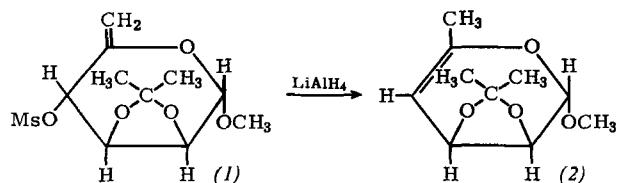


Darstellung von α -Methyl-2,3-isopropyliden-4,6-didesoxymannopyranosid-4-en

Von Dr. Jochen Lehmann

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

α -Methyl-6-desoxy-2,3-isopropyliden-mannopyranosid-5-en [1] wird in Pyridin unter Eiskühlung mit Methansulfonylchlorid zum 4-O-Methansulfonylester (1) umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird in eiskalte gesättigte NaHCO_3 -Lösung eingerührt, das Gemisch mit CHCl_3 extrahiert. Die mit Na_2SO_4 getrocknete organische Phase wird eingedampft. Der sirupöse Rückstand (1) muß wegen seiner Instabilität sofort weiterverarbeitet werden. Die Behandlung mit LiAlH_4 in Äther (30 min, Zimmertemperatur) ergibt ein leichtbewegliches Öl, das keinen Schwefel und keine freien OH-Gruppen enthält. Nach Zerstörung von überschüssigem LiAlH_4 mit H_2O extrahiert man mit CHCl_3 . Der gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Extrakt wird auf dem Wasserbad eingedampft, das zurückbleibende Öl in niedrigsiedendem Petroläther aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet, der Petroläther abgedampft und der Rückstand destilliert ($K_p = 93\text{--}96^\circ\text{C}/13\text{ Torr}$; $[\alpha]_{578}^{25} = +193^\circ$, $c = 1$ in CHCl_3). Die Elementaranalyse sowie das NMR-Spektrum beweisen, daß das Produkt die Konstitution (2) besitzt.



Ms = Methansulfonyl

NMR-Signale für (2) bei 60 MHz in CCl_4 mit Tetramethylsilan als innerem Standard: Isopropyliden- CH_3 : $\tau = 9,10$ ppm (3 H), 9,02 (3 H); C(6) H_3 : 8,63 (3 H); OCH_3 : 6,93 (3 H); C(2)-H: 6,58 (Triplet, 1 H); C(3)-H: 6,01 (angenäheretes Triplet, 1 H); C(1)-H: 5,90 (Dublett, 1 H); C(4)-H: 5,70 (Dublett, 1 H). – Kopplungskonstanten: $J_{1,2} = 5,5$ Hz, $J_{2,3} = 5,5$ Hz, $J_{3,4} = 4$ Hz, $J_{4,6} \approx 1$ Hz, $J_{3,6} \approx 1$ Hz.

Eingegangen am 22. Juli 1965 [Z 35]

[1] J. Lehmann u. A. A. Benson, J. Amer. chem. Soc. 86, 4469 (1964).

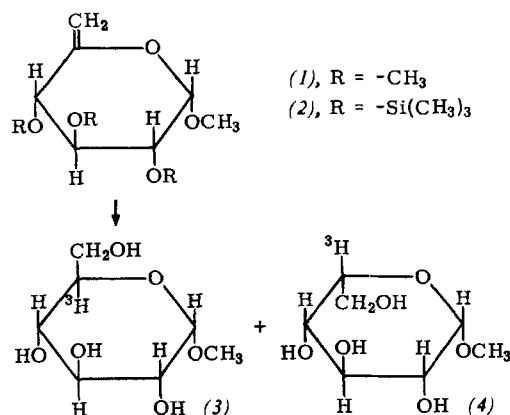
Synthese von $[5^3\text{H}]\text{-}\alpha\text{-Methyl-d-glucosid}$ und $[5^3\text{H}]\text{-}\beta\text{-Methyl-l-idosid}$ durch Hydroborierung von substituierten Methylglucoseeniden

Von Dr. Jochen Lehmann

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Trimethyläther (1) oder Tris-(trimethylsilyl)-äther (2) des α -Methyl-glucopyranosid-5-ens [1] lassen sich in Tetrahydrofuran durch Einleiten von Diboran hydroborieren. Die gleiche Methode eignet sich für die spezifische Markierung von Zuckern mit Deuterium oder Tritium.

Bei der Reaktion von (1) oder (2) mit [³H]-Diboran [2] entstehen (nach Abspaltung der Schutzgruppen) [⁵⁻³H]- α -Methyl-D-glucosid (3) und [⁵⁻³H]- β -Methyl-L-idosid (4) im Mengenverhältnis (3):(4) = 1:2 aus (1) und 1:0,6 aus (2). Nach der Hydroborierung von (2) [2 Std. bei 20–25 °C] wird überschüssiges Diboran mit Methanol zerstört und die Lösung im Vakuum zum Sirup eingedampft. Zur Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppen lässt man 1 Teil des Sirups mit 10 Teilen Methanol und 10 Teilen 30-proz. Essigsäure 4 Stunden stehen. Danach wird mit CHCl_3 extrahiert und die wässrige



rige Phase im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wird in 5 Teilen 10-proz. Natronlauge aufgenommen und unter Eiskühlung mit 0,5 Teilen Perhydrol versetzt. Nach dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur werden die Natrionen mit dem Kationenaustauscher Dowex 50 entfernt, und überschüssiges H_2O_2 durch Zugabe einer Spur Platinoxyd zerstört. Die wäßrige Lösung dampft man im Vakuum ein und entfernt die Borsäure durch wiederholte Destillation mit Methanol. Der teilweise kristallisierende Rückstand wird in wenig heißem Äthanol aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisiert (3) aus. Die Mutterlauge wird absteigend chromatographiert [Papier: Whatman Nr. 4, n-Butanol/Propionsäure/Wasser (142:71:100)]. Die Zonen (R_f (3):0,50, R_f (4):0,65) werden ausgeschnitten und mit Wasser eluiert. Die Gesamtausbeute an (3) und (4) beträgt 85–90 %. Das (4) enthaltende Eluat wird zum Sirup eingedampft und 6 Stunden mit 1 N H_2SO_4 auf dem Dampfbad erhitzt. Das nach Entfernung der Säure durch Anionenaustausch und Eindampfen der wäßrigen Lösung gewonnene [5- H]-L-Idosan war mit D-Idosan [3] papier- und gaschromatographisch identisch. Die ausschließliche Markierung von (3) an C-5 wurde durch Abbau [4] gesichert.

Eingegeben am 22. Juli 1965 [Z 36]

[1] B. Helferich u. E. Himmern, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1825 (1928).

[2] ^3H bedeutet Tritium im Gemisch mit Wasserstoff.

[3] Prof. T. Reichstein danke ich für eine Probe α -Methyl-D-idosid und Dr. N. K. Richtmyer für eine Probe Triacetyl-D-idosan.

[4] H. Simon, Z. Naturforsch. 18b, 360 (1963); H. Simon u. L. Steffens, Chem. Ber. 95, 358 (1962).

Benzo-1,3-dioxoliumsalze

Von Prof. Dr. K. Dimroth, Dipl.-Chem. P. Heinrich und
Dr. K. Schremm

Chemisches Institut der Universität Marburg

1.3-Dioxoliumsalze, deren Kation als cyclisches 6- π -Elektronensystem eine gewisse Stabilität besitzen sollte, waren im Gegensatz zu den 1.3-Dithioliumsalzen [1] bisher nicht bekannt.

Als erstes 1,3-Dioxoliumsalz stellten wir 2-Phenylbenzo-1,3-dioxolium-fluoroborat (2) dar. Die Verbindung ist kristallin und zersetzt sich bei 150–160 °C unter Gasentwicklung und Rotfärbung. Sie entsteht mit 60 % Ausbeute aus 2-Phenyl-2-alkoxybenzo-1,3-dioxolan (1a) bzw. (1b) mit BF_3 oder mit ätherischer HBF_4 in CH_2Cl_2 . Die Ausgangsmaterialien (1a) und (1b) erhält man mit 68 % Ausbeute durch Erhitzen von Brenzcatechin und Orthobenzoësäure-trialkylester auf 170 bis 180 °C. Es sind esterartig riechende Flüssigkeiten; (1a): $\text{K}_p = 112\text{--}113\text{ }^\circ\text{C}/0,5\text{ Torr}$; (1b): $\text{K}_p = 115\text{--}116\text{ }^\circ\text{C}/0,5\text{ Torr}$. Die Verbindung (2) ist äußerst empfindlich gegen Spuren von Wasser, mit dem unter Addition an C-2 und Ringöffnung Brenzcatechin-monobenzoat (3) entsteht. Mit Natriummethylat oder -äthylat erhält man (1a) bzw. (1b), mit Phenyl-