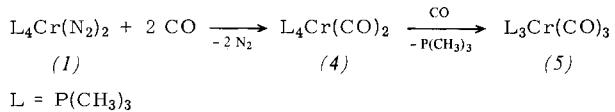


Mit Kohlenmonoxid reagiert der Bis(distickstoff)-Komplex (1) zu $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_4\text{Cr}(\text{CO})_2$ (4) und $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (5).



Reduktion von (3) mit Mg bei höherer Temperatur (oberhalb 15°C) führt zu einem weiteren braunen, zersetzbaren und paramagnetischen Komplex, der ebenfalls Stickstoff enthält ($\nu_{\text{N}=\text{N}}$: 1992 cm⁻¹), zusätzlich aber auch eine Hydrido-chrom-Einheit aufweist (ν_{CrH} : 1850 sst (br) cm⁻¹). Daneben sind IR-Banden für koordiniertes THF (1030 und 840 cm⁻¹) und $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ vorhanden. Ob sich die CrH-Funktion wie bei der Reduktion von $\text{FeCl}_2/\text{P}(\text{CH}_3)_3$ mit Magnesium durch C—H-Spaltung eines $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Liganden^[4] bildet, ist noch ungeklärt.

Ein eingegangen am 10. November 1976 [Z 601]

- [1] B. Bell, J. Chatt u. G. J. Leigh, Chem. Commun. 1970, 842.
- [2] J. Chatt u. A. G. Wedd, J. Organomet. Chem. 27, C15 (1971); T. A. George u. C. D. Siebold, ibid. 30, C13 (1971).
- [3] Die nur in einer Matrix bei tiefer Temperatur spektroskopisch nachgewiesenen Komplexe werden hier nicht berücksichtigt.
- [4] H. H. Karsch, H.-F. Klein u. H. Schmidbaur, Chem. Ber., im Druck.
- [5] D. A. Berman, Diss. Abstr. 18, 1240 (1958).
- [6] R. Mathieu, M. Lenzi u. R. Poilblanc, Inorg. Chem. 9, 2030 (1970).
- [7] H. H. Karsch, Chem. Ber., im Druck.

α-Glykosidische Verknüpfung von D-Ribofuranose^[**]

Von Richard R. Schmidt und Peter Hermentin^[*]

Die stereoselektive Bildung von Glykosiden und Oligosacchariden aus Halogenosen ist überwiegend auf die Nachbargruppenbeteiligung von vicinalen Acyloxygruppen bei der Halogen-Substitution zurückzuführen^[1]. Aufgrund der Konfiguration am C-2 ist daher bei den bekanntesten Zuckern die Bildung der β-Anomeren begünstigt^[1a, 2]. Methoden für die selektive Synthese der α-Anomeren sind bei Furanosiden praktisch unbekannt.

Die von vicinalen Acyloxygruppen bewirkte sterische Kontrolle der Halogen-Substitution sollte mit nucleophilen Gruppen in anderen Positionen ebenfalls zu erreichen sein. Besondere Erwartungen setzten wir in die α-dirigierende Wirkung der Carboxylatgruppe von Furanosid- und Pyranosiduronsäuren.

Wir entwickelten zunächst Synthesen für die 1-Desoxy-1-chlor- und 1-Desoxy-1-brom-2,3-O-isopropyliden-β-D-ribofuranosiduronsäure-methylester (1) und (2)^[3]. Umsetzung dieser Verbindungen mit Methanol unter Koenigs-Knorr-Bedingungen lieferte die α- und β-Methylfuranoside (4a) und (5a) im Verhältnis 8:1 bis 9:1^[4]; die Gesamtausbeute ist praktisch quantitativ. Mit fast ebenso guter Ausbeute und mit ebenso hervorragendem sterischem Ergebnis wurden die Disaccharide (4b), (4c), (5b) und (5c) und durch Reduktion von (4b) mit LiAlH_4 zum Alkohol und dessen Verwendung zur Oligosaccharidsynthese die Trisaccharide (4d) und (5d) erhalten (siehe Tabelle 1).

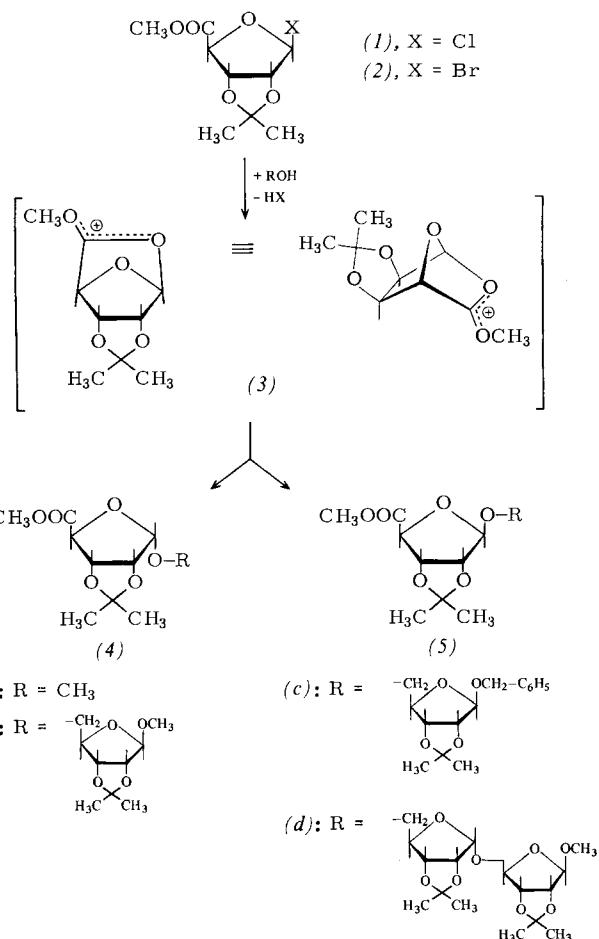


Tabelle 1. Hergestellte Glykoside und Oligosaccharide [a].

Verbin- dung	Ausb. [b] [%]	Fp [°C]	$[\alpha]_{546}^{20}$ [°]
(4a)	83	zähes Öl	+81.5 (2.696 [c])
(4b)	87	57	-21.4 (2.183 [c])
(4c)	83	93	-36.2 (2.150 [c])
(4d)	77	zähes Öl	+ 9.2 (1.489 [c])
(5)	94	106	+20.8 (0.255 [c])
(7)	79	zähes Öl	+64.8 (1.164 [d])

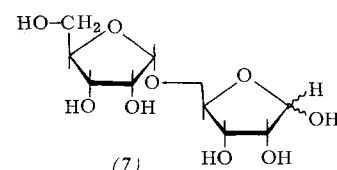
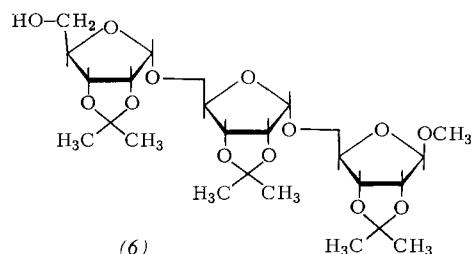
[a] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

[b] Isolierte Ausbeute.

[c] Konzentration in CHCl_3 .

[d] Konzentration in CH_3OH .

Da das Anomerenverhältnis weder von der eingesetzten Halogenose, noch von der Reaktionstemperatur^[5], noch vom molaren Überschuß der Alkoholkomponente^[5] abhängt, neh-



[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt [+], Dipl.-Chem. P. Hermentin
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der
Universität
Paffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[+] Korrespondenzanschrift: Fachbereich Chemie der Universität, Postfach
7733, D-7750 Konstanz

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

men wir an, daß intermediär eine Zwischenstufe vom Dioxanorbornentyp (3) gebildet wird, die von der Alkoholkomponente überwiegend von der der Carboxylatgruppe abgewandten Seite, also von der α -Seite, angegriffen wird^[6].

Die bei dieser Oligosaccharidsynthese als Hilfs- und Schutzgruppe fungierende Carboxylatgruppe kann mit LiAlH_4 zur Hydroxymethylgruppe reduziert werden. So wurde aus (4d) das geschützte Trisaccharid (6) quantitativ erhalten. Die Isopropylidengruppe ist jedoch nur dann ohne Zersetzung der restlichen Verbindung abspaltbar, wenn eine α -glykosidische Bindung oder eine am C-1 ungeschützte Verbindung vorliegt. Daher ist das ungeschützte α -verknüpfte Disaccharid (7) mit guter Ausbeute aus (4c) durch Reduktion der Carboxylatgruppe, hydrogenolytische Abspaltung der Benzylgruppe und säurekatalysierte Abspaltung der Isopropylidengruppen zugänglich.

Eingegangen am 21. Oktober 1976 [Z 588]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60949-62-4 / (2): 60949-63-5 / (4a): 60949-64-6 /
(4b): 60949-65-7 / (4c): 60949-66-8 / (4d): 60949-67-9 /
(5a): 50767-74-3 / (5b): 60949-68-0 / (5c): 60949-69-1 /
(5d): 60949-70-4 / (6): 60949-71-5 / (7): 60949-72-6.

- [1] a) G. Wulff u. G. Röhle, *Angew. Chem.* 86, 173 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 157 (1974); b) C. Schuerch, *Acc. Chem. Res.* 6, 184 (1973), und dort zitierte Literatur.
- [2] H. Paulsen, *Adv. Carbohydr. Chem.* 26, 127 (1971); H. Paulsen, H. Behre u. C. P. Herold, *Fortschr. Chem. Forsch.* 14, 472 (1970).
- [3] R. R. Schmidt, D. Heermann u. K. H. Jung, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 1856; K. H. Jung, Dissertation, Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- [4] Die Isomerenverhältnisse wurden NMR-spektroskopisch ermittelt.
- [5] Temperaturbereich 0 bis 60°C; 0- bis 100-molarer Überschuß der Alkoholkomponente.
- [6] Andere mechanistische Erklärungen sind nicht auszuschließen, vor allem auch, weil der Mechanismus der Koenigs-Knorr-Reaktion nicht im einzelnen bekannt ist [1a].

[2+2]- und [4+2]-Cycloadditionen von Arylazoalkenen an Diphenylketen^[1]

Von Sven Sommer^[*]

Es ist bekannt, daß sich (E)-Azobenzole selbst unter drastischen Bedingungen (100°C, in Substanz) nur sehr langsam mit Diphenylketen (2) zu 1,2-Diazetidinonen umsetzen^[2]. Hingegen reagieren Arylazocarbonylverbindungen mit (2) in Lösung exotherm unter Bildung von [2+2]^[3] und in einem Fall auch von [4+2]-Cycloaddukten^[3c]. Wir haben nun erstmals an den Umsetzungen von Arylazoalkenen (1)^[4] mit (2) untersucht, wie sich eine zur Arylazogruppe in Konjuga-

tion stehende olefinische C=C-Bindung auf das Reaktionsverhalten auswirkt.

Wir fanden, daß (1a)–(1g) im Gegensatz zu den (E)-Azo- benzolen mit (2) (1:1 in Benzol) bereits bei Raumtemperatur im Zeitraum von 2 h bis zu einer Woche in guten Ausbeuten 1:1-Cycloaddukte bilden. Während die Reaktionen von (1a), (1b) und (1e) mit (2) innerhalb der ¹H-NMR-spektroskopischen Nachweisgrenze ausschließlich zu den [2+2]-Cycloaddukten (3a), (3b) und (3e) führen, entstehen bei der Umsetzung von (1f) und (1g) mit (2) nur die [4+2]-Cycloaddukte (4f) und (4g). (1c) und (1d) reagieren mit (2) zu beiden Cycloaddukten (3c) und (4c) (67:33)^[5] bzw. (3d) und (4d) (83:17)^[5].

Verwendet man bei der Umsetzung von (1c) mit (2) das im Vergleich zu Benzol polarere Acetonitril als Reaktionsmedium, so verschiebt sich das Adduktverhältnis zugunsten des Vierrings (3c) [(3c):(4c)=81:19]^[5]. Eine gegenseitige Umwandlung der Verbindungen (3) und (4) findet unter den Reaktionsbedingungen nicht statt. Doch lassen sich die Vierringe (3a)–(3d) in Dichlormethan durch Zusatz geringer Mengen Trifluoressigsäure mit hohen Ausbeuten in die Sechs- ringe (4a)–(4d) umlagern.

Es ist hervorzuheben, daß bei den [2+2]-Cycloadditionen der (E,Z)-isomeren Azoalkene (1d) und (1e)^[4] an (2) die Konfiguration an der C=C-Doppelbindung der Verbindungen (1) in den Addukten erhalten bleibt. (3e) isomerisiert unter dem Einfluß katalytischer Mengen Trifluoressigsäure schnell zu (3d), das sich anschließend langsam in den Sechsring (4d) umlagert.

Die Strukturen der Cycloaddukte ergeben sich aus korrekten CHN-Analysen, IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten (Tabelle 2). Die mit diesen Mitteln nicht zu klärende Regiochemie der Vierring-Addukte folgt aus der Hydrolyse von (3b) zum bekannten 2,4,4-Triphenyl-1,2-diazetidin-3-on^[3a].

Die Befunde zeigen, daß sich Arylazoalkene gegenüber (2) ähnlich wie α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen^[6] verhalten. Beide Heterodien-Systeme sind zur Bildung von [2+2]- und [4+2]-Cycloaddukten mit (2) fähig, wobei mit zunehmendem Donorvermögen der Substituenten an der C=C-Bin-

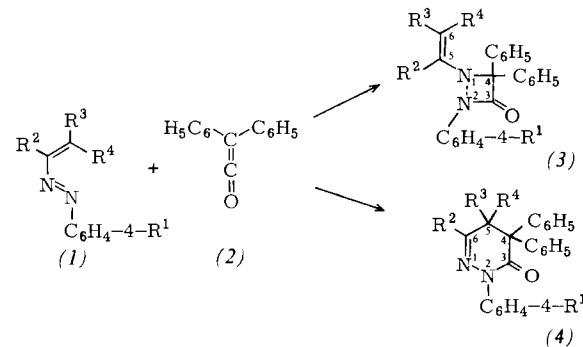


Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (3) und (4).

Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Fp [°C]	(3)	Ausb. [%] [a]	Fp [°C]	(4)	Ausb. [%] [a]
(a)	H	H	C ₆ H ₅ CO	H	148 [b]		86	205–206 [f]		80 [g]
(b)	H	H	CH ₃ CO ₂	H	80–81 [c]		85	168–169 [d]		83 [g]
(c)	H	CH ₃	CH ₃ CO ₂	H	149–150 [d]		46	138–139 [d]		13 90 [g]
(d)	Cl	CH ₃	CN	H	175–176 [e]		75	147 [d]		10 97 [g]
(e)	Cl	CH ₃	H	CN	165–166 [e]		89			
(f)	H	—(CH ₂) ₄ —		H				196–197 [e]		72
(g)	H	H	Morpholino	H				164–165 [d]		84

[a] Bezogen auf die isolierte reine Verbindung. [b] Ethanol. [c] Cyclohexan; kristallisiert mit 1/4 Cyclohexan. [d] Methanol. [e] Essigester. [f] Chloroform/Methanol. [g] Ausbeute bei der Umlagerung von (3) in (4).

[*] Dr. S. Sommer
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

dung der Heterodiene die Sechsring- gegenüber der Vierring- Bildung in den Vordergrund tritt. Die hier beschriebenen Cycloadditionen ermöglichen einen einfachen Zugang zum