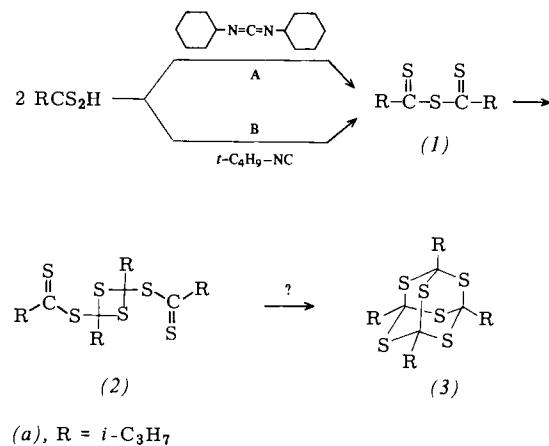


xathiaadamantanen (3) angesehen werden^[2]. Wir berichten jetzt über die Synthese von (2,4-Diisopropyl-1,3-dithietan-2,4-diyl)-bis(dithioisobutyryl) (2a) aus Dithioisobuttersäure und *tert*-Butylisocyanid (Weg B) über das Thioanhydrid (1a) und dessen Dimerisierung. (2a) könnte ebenfalls eine Zwischenstufe der Thiaadamantanbildung sein.



Schema 1

In eine eiskalte Lösung von 1.86 g (15.5 mmol) frisch destillierter Dithioisobuttersäure in wasserfreiem *n*-Hexan wird innerhalb von 5 min eine äquimolare Menge *tert*-Butylisocyanid (1.29 g) getropft. Die purpurfarbene Lösung wird in 10 min gelb. Durch fraktionierende Umkristallisation mit *n*-Hexan oder Ether konnte *N*-*tert*-Butylthioformamid in 95 % Ausbeute erhalten werden; es wurde durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert. Außerdem ließen sich 0.36 g gelbe Kristalle (Fp = 145–146 °C) isolieren, die sich als (2a) erwiesen [IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1200 cm⁻¹; UV (Cyclohexan): λ_{max} = 323 (ε = 9600), 465 nm (18); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05 (d, 6H, CH₃), 1.25 (d, 6H, CH₃), 2.75 (m, 1H, CH), 3.15 (m, 1H, CH); MS: m/e = 412 (M⁺), 293 (M - *i*-Pr—CS), 206 (M/2), 174 (M - *i*-Pr—CS—S), 119 (*i*-Pr—CS—S), 87 (*i*-Pr—CS)].

(2a) wurde ebenfalls durch 5 h Röhren von 2.06 g (10 mmol) Bis(dithioisobutyryl)sulfid (1a) in 10 ml *n*-Hexan bei Raumtemperatur in 12.5 % Ausbeute erhalten. Die Bildung von (2) über (1) wird durch diesen Befund und die Beobachtung^[3] gestützt, daß die UV- und sichtbaren Spektren (in Cyclohexan, λ_{max} = 351 und 517 nm) der purpurfarbenen Lösung, die bei der Reaktion von Dithioisobuttersäure mit *tert*-Butylisocyanid entsteht, mit denen von (1a)^[1a] übereinstimmen.

Eingegangen am 8. August 1977 [Z 819b]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 64035-96-6 / (2a): 64035-96-7 / Dithioisobuttersäure: 35329-04-5 / *t*-Butylisocyanid: 7188-38-7 / *N*-*t*-Butylthioformamid: 20278-31-3.

[1] a) S. Kato, T. Katada, M. Mizuta, Angew. Chem. 88, 844 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 766 (1976); b) S. Kato, T. Takagi, T. Katada, M. Mizuta, ibid. 89, 820 (1977) bzw. 16, Nr. 11 (1977).

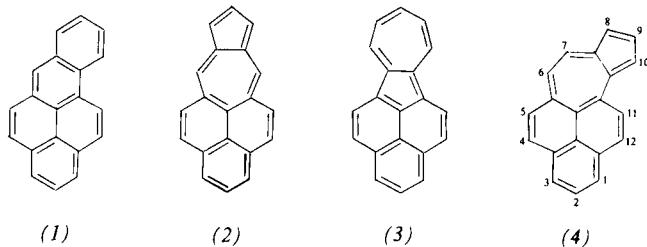
[2] A. Fredga, Ark. Kemi Mineral. Geol. B25, Nr. 8, S. 1 (1947); K. A. Olsson, Ark. Kemi 14, 371 (1950); K. A. Olsson, H. Baeckstrom, R. Engwall, ibid. 26, 219 (1966); A. Fredga, Int. J. Sulfur Chem. C7, 1 (1972).

[3] Aus einer Carbonsäure und einem Isocyanid entstehen ein Säureanhydrid und ein Formamid; J. U. Nef, Justus Liebigs Ann. Chem. 270, 267 (1892). Wir haben die Bildung von Bisacetylulfid aus Thioessigsäure und *tert*-Butylisocyanid beobachtet.

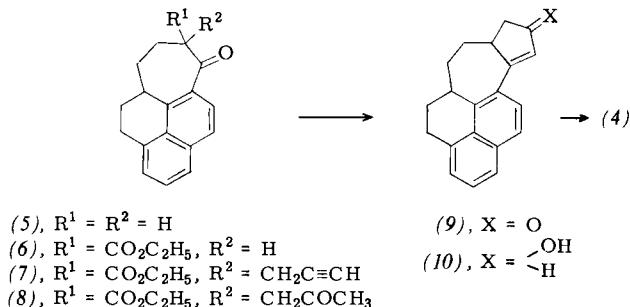
Azuleno[4,5,6-cd]phenalen; ein neues nichtalternierendes Isomer von Benzo[a]pyren^[**]

Von Kazuhiro Nakasui, Eishiro Todo und Ichiro Murata^[*]

Polycyclische Arene wie Benzo[a]pyren (1)^[1] sind eine wichtige Klasse von Carcinogenen. Uns interessiert ein Vergleich von (1) mit seinen nichtalternierenden Isomeren. Azuleno[5,6,7-cd]phenalen (2)^[2] ist ein Carcinogen^[3], während das isomere Azuleno[1,2,3-cd]phenalen (3)^[4] nur schwach carcinogen wirkt^[5]. Wir synthetisierten jetzt Azuleno[4,5,6-cd]phenalen (4), das aufgrund der Topologie seines π -Elektronensystems [Ähnlichkeit mit (2)] und seiner Molekülgestalt [Ähnlichkeit mit (1)] eine beträchtliche biologische Aktivität erwarten läßt.



Wir wählten den pentacyclischen Alkohol (10) als Zwischenstufe, weil aufgrund der thermischen Stabilität von (2)^[2] und (3)^[4] zu erwarten ist, daß sich (10) zu (4) dehydrieren läßt.



Die Ethoxycarbonylierung des tetracyclischen Ketons (5)^[6] ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CO}$, NaH, Diglyme, 2 h Rückfluß) führte zu 89 % des Oxoesters (6). Reaktion von (6) mit Propargylbromid ($\text{NaOC}_2\text{H}_5/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 2 h Rückfluß) ergab das Alkin (7), das durch Wasseranlagerung nach üblichen Methoden (HgSO_4 , H_2SO_4 , HOAc, 95 °C, 3 h) quantitativ in den Diketester (8) überging. Durch intramolekulare Aldolkondensation (5 % wässrige KOH, Dioxan, 6 h Rückfluß) entstand eine Mischung der stereoisomeren Cyclopentenone (9), die sich chromatographisch (Al_2O_3 , Benzol) in die Isomere (9a) und (9b) (Ausbeute 28 bzw. 43 %) zerlegen und mit LiAlH_4 zu 95 % einer Mischung der Cyclopentenole (10) reduzieren ließ. Die Umwandlung von (10) in (4) gelang mit 18 % Ausbeute durch Erhitzen mit Schwefel in Trichlorbenzol auf 210–220 °C (Eigenschaften der Zwischenstufen siehe Tabelle 1).

Azuleno[4,5,6-cd]phenalen (4) bildet beständige grüne Blättchen. Seine Struktur ist durch Elementaranalyse und

[*] Dr. K. Nakasui, E. Todo, Prof. Dr. I. Murata [+]

Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

[+] Korrespondenzautor.

[**] Chemie des Phenaleniumsystems, 26. Mitteilung. – 25. Mitteilung: O. Hara, K. Tanaka, K. Yamamoto, T. Nakazawa, I. Murata, Tetrahedron Lett. 1977, 2435.

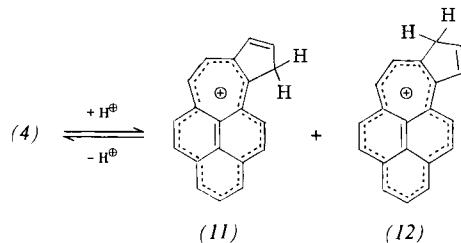
Tabelle 1. Einige Eigenschaften der dargestellten Verbindungen.

- (4), $F_p = 168-169^\circ\text{C}$ (Benzol/Hexan); IR (KBr): $\bar{\nu} = 3040\text{ w, }1610\text{ w, }1575\text{ m, }1525\text{ m, }1440\text{ m, }1390\text{ m, }1345\text{ m, }1185\text{ m, }850\text{ s, }740\text{ s, }695\text{ cm}^{-1}\text{ m; } \lambda_{\text{max}}^{\text{(Cyclohexan)}} = 250\text{ nm (log } \epsilon = 4.17\text{), }354\text{ (4.69), }397\text{ (3.87), }409\text{ (3.88), }432\text{ (4.20), }458\text{ (4.49), }714\text{ (2.69), }792\text{ (2.62), }840\text{ (2.30), }900\text{ (2.25); }^1\text{H-NMR: 2 AB-Quartette bei } \delta = 8.65 \text{ und } 7.83\text{ (J}_{6,7} = 10.0\text{ Hz, 7-H und 6-H) und bei 9.15 und 8.11 (J}_{11,12} = 9.5\text{ Hz, 11-H und 12-H), 7.66 (dd, J}_{8,9} = 4.0\text{, J}_{8,10} = 2.0\text{ Hz, 8-H), 8.35 (br, d, J}_{9,10} = 4.0\text{ Hz, 10-H) [a], 7.75-8.25 (m, 1-H bis 5-H, 9-H)}$
 (6), farbloses Öl, $^1\text{H-NMR: } \delta = 1.40\text{ (t, 3H, J = 7 Hz, }-\text{CH}_3\text{), 1.7-3.4 (m, 9H), 4.20\text{ (q, 2H, J = 7 Hz, }-\text{OCH}_2\text{—), 7.0-7.8 (m, 5H), 12.6 (s, 1H, }-\text{C—OH bei } \delta = 8.65 \text{ und } 7.83\text{ (J}_{6,7} = 10.0\text{ Hz, 7-H und 6-H) und bei 9.15 und 8.11 (J}_{11,12} = 9.5\text{ Hz, 11-H und 12-H), 7.66 (dd, J}_{8,9} = 4.0\text{, J}_{8,10} = 2.0\text{ Hz, 8-H), 8.35 (br, d, J}_{9,10} = 4.0\text{ Hz, 10-H) [a], 7.75-8.25 (m, 1-H bis 5-H, 9-H)}$
 (7), $F_p = 138-139^\circ\text{C}$; IR (Nujol): $\bar{\nu} = 3250\text{ (}=\text{C—H), }1720, 1660\text{ cm}^{-1}\text{ (C=O); }^1\text{H-NMR: } \delta = 1.00\text{ (t, 3H, J = 7.0 Hz, }-\text{CH}_3\text{), 1.7-3.3 (m, 12H), 4.10 (q, J = 7.0 Hz, }-\text{OCH}_2\text{—), 7.1-7.9 (m, 5H)}$
 (8), $F_p = 130-131^\circ\text{C}$; IR (Nujol): $\bar{\nu} = 1720, 1700, 1660\text{ cm}^{-1}\text{ (C=O); }^1\text{H-NMR: } \delta = 1.13\text{ (t, 3H, J = 7.0 Hz, }-\text{CH}_3\text{), 1.7-2.5 (m, 5H), 2.12 (s, 3H, }-\text{COCH}_3\text{), 2.8-3.7 (m, 6H), 4.17 (q, 2H, J = 7.0 Hz, }-\text{OCH}_2\text{—), 7.3-7.8 (m, 5H)}$
 (9a) [b], $F_p = 130-133^\circ\text{C}$; IR (Nujol): $\bar{\nu} = 1690\text{ cm}^{-1}\text{ (C=O); }^1\text{H-NMR: } \delta = 1.6-3.3\text{ (m, 12H), 6.10 (s, 1H, }=\text{CH—), 7.0-7.7 (m, 5H)}$
 (9b) [b], $F_p = 96-97^\circ\text{C}$; IR (Nujol): $\bar{\nu} = 1680\text{ cm}^{-1}\text{ (C=O); }^1\text{H-NMR: } 1.6-3.6\text{ (m, 12H), 6.30 (s, 1H, }=\text{CH—), 7.0-7.7 (m, 5H)}$
 (10), IR (CCl₄): $\bar{\nu} = 3600, 3340\text{ cm}^{-1}\text{ (OH)}$
 (11) · CF₃COO⁻, $^1\text{H-NMR: } \delta = 4.82\text{ (br, s, 2H), 7.70 (dt, J = 5.5 und 1.2 Hz, 1H), 7.75 (dt, J = 5.5 und 1.7 Hz, 1H), 8.66-9.62 (m)}$
 (12) · CF₃COO⁻, $^1\text{H-NMR: } \delta = 4.51\text{ (br, s, 2H), 7.6-7.9 (m, 2H), 8.66-9.62 (m)}$

[a] Zuordnung der bisher aufgeführten Signale durch Doppelresonanz-Experimente. Einstrahlung bei $\delta = 9.15$ (11-H) bzw. 8.65 (7-H) wandelte die Signale bei $\delta = 8.11$ bzw. 7.83 in Singulets um. Einstrahlung bei $\delta = 8.35$ (10-H) überführte das Doppeldublett bei $\delta = 7.66$ in ein Dublett mit $J = 4.0\text{ Hz}$.
 [b] Die Stereochemie ist nicht untersucht worden.

Spektren gesichert (Tabelle 1). Im Elektronenspektrum treten wie bei (2)^[2] und (3)^[4] drei Hauptbanden auf. Wegen der fehlenden Symmetriearchse konnte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht vollständig analysiert werden.

Die diamagnetische Suszeptibilität χ_M von (4) beträgt 147 ± 7 (Messung mit Cahn-Waage)^[7]. Dieser Wert ist mit dem Wert von (3) vergleichbar^[4].



Wie für eine Verbindung mit Azulengruppierung zu erwarten, ist (4) ausgeprägt basisch und wird von entgaster Trifluoressigsäure reversibel zu einer Mischung der Kationen (11) und (12) (4:1) protoniert. Die bevorzugte Bildung von (11) läßt sich dadurch erklären, daß die Verminderung der Spannung, die auf der Wechselwirkung zwischen den nicht gebundenen H-Atomen 10-H und 11-H beruht, die treibende Kraft für die Protonierung an C-10 ist. Die starke Basizität von (4) ist der beträchtlichen thermodynamischen Stabilität des Cyclohepta[cd]phenalenium-Ions zugeschrieben worden^[8].

Die carcinogenen und mutagenen Eigenschaften von (4) werden derzeit untersucht^[9].

Eingegangen am 8. August 1977 [Z 818]

CAS-Registry-Nummern:

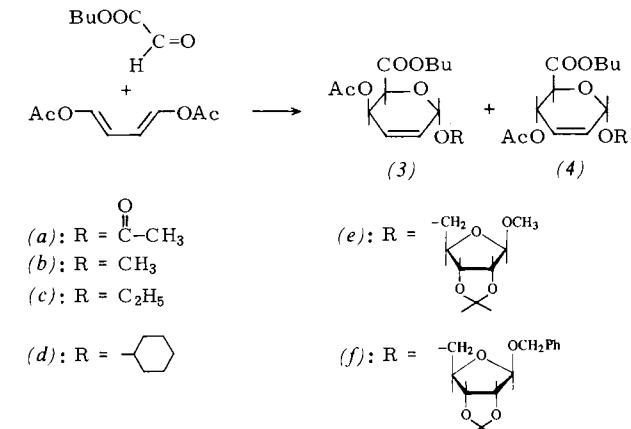
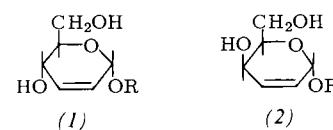
(4): 64036-33-5 / (5): 53260-25-6 / (6): 64036-34-6 / (7): 64036-35-7 / (8): 64036-36-8 / (9a): 64036-37-9 / (9b): 64036-38-0 / (10): 64036-39-1 / (11): 64045-02-9 / (12): 64045-03-0.

- [1] Siehe z. B. D. M. Jerina, H. Yagi, O. Hernandez, P. M. Dansette, A. M. Wood, W. Levin, R. L. Chang, P. G. Wislocki, A. H. Conney in R. Freudenthal, P. Jones: *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*. Raven Press, New York 1976, S. 91 ff.
 [2] Ch. Jutz, R. Kirchlechner, *Angew. Chem.* 78, 493 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 516 (1966); Ch. Jutz, R. Kirchlechner, H.-J. Seidel, *Chem. Ber.* 102, 2301 (1969).
 [3] N. P. Buu-Hoi, D. P. Hien, Ch. Jutz, *Naturwissenschaften* 54, 470 (1976); N. P. Buu-Hoi, N. B. Giao, Ch. Jutz, *ibid.* 57, 499 (1970).
 [4] I. Murata, K. Nakasugi, K. Yamamoto, T. Nakazawa, Y. Kayane, A. Kimura, O. Hara, *Angew. Chem.* 87, 170 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 170 (1975).
 [5] Persönliche Mitteilung von Prof. Y. Sakamoto, Osaka University, Medical School.
 [6] I. Murata, K. Yamamoto, Y. Kayane, *Angew. Chem.* 86, 861 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 807 (1974). Wir danken Dr. K. Yamamoto und Herrn Y. Kayane für die Darstellung von (5).
 [7] Wir danken Prof. R. Kiriyama und Dr. T. Asai, Osaka University, für diese Messung.
 [8] I. Murata, K. Yamamoto, Y. Kayane, *Angew. Chem.* 86, 862 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 808 (1974).
 [9] Prüfung durch Prof. T. Sugimura und Dr. M. Nagao, Biochemical Division, National Cancer Institute, Tokyo.

Einfache de-novo-Synthese reaktiver Pseudoglykale (Hex-2-enopyranoside) – stereospezifische α -Glykosidverknüpfung^[**]

Von Richard R. Schmidt und Rolf Angerbauer^[*]

Für die Synthese von modifizierten Zuckern und Oligosacchariden sind Pseudoglykale (Hex-2-enopyranoside) wertvolle Schlüsselverbindungen^[11]. Während α -erythro-Hex-2-enopyranoside und entsprechende Disaccharide (1) durch alkoxylierende Allylumlagerung von Tri-O-acetylglucal zugänglich sind, lassen sich die α -threo-Verbindungen (2) aus Tri-O-acetylgalaktal nur in geringer Ausbeute erhalten^[21]. Wir berichten hier über eine einfache de-novo-Synthese von Verbindungen



[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, Dipl.-Chem. R. Angerbauer
 Fachbereich Chemie der Universität
 Postfach 7733, D-7740 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der BASF AG danken wir für Cyclooctatetraen.