

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  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **1a-c** in  $\text{CDCl}_3$  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:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ): **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  $\text{S}_2$  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  $1950 \text{ cm}^{-1}$  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  $\text{S}_2$  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.

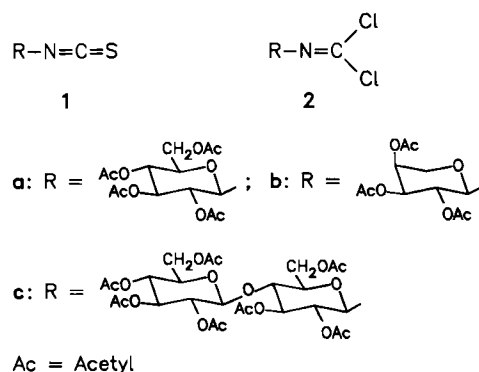
## Glycosyl-isocyaniddichloride – neue Synthesebausteine für die Zuckerchemie\*\*

Von Tillmann Hassel\* und Hanns Peter Müller

Professor Ernst Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet

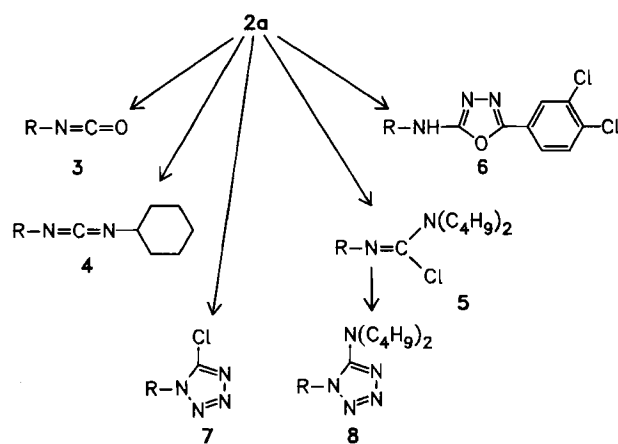
Organo-isocyaniddichloride sind wegen ihrer vielseitigen Reaktionsmöglichkeiten $^{[1]}$  interessante Zwischenprodukte für Heterocyclensynthesen. Diese Verbindungen

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 =  $125^\circ\text{C}$  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 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  $110^\circ\text{C}$  erhält man das Isocyanat **3**, 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  $0^\circ\text{C}$  führt in 12 h quantitativ zum Carbodiimid **4**, 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  $0^\circ\text{C}$  das Chlorformamidin **5** isolieren, Fp =  $92^\circ\text{C}$ , Ausbeute 70%.



R = Tetraacetyl- $\beta$ -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  $0^\circ\text{C}$  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 =  $181^\circ\text{C}$ , 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).

0.05 mol **2a** mit der äquivalenten Menge Natriumazid in 150 mL DMF bei Raumtemperatur führt in 30 min zum Chlortetrazol **7**,  $F_p = 172^\circ\text{C}$ , Ausbeute 60%. Die entsprechende Dibutylaminoverbindung **8** kann aus **2a** über **5** analog durch 1 h Reaktion mit Natriumazid hergestellt werden. Sie schmilzt bei  $87^\circ\text{C}$  und läßt sich in 40% Ausbeute, bezogen auf **5**, isolieren.

Die Strukturen aller neuen Verbindungen sind durch Elementaranalyse, IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren belegt<sup>[8]</sup>. Die Beispiele zeigen, daß Glycosyl-isocyanidchloride leicht zugängliche, wertvolle Zwischenprodukte für Synthesen in der Kohlenhydratreihe sind.

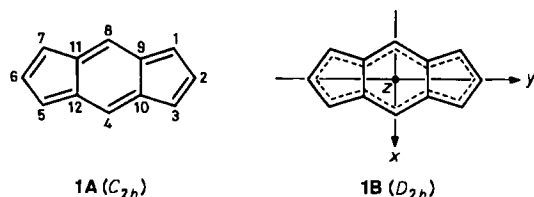
Eingegangen am 17. Dezember 1986,  
veränderte Fassung am 26. Januar 1987 [Z 2015]

- [1] E. Kühle, B. Anders, G. Zumach, *Angew. Chem.* 79 (1967) 663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 649; E. Kühle, *ibid.* 81 (1969) 18 bzw. 8 (1969) 20.  
[2] T. Hassel, H. P. Müller, DOS 3341018 (1985), Bayer AG; vgl. *Chem. Abstr.* 104 (1986) 51081a.  
[3] M. J. Camarasa, P. Fernández-Resa, M. T. Garcia-Lopez, F. G. de las Heras, P. P. Mendez-Castrillón, A. San Felix, *Synthesis* 1984, 509.  
[4] Man legt das Isothiocyanat **1** bei  $0^\circ\text{C}$  in alkoholfreiem Chloroform vor, chloriert bis zum Verschwinden der IR-Bande der Isothiocyanatgruppe, leitet noch einmal so lange Chlor ein, erwärmt auf Raumtemperatur und zieht Lösemittel, überschüssiges Chlor und Dichlorsulfan über eine Kühlfalle ab. Der Rückstand besteht aus dem Produkt **2**, welches nach üblichen Methoden gereinigt werden kann.  
[5] D. Arlt, DOS 1643975 (1967), Bayer AG; vgl. *Chem. Abstr.* 74 (1971) 87593.  
[6] A. Piskala, F. Šorm, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 29 (1964) 2060.  
[7] J. C. Jochims, *Angew. Chem.* 77 (1965) 454; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 435.  
[8] Die Isocyanidchloride **2a–c** zeigen eine charakteristische IR-Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$ ; in den in  $\text{CDCl}_3$  gemessenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erscheint das Kohlenstoffsignal der funktionellen Gruppe zwischen  $\delta = 131.4$  (**2b**) und  $132.8$  (**2a**).

## Der Einfluß von Substituenten auf die Doppelbindungslokalisierung am Beispiel des *s*-Indacens\*\*

Von Edgar Heilbronner\* und Zhong-zhi Yang  
Für Gerhard Quinkert, zum Sechzigsten

Über die Theorie der Doppelbindungslokalisierung in  $\pi$ -Systemen und der damit oft verbundenen Symmetriereduktion existiert eine umfangreiche Literatur, beginnend mit den Arbeiten von H. C. Longuet-Higgins und L. Salem<sup>[1]</sup> bis zu den Untersuchungen von T. Nakajima et al.<sup>[2,3]</sup>. Im Rahmen ihrer Untersuchungen über *s*-Indacen **1**<sup>[4]</sup> haben sich Hafner et al.<sup>[5]</sup> mit der Frage befaßt, wie und in welchem Ausmaß Substituenten die Tendenz zur Lokalisierung der Doppelbindungen, d.h. die Differenz



[\*] Prof. Dr. E. Heilbronner  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

Prof. Dr. Z.-z. Yang  
Institute for Theoretical Chemistry, Jilin University  
Changchun, Volksrepublik China

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Firmen Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche und Sandoz gefördert.

$\Delta_{\text{loc}}^{\text{deloc}} H_m^0 = \Delta_f H_m^0(\mathbf{1B}) - \Delta_f H_m^0(\mathbf{1A})$  der molaren Standardbildungsenthalpien, beeinflussen. Sie erhielten mit dem MINDO/3-Verfahren die in Tabelle 1 angegebenen Werte.

Eine einigermaßen zuverlässige, quantitative Berechnung von  $\Delta_{\text{loc}}^{\text{deloc}} H_m^0$  ist nur mit Mehrelektronenmodellen möglich, jedoch erweisen sich solche Modelle als wenig ergiebig für die Herleitung heuristischer Regeln, die man qualitativ zur Planung und Deutung von Experimenten verwenden kann. Am Beispiel von *s*-Indacen soll gezeigt werden, wie man zu solchen Regeln gelangen kann.

Vor längerer Zeit wurde ein Algorithmus abgeleitet<sup>[6]</sup>, mit dem die Frage beantwortet werden kann, ob ein  $\pi$ -System, das sich über alle Kohlenstoffatome eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs  $C_nH_m$  (z. B.  $C_{12}H_8 = s$ -Indacen **1**) erstreckt, bevorzugt mit lokalisierten Doppelbindungen (z. B. **1A**) vorliegen wird, oder nicht (z. B. **1B**). Man berechnet zunächst im Rahmen des Standard-HMO-Modells (alle  $\beta_{\mu\nu} = \beta$ , alle  $\alpha_\mu = \alpha$ ; höchstmögliche Symmetrie) die Matrix  $\pi = (\pi_{\mu\nu, \rho\sigma})$  der Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeiten, die für den hier interessierenden Sonderfall der Grundkonfiguration eines neutralen  $\pi$ -Systems mit gerader Zentrenzahl  $n$  und abgeschlossener Elektronenschale durch Gleichung (a) definiert sind<sup>[7]</sup> ( $c_{\mu j}$  ist der Koeffizient des  $p$ -Orbitals am Zentrum  $\mu$  im MO  $\psi_j$ ;  $x_j$  ist der  $j$ -te Ei-

$$\pi_{\mu\nu, \rho\sigma} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \sum_{k=\frac{n}{2}+1}^n \frac{(c_{\mu j} c_{\nu k} + c_{\mu k} c_{\nu j})(c_{\rho j} c_{\sigma k} + c_{\rho k} c_{\sigma j})}{x_j - x_k} \quad (\text{a})$$

genwert der Hückel-Matrix). In einem zweiten Schritt berechnet man die Eigenwerte  $\lambda_r$  und die dazu gehörigen Eigenvektoren  $u_r = (u_{\mu\nu, r})$  der Matrix  $\pi$ . Ist der größte Eigenwert  $\lambda_{\text{max}}$  größer als ein kritischer Wert  $\lambda_{\text{crit}}$ , wird das  $\pi$ -System lokalisierte Bindungen bevorzugen, so wie sie durch den  $\lambda_{\text{max}}$  entsprechenden Eigenvektor  $u_{\text{max}} = (u_{\mu\nu, \text{max}})$  beschrieben werden.  $\lambda_{\text{crit}}$  ist eine Funktion der  $\sigma$ -Kraftkonstante der CC-Bindungen, des Werts  $\beta_0$  des Resonanzintegrals und der Ableitung  $\beta'_0 = (d\beta/dR)_0$  beim Abstand  $R_0$  zwischen gebundenen Zentren. Eine erste grobe Abschätzung liefert  $\lambda_{\text{crit}} \approx 1.7$ <sup>[6]</sup>. Bei nicht-alternierenden  $\pi$ -Systemen ergab sich unter anderem<sup>[8]</sup>: Azulen:  $\lambda_{\text{max}} = 1.3$ ; Pentalen:  $\lambda_{\text{max}} = 2.4$ ; *s*-Indacen:  $\lambda_{\text{max}} = 1.6$ . Wie bekannt, zeigt Azulen keine, Pentalen<sup>[9]</sup> hingegen eine ausgeprägte Bindungsalternanz.

Beschränken wir uns zunächst auf rein induktive Störungen, d.h. ein Substituent X in Stellung  $\zeta$  des  $\pi$ -Systems stört den lokalen  $\alpha$ -Wert um  $\delta\alpha_\zeta = \delta h_\zeta \beta$ , so wird der Einfluß von X auf die Lokalisierungstendenz durch das Vorzeichen und den Betrag von  $\delta\lambda_{\text{max}}$  [Gl. (b)] bestimmt. Substituiert man *s*-Indacen in den symmetrieäquivalenten Positionen  $\zeta = 1, 3, 5, 7$  oder  $\zeta = 2, 6$  oder  $\zeta = 4, 8$  so, daß die  $D_{2h}$ -Symmetrie von **1B** erhalten bleibt, findet man Substituenteneinflüsse gemäß (c).

$$\delta\lambda_{\text{max}} = \left( \frac{\partial\lambda_{\text{max}}}{\partial\alpha_\zeta} \right) \delta\alpha_\zeta = \left( \frac{\partial\lambda_{\text{max}}}{\partial h_\zeta} \right) \delta h_\zeta \quad (\text{b})$$

$$\begin{aligned} \zeta = 1, 3, 5, 7 \quad \left( \frac{\partial\lambda_{\text{max}}}{\partial h_\zeta} \right) &= 0.95 \\ \zeta = 2, 6 &= -0.50 \\ \zeta = 4, 8 &= 0.63 \end{aligned} \quad (\text{c})$$

Für X = Alkyl beträgt  $\delta\alpha_\zeta \approx 1\text{ eV}^{[10]}$ , d.h.  $\delta h_\zeta \approx -0.3$ , wenn man für  $\beta \approx -3\text{ eV}$  annimmt. Einsetzen der Werte von (c) in (b) liefert für 1,3,5,7-Tetraalkyl-*s*-indacen **2**  $\delta\lambda_{\text{max}} = -0.28$  und für 2,4,6,8-Tetraalkyl-*s*-indacen **3**  $\delta\lambda_{\text{max}} = -0.04$ . Die resultierenden  $\lambda_{\text{max}}$ -Werte sind in Ta-