

- [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 Dimethylderivat 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).

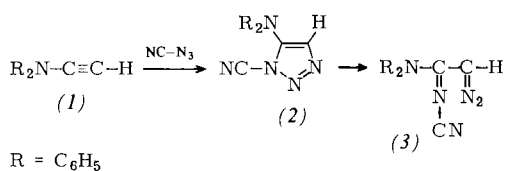
Iminocarben/Ketenimin-Umlagerung^[**]

Von Bernhard Arnold und Manfred Regitz^[*]

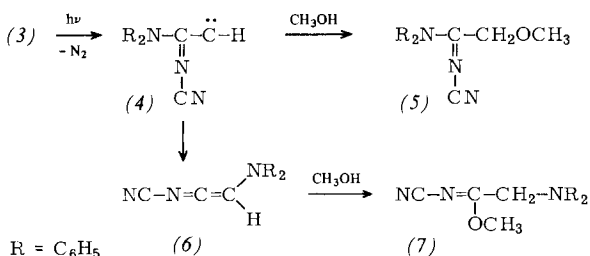
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

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 -Diazamidinen (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 -Diazamidin (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 (1 H, 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 (3 H, OCH₃), 4.23 (2 H, 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 (3 H, OCH₃), 4.82 (2 H, CH₂)] im Verhältnis 1:3.

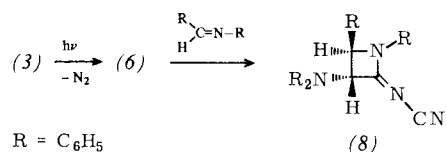


Die Reaktion verzweigt sich auf der Stufe des Carbens (4), wobei die neuartige Iminocarben/Ketenimin-Umlagerung (4) → (6), der die Methanoladdition an das Heterocumulene zu (7) folgt, über die Insertionsreaktion (4) → (5) dominiert.

[*] 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