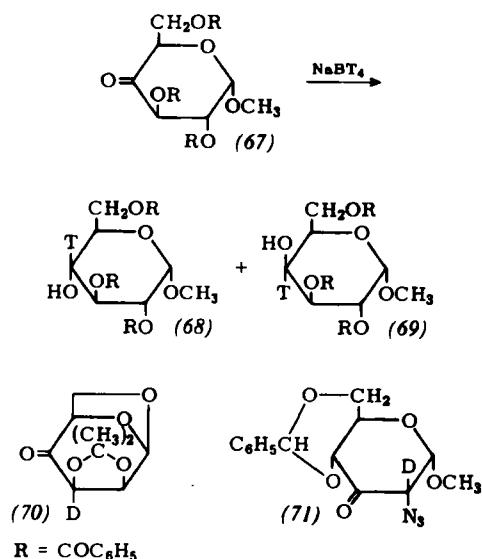


zu einem Gemisch der tritiummarkierten Zucker (68) und (69), aus dem man durch Entbenzoylierung und saure Hydrolyse ein Gemisch von [4T]-D-Glucose und [4T]-D-Galaktose erhält [81].

Horton und Jewell<sup>[61]</sup> deuterierten 1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden-β-D-lyxo-hexopyranos-4-ulose (35)



[81] O. Gabriel, Carbohydrate Res. 6, 319 (1968).

Eingegeben am 8. Juli 1968 [A 6991]

## ZUSCHRIFTEN

## Reaktion von Silbercyanat mit Cyanchlorid

Von *E. Mayer* und *K. Kleboth* [\*]

Silbercyanat reagiert mit Cyanchlorid im Überschuß bei Raumtemperatur im Bombenrohr quantitativ unter Bildung von Silberchlorid und einer gelben, polymeren Verbindung.

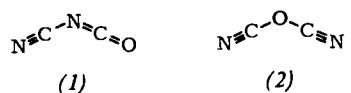


Die Umsetzung verläuft bei Raumtemperatur sehr langsam und ist erst nach Wochen beendet; ihr Fortgang lässt sich leicht IR-spektroskopisch verfolgen. Nach Abpumpen des überschüssigen ClCN bleiben das bei Raumtemperatur nicht flüchtige Produkt ( $C_2N_2O_x$ ) und AgCl zurück.

Das gelbe Reaktionsprodukt ist sehr hydrolyseempfindlich; mit Wasser bildet sich unter Gasentwicklung Cyanat. Das IR-Spektrum des Polymeren zeigt die für C≡N- und C=O-Valenzschwingungen charakteristischen Banden bei 2275 und 1770 cm<sup>-1</sup>.

Etwa 80% des Polymeren lassen sich im Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) bei ca.  $140^{\circ}\text{C}$  depolymerisieren. Bei geringem Druck kann ein Gas in einer Vakuumapparatur transportiert und in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff kondensiert werden. Beim Erwärmen des Kondensates tritt bereits bei tiefer Temperatur Polymerisation ein und es bildet sich wieder eine gelbe, nicht-flüchtige Substanz, deren IR-Spektrum identisch ist mit dem von  $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_x$ .

Im Massenspektrum des beim Polymerenabbau entstehenden Gases werden  $C_2N_2O^+$  ( $m/e = 68$ , 100%; Molekülion) und  $CN_2^+$  ( $m/e = 40$ , 75%) gefunden. Für ein  $C_2N_2O$ -Molekül kommen am ehesten die Strukturen (1) (Cyanisocyanat) und (2) (Dicyanoxid) in Frage, die beide bisher noch unbe-



spezifisch nach den Regeln der sterisch kontrollierten basenkatalysierten Enolisierung. Das Keton wird mit NaOD in D<sub>2</sub>O rasch an C-3 ohne Konfigurationswechsel deuteriert. Die Ringspannung des Tricyclus verhindert die Bildung eines 4,5-Enols und so den Austausch von H-5. Die Konfigurationsretention an C-3 war zu erwarten, da Isopropylidenverbindungen *cis*-ständiger Hydroxygruppen (70) thermodynamisch stabiler sind als die *trans*-Verbindungen.

Die Reduktion der Ketone (35) oder (70) führt zu Derivaten der D-Talose, die in 3- oder 4-Stellung oder in beiden Positionen deuteriert sind. Aus  $\alpha$ -Methyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-D-ribo-hexopyranosid-3-ulose erhält man<sup>[11]</sup> über eine säurekatalysierte Enolisierung das an C-2 deuterierte Azidoketon (71). Diese Verbindung kann für Synthesen markierter Aminozucker von Bedeutung sein.

*Ich danke meinen Mitarbeitern M. C. Cook, M. J. How,  
D. Portsmouth, A. Husain, J. G. H. Bryan und Fräulein  
P. A. Gent für ihre Untersuchungen über Keto- und  
Aminozucker. Den Professoren M. Stacey und B. Lind-  
berg sowie Dr. O. Theander danke ich für ihr stetiges  
Interesse an diesen Arbeiten.*

kannt sind. Aufgrund des Massenspektrums kann nicht entschieden werden, ob (1) oder (2) vorliegt. Die große Intensität der Masse 40 ( $\text{CN}_2^+$ ) lässt sich jedoch besser durch (1) erklären.

Ein IR-Spektrum des Gases bei Raumtemperatur ist wegen seiner großen Polymerisierbarkeit nicht zu erhalten. Das Tieftemperatur-IR-Spektrum (Kondensieren des Gases auf KBr bei  $-196^{\circ}\text{C}$ ) zeigt Banden bei 2340 st, 2250 sst, 2208 st (Sch), 1458 m, 1080 s, 869 m, 608 st, 561 st, 487 m, 470 s (Sch) und 462 st  $\text{cm}^{-1}$ . Sowohl die sehr starke Bande bei  $2250 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$  NCO)<sup>[1]</sup> als auch das Fehlen intensiver Banden im C–O-Valenzschwingungsbereich<sup>[2]</sup> sprechen für Cyanisocyanat.

Ein Vergleich mit Chlorisocyanat<sup>[3]</sup> ergibt, daß Substitution von Chlor durch Cyan die Polymerisationsfähigkeit stark erhöht.

Eingegangen am 4. März 1969 [Z 972]

[\*] Dr. E. Mayer and Dr. K. Kleboth  
 Institut für anorganische und analytische Chemie  
 der Universität  
 A-6020 Innsbruck, Innrain 52a (Österreich)

[1] P. Reich u. D. Martin, Chem. Ber. 98, 2059 (1965).

[2] Vgl. L. J. Bellamy: The Infra-red Spectra of Complex Molecules. Wiley, New York 1957.

[3] E. Nachbaur u. W. Gottardi, Mh. Chem. 97, 115 (1966).

## Selektive oxidative Kupplung von Phenolen mit Silbercarbonat/Celite

Von *V. Balogh, M. Fetizon und M. Golfier* [\*]

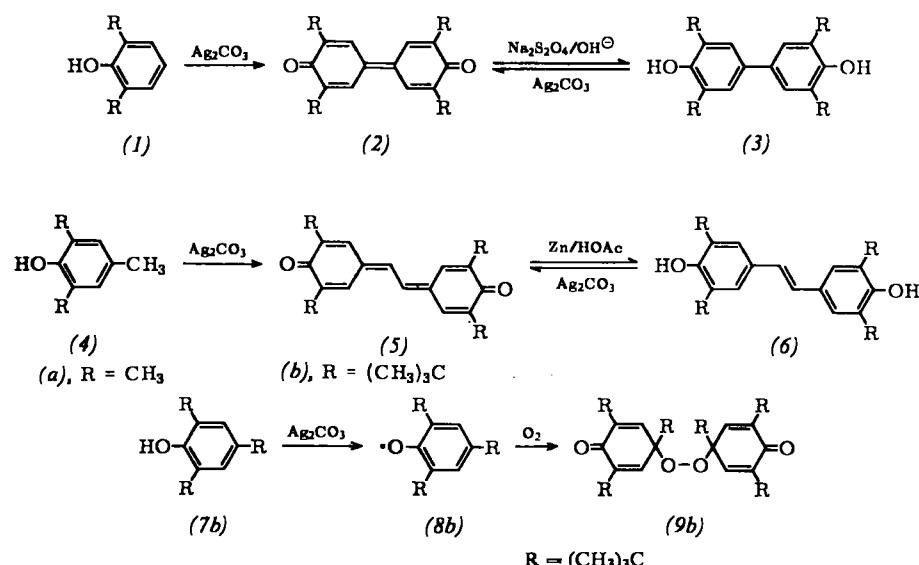
Die Reaktion von Phenolen mit den meisten Oxidationsmitteln<sup>[1]</sup> liefert eine komplizierte Mischung von Chinonen, Dimeren und Polymeren; folglich ist die Ausbeute des gewünschten Produktes häufig gering. So betrugen bei 2,6-Di-

methylphenol, bei dem die Kupplung in den *p*-Positionen bevorzugt ist, die besten Ausbeuten bei der Oxidation mit Chromtrioxid, Peroxiden und Eisen(III)-chlorid nur 55 bis 75%<sup>[2]</sup>.

Vor kurzem<sup>[3]</sup> wurde bewiesen, daß auf Celite niedergeschlagenes Silbercarbonat sich für selektive Oxidationen sehr empfindlicher Alkohole im neutralen Medium zu Aldehyden oder

1.2 g 2,6-Dimethylphenol (*1a*) wurden mit 25,1 g Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Celite in 150 ml Benzol 1/2 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Abtrennung des festen Rückstandes und Abdampfen des Benzols hinterblieben 1.16 g (98%) praktisch reines (*2a*) vom Fp = 217–218 °C, der sich durch Umkristallisieren nicht veränderte.

Eingegangen am 24. März 1969 [Z 974]



[a] Zum Strukturbeweis dienten Elementaranalyse sowie IR-, UV- und NMR-Messungen. [b] Maximale Werte.

Ketonen eignet; in gleicher Weise gelang auch die quantitative Oxidation von Hydrochinon zu Chinon.

Wie wir fanden, können mit Silbercarbonat auf einem Celite-Träger die Phenole (*1*) und (*4*) in Benzol unter Rückfluß zu den *p*-Diphenochinonen (*2*) bzw. Stilbenchinonen (*5*) oxidiert werden (s. Tabelle).

Die Chinone (*2*) und (*5*) können leicht mit Natriumdithionit in schwach alkalischer Lösung bzw. mit Zink in Essigsäure reduziert werden. Die erhaltenen Diphenole (*3*) und (*6*) lassen sich in hohen Ausbeuten wieder mit Silbercarbonat auf Celite zu (*2*) bzw. (*5*) oxidieren. Versuche, *p,p'*-Biphenyldiol zu *p*-Diphenochinon zu oxidieren, schlugen wegen zu geringer Löslichkeit des Diols fehl.

Bei der Oxidation von 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol (*7b*) mit Silbercarbonat/Celite in Benzol entstand eine tiefblaue Lösung des stabilen Radikals (*8b*). In Gegenwart von Sauerstoff liefert (*8b*) in hoher Ausbeute das Peroxid (*9b*).

#### *3,3',5,5'-Tetramethyl-diphenochinon (2a)*

Zu 34 g (200 mmol) Silbernitrat in 200 ml Wasser werden 30 g gereinigtes Celite<sup>[\*\*]</sup> unter magnetischem Rühren zugefügt. Sobald die Suspension homogen ist, gibt man unter Umrühren eine Lösung von 30 g (105 mmol) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 10 H<sub>2</sub>O in 300 ml Wasser [oder 21 g (210 mmol) KHCO<sub>3</sub> in 300 ml Wasser] zu. Danach wird noch ungefähr 10 min gerührt, der gelbgrüne Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum (Wasser dampfbad) langsam getrocknet. Das Reagens enthält ungefähr 1 mmol Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf 0,57 g<sup>[3]</sup>.

[\*] Dr. V. Balogh, Prof. Dr. M. Fetizon und Dr. M. Golfier  
Université de Paris, Laboratoire de Stéréochimie,  
Faculté des Sciences  
F-91 Orsay (Frankreich)

[1] W. I. Taylor u. A. R. Battersby: Oxidative Coupling of Phenols. M. Dekker, New York 1967.

[2] K. v. Auwers u. T. v. Markovits, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 226 (1905); K. v. Auwers u. G. Wittig, ibid. 57, 1270 (1924); C. Walling u. R. B. Hadgdon, J. Amer. chem. Soc. 80, 228 (1958); E. C. Horsswill u. K. U. Ingold, Canad. J. Chem. 44, 263 (1966); R. G. R. Bacon u. A. R. Izzat, J. chem. Soc. (London) C 1966, 791.

[3] M. Fetizon u. M. Golfier, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 267, 900 (1968).

[4] C. D. Cook, J. org. Chemistry 18, 261 (1953).

[5] H. Hart u. F. A. Cassis jr., J. Amer. chem. Soc. 73, 3179 (1951).

[6] K. Fries u. E. Brandes, Liebigs Ann. Chem. 542, 48 (1939).

[7] R. H. Bauer u. G. H. Coppinger, Tetrahedron 19, 1201 (1963).

[8] M. S. Kharasch u. B. S. Joshi, J. org. Chemistry 22, 1439 (1957).

[\*\*] Mit konz. Salzsäure/Methanol (1:9) und anschließend mit Wasser gewaschen und bei 120 °C getrocknet.

#### Ringverengung von 1-Thio-chromanen zu Benzo[b]thiophenen

Von H. Hofmann und G. Salbeck<sup>[\*]</sup>

Durch Reduktion des literaturbekannten 3-Brom-1-thio-4-chromanons (R = H) mit NaBH<sub>4</sub> oder LiAlH<sub>4</sub> erhält man *trans*-3-Brom-1-thio-4-chromanol (*1*), R = H, mit hoher Ausbeute<sup>[1]</sup>. Beim Erhitzen in Dioxan unter Rückfluß lagert sich (*1*) unter Wasserabspaltung in 2-Brommethyl-benzo[b]-thiophen (*2a*), R = H, um. Die gleiche Umlagerung erhält man bei der Destillation von (*1*) mit Kaliumhydrogensulfat bei 0.1 Torr. Führt man die Umlagerung in wäßrigem Dioxan durch, so entsteht (2-Benzo[b]thienyl)methanol (*2b*), R = H. Auch die aus der Hydroxyverbindung (*1*) oder aus dem bekannten 1-Thio-2-H-chromen leicht zugänglichen *trans*-3,4-Dihalogen-1-thio-chromane (*3*), R = H, lagern sich beim Erhitzen in Dioxan/Wasser unter Halogenwasserstoffabspaltung in (*2b*) um.