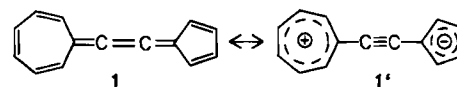


Arbeitsvorschrift

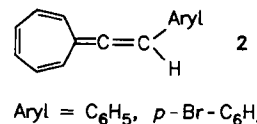
Eine eisgekühlte Lösung von 4.0 mmol Allylamin in 4 mL MeOH wurde mit CO₂ gesättigt. Nach Zugabe von 2 mmol I₂ wurde weitere 5 min CO₂ eingeleitet. Anschließend wurde die Lösung unter CO₂ 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Iod wurde mit wäßriger Na₂S₂O₃-Lösung zerstört, und MeOH wurde bei weniger als 40°C im Vakuum entfernt. Extraktion des Rückstands mit Ethylacetat, Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Solvens ergab 5-Iodmethyl-2-oxazolidinone, die durch Umkristallisation aus Ethylacetat gereinigt wurden. Analog wurden die Homoallylamine umgesetzt. Durch einwöchige Reaktion in Gegenwart von 2 mmol Cs₂CO₃ wurde die Ausbeute auf die in Tabelle 1 in Klammern angegebenen Werte erhöht.

Eingegangen am 22. Oktober 1986,
veränderte Fassung am 2. Januar 1987 [Z 1961]

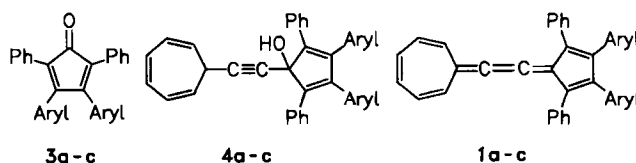


nerhalb der intensiv untersuchten Cumulene^[1] ist 1 daher sowohl hinsichtlich der Cumulenchemie als auch hinsichtlich der Chemie nicht-benzoider Arene von Interesse.

Bisher wurden nur wenige derartige Verbindungen beschrieben^[2]. Im Rahmen unserer Studien an Verbindungen aus Cumulen- und Cycloheptatrienyliden-Einheiten berichteten wir bereits über Cycloheptatrienylidenethylen-Derivate 2, die schon bei der Synthese dimerisierten^[3].



Nun konnten wir Derivate von 1, die als höhere Homologe von 2 betrachtet werden können, herstellen und ihre spektroskopischen Eigenschaften untersuchen (IR-, NMR-, Elektronenspektroskopie). Umsetzung von 2-Cycloheptatrienylethynylmagnesiumbromid^[4] mit den Tetraarylcyclopentadienonen 3a-c^[5] ergab die entsprechenden Cycloheptatrienylcyclopentadienylacetylene 4a-c (Tabelle 1).



a, Aryl = C₆H₅; b, Aryl = p-Cl-C₆H₄; c, Aryl = p-MeO-C₆H₄

Mit Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin entstanden aus diesen Alkinolen Gemische^[6] der entsprechenden Chlorcyclopentadienylcycloheptatrienylacetylene und 1-Chlor-1-cycloheptatrienyl-2-cyclopentadienylidenethylen. Die Verbindungen 1a-c (Tabelle 1) wurden aus den Gemischen durch Behandeln mit Triethylamin in Ether im Überschuß erhalten. Sie sind im festen Zustand relativ stabil und ergeben korrekte M⁺-Peaks im Massenspektrum. In Lösung zersetzen sie sich langsam, ohne daß die Bildung von Dimeren nachgewiesen werden konnte.

Tabelle 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte der Produkte 1a-c und 4a-c.

Verbindung	Ausbeute [%]	Fp [°C]
1a	90	183–184 (Zers.)
1b	61	198–199 (Zers.)
1c	62	147–150 (Zers.)
4a	57	182–184
4b	69	198–200
4c	68	121–123

Die Streckschwingungen der Cumulenbindungen (in KBr; $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 2036 m (1a), 2040 m (1b), 2028 m (1c)) ähneln denen von Tri- und Tetraarylbutatrienen, für die Absorptionen bei etwa 2032 cm⁻¹ angegeben werden^[7]. 1a-c absorbieren nicht im Acetylenbereich, was gegen eine große Bedeutung der 1' entsprechenden Grenzstrukturen spricht. Die Unterschiede in der Lage der Cumulenabsorptionen läßt sich über einen Einfluß der Arylsubstituenten an den Positionen 3 und 4 der Cyclopentadienylidengruppe auf die Bedeutung der Grenzstruktur 1' erklären.

Synthese und Eigenschaften von 1-Cycloheptatrienyliden-2-cyclopentadienylidenethylen-Derivaten

Von Takashi Toda*, Norihiko Shimazaki und Toshio Mukai

In Cycloheptatrienylidencyclopentadienylidenethylen 1 sind eine Fulven- und eine Heptafulven-Einheit durch eine Doppelbindung zu einem cumulierten System verknüpft. 1 kann aufgrund der Resonanzstruktur 1' als push-pull-substituiertes Cumulen betrachtet werden. In-

* Prof. Dr. T. Toda [*], Dr. N. Shimazaki, Prof. Dr. T. Mukai
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University
Sendai 980 (Japan)

[*] Derzeitige Adresse:
Department of Industrial Chemistry,
Faculty of Engineering, Utsunomiya University
Utsunomiya 321 (Japan)

ren: Der -I-Effekt von Cl in **1b** erhöht den Beitrag der **1'** entsprechenden Grenzstruktur, der +M-Effekt von OMe in **1c** erniedrigt ihn.

In den ^{13}C -NMR-Spektren von **1a-c** in CDCl_3 ist die Resonanz der am stärksten entschirmten C-Atome bei $\delta \approx 143$. Diese Hochfeldverschiebung verglichen mit dem entsprechenden Signal von Tetraphenylbutatrien ($\delta = 152^{[8]}$) spricht für einen schwachen Acetylencharakter der zentralen Bindung von **1a-c** gemäß **1'**. In den Elektronenspektren von **1a-c** in Benzol sind jeweils drei Absorptionen zu erkennen: λ_{max} [nm] (ϵ): **1a**: 280 (27 500 sh), 360 (4000 sh), 538 (13 200); **1b**: 287 (29 500), 360 (5000), 547 (37 100); **1c**: 280 (25 700), 360 (7250), 545 (19 900). Die längstwellige Bande ist immer sehr breit $^{[9]}$. Von besonderem Interesse sind die Emissionsspektren von **1a-c**, die nach Anregung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 360$ nm bei $\lambda \approx 450$ nm erhalten werden: Da durch Anregung im Bereich der langwelligen Absorption bei $\lambda = 530$ –560 nm keine Emission beobachtet wird, ordnen wir diese Fluoreszenzspektren der Emission aus dem Zustand S_2 zu $^{[10]}$.

Eingegangen am 22. Oktober 1986,
veränderte Fassung am 2. Januar 1987 [Z 1962]

- [1] Übersichten: H. Fischer in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Alkenes*, Wiley, New York 1964, Kap. 13; S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds*, Wiley, New York 1980, Teil I und II.
- [2] Ried et al. berichteten über die Synthese von Tetrabenzo-Derivaten, jedoch ohne deren Eigenschaften zu beschreiben: W. Ried, W. Schlegelmilch, S. Piesch, *Chem. Ber.* 96 (1963) 1221; Iyoda et al. und Yoshida beschrieben die Synthese isoelektronischer Verbindungen mit der Bisdehydro[13]annulengruppe als terminaler Gruppe. Auch Gompper et al. berichteten über die Darstellung von push-pull-substituierten Butatrienen: M. Iyoda, S. Tanaka, K. Nishioka, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2861; Z. Yoshida, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1059; R. Gompper, U. Wolf, *Tetrahedron Lett.* 1970, 4263.
- [3] T. Toda, N. Shimazaki, T. Mukai, *Chem. Lett.* 1979, 171; T. Toda, N. Shimazaki, T. Mukai, C. Kabuto, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4001.
- [4] R. M. Hoskinson, *Aust. J. Chem.* 23 (1970) 399.
- [5] Die Cyclopentadienone wurden nach dem Johnson-Verfahren aus Dibenzylketon und dem entsprechenden Benzil erhalten: J. R. Johnson, O. Grummitt, *Org. Synth. Collect. Vol.* 3 (1955) 805.
- [6] Die IR-Spektren aller Gemische wiesen schwache Absorptionen bei $\tilde{\nu} \approx 2210$ und 1950 cm^{-1} auf.
- [7] R. Kuhn, H. Fischer, *Chem. Ber.* 92 (1959) 1849.
- [8] J. P. C. M. van Dongen, M. J. A. de Bie, R. Stern, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1371.
- [9] In polareren Lösungsmitteln wie Acetonitril, Aceton, Anisol etc. wurde eine Rotverschiebung der längstwelligen Absorptionsbanden von **1a-c** beobachtet, die andeutet, daß der Grundzustand der Cumulene **1a-c** weniger polar ist als ihr erster angeregter Zustand.
- [10] Emissionsspektren in Lösung aus dem Zustand S_2 sind selten. Für Beispiele siehe M. Beer, H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1390; S. Murata, C. Iwanaga, T. Toda, H. Kokubun, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76 (1972) 1176; sowie die Übersichten N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, USA 1978, S. 147–148, 184–185; N. J. Turro, V. Ramamurthy, W. Cherry, W. Franeth, *Chem. Rev.* 78 (1978) 125.

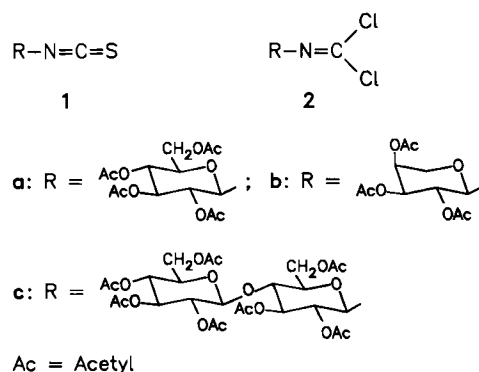
Glycosyl-isocyaniddichloride – neue Synthesebausteine für die Zuckerchemie**

Von Tillmann Hassel* und Hanns Peter Müller

Professor Ernst Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet

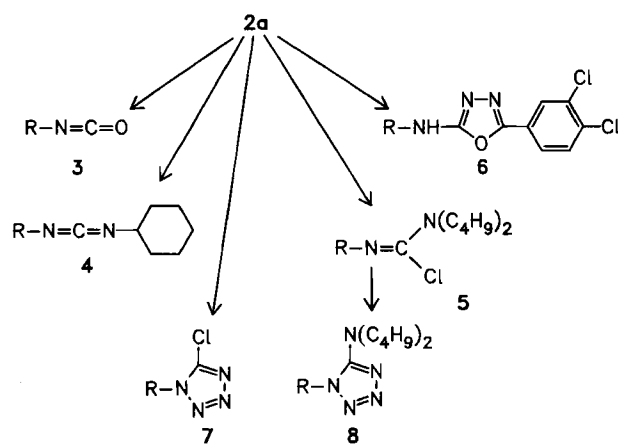
Organo-isocyaniddichloride sind wegen ihrer vielseitigen Reaktionsmöglichkeiten $^{[1]}$ interessante Zwischenprodukte für Heterocyclensynthesen. Diese Verbindungen

können durch Umsetzung von Organo-isothiocyanaten mit Chlor hergestellt werden. Wir berichten über die Synthese von Glycosyl-isocyaniddichloriden **2a-c** durch Chlorierung der leicht zugänglichen $^{[2,3]}$ Glycosyl-isothiocyanate **1a-c** und zeigen an ersten Beispielen, daß sich das Synthesepotential $^{[1]}$ der Isocyaniddichloride auch in der Kohlenhydratchemie nutzen läßt.



Aus dem Glucosederivat **1a** $^{[3]}$ erhält man mit Chlor in Chloroform $^{[4]}$ das Isocyaniddichlorid **2a** vom Fp = 125°C in 92% Ausbeute. Analog kann man Glycosyl-isothiocyanate von Pentosen einsetzen; die L-Arabinoverbindung **1b** liefert **2b** als Öl mit 78% Ausbeute. Als Beispiel für ein Disaccharid haben wir Cellobiose verwendet; das bekannte Isothiocyanat **1c** $^{[2]}$ wird quantitativ in das Isocyaniddichlorid **2c** vom Fp = 200°C überführt.

Verbindung **2a** gibt ohne Aminolyse oder Acidolyse der Schutzgruppen die für Isocyaniddichloride typischen Reaktionen $^{[1]}$. Durch 40 min Erhitzen von 0.2 mol **2a** mit 0.2 mol Methansulfonsäure $^{[5]}$ in 400 mL Chlorbenzol auf 110°C erhält man das Isocyanat **3**, Fp = 115°C $^{[6]}$, Ausbeute 73%. Die Reaktion von 0.1 mol **2a** mit 0.1 mol Cyclohexylamin in Gegenwart von 0.2 mol Triethylamin in 200 mL Toluol bei -20 bis 0°C führt in 12 h quantitativ zum Carbodiimid **4**, Fp = 80°C $^{[7]}$, und aus Toluol mit je 0.03 mol/L **2a**, Dibutylamin und Triethylamin kann man nach 12 h bei 0°C das Chlorformamidin **5** isolieren, Fp = 92°C , Ausbeute 70%.



Auch die Synthese von Heterocyclen ist mit Glycosyl-isocyaniddichloriden **2** möglich. Tropft man zu einer Lösung von 0.1 mol **2a** und 1 mol Triethylamin in 200 mL Dimethylformamid (DMF) bei 0°C 0.1 mol 3,4-Dichlorbenzoylhydrazin in 70 mL DMF und rührt 15 min bei Raumtemperatur, dann wird durch Aufarbeitung das Oxadiazol **6** erhalten, Fp = 181°C , Ausbeute 60%. Die Umsetzung von

[*] Dr. T. Hassel, Dr. H. P. Müller
Bayer AG, Zentralbereich Zentrale Forschung, ZF-FKH,
Gebäude Q 18
D-5090 Leverkusen

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert (Projekt 03 C 1439).