

Methanol eingetropft. Man röhrt 1,5 Std., fügt 100 ml Wasser hinzu und neutralisiert mit 1 N Salzsäure. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet [77-proz. Ausbeute an (126); Zersetzungspunkt 182 bis 185 °C]. Durch Umkristallisation aus Chloroform erhält man gelbe Nadeln mit dem Zersetzungspunkt 190 bis 195 °C.

α -Methyl-3-amino-3-desoxy-D-mannopyranosid-hydrochlorid (53) [47]:

220 g Natriummetaperjodat werden langsam in eine Lösung von 100 g α -Methyl-D-glucosid in 500 ml Wasser eingerührt, wobei man die Temperatur durch portionsweise Zugabe von Eis unter 20 °C hält. Danach röhrt man 1 Std., neutralisiert die gebildete Ameisensäure mit Natriumhydrogencarbonat (40 g), gießt das Gemisch, aus dem Natriumjodat auskristallisiert war, in 500 ml Äthanol und saugt ab. Das Filtrat wird zu einem dünnen Sirup eingeengt, in 800 ml Äthanol aufgenommen und nochmals filtriert. Sodann werden 60 ml Nitromethan und anschließend eine Lösung von 12 g Natrium in 600 ml Methanol zugegeben und nach 20 min bei Raumtemperatur durch Einröhren von ca. 700 ml Amberlite IR 120 in der H⁺-Form neutralisiert. Nach Absaugen wird die Lösung zu einem Öl eingedickt, mit 400 ml heißem Essigester versetzt, von unlöslichem Material abfiltriert und das Filtrat zu einem weinroten Sirup erneut eingeengt. Eine Lösung dieses Sirups in 300 ml Äthanol wird mit 10 bis 20 g Nickel-T-4-Katalysator [83] hydriert, mit einem anfänglichen Druck von 4 atm [85]. Nach beendet Hydrierung (1 bis 8 Std.) wird der Katalysator entfernt und das Filtrat mit 30 ml konz. Salzsäure versetzt, worauf (53) langsam kristallisiert und nach 1 Std. bei 0 °C abgesaugt wird [21-proz. Ausbeute an (53); Zersetzung bei 210 bis 240 °C, $[\alpha]_D^{20} = +60^\circ$ (c = 2 in Wasser)].

β -Methyl-3-nitro-3-desoxy-D-glucopyranosid (65) [50a]:
2,14 g Natriummetaperjodat, 1,0 g Kaliumhydrogencarbonat und 0,55 ml Nitromethan werden bei 0 °C in etwa 40 ml Wasser eingerührt. Bei portionsweisem Eintragen von 1,64 g β -Methyl-D-ribofuranosid [86] entsteht innerhalb weniger Minuten eine klare Lösung. Wenn sich die Lösung allmählich auf 23 °C erwärmt hat, säuert man nach 3 Std. mit einer gerade ausreichenden Menge Amberlite IR 120 in der H⁺-Form an ($pH \approx 4$). Ein Zusatz des dreifachen Volumens Äthanol fällt die Hauptmenge der anorganischen Salze. Das Filtrat

[85] Auch bei Normaldruck ist die Hydrierung in 5 bis 8 Std. beendet (F. W. Lichtenhaller u. B. Küspert, unveröffentlicht.)

[86] R. Barker u. H. G. Fletcher jr., J. org. Chemistry 26, 4607 (1961).

wird eingeengt, erneut mit Alkohol versetzt, filtriert und der Prozeß nochmals wiederholt. Schließlich resultiert ein farbloser Sirup, der beim Anreiben kristallisiert. Zweimaliges Abdampfen mit Essigester und Stehenlassen des Rohproduktes unter wenig Essigester über Nacht bei 0 °C liefert eine 32-proz. Ausbeute an (65) als farblose, nadelförmige Prismen [$F_p = 200$ bis 201 °C (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = -14,4^\circ$ (c = 1,5 in Wasser)], die durch Umkristallisation aus Essigester/Methanol gereinigt wurden [$F_p = 202$ bis 204 °C (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = -12,4^\circ$].

α -Methyl-3-amino-3,6-didesoxy-L-glucosid (74) [55b]:

Zu einer Lösung von 25 g α -Methyl-L-rhamnopyranosid (71) [87] in 250 ml Wasser gibt man unter Rühren anteilweise 60 g Natriummetaperjodat, wobei durch Zugabe von Eis die Temperatur bei 20 bis 30 °C gehalten wird. Nach 1 Std. versetzt man vorsichtig mit 11,5 g Natriumhydrogencarbonat, gießt in 750 ml Äthanol, saugt die ausgefallenen Salze ab und engt das Filtrat zu einem Sirup ein. Der Sirup wird je einmal mit 250 und 120 ml Äthanol extrahiert und die Lösung, nach Stehen über Nacht im Kühlschrank, filtriert und mit 20 ml Nitromethan sowie einer Lösung von 4 g Natrium in 300 ml Methanol versetzt. Nach 40-minütigem Stehen bei Raumtemperatur neutralisiert man durch Einröhren von ca. 250 g Amberlite-IR-120 in der H⁺-Form, filtriert und dampft zur Trockne ein. Der ölige Rückstand wird in 200 ml Äther aufgenommen, von etwas unlöslichem Material abfiltriert und zu einem gelbroten Sirup konzentriert. Diesen hydratiert man in 300 ml Methanol mit ca. 10 g Nickel-T-4-Katalysator [83] bei einem Anfangsdruck von 3 atm. Nach etwa 30 min ist die Hydrierung beendet. Der Katalysator wird filtriert und mit Methanol gewaschen. Wenn man das Filtrat eindampft, entsteht ein kristalliner Rückstand, der mit 100 ml Essigester 5 min unter Rückfluß erhitzt wird. Obwohl dabei keine vollständige Lösung eintritt, kühlt man ab, läßt über Nacht im Kühlschrank stehen und filtriert. Es haben sich schwach gefärbte Kristalle von (74) gebildet ($F_p = 175$ bis 176 °C). Eine Umkristallisation aus Äthanol liefert (74) in reiner Form [$F_p = 177$ bis 178 °C; $[\alpha]_D^{20} = -145^\circ$ (c = 1,9 in Wasser)].

Die in Teilen dieses Berichtes enthaltenen eigenen Arbeiten wurden von der United States Public Health Foundation und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Herrn Prof. Dr. F. Cramer danke ich für sein Interesse und seine großzügige Unterstützung, Frl. G. Olfermann für ihre überaus geschickte Mitarbeit.

Eingegangen am 11. Februar und 21. September 1963 [A 341]

[87] W. T. Haskins, R. M. Hann u. C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. 68, 628 (1946).

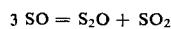
ZUSCHRIFTEN

Reindarstellung des Dischwefelmonoxys

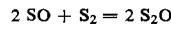
Von Prof. Dr. P. W. Schenk und Dipl.-Chem. R. Steudel

Anorganisch-Chemisches Institut
der Technischen Universität Berlin

Dischwefelmonoxid entsteht bei der Disproportionierung des nur bei hohen Temperaturen beständigen Schwefelmonoxys nach

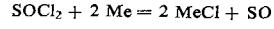


Das Gemisch konnte bisher noch nicht getrennt werden. Zu 85 % reines S₂O entsteht [1], wenn man durch Glimmentladung dargestelltes SO mit Schwefeldampf nach

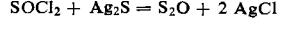


reagieren läßt. In Abwandlung einer Reaktion zur Darstellung von Schwefelmonoxid durch Umsetzung von Thionyl-

chlorid-Dampf mit halogen-entziehenden Reagenzien, z. B. Ag und Sn [2] nach



konnten wir Dischwefelmonoxid direkt darstellen, indem wir statt der Metalle die Metallsulfide, z. B. CuS, PbS, Sb₂S₃, CdS und Ag₂S anwendeten. Beim Ag₂S verläuft die Umsetzung mit Thionylchlorid nach



bei 160 °C und 0,5 Torr quantitativ, und man erhält S₂O in einer Reinheit von über 96 % neben etwas SO₂. Die Reinheit hängt sehr von den Versuchsbedingungen ab. Bei höherer Temperatur wird die durch Ag₂S katalysierte Zersetzung [3] des S₂O zu Schwefel und Schwefelmonoxid begünstigt.

Eingegangen am 11. Oktober 1963 [Z 598]

[1] P. W. Schenk u. W. Holst, Z. anorg. allg. Chem. 319, 337 (1963).

[2] P. W. Schenk u. H. Platz, Z. anorg. allg. Chem. 215, 113 (1933), u. H. Triebel, ibid. 229, 305 (1936).

[3] B. S. Rao u. M. R. A. Rao, Current Sci. 12, 323 (1943).