

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-Diazetidinen 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*)-Azobenzolen 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 Sechsringe (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-

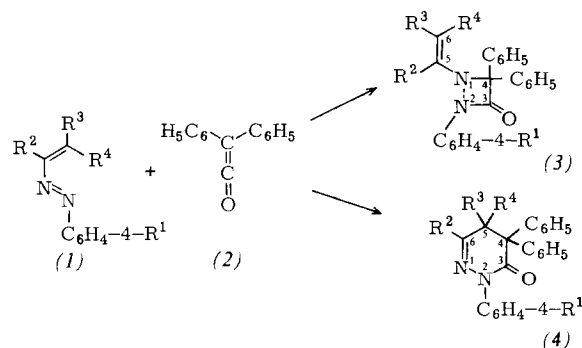


Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (3) und (4).

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

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