

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-

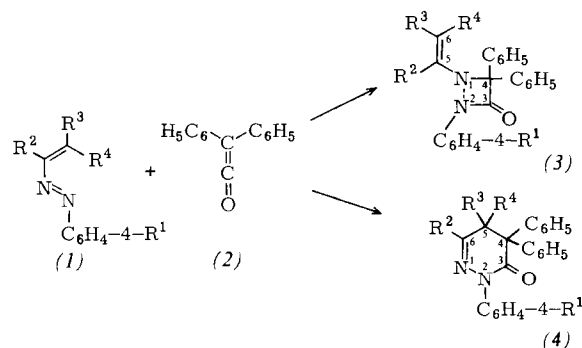


Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (3) und (4).

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

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

Tabelle 2. IR- und ¹H-NMR-Daten von (3) und (4).

Verb.	IR [cm ⁻¹] (KBr) [a]	¹ H-NMR [c, d]	IR [cm ⁻¹] (KBr) [g]	¹ H-NMR [c, d]
(a)	1787, 1650, 1615	—, 7.03, 6.11, — [e]	1672, 1672, 1625	—, 5.43, [h], — [j]
(b)	1789, 1705, 1628	—, 7.14, 5.11, 3.55 [f]	1688, 1738, 1635 (CCl ₄)	—, 4.33, 7.46, 3.50 [k]
(c)	1786, 1710, 1622	1.89, —, 5.35, 3.53	1680, 1733, 1645	2.17, 4.28, —, 3.52
(d)	1791, [b], 1617	1.71, —, 4.63, —	1695, [i], 1648 (CCl ₄)	2.27, 4.58, —, —
(e)	1771, [b], 1620	1.60, —, 4.65, —		
(f)			1671, —, 1628 (CHCl ₃)	—, 3.18, —, —
(g)			1660, —, 1625	—, 3.97, 7.55, — [l]

[a] $\nu_{C=O}$ (Ring), $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=C}$. [b] $\nu_{C\equiv N}=2215\text{ cm}^{-1}$. [c] δ -Werte [ppm], in CDCl₃ rel. TMS int. [d] δ_{CH_3} , δ_{5-H} , δ_{6-H} , δ_{OCH_3} . [e] $J_{5,6}=13.4\text{ Hz}$. [f] $J_{5,6}=13.8\text{ Hz}$. [g] $\nu_{C=O}$ (Ring), $\nu_{C=O}$, $\nu_{C\equiv N}$ (sehr schwach). [h] Von Aromatensignalen verdeckt. [i] $\nu_{C\equiv N}=2255\text{ cm}^{-1}$. [j] $J_{5,6}=4.6\text{ Hz}$. [k] $J_{5,6}=4.1\text{ Hz}$. [l] $J_{5,6}=4.0\text{ Hz}$.

bisher unbekannten *N*-Vinyl-1,2-diazetidion-System und zu neuen 4,5-Dihydro-2*H*-pyridazin-3-on-Derivaten.

Eingegangen am 4. November 1976 [Z 600]

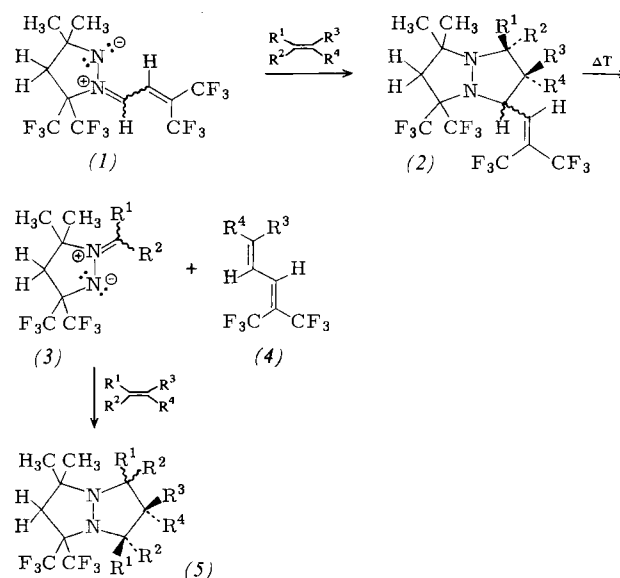
- Reaktionen mit Azoverbindungen, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: S. Sommer, Tetrahedron Lett., im Druck.
- H. Staudinger: Die Ketene. F. Enke Verlag, Stuttgart 1912, S. 91.
- a) C. W. Bird, J. Chem. Soc. 1963, 674; b) R. C. Kerber, T. J. Ryan u. S. D. Hsu, J. Org. Chem. 39, 1215 (1974); c) S. Sommer, Angew. Chem. 88, 449 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 432 (1976).
- Mit Ausnahme von (1*d*) und (1*e*) sind alle aufgeführten Azoolefine in der Literatur beschrieben. (1*d*) (Fp=92–93°C, aus Methanol) und (1*e*) (Fp=127–128°C, aus Methanol) wurden nach einer allgemeinen Vorschrift zur Darstellung von 3-Arylazo-crotononitrilen [7] synthetisiert. Die Trennung des mit 75proz. Ausbeute erhaltenen Isomerengemisches [(1*d*): (1*e*) = 82:18] erfolgte säulenchromatographisch an Silicagel (Hexan/Essigester = 3:1). Die zitierte Vorschrift [7] enthält keine Angaben über die Stereochemie der so hergestellten Azoalkene und über das Auftreten von Stereoisomeren.
- Das Produktverhältnis wurde aus den Integralen der Methylsignale im ¹H-NMR-Spektrum der Rohlösung ermittelt.
- Zusammenfassung: R. Gompper, Angew. Chem. 81, 348 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 312 (1969).
- A. Quilico u. R. Justoni, Rend. Ist. Lomb. Sci. Lett., Rend. 2, 69, 587 (1936).

Dipol-Metathese^[**]

Von Klaus Burger, Helmut Schickaneder und Claus Zettl^[*]

1,5-Dipole des Typs (1)^[1] sind durch elektrocyclische Ringöffnung aus 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]oct-2-enen zugänglich^[2]. Mit Doppelbindungssystemen reagiert das in (1) vorhandene Azomethiniminsystem unter [3+2]-Cycloaddition.

Die Cycloaddukte (2) besitzen die Voraussetzungen für eine [3+2]-Cycloreversion. Die Auslösetemperatur hängt von der Art der Substituenten an C-3 und C-4 ab.



Die Umsetzung von (1) mit Ethylentetracarbonitril verläuft über (2) zum stabilen 1,3-Dipol (3*a*) und zum 4,4-Bis(trifluormethyl)buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril (4*a*). Die Reaktion von (1) mit Fumarsäuredinitril liefert neben zwei stereoisomeren [3+2]-Cycloaddukten [(2*b'*), (2*b''*)] und den Produkten der Cycloreversion [(3*b*), (4*b*)] ein aus (3*b*) und Fumarsäuredinitril hervorgehendes [3+2]-Cycloaddukt (5*a*), das bei einem

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (2) bis (5). Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [cm ⁻¹]
(2 <i>b'</i>)	CN	H	H	CN	35	121	2250 [a], 1675 [b]
(2 <i>b''</i>)	H	CN	CN	H	9	127–129	2250 [a], 1680 [b]
(2 <i>c</i>)	CO ₂ CH ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	41	76	1750–1730, 1675 [b]
(2 <i>d</i>)	CO ₂ CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	H	30	Öl	1760–1710, 1680 [c]
(3 <i>a</i>)	CN	CN	—	—	81	133–135	2215, 2195, 1468 [b]
(4 <i>a</i>)	—	—	CN	CN	—	—	2240, 2220, 1655, 1610 [c]
(4 <i>b</i>)	—	—	H	CN	—	—	2220, 1650, 1595 [c]
(5 <i>b</i>)	CN	H	H	CN	30	131	2255 [a, b]
(5 <i>c</i>)	CO ₂ CH ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	17	92	1760–1730 [b]
(5 <i>d</i>)	CO ₂ CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	H	20	105	1758, 1742 [b]

[a] Sehr schwach. [b] In KBr. [c] Als Film.

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Burger, Dr. H. Schickaneder, Dipl.-Chem. C. Zettl
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Bu 277/4) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Überschuß an Fumarsäuredinitril und höherer Temperatur zum Hauptprodukt wird. Entsprechend verlaufen die Umsetzungen von (1) mit Fumarsäure- und Maleinsäuredimethylester; allerdings konnte in diesen Fällen neben (5) bisher nur jeweils ein Cycloaddukt der Struktur (2) isoliert werden.