

- [87] A. S. Zholbosynova, V. N. Izmailova, M. N. Pankratorova, Kolloidn. Zh. 32, 49 (1970).
- [88] V. N. Izmailova, M. N. Pankratorova, Vysokomol. Soedin. B 14, 182 (1972).
- [89] W. P. Thompson, E. B. Kalan, K. Greenberg, Milchwissenschaft 23, 227 (1968).
- [90] P. Dunnill, Sci. Prog. London 53, 609 (1965).
- [91] K. Kubo, M. Jano, M. Yokoyama, C. Jamashita, Jap. Kokai 7703896 (1975); Chem. Abstr. 86, 153968x (1977).
- [92] B. Jurgenson, Kolloid. J. 74, 300 (1936).
- [93] N. G. Myers, W. G. France, J. Phys. Chem. 44, 1113 (1940).
- [94] J. L. Donnelly, Kolloid. J. 74, 343 (1936).
- [95] H. McKenzel, M. Smith, R. Wake, Biochem. 69, 229 (1963).
- [96] R. Jaenike, Z. Naturforsch. B 20, 21 (1965).
- [97] S. Chiko, S. Keiso, Arch. Biochem. Biophys. 102, 367 (1963).
- [98] I. N. Bulankin, Ye. V. Parina, R. I. Agronovich, L. O. Liubartseva, L. S. Kolesnik, Ukr. Biokhim. Zh. 33, 307 (1961).
- [99] A. S. Zholbosynova, V. N. Izmailova, Dokl. Akad. Nauk SSSR 172, 130 (1967).
- [100] V. N. Izmailova, A. S. Zholbosynova, Kolloidn. Zh. 29, 677 (1967).
- [101] I. Liang, T. Nakamura, D. Jonezawa, Nippon Nogei Kagaku Kaishi 48, 49 (1974).
- [102] M. P. Tombs, Biochem. J. 96, 119 (1965).
- [103] M. P. Tombs, M. Lowe, Biochem. J. 105, 181 (1967).
- [104] O. Kirschmeier, Milchwissenschaft 6, 396 (1969).
- [105] I. C. Mercier, I. Uro, B. Ribadeau-Dumas, F. Grosclaude, Eur. J. Biochem. 27, 535 (1972).
- [106] K. Hashirumo, T. Watanabe, Nippon Nogei Kagaku Kaishi 49, 331 (1975).
- [107] A. Pour-El, T. C. Swenson, Cereal Chem. 53, 438 (1976).
- [108] A. Pour-El, T. C. Swenson, US-Pat. 3932672 (1976); R. Zh. Khim. 18P33911 (1976).
- [109] R. Miller, H. S. Groninger, J. Food Sci. 41, 268 (1976).
- [110] M. D. McElwain, T. Richardson, C. H. Amundson, J. Milk Food Technol. 38, 521 (1975).
- [111] K. L. Franzen, J. E. Kinsella, J. Agr. Food Chem. 24, 788 (1976).
- [112] L. K. Creamer, E. H. Procher, E. N. Lohrey, N. Z. Dairy Sci. Technol. 6, 107 (1971).
- [113] M. T. A. Evans, L. Irons, J. H. P. Petty, Biochem. Biophys. Acta 243, 259 (1971).
- [114] M. G. Bezrukova, N. S. Martinkova, S. V. Vitt, V. M. Belikov, UdSSR-Urheberschein 440013 (1973); Chem. Abstr. 83, 204973t (1975).
- [115] R. E. Ferrel, H. S. Olcott, H. Fraenkel-Conrat, J. Am. Chem. Soc. 70, 2101 (1948).
- [116] H. S. Olcott, A. Mohammad, US-Pat. 2513351 (1950); Chem. Abstr. 44, 10217g (1950).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

endo-Hydroxy-trioxa-tris- σ -homotropilidene^{**}

Von Horst Prinzbach, Christoph Rücker und Hans Fritz[†]

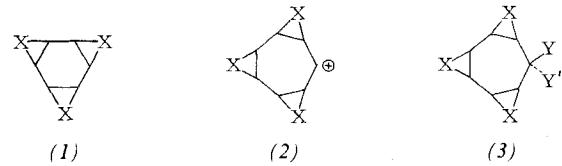
Interessante Aspekte der Chemie der Tris-hetero-tris- σ -homobenzole (1) sind die thermische $[\sigma_2s + \sigma_2s + \sigma_2s]$ -Cycloreversion zu Trisheteroninen^[1a] sowie die regio- und stereoselektive Ringöffnung zu biologisch wichtigen Aminohexiten^[1b].

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach [†]. Dipl.-Chem. Ch. Rücker, Prof. Dr. H. Fritz
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Ch. Rücker dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

[†] Korrespondenzautor.

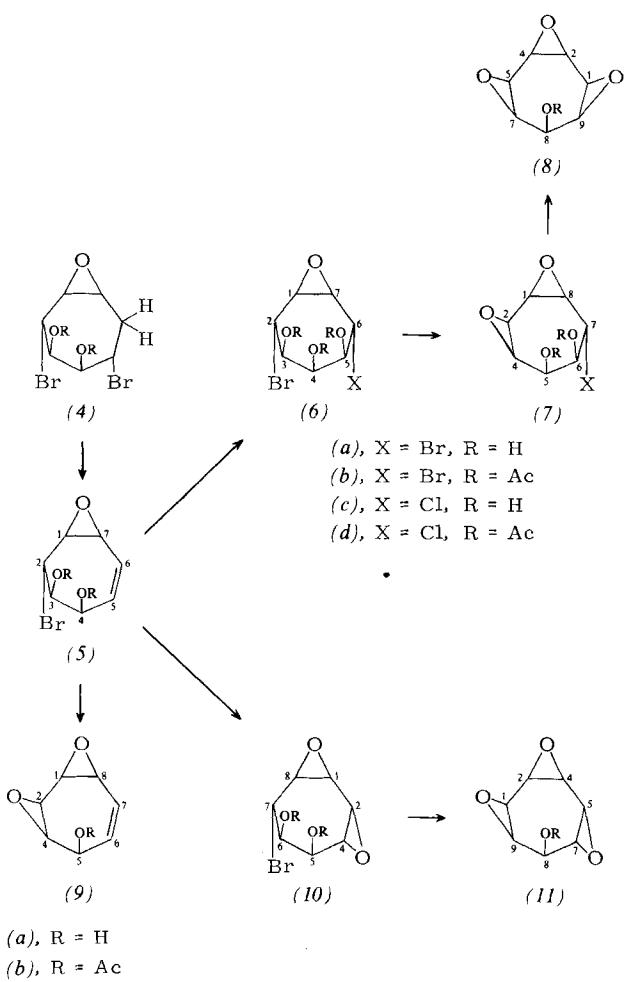
Für ähnliche Ziele – u.a. potentiell „tris-homobenzenoide“ Carbeniumionen des Typs (2) (X=O, NR), Aminoheptite



– werden die spezifisch *endo*-substituierten Tris-hetero-tris- σ -homotropilidene (3) (X=O, NR; Y=OR, Y'=H) benötigt. Für zwei (*cis*-; α,α,β -) der drei isomeren Trioxa-Verbindungen – 1 α , 2 α , 4 α , 5 α , 7 α , 9 α - und 1 α , 2 α , 4 α , 5 β , 7 β , 9 α -3,6,10-Trioxatetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-8 β -ol (8a) bzw. (11a)^[2] – haben wir mit den Reaktionsfolgen (4b) \rightarrow (5b) \rightarrow (6c) \rightarrow (7c) \rightarrow (8a) bzw. (4b) \rightarrow (5a) \rightarrow (10a) \rightarrow (11a) präparativ brauchbare Synthesen ausgearbeitet^[3].

Ausgangsverbindung ist das aus Tropilidenen gut zugängliche (4b)^[4]; mit der wenig nucleophilen Base Diazabicyclononen (DBN) verläuft die HBr-Eliminierung unter kontrollierten Bedingungen (THF, 20°C, 15h) – anders als z. B. mit Natrium-methanolat/Methanol – konkurrenzlos. Das quantitativ isolierte Diacetat (5b) [Fp=83°C (CCl₄)] dürfte – wie auch das Diol (5a) [Fp=113°C (Aceton)] – laut ¹H-NMR-Analyse [CDCl₃] $J_{1,2}=6.5$, $J_{2,3}=8.5$, $J_{3,4}=4.5$, $J_{4,5}=5$, $J_{5,6}=10.5$, $J_{6,7}<3$, $J_{1,7}=4.5$ Hz] eine Twistkonformation^[5] (Br, 3-OR quasi-äquatorial, 4-OR quasi-axial) bevorzugen, in welcher das Zentrum der C=C-Doppelbindung auf der β -Seite durch 2 β -H wirksam abgeschirmt ist.

Als Vorstufe für (8a) hat (5b) den Vorteil, daß bei der Umsetzung mit HOX der Ort der OH-Addition (C-5, C-6) unerheblich ist, solange diese von der Seite des Epoxidrings (d. h. von der β -Seite) erfolgt; der zweifache Ringschluß führt immer nur zu (8). Da vicinale *trans*-diaxiale H/X-Gruppierungen fehlen, kann die Olefinbildung nicht konkurrieren. Mit HOBr [NBS, Aceton/Wasser (1:1), 50°C, 24 h] bleiben Regio-



und Stereoselektivität der Addition indes unbefriedigend [neben zwei Epoxidöffnungsprodukten (H_2O , HBr) bestenfalls 10% (6a), isoliert als kristallines (6b); $\text{Fp}=173^\circ\text{C}$ (CCl_4); Spiegelbene durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bewiesen; $J_{1,2}(J_{6,7}) \approx 7$, $J_{2,3}(J_{5,6}) = 11$, $J_{3,4}(J_{4,5}) = 2.5\text{ Hz}$]. Fast spezifisch wird dagegen HOCl addiert [*tert*-Butylhypochlorit, Wasser/Aceton (1:1), 50°C , 8 h]: nach Verseifung erhält man 90–95% (6c) [$\text{Fp}=170^\circ\text{C}$ (subl.); (6d): $\text{Fp}=163^\circ\text{C}$ (Aceton/ CCl_4); $J_{1,2}=J_{6,7}=7.5$, $J_{2,3}=J_{5,6}=11$, $J_{3,4}=J_{4,5}=2.5$, $J_{1,7}=4.5\text{ Hz}$] und 2–5% des Cl_2 -Additionsproduktes gleicher Konfiguration. Für die hohe Ausbeute an (6c) muß auf der Folgestufe ein wesentlicher Nachteil in Kauf genommen werden. Wie erwartet, ist im Falle von (6c) nur die Umwandlung zu (7c) gleichermaßen günstig [$>90\%$, $\text{Fp}=127^\circ\text{C}$ (Methanol/ CCl_4); (7d): $\text{Fp}=145^\circ\text{C}$ ($\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$); $J_{1,2} \approx 1$, $J_{2,4}=4$, $J_{4,5} \approx 1$, $J_{5,6}=4.5$, $J_{6,7}=8$, $J_{7,8}=7$, $J_{1,8}=4.5\text{ Hz}$]. Während der notwendigen langen Zeit (24 h) für die HCl -Abspaltung geht die Einheitlichkeit verloren; beispielsweise gewinnt man nach Totalumsatz mit KOH /Methanol (20°C , 24 h) nur 30–35% (8a) [$\text{Fp}=207^\circ\text{C}$ (subl.); (8b): $\text{Fp}=197^\circ\text{C}$ (subl.); ^1H -NMR (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta=5.65$ (t, 8-H), 3.44 (m, 2-, 4-H), 3.34 (m, 1-, 5-, 7-, 9-H), 2.21 (s, OCH_3); $J_{7,8}(J_{8,9})=1\text{ Hz}$; ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta=170.3$ (CO), 67.0 (C-8), 58.7 (C-7, -9), 52.3 (C-1, -5), 48.2 (C-2, -4), 20.9 (CH_3)]; bevorzugt werden aus Substitution an C-2, C-4 und transanularer Etherbildung resultierende Produkte gebildet^[6]. Mit dem in ähnlichen Fällen bewährten^[7] Natriumglykolat/THF steigt – bei gleichartigen Nebenprodukten^[6] – die Ausbeute an (8a) auf immerhin 45–50% [42–48% bezogen auf (4b)]; mit DBN erfolgt nur unspezifische Zersetzung.

Die kritische Stufe auf dem Weg von (5b) zu (11a) ist die Epoxidation: Das Diacetat (5b) ist gegenüber *m*-Chlorper-

benzoësäure (in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) zwischen 25 und 80°C resistent. Auch das Diol (5a) wird nur sehr langsam (3 d, 20°C), doch mit erwartet hoher *trans*-Selektivität oxidiert; neben polymerem Material entstanden 45% (10a) [$\text{Fp}=175^\circ\text{C}$ (Ethylacetat/Benzol); (10b): $\text{Fp}=119$ – 120°C (CCl_4); $J_{2,4}=4$, $J_{4,5}=7$, $J_{5,6}=4.5$, $J_{6,7}=9$, $J_{7,8}=8$] und Spuren (7a) [$\text{Fp}=115^\circ\text{C}$ (Ethylacetat/Benzol); $J_{1,2}=1.5$, $J_{2,4}=4$, $J_{4,5} \approx 1$, $J_{6,7}=8$, $J_{7,8}=6.5$, $J_{1,8}=4.5\text{ Hz}$]. Auch bei Variation der Reaktionsbedingungen (Persäure, Temperatur, Pufferung) ließen sich die früh einsetzenden Folge- und Zersetzungssprozesse nicht weiter zurückdrängen. Mit $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (CH_2Cl_2 , 20°C) fällt kein (10a) an. Rasch und praktisch einheitlich ist der Epoxidierungsenschluß (10a)–(11a) [85–90%; 36–40% bezogen auf (5b), $\text{Fp}=93$ – 94°C (Aceton/ CCl_4); (11b): $\text{Fp}=85^\circ\text{C}$ (CCl_4 /Pentan); ^1H -NMR (CDCl_3 , 360 MHz): $\delta=4.90$ (d, 8-H), 3.59 (dd, 1-H), 3.35–3.45 (m, 4-, 5-H), 3.30 (d, 9-H), 3.20 (dt, 2-H), 3.16 (dt, 7-H), 2.21 (s, OCH_3); $J_{1,2}=3$, $J_{1,9}=4.5$, $J_{2,4}=3$, $J_{4,5}=0$, $J_{5,7}=5$, $J_{7,8}=5.5$, $J_{8,9}=0\text{ Hz}$; ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta=170.4$ (CO), 73.2 (C-8), 57.5, 55.8 (C-7, -9), 51.9, 50.8, 49.2, 48.6 (C-1, -2, -4, -5)].

Die Alternative, (5a) zuerst in (9a) umzuwandeln – die Konformation mit quasi *trans*-diaxialen OH/Br-Substituenten ist leicht erreichbar – und anschließend zu epoxidieren, ist weniger günstig. Zwar wird (9a) unter Standardbedingungen quantitativ erhalten [$\text{Fp}=93$ – 94°C (Ethylacetat/Benzol); (9b): $\text{Fp}=108$ – 109°C (CCl_4)], doch ist die Epoxidation von (9a) eher noch langsamer und komplexer als bei (5a) und zudem nicht stereoselektiv [jeweils ca. 5–10% (8a) und (11a)]^[8].

Die Verbindungen (5)–(14) sind durch Elementaranalyse und spektrale Daten (MS-, IR-, ^1H -, ^{13}C -NMR) voll charakterisiert, die Stereochemie der Endprodukte (8) und (11) ist u. a. durch Oxidation zu den Tropontrioxiden sowie durch Vergleich mit den daraus hergestellten *exo/endo*-Alkoholen auch chemisch gesichert^[21].

Eingegangen am 21. Juni 1978 [Z 39]

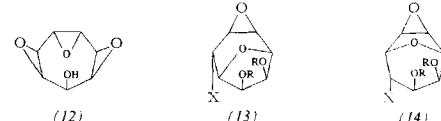
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(4b): 59992-03-9 / (5a): 67598-52-1 / (5b): 67598-53-2 / (6a): 67598-54-3 / (6b): 67598-55-4 / (6c): 67598-56-5 / (6d): 67598-57-6 / (7a): 67598-58-7 / (7c): 67598-59-8 / (7d): 67598-60-1 / (8a): 67598-61-2 / (8b): 67598-62-3 / (9a): 67598-63-4 / (9b): 67598-64-5 / (10a): 67650-77-5 / (10b): 67598-65-6 / (11a): 67650-78-6 / (11b): 67650-79-7.

[1] a) H. Prinzbach, R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp, D. Hunkler, *Angew. Chem.* 87, 349 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 347 (1975), zit. Lit.; b) vgl. z. B. die Synthese von Streptamin aus *cis*-Benzoltrioxid: R. Schwesinger, H. Prinzbach, *ibid.* 87, 625 (1975) bzw. 14, 630 (1975).

[2] Den dritten isomeren Alkohol (α,β,α) (12) haben wir aus α,β,α -Tropontrioxid gewonnen; H. Prinzbach, W. Seppelt, H. Fritz, noch unveröffentlicht.



[3] Bei Versuchen zur radikalischen Halogenierung der CH_2 -Gruppe in *cis*-Tropolidentrioxid [4] wurde nur Substitution an den Epoxidringen beobachtet; Ch. Rücker, Dissertation, Universität Freiburg 1979.

[4] H. Prinzbach, Ch. Rücker, *Angew. Chem.* 88, 611 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 559 (1976).

[5] W. Tochtermann, *Fortschr. Chem. Forsch.* 15, 378 (1970).

[6] Isoliert und charakterisiert werden konnten die Ether und Chloride vom Typ (13)/(14), $X=\text{OCH}_3$, Cl .

[7] R. Schwesinger, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 84, 990 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 559 (1976).

[8] Über (9a) kann z. B. durch Oxidation mit RuO_4 (RuO_2 , 2 Äquiv. NaIO_4 , $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$, 20°C) das bisher unbekannte *cis*-2,3,4,5-Tropondioxid ($\text{Fp}=88^\circ\text{C}$, 44–60%; $J_{1,2}=3$, $J_{2,4}=4$, $J_{4,6}=1.8$, $J_{6,7}=12$, $J_{7,8}=3.5$, $J_{1,8}=4\text{ Hz}$) gewonnen werden.