

- [4] a) W. Bartmann, B. M. Trost (Hrsg.): *Selectivity – A Goal for Synthetic Efficiency*, VCH, Weinheim 1984; b) L. F. Tietze in [4a], S. 299; c) L. F. Tietze, H. Meier, H. Nutt, *Liebigs Ann. Chem.* 1990, 253, zit. Lit.; d) L. F. Tietze, J. Fennen, E. Anders, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1371.
- [5] **5a:** $F_p = 195\text{--}197^\circ\text{C}$; $[\alpha]^{20}_D = +92.0^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.99$ (s, 3H; 18-CH₃), 1.08 (s, 9H; *tert*-Butyl-H), 1.14–2.28 (m, 7H; 11-H_{ax}, 12-H₂, 15-H₂, 16-H₂), 2.2 (dd, $J = 10, 11$ Hz, 1H; 8-H), 2.68 (dt, $J = 3, 11$ Hz, 9-H), 2.81 (s, 1H; 14-OH), 3.1 (mc, 1H; 11-H_{eq}), 3.27 und 3.36 (2s, 2×3 H; 2 × N-CH₃), 3.53 (d, $J = 5$ Hz, 1H; 17-H), 4.92 (d, $J = 10$ Hz, 1H; 7-H), 7.36–7.46 (m, 5H; Phenyl-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.50$ (13-CH₃), 24.13 (C-11), 27.76 (N-CH₃), 28.18 [C(CH₃)₃], 28.65 (N-CH₃), 31.21, 32.28 und 34.77 (C-12, C-15 und C-16), 35.93 (C-9), 47.66 (C-8), 50.51 (C-13), 74.02 [C(CH₃)₃], 80.83 (C-17), 82.21 (C-14), 85.84 (C-7), 89.68 (C-10), 127.8, 127.9, 128.0 und 128.2 (C-Ph), 139.3 (*ipso*-C-Ph), 150.9 (C-3), 156.3 (C-5), 162.6 (C-1). **5b:** $[\alpha]^{20}_D = -96.0^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.68$ –1.87 (m, 7H; 11-H_{ax}, 12-H₂, 15-H₂, 16-H₂), 0.85 (s, 3H; 18-CH₃), 1.1 (s, 9H; *tert*-Butyl-H), 1.58 (s br, 1H; 14-OH), 1.79 (dd, $J = 9.5, 11$ Hz; 8-H), 3.02 (mc, 1H; 11-H_{eq}), 3.03 (ddd, $J = 3.5, 11, 11.5$ Hz; 1H, 9-H), 3.32 und 3.37 (2s, 2×3 H; 2 × N-CH₃), 3.56 (t, $J = 8$ Hz, 1H; 17-H), 5.07 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H; 7-H), 5.13–5.2 (m, 5H; Phenyl-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.94$ (13-CH₃), 24.70 (C-11), 26.92 (N-CH₃), 27.92 (N-CH₃), 28.70 [C(CH₃)₃], 29.46, 30.35 und 33.71 (C-12, C-15, C-16), 33.52 (C-9), 48.51 (C-13), 72.35 (C-17), 72.86 [C(CH₃)₃], 79.87 (C-14), 85.20 (C-7), 91.18 (C-10), 127.9, 127.9, 128.6 und 129.0 (C-Ph), 139.3 (*ipso*-C-Ph), 151.2 (C-3), 156.4 (C-5), 162.8 (C-1).
- [6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein – Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54461, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [7] Umsatz von **5a** ergibt nach 52 h **5a** und **5b** im Verhältnis von $1:2.2 \pm 0.1$; die analoge Umsetzung von **5b** führt zu **5a** und **5b** im Verhältnis von $1:2.2 \pm 0.1$ nach 24 h.
- [8] a) U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chem.* 83 (1971) 492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 496; b) Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1615.
- [9] a) Z. G. Hajos, R. A. Micheli, D. R. Parrish, E. P. Oliveto, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 3008; b) R. A. Micheli, Z. G. Hajos, N. Cohen, D. R. Parrish, L. A. Portland, W. Sciamanna, M. A. Scott, P. A. Wehrli, *ibid.* 40 (1975) 675.
- [10] a) R. B. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 579; b) W. G. Dauben, H. G. Wight, G. A. Boswell, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1787; c) E. Winterfeldt in [4a], S. 349; d) S. Takano, S. Sato, E. Goto, K. Ogasawara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 156.
- [11] C. G. Rao, *Org. Prep. Proced. Int.* 12 (1980) 225.
- [12] **13b:** 15 mmol **12a** werden in 135 mL $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$, 135 mL CH_3COOH und 8 mL H_2O gelöst und bei -15°C mit 2.5 Äquivalenten O_3 ozonisiert. Die Reaktionslösung wird mit 100 mL Toluol versetzt, im Vakuum eingeengt (Wiederholung bis zur Gewichtskonstanz) und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Zur Lösung der erhaltenen Carbonsäure **13a** in 15 mL wasserfreiem CH_3CN werden bei Raumtemperatur unter N_2 und starkem Röhren 15 mmol DBU und 17 mmol CH_3I gegeben. Nach 1 h wird mit 50 mL H_2O versetzt und dreimal mit je 50 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden mit H_2O gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingeengt. Flash-Chromatographie des Rohprodukts (Essiger/n-Hexan 1:4) ergibt den analysenreinen Oxo-carbonsäureester **13b**.
- [13] a) Wechselnde Ausbeuten mit Angabe des besten Ergebnisses; b) B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.* 90 (1978) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 522; c) A. Hassner, V. Alexanian, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4475.
- [14] J. E. Baldwin, R. C. Thomas, L. I. Kruse, L. Silberman, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2846.
- [15] A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* 1981, 165.

Bildung eines Aminoreduktions aus Glucose

Von Sabine Estendorfer, Franz Ledl* und Theodor Severin*

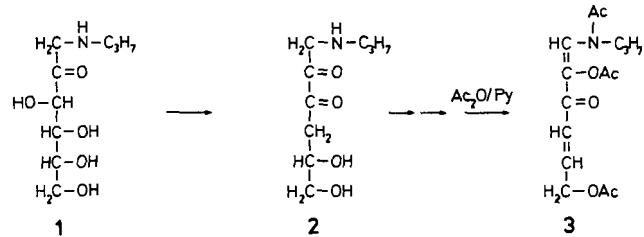
In vielen erhitzten Lebensmitteln reagieren reduzierende Zucker mit Aminosäuren oder Proteinen unter anderem zu

[*] Prof. Dr. T. Severin, S. Estendorfer
Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität
Sophienstraße 10, 8000 München 2
Prof. Dr. F. Ledl
Institut für Lebensmittelchemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, 7000 Stuttgart 80

braunen Produkten und charakteristischen Röstaromen (nichtenzymatische Bräunung, Maillard-Reaktion). Derartige Umsetzungen finden seit einiger Zeit das Interesse von Medizinern und Biochemikern, da man vermutet, daß krankhafte Veränderungen bei Diabetikern, Augenlinsentrübungen, Quervernetzungen von Proteinen und eventuell Alterungsprozesse auf Reaktionen von Zuckern mit Eiweißstoffen zurückzuführen sind^[1].

Weitgehend aufgeklärt sind nur die ersten Schritte der Maillard-Reaktion. Glucose reagiert mit Aminosäuren oder anderen primären oder sekundären Aminen zunächst zu Glucosylaminen, die sich leicht durch Amadori-Umlagerung in die entsprechenden *N*-substituierten 1-Amino-1-desoxyfructosen umwandeln^[2]. In Proteinen wird bevorzugt die Lysinseitenkette angegriffen. Durch Folgereaktionen entsteht ein außerordentlich komplexes Gemisch mit vielen noch unbekannten Verbindungen. Dabei bilden sich auch Substanzen mit Reduktoncharakter, die Lebensmittel vor oxidativem Verderb schützen können und so zur Lagerstabilität beitragen.

Wir haben als Umwandlungsprodukt einer Amadori-Verbindung ein offenketiges C_6 -Aminoreduktion isoliert. Bisher war nur ein C_4 -Aminoreduktion bekannt, das in erhitzten Zucker-Amin-Mischungen in sehr geringer Menge entstehen kann^[3]. Das von Hodge et al. isolierte „Piperidinohexosereduktion“ mit einem C_5 -Ring bildet sich nur mit sekundären Aminen^[4] und hat daher in Lebensmitteln keine große Bedeutung^[5].



Erhitzt man die aus Glucose und Propylamin darstellbare Amadori-Verbindung **1** in gepufferter, neutraler, wässriger Lösung mehrere Tage auf 37°C oder kürzere Zeit auf höhere Temperaturen (z. B. 5 h auf 60°C), so zerstellt sich **1** unter Bildung neuer reduzierender Verbindungen, die durch Chromatographie auf Kieselgel abgetrennt werden können. Nach Acetylierung und dünnenschichtchromatographischer Feinauf trennung isolierten wir das Aminoreduktion **3** in reiner Form. Die Struktur ergibt sich aus den Spektren. Die Kopplungskonstanten der Protonen an C-4 und C-5 zeigen, daß die *trans*-Form vorliegt. Die als Zwischenprodukt formulierten Dicarbonylverbindung **2** konnten wir kürzlich mit *o*-Phenyldiamin abfangen^[6]. Die bisherigen Experimente weisen darauf hin, daß bei höheren Temperaturen die Amadori-Verbindung **1** verstärkt das Amin abspaltet und sich dabei unter anderem in 1-Desoxy-2,3-hexodiulose und 3-Desoxy-1,2-hexulose sowie Folgeprodukte umwandelt.

Bei Reaktionen von Glucose mit Eiweiß sollten sich Reduktone des Typs **3** an Lysinseitenketten durch ihr Redox-Verhalten empfindlich nachweisen lassen.

Experimentelles

Eine Lösung von 4.8 g (18 mmol) des Oxalats von 1-Propyl-amino-1-desoxyfructose **1** in 20 mL Wasser wird mit ca. 2 g NaHCO_3 auf pH 7 eingestellt und ca. 70 h bei 37°C gehalten (oder z. B. 5 h bei 60°C). Man filtriert, dampft im

Vakuum ein und chromatographiert über eine Kieselgelsäule mit Essigester/Methanol (2/1). Die reduktionhaltige Fraktion färbt eine alkalische Lösung von 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid. Das Eluat wird eingedampft und ca. 12 h bei Raumtemperatur mit Ac₂O/Pyridin acetyliert. Man nimmt in Eiswasser/Dichlormethan auf und trennt über DC-Platten (Kieselgel 0.5 mm) mit Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (50/48/2). Die fluoreszenzlöschende Zone bei $R_f = 0.4$ wird mit warmem Ethylacetat eluiert. Die Ausbeute an 3 beträgt 0.1 %.
 3: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS int.): $\delta = 0.92$ (t, $J = 7$ Hz, 3H; CH₂-CH₃), 1.62 (sext., $J = 7$ Hz, 2H; CH₂CH₃), 2.11 (s, 3H; NCOC₂H₅), 2.28, 2.31 (s, je 3H; OCOC₂H₅), 3.68 (t, $J = 7$ Hz, 2H; NCH₂), 4.76 (dd, $J = 4.4$, 1.5 Hz, 2H; =CHCH₂O), 6.63 (br. d, $J = 15$ Hz, 1H; =CHC=O), 6.88 (dt, $J = 15$, 4.4 Hz, 1H; =CHCH₂), 7.77 (br.s, 1H; CHN). – ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS int.). $\delta = 11.11$ (CH₂CH₃), 20.49, 20.65, 22.05 (CO-CH₃), 22.38 (CH₂CH₃), 47.40 (NCH₂), 63.01 (CH₂O), 124.04 (=CHC=O), 127.71 (HCN), 130.80 (COC=), 140.31 (=CHCH₂), 168.43, 170.28, 170.46 (CH₂C=O), 183.21 (=HCC=O). – MS (70 eV): m/z [%]: 311 (4.4, M⁺), 269 (4.1), 251 (13.9), 238 (5.0), 227 (7.5), 209 (40.4), 196 (13.3), 167 (70.7), 150 (14.6), 138 (27.4), 110 (8.3), 96 (11.5), 84 (6.6), 68 (8.1), 43 (100). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2995(m), 1780(s), 1620(s), 800(m). – UV (Ethanol): λ_{max} [nm] (log ε) = 300 (4.24). – Korrekte CHN-Analyse.

Eingegangen am 4. Dezember 1989 [Z 3666]

CAS-Registry-Nummern:

Oxalat von 1, 71231-91-9; 3, 126134-91-6.

- [1] J. W. Baynes, V. M. Monnier: „The Maillard Reaction in Aging, Diabetes and Nutrition,” *Prog. Clin. Biol. Res.* 304 (1989) 1.
- [2] H. Paulsen, K. W. Pflugkaupt in W. Pigman, D. Horton (Hrsg.): *The Carbohydrates: Chemistry and Biochemistry, Vol. 1B*. Academic Press, New York 1980, S. 881.
- [3] F. Ledl, T. Severin, *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.* 169 (1979) 173.
- [4] F. Weygand, H. Simon, W. Bitterlich, J. E. Hodge, B. E. Fischer, *Tetrahedron* 6 (1958) 123.
- [5] F. Ledl, G. Fritsch, J. Hiebl, O. Pachmayr, T. Severin in M. Fujimaki, M. Namiki, H. Kato (Hrsg.): „Amino-Carbonyl Reaction in Food and Biological Systems” – Proceedings of the 3rd International Symposium on the Maillard Reaction, Kodansha Ltd., Tokyo 1986, S. 173.
- [6] J. Beck, F. Ledl, T. Severin, *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.* 188 (1989) 118; B. Huber, F. Ledl, *Carbohydr. Res.*, im Druck.

Oligorylene als Modelle für „Poly(*peri*-naphthalin)“**

Von Angelika Bohnen, Karl-Heinz Koch, Wolfgang Lüttke und Klaus Müllen*

Professor Wolfgang Roth zum 60. Geburtstag gewidmet

Anellierte Arene, die formal durch Verknüpfung aller *peri*-Positionen von Naphthalin zustande kommen, werden nach Clar als Rylene bezeichnet^[1]. Während die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Perylen 2a, dem ersten Glied in der Reihe dieser Naphthalinoligomere, eingehend beschrieben sind^[2–4], entzogen sich die ebenfalls bekannten höheren Homologen Terrylen 3a und Quaterrylen 4a wegen des schwierigen synthetischen Zugangs und ihrer extrem geringen Löslichkeit in organischen Solventien einer näheren Untersuchung^[5].

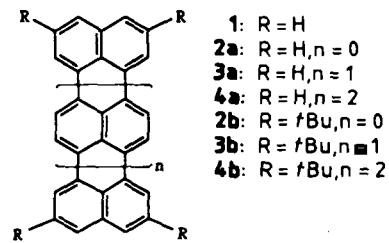
Theoretische Studien lassen diese höheren Rylene jedoch als besonders attraktiv erscheinen; so wird z. B. für Poly(*peri*-naphthalin) 1 eine niedrige Bandlücke und damit möglicherweise intrinsische Leitfähigkeit vorausgesagt^[6, 7].

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. A. Bohnen, Dipl.-Chem. K.-H. Koch Max-Planck-Institut für Polymerforschung Ackermannweg 10, D-6500 Mainz 1

Prof. Dr. W. Lüttke
Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen

[**] Polarylene und Polyarylenvinylene, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. – 1. Mitteilung: [10].

Um anhand von Experimentaldaten auf die unbekannten Eigenschaften von 1 extrapolieren zu können, haben wir einen einfachen Zugang zu den Strukturanaloga Terrylen 3a und Quaterrylen 4a eröffnet. Er beruht auf einer Alkalimetall-induzierten Cyclisierung von Oligonaphthylen-Vorläufern und liefert die Titelverbindungen 3b und 4b, die dank ihrer Alkylsubstitution löslich sind. Die homologe Reihe löslicher Rylene 2b–4b ermöglicht es uns, ihre physikalischen Eigenschaften als Funktion der Molekülgöße zu untersuchen. Wir beschreiben hier einige spektroskopische Daten, die ausgeprägte Redoxaktivität sowie die elektrische Leitfähigkeit dotierter Derivate.



Ausgangsverbindung der Synthesen ist 2,7-Di-*tert*-butyl-naphthalin 5, das sich durch Friedel-Crafts-Alkylierung von Naphthalin leicht gewinnen und vom ebenfalls gebildeten 2,6-Isomer über eine Thioharnstoff-Einschlußverbindung abtrennen läßt^[8]. 5 wird zunächst über das Monobromderivat 6^[9] (86 %) nach einem von uns beschriebenen Verfahren^[10] in die Monoboronsäure 7 (76 %) überführt. Die jeweils durch Palladium katalysierte Kupplung von 7 mit 6 (Molverhältnis 1:1), mit 1,4-Dibromnaphthalin 8 (2:1) bzw. mit 4,4'-Dibrom-1,1'-binaphthyl 9 (2:1) liefert dann die 1,4-verknüpften Oligonaphthylen 10, 11 bzw. 12 (74, 83 bzw. 75 %)^[11].

Zur Rylengewinnung machten wir uns die Tatsache zunutze, daß 1,1'-Binaphthyl bei der Reduktion mit Alkalimetallen spontan zu Perylen cyclisiert^[12]. Die entsprechende Cyclisierung der Oligonaphthylen 10–12 wird mit Kalium durchgeführt (Vakuum, 1,2-Dimethoxyethan, Raumtemperatur, 3 d), gefolgt von einer Oxidation mit wasserfreiem Cadmiumchlorid und säulenchromatographischer Reinigung an Aluminiumoxid. Dabei entsteht das Perylen 2b in 40 % Ausbeute. Das Ternaphthyl 11 ergibt zwei Cyclisierungsprodukte: das Naphthylperylene 13 (42 %) und das Terrylen 3b (24 %). Offensichtlich findet die Cyclisierung ausschließlich in den *peri*-Positionen des Naphthalins statt. Der Verlauf der Cyclisierung hängt von der Größe des redoxaktiven π -Systems ab, denn aus dem Quaternaphthyl-Derivat 12 entsteht das Biperylenyl 14 (48 %) [Nebenprodukte sind nicht trennbare Naphthylperylene (10 %) und ein isolierbares Naphthylterrylen-Derivat 15 (5 %)], nicht aber das gewünschte Quaterrylen 4b. Die Cyclisierung zu 4b läßt sich jedoch erzwingen, wenn 14 mit Kupfer(II)-chlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff behandelt wird (Kovacic-Bedingungen^[13]). Bei der chromatographischen Reinigung des Rohprodukts (Aluminiumoxid, Cyclohexan) werden nur die Nebenprodukte (Perylenchromophore) eluiert. Die Zielverbindung 4b wird durch mehrmalige Extraktion des unter Stickstoff getrockneten Säulenmaterials mit siedendem Chloroform erhalten (48 %). Analog kann 13 zum Terrylen 3b cyclisiert werden (42 %)^[11].

Die Stammverbindungen 3a und 4a lassen sich durch Entalkylierung von 3b bzw. 4b (Aluminiumtrichlorid/Natriumchlorid-Schmelze, 5:1, 130 °C, 15 min) gewinnen.