

Tabelle 1. Einige Eigenschaften der dargestellten Verbindungen.

(4), Fp=168–169°C (Benzol/Hexan); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ =3040 w, 1610 w, 1575 m, 1525 m, 1440 m, 1390 m, 1345 m, 1185 m, 850 s, 740 s, 695 cm^{-1} m; λ_{max} (Cyclohexan)=250 nm ($\log \epsilon$ =4.17), 354 (4.69), 397 (3.87), 409 (3.88), 432 (4.20), 458 (4.49), 714 (2.69), 792 (2.62), 840 (2.30), 900 (2.25); $^1\text{H-NMR}$: 2 AB-Quartetts bei δ =8.65 und 7.83 ($J_{6,7}$ =10.0 Hz, 7-H und 6-H) und bei 9.15 und 8.11 ($J_{11,12}$ =9.5 Hz, 11-H und 12-H), 7.66 (dd, $J_{8,9}$ =4.0, $J_{8,10}$ =2.0 Hz, 8-H), 8.35 (br. d, $J_{9,10}$ =4.0 Hz, 10-H) [a], 7.75–8.25 (m, 1-H bis 5-H, 9-H)

(6), farbloses Öl, $^1\text{H-NMR}$: δ =1.40 (t, 3 H, J =7 Hz, $-\text{CH}_3$), 1.7–3.4 (m, 9-H), 4.20 (q, 2 H, J =7 Hz, $-\text{OCH}_2-$), 7.0–7.8 (m, 5 H), 12.6 (s, 1 H, $\text{C}=\text{OH}$)

(7), Fp=138–139°C; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ =3250 ($\text{C}=\text{H}$), 1720, 1660 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$: δ =1.00 (t, 3 H, J =7.0 Hz, $-\text{CH}_3$), 1.7–3.3 (m, 12 H), 4.10 (q, J =7.0 Hz, $-\text{OCH}_2-$), 7.1–7.9 (m, 5 H)

(8), Fp=130–131°C; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ =1720, 1700, 1660 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$: δ =1.13 (t, 3 H, J =7.0 Hz, $-\text{CH}_3$), 1.7–2.5 (m, 5 H), 2.12 (s, 3 H, $-\text{COCH}_3$), 2.8–3.7 (m, 6 H), 4.17 (q, 2 H, J =7.0 Hz, $-\text{OCH}_2-$), 7.3–7.8 (m, 5 H)

(9a) [b], Fp=130–133°C; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ =1690 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$: δ =1.6–3.3 (m, 12 H), 6.10 (s, 1 H, $=\text{CH}-$), 7.0–7.7 (m, 5 H)

(9b) [b], Fp=96–97°C; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ =1680 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$: 1.6–3.6 (m, 12 H), 6.30 (s, 1 H, $=\text{CH}-$), 7.0–7.7 (m, 5 H)

(10), IR (CCl_4): $\tilde{\nu}$ =3600, 3340 cm^{-1} (OH)

(11), CF_3COO^- , $^1\text{H-NMR}$: δ =4.82 (br. s, 2 H), 7.70 (dt, J =5.5 und 1.2 Hz, 1 H), 7.75 (dt, J =5.5 und 1.7 Hz, 1 H), 8.66–9.62 (m)

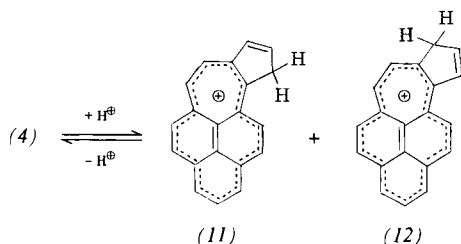
(12), CF_3COO^- , $^1\text{H-NMR}$: δ =4.51 (br. s, 2 H), 7.6–7.9 (m, 2 H), 8.66–9.62 (m)

[a] Zuordnung der bisher aufgeführten Signale durch Doppelresonanz-Experimente. Einstrahlung bei δ =9.15 (11-H) bzw. 8.65 (7-H) wandelte die Signale bei δ =8.11 bzw. 7.83 in Singulett um. Einstrahlung bei δ =8.35 (10-H) überführte das Doppeldublett bei δ =7.66 in ein Dublett mit J =4.0 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 Symmetrieachse 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:

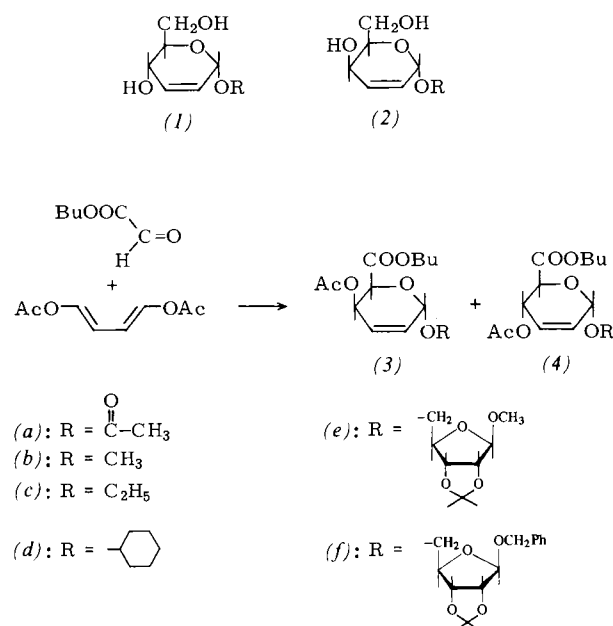
(4): 64036-33-5 / (5): 53260-25-6 / (6): 64036-34-6 / (7): 64036-35-7 / (8): 64036-36-8 / (9a): 64036-37-9 / (9b): 64036-38-0 / (10): 64036-39-1 / (11): 64045-02-9 / (12): 64045-03-0.

- [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. Nakasuji, 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. Kiriya 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 -Glykosid-verknüpfung^[**]

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

Für die Synthese von modifizierten Zuckern und Oligosacchariden sind Pseudoglykale (Hex-2-enopyranoside) wertvolle Schlüsselverbindungen^[1]. 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-acetylglaktal nur in geringer Ausbeute erhalten^[2]. 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.

Tabelle 1. Hergestellte α -threo-Hex-2-enopyranoside [a].

Verb. [b]	Ausb. [%]	1-H	2-H	3-H	¹ H-NMR-Daten [c]					
					4-H	5-H	J _{1,2}	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}
(3a)	37 [e]	6.47	6.06	6.28	5.33	4.73	3	10	5.5	3
(4a)	38 [e]	6.37	5.88–5.98		5.54	4.38	≈ 1.5	[d]	2	9.5
(3b)	98	5.07	5.99	6.14	5.27	4.72	2.5	10	5	3
(3c)	96	5.19	6.00	6.15	5.28	4.76	2.5	10	4.5	3
(3d)	98	5.31	5.96	6.12	5.27	4.78	2.5	10	5	3
(3e)	52	5.19	6.00	6.15	5.27	4.76	2.5	10	5	3
(3f)	50	5.19	5.96	6.15	5.27	4.76	2.5	10	4.5	3
(2d)	66	5.06	5.73	5.98	[d]	[d]	3	10	5	[d]
(2f)	76	4.96	5.75	6.02	[d]	[d]	3	10	5	[d]

[a] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und mit der Struktur übereinstimmende Massenspektren.

[b] (2d), Fp = 98°C; alle anderen Verbindungen sind zähe Öle.

[c] 100-MHz-Spektren in CDCl₃ mit TMS als innerem Standard; δ-Werte, Kopplungskonstanten in Hz.

[d] Aus dem Spektrum nicht zu ermitteln.

[e] Ausbeute bezogen auf eingesetztes 1,3-Butadienylendiäacetat.

des Typs (2) über den reaktionsfreudigen acetylierten α -threo-Hex-2-enopyranosyluronsäureester (3a), welcher mit Alkoholen bequem in α -Glykoside, z. B. (3b) bis (3f), übergeführt werden kann.

Die Diels-Alder-Reaktion von *trans,trans*-1,3-Butadienylendiäacetat^[3] mit *n*-Butylglyoxylat liefert mit 75 % Gesamtausbeute ein 1:1-Gemisch aus (3a)^[4] und (4a)^[4,5]. Das nach dem *cis*-Additionsprinzip primär entstehende β -Anomer von (3a) isomerisiert unter den Reaktionsbedingungen vollständig zu (3a); das β -Anomer kann bei milderer Reaktionsbedingungen in geringer Ausbeute isoliert werden.

(3a) reagiert in wasserfreiem Acetonitril unter Bortrifluorid-Katalyse mit aliphatischen Alkoholen praktisch quantitativ, mit D-Ribosederivaten in guten Ausbeuten zu den α -Glykosid-uronsäureestern (3b) bis (3f) (siehe Tabelle 1). Die Stereospezifität ist auf den anomeren Effekt und möglicherweise auf den Einfluß der Carboxylgruppe^[6] zurückzuführen. Durch Reduktion von (3d) und (3f) mit LiAlH₄ in Ether wird das ungesättigte α -Glykosid (2d) bzw. das α -Disaccharid (2f) erhalten.

Arbeitsvorschrift

9 g (53 mmol) 1,3-Butadienylendiäacetat und 9 g (69 mmol) *n*-Butylglyoxylat werden mit 20 mg Hydrochinon in 10 ml wasserfreiem Benzol gelöst und im Autoklaven 60 h auf 125°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird an Kieselgel (Laufmittel: Benzol/Aceton 9:1) chromatographiert. Ausbeute 5.9 g (3a) und 6.1 g (4a).

Eingegangen am 8. August 1977 [Z 817]

CAS-Registry-Nummern:

(2d): 64035-97-8 / (2f): 64035-99-0 / (3a): 64035-87-6 /
 (3a) β -Anomer: 64035-88-7 / (3b): 64035-89-8 / (3c): 64035-90-1 /
 (3d): 64035-91-2 / (3e): 64035-92-3 / (3f): 64035-93-4 / (4a): 64035-94-5 /
trans,trans-1,3-Butadienylendiäacetat: 15910-11-9 /
n-Butylglyoxylat: 6295-06-3 / Methanol: 67-56-1 / Ethanol: 64-17-5 /
 Cyclohexanol: 108-93-0 /
 Methyl-2,3-O-(1-methylethyliden)- β -D-ribofuranosid: 4099-85-8 /
 Phenylmethyl-2,3-O-(1-methylethyliden)- β -D-ribofuranosid: 23276-32-6.

[1] R. J. Ferrier, Adv. Carbohydr. Chem. 20, 67 (1965); 24, 199 (1969); B. Fraser-Reid, Acc. Chem. Res. 8, 192 (1975); zit. Lit.

[2] R. J. Ferrier, N. Prasad, J. Chem. Soc. C 1969, 570; J. Thiem, J. Schwentner, Tetrahedron Lett. 1976, 3117; K. Heyns, J. I. Park, Chem. Ber. 109, 3262 (1976).

[3] Herstellung nach R. M. Carlson, R. K. Hill, Org. Synth. 50, 24 (1970), aus Cyclooctatetraen.

[4] D,L-Gemisch.

[5] Aus (4a) lassen sich analog wie hier für (3a) beschreiben die α -erythro-Hex-2-enopyranoside vom Typ (1) darstellen; R. R. Schmidt, R. Angerbauer, unveröffentlichte Untersuchungen.

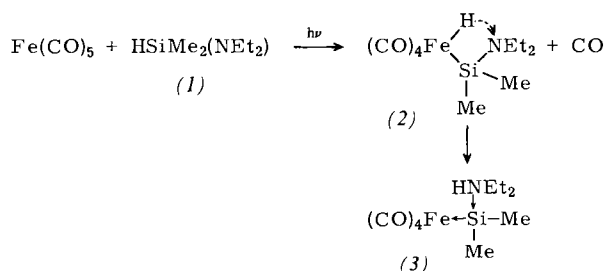
[6] R. R. Schmidt, P. Hermentin, Angew. Chem. 89, 58 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 48 (1977).

Basenstabilisierte Silyleneisen-Komplexe^[1]

Von Günter Schmid und Eckhard Welz^[*]

Während Germylen-, Stannylen- und Plumblylenkomplexe vergleichsweise leicht zugänglich sind, war den Versuchen, monomere Silylenkomplexe darzustellen, bislang nur wenig Erfolg beschieden. Die Instabilität zweiwertigen Siliciums und seine Tendenz, die Koordinationszahl 4 anzunehmen, führten in den meisten Fällen zur Bildung dimerer oder trimerer Komplexe, in denen die Siliciumatome je zwei Metallatome verbrücken und somit keinen Silylencharakter aufweisen. Der von uns beschriebene dimere Komplex [(CO)₅WSiI₂]₂ scheint von diesem Bauprinzip abzuweichen, indem die Iodatome die Verbrückung übernehmen^[2]. Obwohl dieser Komplex in basischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran monomer vorliegt, ließ sich stabiles (CO)₅WSiI₂·B (B = basisches Lösungsmittel) nicht isolieren.

Auf dem Weg über Aminosilyl(carbonyl)eisenhydride ist es uns jetzt gelungen, die ersten basenstabilisierten Silylenkomplexe zu isolieren.



Das aus Fe(CO)₅ und Diethylamino(dimethyl)silan (1) entstehende silylierte Tetracarbonyleisenhydrid (2) ist unter den Reaktionsbedingungen instabil und wandelt sich in den Silylenkomplex (3) um. Dieser ist nur unterhalb –20°C längere Zeit stabil. Grund für die Protonenwanderung vom Eisen zum Stickstoff in (2) ist die gegenüber Eisen größere Basizität des Stickstoffatoms.

Die Reaktion läßt sich auf andere Aminosilane übertragen, wie die Bildung des Silylenkomplexes (5) aus Fe(CO)₅ und 2-Chlor-1,3-diphenyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan (4) zeigt.

Der Komplex (5) ist ebenfalls nur unterhalb –20°C längere Zeit haltbar.

[*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. E. Welz
 Fachbereich Chemie der Universität
 Lahnberge, D-3550 Marburg