

- [1] a) R. Gray, V. Boekelheide, *Angew. Chem.* 87, 138 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 107 (1975); Derivate dieses Systems siehe H. A. Staab, V. Schwendemann, *ibid.* 90, 805 (1978) bzw. 17, 756 (1978); b) W. Gilb, K. Menke, H. Hopf, *ibid.* 89, 177 (1977) bzw. 16, 191 (1977).
- [2] Gleichzeitig synthetisierten V. Boekelheide et al. (University of Oregon) ein Dimethyllderivat von (7): persönliche Mitteilung, 13. Dez. 1978.
- [3] F. Vögtle, G. Hohner, *Top. Curr. Chem.* 74, 1 (1978).
- [4] H. Hopf, F. Th. Lenich, *Chem. Ber.* 107, 1891 (1974); vgl. I. Böhm, H. Herrmann, H. Hopf, K. Menke, *ibid.* 111, 523 (1978).
- [5] Für die angegebenen Strukturen sprechen IR-, UV-, NMR- und Massenspektren sowie die Elementaranalyse.
- [6] H. Hopf, *Angew. Chem.* 84, 471 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 419 (1972); J. Kleinschroth, unveröffentlicht.
- [7] K. Alder, M. Fremery, *Tetrahedron* 14, 190 (1961).
- [8] E. A. Truesdale, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5825 (1973); S. Trampe, K. Menke, H. Hopf, *Chem. Ber.* 110, 371 (1977).

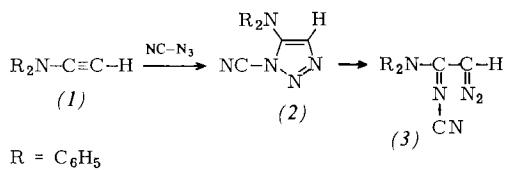
Iminocarben/Ketenimin-Umlagerung^{**}

Von Bernhard Arnold und Manfred Regitz[†]

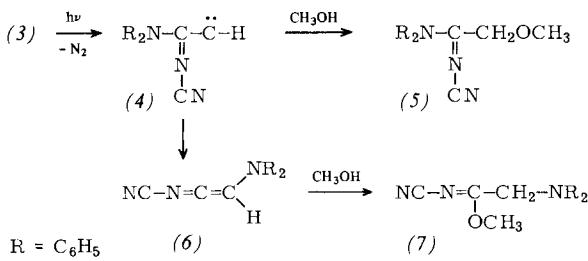
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Im Gegensatz zu α -Oxocarbenen^[1] ist über α -Iminocarbene wenig bekannt. Sie wurden bisher lediglich durch Pyrolyse oder Photolyse einiger 1H-1,2,3-Triazole erzeugt^[2]. Die Synthese von α -Diazoamidinen (3) durch Diazogruppen-Übertragung mit elektronenarmen Aziden auf Inamine^[3] eröffnet einen Zugang zu Carbenen vom Typ (4).

Aus dem Inamin (1)^[4] und Cyanazid^[5] erhielten wir in wasserfreiem Acetonitril [wahrscheinlich über das Cycloadukt (2)] das α -Diazoamidin (3) in 90% Ausbeute [Fp=81°C; IR (KBr): 2180 (C≡N), 2100 (C=N₂), 1520 cm⁻¹ (C≡N); ¹H-NMR (CDCl₃): δ =5.0 (1H, CH)].



Bestrahlung von (3) in Methanol (Duran-50-Filter, Philips HPK-125 W) ergibt nach säulenchromatographischer Aufarbeitung das Amidin (5) [Öl, IR (Film): 2180 (C≡N), 1570 cm⁻¹ (C≡N); ¹H-NMR (CDCl₃): δ =3.32 (3H, OCH₃), 4.23 (2H, CH₂)]^[6] und den Imidsäureester (7) [Fp=72°C; IR (KBr): 2210, 2180 (C≡N), 1600 cm⁻¹ (C≡N); ¹H-NMR (CDCl₃): δ =3.85 (3H, OCH₃), 4.82 (2H, CH₂)] im Verhältnis 1:3.

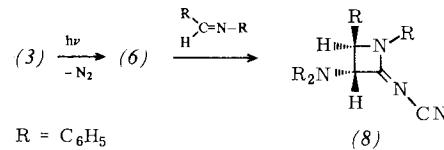


Die Reaktion verzweigt sich auf der Stufe des Carbens (4), wobei die neuartige Iminocarben/Ketenimin-Umlagerung (4)→(6), der die Methanoladdition an das Heterocumulen zu (7) folgt, über die Insertionsreaktion (4)→(5) dominiert.

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. B. Arnold
Fachbereich Chemie der Universität
Paul-Ehrlich-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] 20. Mitteilung der Reihe „Carbene“. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 19. Mitteilung: H. Heydt, M. Regitz, *J. Chem. Res. (S)* 1978, 326; *ibid.* (M) 1978, 4248.

Da man bisher weder Aminoketenimine wie (6) noch Cycloaddukte dieser Heterocumulene mit Azomethinen kannte, haben wir das photochemisch in Benzol erzeugte (6) auch mit Benzylidenanilin abgefangen; hierbei entstand das β -Lactamimid (8) in 46% Ausbeute nach Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform [Fp=211°C; IR (KBr): 2180 (C≡N), 1650 cm⁻¹ (C≡N); ¹H-NMR (CDCl₃): δ =5.24, 5.45 (jeweils d, ³J_{H,H}=2.0 Hz)].



Die Größe der H,H-Kopplungskonstante spricht für die *trans*-Anordnung der Wasserstoffatome; bei *cis*-Anordnung würde man $J=5-6$ Hz erwarten^[7]. Die massenspektrometrische Fragmentierung von (8) erfolgt hauptsächlich im Sinne der beiden denkbaren [2+2]-Cycloreversionen, wobei die Umkehrung der Bildungsreaktion überwiegt^[8].

Eingegangen am 8. Januar 1979 [Z 183]

- [1] Übersicht: H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* 87, 52 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 32 (1975).
- [2] Übersicht: C. Wentrup, *Top. Curr. Chem.* 62, 173 (1976).
- [3] M. Regitz: *Diazoalkane*, Thieme, Stuttgart 1977, S. 216ff.
- [4] J. Ficini, C. Barbara, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1965, 2787.
- [5] F. D. Marsh, *J. Org. Chem.* 37, 2966 (1972).
- [6] (5) entsteht als einziges Produkt bei der sauren Zersetzung von (3) (Perchlorsäure/Methanol); unter solchen Bedingungen werden Umlagerungen gewöhnlich unterdrückt.
- [7] Siehe hierzu die Verhältnisse am β -Lactamring: K. D. Barrow, T. M. Spotswood, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3325.
- [8] Fragmentierungen von β -Lactamen: M. B. Jackson, T. M. Spotswood, J. H. Bowie, *Org. Mass Spectrom.* 1968, 857.

Gezielte Synthese von Acylorthoestern^[1]

Von Günter Wulff, Ulrich Schröder und Wolfram Schmidt[†]
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

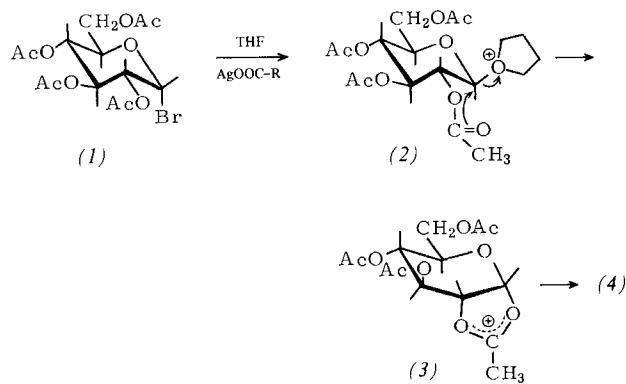
Bei der Glykosidsynthese nach Koenigs-Knorr erhält man aus Alkoholen und peracetylierten 1-Halogenzuckern neben dem 1,2-*trans*-Glykosid [z.B. (7)] viele unerwünschte Produkte, wovon 1-Hydroxyzucker, z.B. (9), meist die Hauptmenge ausmachen^[2-4]. Die Bildung dieser Hydroxyzucker wurde auf die Reaktion des bei der Kondensation entstandenen oder eingeschleppten Wassers mit der Halogenose zurückgeführt^[3], doch ist dies als alleiniger Weg zweifelhaft, da Trockenmittel diese Nebenreaktion nicht wesentlich unterdrücken können.

Zur Untersuchung des Bildungsweges der 1-Hydroxyzucker setzten wir die Halogenose (1) mit Cholesterin (als Alkoholkomponente) in Gegenwart von Silberpropionat als Säureacceptor um, da bei dessen Reaktion im Gegensatz zu Ag₂O, Ag₂CO₃ oder Silbersalzen von Hydroxycarbonsäuren kein Wasser entstehen kann. Trotzdem erhielten wir in Diethylether neben dem erwarteten 1-Acylzucker (5a) und dem β -Glykosid (7c) bei üblicher Aufarbeitung etwa 40% Monohydroxyzucker. Bei der gleichen Reaktion wurden auch bei Abwesenheit von Cholesterin neben (5a) Hydroxyzucker gefunden. Es lag daher nahe anzunehmen, daß die Hydroxyzucker aus einer reaktiven Zwischenstufe bei der Aufarbeitung entstehen. Die direkte ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung wasserfreier Reaktionsansätze ergab Anhaltspunkte für das Vorliegen des

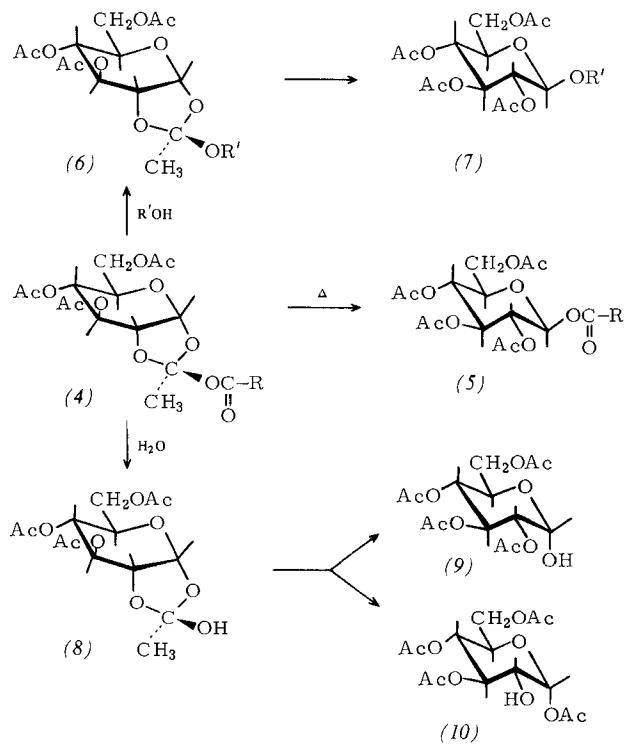
[*] Prof. Dr. G. Wulff, Dipl.-Chem. U. Schröder, Dr. W. Schmidt
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Acylorthoesters (4a), dessen Hydrolyse zu Hydroxyzuckern führen würde^[5]. Alle Versuche, (4a) zu isolieren, scheiterten an seiner Zersetzung. Es wurde daher versucht, diesen Verbindungstyp gezielt zu synthetisieren.

Die erstmalige Synthese eines Acylorthoesters und die Untersuchung seiner Eigenschaften interessieren noch aus einem weiteren Grund, Winstein et al.^[6] hatten bei Arbeiten über 1,2-disubstituierte Cyclohexanderivate den Einfluß benachbarter Acylgruppen auf die Stereochemie von Substitutionsreaktionen untersucht und intermediär auftretenden Acylorthoestern eine wesentliche Rolle zugeschrieben, doch war deren Synthese oder direkter Nachweis nicht gelungen^[6, 7].



Da acyierte Halogenosen (1) in Gegenwart von Tetrahydrofuran über die Oxoniumverbindung (2) fast quantitativ die Acetoxonium-Ionen (3) bilden^[4], setzten wir (1) mit Silberpropionat in Tetrahydrofuran um. Hierdurch entstand der Acylorthoester (4a) in etwa 70% Ausbeute, ließ sich aber wegen mangelnder Kristallisationsneigung nicht rein isolieren. Acylorthoester (4) aromatischer Carbonsäuren waren sehr viel reaktiver und zersetzen sich schneller. Als günstiger erwies sich 4-(4-Biphenyl)buttersäure, deren Derivate gut kristallisierten. Bei der Umsetzung ihres Silbersalzes mit (1) in Tetrahydrofuran



(a), R = C₂H₅; (b), R = (CH₂)₃-;

(c), R' = 3-Cholesteryl

drofuran erhielten wir etwa 80% 3,4,6-Tri-O-acetyl-1,2-O-{1-[4-(4-biphenyl)butyryloxy]ethylidene}- α -D-glucopyranose (4b)^[8], wovon 67% in reiner, kristalliner Form isoliert werden konnten. Kristallines (4b) ist recht stabil; Fp = 85–90°C (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = +13.4^\circ$ ($c = 3.5$, CH₂Cl₂). Die Struktur ergibt sich eindeutig aus dem ¹H-NMR-Spektrum. Die Signale von H-1 ($\delta = 5.83$, $J_{1,2} = 5.6$ Hz), von H-2 ($\delta = 4.46$, $J_{2,3} = 2.8$ Hz, $J_{2,4} = 1.0$ Hz) und den Protonen der Methylgruppe am Dioxolanring ($\delta = 1.97$) sind gegenüber den entsprechenden Signalen bei anderen 1,2-Orthoacetyl-derivaten der Glucose erwartungsgemäß etwas verschoben. Lage und Aufspaltung der übrigen Signale stimmen jedoch mit denen von Alkylorthoestern [z. B. (6)] fast überein. Signale der *endo*-Form von (4b) fanden wir im ¹H-NMR-Spektrum nicht.

Die Struktur von (4b) ergibt sich außerdem aus seinen Reaktionen. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder auch beim Erwärmen auf über 60°C in Lösung in Gegenwart von 2,6-Lutidin kommt es zu einer *trans*-Öffnung des Dioxolanringes, wobei fast quantitativ das *trans*-1,2-Diacylderivat (5b) entsteht. Das andere denkbare *trans*-Öffnungsprodukt mit Mannosekonfiguration konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Reaktion von (4b) mit H₂O in [D₆]-Aceton in Gegenwart von 2,6-Lutidin wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Sie ist recht langsam [ca. 75 min bis zum Verschwinden der Signale von (4b)] und liefert (nach Trifluoracetylierung wiederum ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt) unter reiner *cis*-Öffnung des Dioxolanringes etwa 60% des 1-Hydroxyzuckers (9) und 40% des 2-Hydroxyzuckers (10). Hier werden also beide Ringöffnungsprodukte gebildet. Es gelang dabei nicht, den sauren Orthoester (8) nachzuweisen.

Bei der Umsetzung von (4b) mit Alkoholen erhält man bei Raumtemperatur nach mehreren Stunden die Orthoester (6). Geringe Mengen Tritylbromid beschleunigen die Reaktion erheblich; auch Orthoester komplexer Alkohole wie Cholesterin entstehen so in sehr guten Ausbeuten. Das Tritylbromid dürfte (4b) in das sehr viel reaktivere Acetoxonium-Ion (3) umwandeln.

Der Acylorthoester (4b) bot sich außerdem analog der Verwendung von 1,2-Orthoestern nach Kochetkov^[2] zur 1,2-*trans*-Glucosidsynthese an. Bei ersten Versuchen unter Verwendung verschiedenartiger Lewis-Säuren wurde aus Cholesterin und (4b) bei Raumtemperatur das 1,2-*trans*-Glucosid (7c) in mäßigen Ausbeuten erhalten, dabei verläuft die Reaktion bevorzugt über den Orthoester (6c).

Die Reaktionsweise des Acylorthoesters stimmt im wesentlichen mit den Voraussagen von Winstein et al.^[6] überein.

Für die Glycosidsynthese in Gegenwart von Silbersalzen ergibt sich, daß viele Nebenprodukte, vor allem aber ein erheblicher Teil der Hydroxyzucker, über Acylorthoester (4) gebildet werden. Auch in Gegenwart anderer Metallsalze muß mit ähnlichen Zwischenstufen gerechnet werden, wie das Auftreten von 3,4,6-Tri-O-acetyl-1,2-O-(1-cyano-ethylidene)- α -D-glucopyranose in Gegenwart von Hg(CN)₂ zeigt^[9].

Arbeitsvorschrift

15 g (36.5 mmol) (1) wurden in 200 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (unter N₂) mit 13.6 g (40 mmol) Silber-4-(4-biphenyl)butyrat 7.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der Silbersalze über eine Umkehrfritte engte man die Lösung im Vakuum bei Raumtemperatur zur Trockene ein und gab 200 ml wasserfreien Diethylether hinzu. Nach kurzer Zeit kristallisierte (4b) aus, das über eine Umkehrfritte abgesaugt und im Feinvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wurde. Ausbeute 13.9 g (67%) (4b), die nach analytischen und spektroskopischen Daten einheitlich waren.

Eingegangen am 28. Dezember 1978 [Z 178]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] 10. Mitteilung über Untersuchungen zur Glykosidsynthese. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 9. Mitteilung: *G. Wulff, J. Wichelhaus, Chem. Ber.*, im Druck.
 - [2] Übersicht: *G. Wulff, G. Röhle, Angew. Chem. 86, 173 (1974), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 157 (1977).*
 - [3] *H. E. Goldschmid, A. S. Perlin, Can. J. Chem. 39, 2025 (1961).*
 - [4] *G. Wulff, W. Schmidt, Carbohydr. Res. 53, 33 (1977).*
 - [5] *G. Wulff, W. Schmidt, VI. Internat. Symposium on Carbohydrate Chemistry, Madison, USA, August 1972, Abstracts S. 57.*
 - [6] *C. B. Anderson, E. C. Friedrich, S. Winstein, Tetrahedron Lett. 1963, 2037 und frühere Arbeiten.*
 - [7] Siehe auch *S. Jacobson, B. Nielsen, C. Pederson, Acta Chem. Scand. B 31, 359 (1977).*
 - [8] Die orthoesterartigen Produkte sind in einer getwisteten Bootform [9] gezeichnet, ohne daß die Konformation im einzelnen bestimmt wurde.
 - [9] *B. Coxon, L. D. Hall, Tetrahedron 20, 1685 (1964).*

Arbeitsvorschrift

10.2 g (0.05 mol) 3-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2-methylpropanal werden mit 70 ml Toluol und 6 g *cis*-2,6-Dimethylmorpholin versetzt. Man entfernt das entstehende Wasser azeotrop zusammen mit dem Toluol, das bis zu einer Kolbeninnentemperatur von ca. 120°C abdestilliert wird. Bei dieser Temperatur werden 2.5 g (2) in 5 ml Toluol langsam zugegeben; anschließend wird das Gemisch der Amine (3) und (4) bei 142–145°C/0.3 Torr abdestilliert.

Bei (6) und (7) erscheint im ^1H -rauschenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum ein Triplet bei $\delta = 64.77$, bei (9) ein Triplet bei $\delta = 31.82$, jeweils durch Kopplung mit dem Deuterium-Kern. (3) und (4) weisen zwei Triplets bei $\delta = 64.53$ und 31.71 auf. Das ^1H -NMR-Spektrum von (6) und (7) mit Signalgruppen bei $\delta = 7.3$ (2, d), 7.1 (2, d), 3.7 (2, t), 2.8 (1, m), 2.7 (1, m), 2.35 (1, m), 2.2 (1, m), 2.15 (1, m), 2.0 (1, m), 1.7 (2, m), 1.3 (9, s), 1.15 (6, d) und 0.85 (3, d) bestätigt diese Zuordnung durch die wechselnden Signalaufspaltungen; (3) und (4) sowie (6) und (7) liegen als 40:60-Gemische vor.

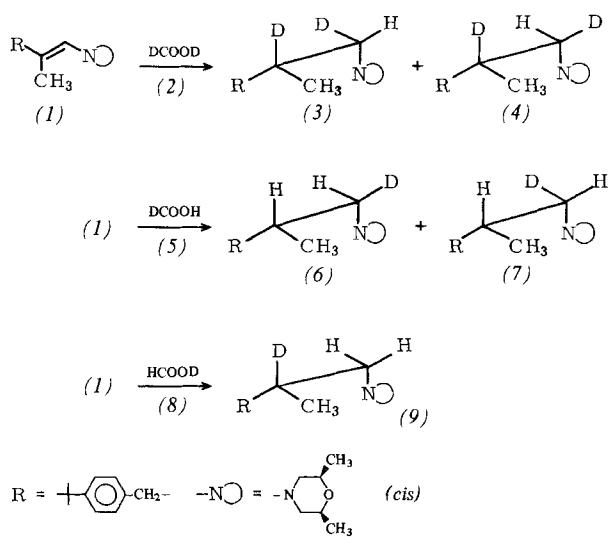
Eingegangen am 31. Januar 1979 [Z 184]

Selektive Deuterierungen von Enaminen mit deuterierten Ameisensäuren

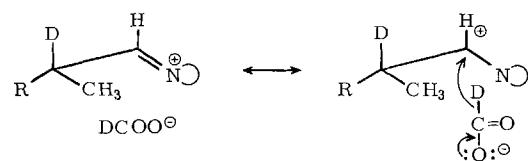
Von Walter Himmeli, Wolfgang Bremser und Hardo Siegel^[*]
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Für die Metabolitenaufklärung von Wirkstoffen bietet sich neben einer ^{14}C -Markierung in einigen Fällen auch eine Deuterierung an, sofern sie selektiv und ohne H/D-Austausch verläuft. Eine solche Deuterierung gelingt, wenn die bekannte Reduktion von Enaminen mit Ameisensäure^[1] mit deuterierten Ameisensäuren [(2), (5), (8)] durchgeführt wird.

Setzt man das Enamin (1)^[2] mit stöchiometrischen Mengen verschiedener deuterierter Ameisensäuren bei ca. 120°C in einem inerten Lösungsmittel wie Toluol um, so findet je nach verwendeter Ameisensäure eine selektive Deuterierung zu (3)+(4), (6)+(7) bzw. (9) statt.



Das Deuterierungsmuster der erhaltenen Amine deutet darauf hin, daß die Reaktion wie vorgeschlagen^[3] über ein Immobiliumformiat verläuft, welches dann durch Deuterid-Übertragung zum Amin reduziert wird.



- [*] Dr. W. Himmelle, Dr. W. Bremser, Dr. H. Siegel
 Hauptlaboratorium der BASF AG, D-6700 Ludwigshafen

Einfluß von Langkettenverzweigungen auf die Abbaukinetik von Polymeren

**Von Klaus H. Ebert, Hanns J. Ederer und Arno Max Basedow^[*]
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet**

Experimentelle Untersuchungen über die Kinetik des hydrolytischen Abbaus von Dextran in Lösung^[1] ergaben, daß dabei kleine Moleküle häufiger entstehen, als dies bei einer statistisch verlaufenden Reaktion der Fall sein sollte. Unter der Annahme, daß erstens die Dextranmoleküle unverzweigt sind und zweitens die „individuellen“ Abbaukonstanten ($K_{s,i}$) entlang der Polymerkette nach einer parabolischen Funktion variieren, konnten wir aus experimentell ermittelten Molekulargewichtsverteilungen durch mathematische Simulation die Krümmung dieser Parabel zu $b=0.4$ ermitteln^[1]. Dies bedeutet, daß die Polymerbindungen an den Enden des Moleküls etwa dreimal reaktiver sind als in der Molekülmitte. Freudenberg, Kuhn et al.^[2] schlossen aus der Säurehydrolyse von Cellulose und Stärke ebenfalls auf einen nichtstatistischen Abbau.

Die Annahme, daß die Dextrane unverzweigt sind, ist besonders kritisch, da sich die experimentell erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen der Abbauprodukte im Prinzip auch durch Langkettenverzweigungen und statistischen Abbau erklären lassen (siehe ^[11]).

Über Verzweigungen im Dextran^[3, 4] ist wenig bekannt. Enzymatisch aus *Leuconostoc Mesenteroides* B 512 F erhaltenes Dextran hat an maximal 5% seiner Grundbausteine Verzweigungen^[5]. Davon sind höchstens 15% länger als zwei Glucoseneinheiten^[6], so daß als Anteil der Verzweigungspunkte mit Seitenketten länger als zehn Monomereinheiten etwa 0.1% angenommen werden kann, d.h. auf 1000 Grundbausteine kommt eine Langkettenverzweigung. Kurzkettenverzweigun-

[*] Prof. Dr. K. H. Ebert, Dr. H. J. Ederer, Dr. A. M. Basedow
Institut für Angewandte Physikalische Chemie
und SFB 123 der Universität
Im Neuenheimer Feld 253, D-6900 Heidelberg 1