Me: 2211-69-0 / (1), R = t-Bu, R' = H: 27843-27-2
(1), R, R' = —(CH₂)₄—: 930-66-5 / (1), R, R' = —(CH₂)₃—: 930-29-0
(8): 56598-77-7 / (9): 627-93-0 / (10): 25080-89-1 / (11): 554-12-1
3-Hexen: 592-47-2 / CH₃COOCH₃: 79-20-9 /
(CH₃)₃CCOOCH₃: 598-98-1 / HCOOCH₃: 107-31-3 /
CH₃OOC(CH₂)₃COOCH₃: 1119-40-0.

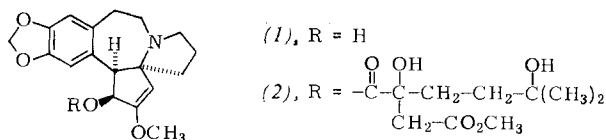
- [1] Frühere Arbeiten siehe: a) K. Griesbaum u. J. Brüggemann, Chem. Ber. 105, 3638 (1972); b) K. Griesbaum u. P. Hofmann: Preprints of Symposia, Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society, Bd. 19, Nr. 4, 691 (1974).
[2] R. Criegee, Chimia 22, 392 (1968).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

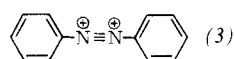
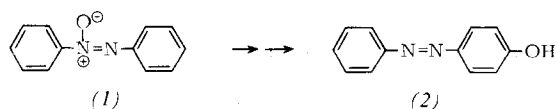
Über die Synthese von Cephalotaxus-Alkaloiden berichten S. M. Weinreb und M. F. Semmelhack. Das Alkaloid Cephalotaxin (1) ist in der Natur von geringen Mengen des antileukämisch wirksamen Esters Harringtonin (2) und ähnlicher, ebenfalls



wirksamer Ester begleitet. Bis jetzt gelang die Synthese von (1) auf zwei Wegen; die Verknüpfung mit der Seitenkette zu (2) steht noch aus. [Synthesis of the Cephalotaxus Alkaloids. Acc. Chem. Res. 8, 158–164 (1975); 38 Zitate]

[Rd 802 –L]

Die Katalyse in stark sauren Medien und die Wallach-Umlagerung sind die Themen einer Übersicht von E. Bunzel. Die Wallach-Umlagerung von Azoxyarenen wie (1) zu *p*-Hydroxyazobenzolen wie (2) erfordert starke Säuren, z. B. 65- bis



100proz. Schwefelsäure; charakteristisch ist, daß die Protonenübertragung in zwei Schritten stattfindet. Als Zwischenstufe wird das delokalisierte Dikation (3) vorgeschlagen. [Catalysis in Strongly Acidic Media and the Wallach Rearrangement. Accounts Chem. Res. 8, 132–139 (1975); 49 Zitate]

[Rd 798 –L]

Mit der Verschlechterung der hormonellen Regulation während des Alterns befaßt sich R. C. Adelman. Den Schwerpunkt dieses Artikels bildet der Einfluß der Hormone Insulin und Corticosteron auf die Regulation von Enzymen der Rattenleber. Die gegenwärtig besonders bearbeiteten Gebiete sind die Regulation der Hormonkonzentration im Blut, die Integrität der Rezeptorsysteme in der Leber und die Effektivität der

endogenen Hormonvorräte. [Impaired Hormonal Regulation of Enzyme Activity during Aging. Fed. Proc. 34, 179–182 (1975); 24 Zitate]

[Rd 792 –R]

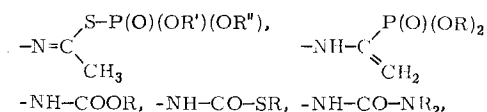
Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

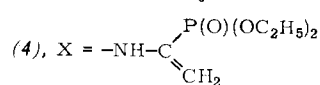
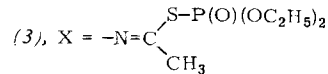
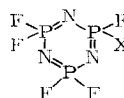
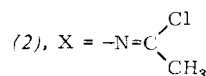
Substituierte Fluorocyclotriphosphazene (1) sind eine neue Gruppe insektizid wirksamer Stoffe, z. B. gegen Fliegen, Schaben und Raupen. Man erhält (1) durch Umsetzung von Fluorocyclotriphosphazenen mit Alkoholen, Hydrazinen und

$\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_n\text{Z}_{(6-n)}$ Z = –OR, –SR, –NH–NH–R, –NH–CS–R,

(1)



n = 2–5



dgl. oder durch Umsetzung der Derivate (2) mit Thiocarbonylsäureamiden, Alkalimetall-thiophosphaten oder Trialkylphosphiten. Besonders hervorgehoben werden die Verbindungen (3) und (4). [DOS 2334917; BASF AG, Ludwigshafen]

[PR 288 –S]

Zur Herstellung von Benzol-Derivaten mit einer Isocyanatomethyl-Seitenkette läßt man (Chlormethyl)benzol-Derivate mit Natriumcyanat in Dimethylformamid bei 60–160°C in Anwesenheit einer katalytischen Menge einer Verbindung aus einem sauren Metallchlorid, z. B. Calciumchlorid, und Dimethylformamid reagieren. [DOS 2449607; Kao Soap Co., Tokio (Japan)]

[PR 291 –D]