

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-Iodomethyl-2-oxazolidinone, die durch Umkristallisation aus Ethylacetat gereinigt wurden. Analog wurden die Homoolallyamine 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]

- [1] Übersichten: M. E. Vol'pin, I. S. Kolomnikov, *Organomet. React.* 5 (1975) 313; S. Inoue, N. Yamazaki: *Organic and Bioorganic Chemistry of Carbon Dioxide*, Kodan-sha, Tokio 1980, zit. Lit.
- [2] N. Matsumura, T. Ohba, S. Yoneda, *Chem. Lett.* 1981, 317; T. Bodnar, S. J. LaCroce, A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3928.
- [3] H. Kisch, R. Millini, I.-J. Wang, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1090; P. Binger, H.-J. Weintz, *ibid.* 117 (1984) 654; G. Burkhardt, H. Hoberg, *Angew. Chem.* 94 (1982) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 76; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 147; D. J. Daresbourg, R. K. Hanckel, C. G. Banch, M. Pala, D. Simmons, J. N. White, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7463; T. Aida, S. Inoue, *ibid.* 105 (1983) 1304; T. Tsuda, Y. Chujo, T. Saegusa, *ibid.* 102 (1980) 431; Y. Inoue, R. Ohashi, M. Toyofuku, H. Hashimoto, *Nippon Kagaku Kaishi* 1985, 533; T. Fujinami, T. Suzuki, M. Kamiya, S. Fukuzawa, S. Sakai, *Chem. Lett.* 1985, 199; B. Demerseman, R. Mahé, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1394; F. Sato, S. Iijima, M. Sato, *ibid.* 1981, 180; A. Dohring, P. W. Jolly, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3021; K.-E. Backvall, O. Karlsson, S. O. Ljunggren, *ibid.* 21 (1980) 4985; H. Sugimoto, I. Kawata, H. Taniguchi, Y. Fujiwara, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) C44.
- [4] H. J. Bestmann, G. Schmid, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3037; G. Ege, K. Gilbert, *ibid.* 1979, 4253.
- [5] Beispielsweise die Kolbe-Schmidt-Reaktion, neueres Beispiel: L. A. Cate, *Synthesis* 1983, 385.
- [6] Bildung von Kohlensäureestern aus Carbonaten: G. Rokicki, W. Kuran, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 1662; J. A. Cella, S. W. Bacon, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1122.
- [7] CO₂-Fixierung durch Charge-Transfer- oder photochemische Prozesse: S. W. Froelicher, B. S. Freiser, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6863; K. Kitamura, S. Tazuke, *Chem. Lett.* 1983, 1109; S. Toki, S. Hida, S. Takamuku, H. H. Sakurai, *Nippon Kagaku Kaishi* 1984, 152.
- [8] T. Hayashi, *Rikagaku Kenkyusho Iho II* (1932) 133; H. B. Wright, M. B. Moor, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 3865; M. Kato, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 285.
- [9] a) T. Toda, *Chem. Lett.* 1977, 957; *Nippon Kagaku Kaishi* 1982, 228; N. Saito, K. Hatakeyama, S. Ito, T. Asano, T. Toda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 1629; b) T. Asano, N. Saito, S. Ito, K. Hatakeyama, T. Toda, *Chem. Lett.* 1978, 311; c) zu analogen Reaktionen siehe Y. Yoshida, S. Inoue, *ibid.* 1977, 1375; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1979, 3146; Y. Yoshida, S. Ishii, T. Yamashita, *Chem. Lett.* 1984, 1571.
- [10] Kürzlich berichteten Cardillo et al. über ähnliche Reaktionen, bei denen sie Amberlyst A26 als Katalysator verwendeten. Jedoch unterscheidet sich ihr Konzept, CO₂ zu nutzen, von unserem: G. Cardillo, M. Orena, S. Sandri, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 713.

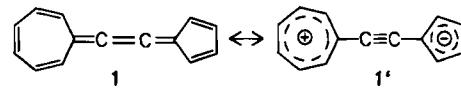
Synthese und Eigenschaften von 1-Cycloheptatrienyliden-2-cyclopentadienylidenethylen-Derivaten

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-

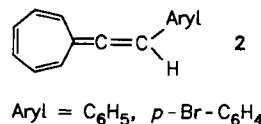
* Prof. Dr. T. Toda [†], Dr. N. Shimazaki, Prof. Dr. T. Mukai
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University
Sendai 980 (Japan)

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



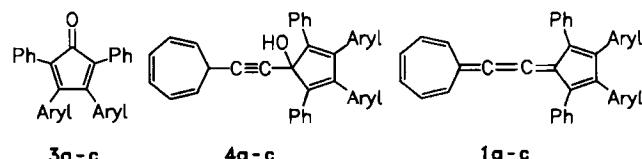
nerhalb der intensiv untersuchten Cumulene^[1] ist **1** daher sowohl hinsichtlich der Cumulenchemie als auch hinsichtlich der Chemie nicht-benzoïder Arene von Interesse.

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].



Aryl = C₆H₅, p-Br-C₆H₄

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 M⁰-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 Strettschwingungen 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.

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 Absorbtionen zu erkennen: λ_{max} [nm] (ϵ): **1a**: 280 (27500 sh), 360 (4000 sh), 538 (13200); **1b**: 287 (29500), 360 (5000), 547 (37100); **1c**: 280 (25700), 360 (7250), 545 (19900). 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 Tetrabenzolo-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 Dibenzylketonen 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 Absorbtionen bei $\nu \approx 2210$ 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 längstwülligen 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.

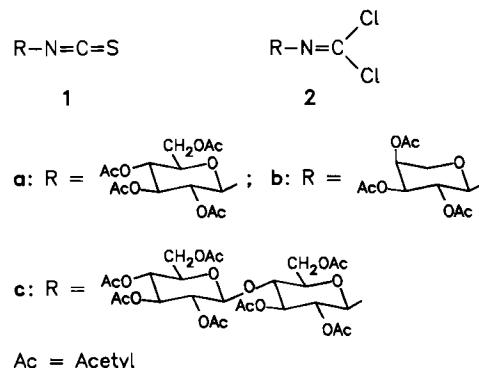
Glycosyl-isocyaniddichloride – neue Synthesebausteine für die Zuckerchemie**

Von Tillmann Hassel* und Hanns Peter Müller

Professor Ernst Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet

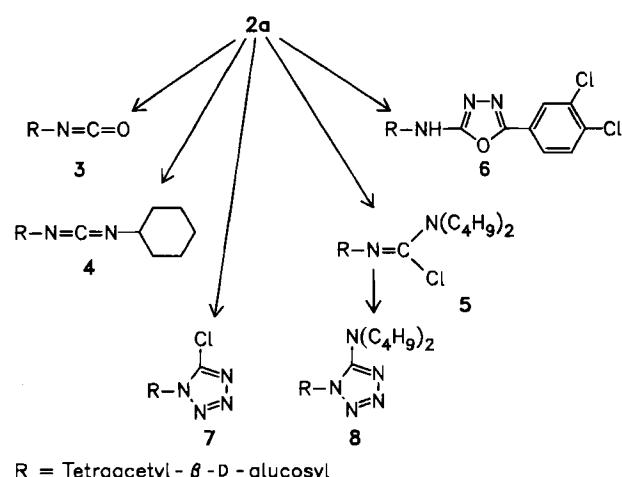
Organoo-isocyaniddichloride sind wegen ihrer vielseitigen Reaktionsmöglichkeiten^[1] interessante Zwischenprodukte für Heterocyclensynthesen. Diese Verbindungen

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^[1,1] der Isocyaniddichloride auch in der Kohlenhydratchemie nutzen läßt.



Aus dem Glucosederivat **1a**^[3] erhält man mit Chlor in Chloroform^[4] das Isocyaniddichlorid **2a** vom $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$ 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 $\text{Fp} = 200^\circ\text{C}$ 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**, $\text{Fp} = 115^\circ\text{C}$ ^[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**, $\text{Fp} = 80^\circ\text{C}$ ^[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, $\text{Fp} = 92^\circ\text{C}$, Ausbeute 70%.



$\text{R} = \text{Tetraacetyl-}\beta\text{-D-glucosyl}$

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 röhrt 15 min bei Raumtemperatur, dann wird durch Aufarbeitung das Oxadiazol **6** erhalten, $\text{Fp} = 181^\circ\text{C}$, 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).