

kutieren sind^[6], daß jedoch anschließend in Abhängigkeit von der Ringspannung unter thermodynamischer Kontrolle erst eine Isomerisierung und weiter die Abspaltung eines Protons zum stabilen Substitutionsprodukt erfolgen kann.

Eingegangen am 9. August 1967 [Z 603]

[*] Doz. Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. G. Kiefer
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart, Azenbergstraße 14/16

- [1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
- [2] F. Effenberger u. R. Gleiter, Chem. Ber. 97, 1576 (1964).
- [3] R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964).
- [4] K. D. Barrow u. T. M. Spotswood, Tetrahedron Letters 1965, 3325.
- [5] F. Effenberger u. R. Gleiter, Chem. Ber. 99, 3903 (1966).
- [6] R. Huisgen, R. Grashey u. I. Sauer in S. Patai: The Chemistry of Alkenes. Interscience, New York 1964, S. 786–787.

Chemische Verschiebung der NMR-Signale der Acetylprotonen von β -Pentaacetylglucose

Von K. Heyns, W.-P. Trautwein und F. Garrido Espinosa [*]

Die NMR-Signale der Acetoxygruppen acetylierter Kohlenhydrate werden oft zu Konfigurations- und Konformationsanalysen herangezogen^[1], was auf der Tatsache beruht, daß die Methylprotonen äquatorialer Acetoxygruppen im allgemeinen bei höherem Feld absorbieren als die axialen CH_3CO_2 -Reste. Während sich diese Regel bei zahlreichen partiell und vollständig acetylierten Pyranosen^[2], Halogenzuckern^[3], Aminohexosen^[4] und Inositen^[5] bewährt hat, gibt es über die Zuordnung einzelner Signale innerhalb jeder Gruppe nur wenige und zum Teil widersprüchliche Angaben. Es wurde bisweilen angenommen, daß die primäre Acetylgruppe am C-Atom 6 der Hexopyranosen bei höchstem Felde absorbiert^[1,6] und daß Acetylgruppen oberhalb der Ringebene schwächer abgeschirmt sind als solche unterhalb des Pyranoseringes^[7,8].

Wir untersuchten 2,3,4,6-, 1,3,4,6-, 1,2,3,6- und 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose NMR-spektroskopisch, nachdem sie an der unsubstituierten OH-Gruppe mit Hexadeuterioacetanhydrid in Pyridin acetyliert worden waren. Während das NMR-Spektrum unmarkierter β -Pentaacetylglucose vier Signale für die Acetylprotonen zeigt (ein Signal davon besitzt doppelte Intensität), fehlt in den Spektren der markierten Verbindungen jeweils eine Linie, nämlich die der Trideuterioacetylgruppe (Abb. 1). Durch die selektive Markierung einzelner Acetylgruppen ist es also möglich, jede Linie im Spektrum einer bestimmten Acetylgruppe zuzuordnen. Dabei zeigt es sich, daß die beiden Signale bei tiefstem

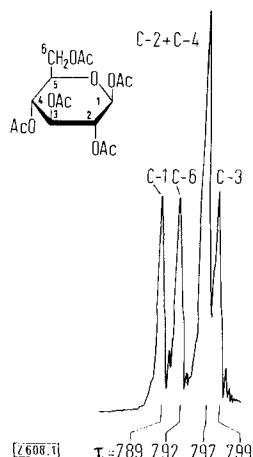


Abb. 1 ^1H -NMR-Spektrum von 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- β -D-glucopyranose bei 100 MHz in CDCl_3 .

Feld von den Gruppen an C-1 und C-6 herrühren, während die Linie der relativen Intensität 2 durch die Gruppen an C-2 und C-4 verursacht wird. Das Signal bei höchstem Feld war in allen Spektren vorhanden und ist daher der Gruppe am C-Atom 3 zuzuordnen.

Eingegangen am 4. August 1967 [Z 608]

[*] Prof. Dr. K. Heyns, Dr. W.-P. Trautwein und Dr. F. Garrido Espinosa
Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

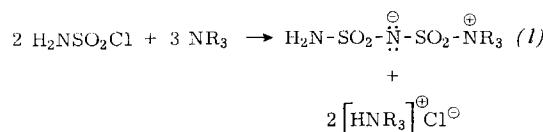
- [1] L. D. Hall, Advances Carbohydrate Chem. 19, 51 (1964).
- [2] R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H. J. Bernstein u. W. G. Schneider, J. Amer. chem. Soc. 80, 6098 (1958).
- [3] D. Horton u. W. N. Turner, J. org. Chemistry 30, 3387 (1965); Chem. Commun. (London) 1965, 113.
- [4] D. Horton, W. E. Mast u. K. D. Philips, J. org. Chemistry 32, 1471 (1967).
- [5] F. W. Lichtenthaler, Chem. Ber. 96, 2047 (1963).
- [6] J. C. Sowden, C. H. Bowers, L. Hough u. S. H. Shute, Chem. and Ind. 1962, 1827.
- [7] K. Onodera, S. Hirano, F. Masuda u. N. Kashimura, J. org. Chemistry 31, 2403 (1966).
- [8] L. D. Hall u. L. Hough, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 382.

Derivate des Imidobissulfamids^[1]

Von R. Appel und R. Helwerth [*]

Sulfimid, HNSO_2 , wird als reaktives Zwischenprodukt bei der Umsetzung von Amidoschwefelsäurechlorid mit Stickstoffbasen angenommen. Es konnte bisher jedoch nur in Form der Pyridiniumsalze der Oligomeren, Tri- und Tetrasulfimid, isoliert werden^[2]. Der Nachweis *N*-substituierter Derivate des Sulfimids, RNSO_2 (*N*-Sulfonylamine), gelang Atkins und Burgess^[3] bei der Umsetzung von *N*-substituierten Amidoschwefelsäurechloriden mit tertiären Aminen bei -78°C .

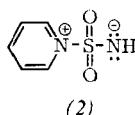
Wir fanden, daß die Aminosulfonyl-trialkylammoniosulfonyl-imide (1) entstehen, wenn man in Acetonitril gelöstes Amidoschwefelsäurechlorid bei -40°C mit tertiären Stickstoffbasen, wie Trimethyl-, Triäthyl-amin oder Pyridin im Molverhältnis 2:3 versetzt. Sie sind Stickstoffanaloga der kürzlich von Opitz und Bücher^[4] beschriebenen Mesylsulfen-amin-addukte.



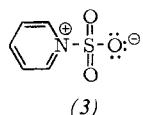
| | R | Fp (°C) | Ausb. (%) |
|------|--|-----------------------------------|-----------|
| (1a) | CH_3 | 154–156 | 90 |
| (1b) | C_2H_5 | 94–96 | 47 |
| (1c) | $\text{NR}_3 = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ | ab 105°C Umlagerung | 68 |

Die Verbindungen (1) fallen zum Teil mit den Aminohydrochloriden aus, von denen sie auf Grund ihrer schlechten Löslichkeit in kaltem Wasser leicht getrennt werden können.

Bei der Umsetzung von Amidoschwefelsäurechlorid mit Pyridin unterhalb -40°C gelang die Isolierung eines sehr reaktiven Zwischenprodukts ($\text{Fp} = 57$ – 65°C), das sich mit saurer Reaktion in Wasser löst. Aus der klaren Lösung scheidet sich schon nach wenigen Sekunden das neutrale (1c) ab. Bei langsamem Erhitzen des reaktiven Zwischenprodukts entsteht zunächst (1c), das bei weiterem Erhitzen wieder fest wird und in die bekannten Pyridiniumsalze des Tris- und Tetrasulfimids übergeht^[2]. Ob es sich bei diesem reaktiven Zwischenprodukt um das Pyridinaddukt (2) des monomeren HNSO_2 handelt, das isoelektronisch mit dem bekannten Pyridin- SO_3 -Addukt (3) ist, sollen weitere Versuche zeigen.



(2)

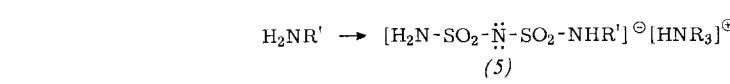
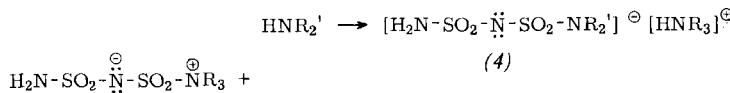


(3)

Die Struktur der Verbindungen (1a) bis (1c) folgt aus der Elementaranalyse, den IR- und ^1H -NMR-Spektren und der fehlenden Leitfähigkeit frisch hergestellter Lösungen.

Die Verbindungen verhalten sich ähnlich wie die SO_3 -Amin-Addukte, z.B. verdrängen stärkere Basen schwächere aus ihrer Bindung an das S-Atom. Mit flüssigem Ammoniak entsteht mit quantitativer Ausbeute das NH_4^+ -Salz des Imidobissulfamids. Es konnte durch Überführung in das freie Imidobissulfamid (7a)^[5] identifiziert werden.

Die Einwirkung von primären und sekundären Aminen auf die Verbindungen (1a) bis (1c) ermöglicht die Synthese von Trialkylammonium-Salzen einseitig mono- und di-N-substituierter Imidobissulfamide (4) und (5). Sie können mit Ionenaustauschern oder durch Umsetzung ihrer Silbersalze mit der berechneten Menge Salzsäure in die freien, bisher unbekannten, einseitig substituierten Imidobissulfamide (6) und (7) übergeführt werden (Ausbeute über 90%).



| | R' | Fp (°C) |
|------|-----------------------------------|---------|
| (6a) | C_2H_5 | flüssig |
| (6b) | $\text{NR}_2' = \text{Piperidin}$ | 110–111 |
| (7a) | H | 167–168 |
| (7b) | C_6H_{11} | 124–125 |
| (7c) | C_6H_5 | 154–155 |
| (7d) | iso-C ₃ H ₇ | 97–100 |

Die Verbindungen (6) und (7) sind in Wasser und Äther gut löslich. Die wässrigen Lösungen reagieren stark sauer. Sulfat-Ionen können erst nach Zusatz von Natriumnitrit nachgewiesen werden. Die gut kristallisierenden Stoffe sind an der Luft beständig.

Eingegangen am 7. August 1967 [Z 605]

[*] Prof. Dr. R. Appel und Dipl.-Chem. R. Helwerth
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] III. Mitteilung „Zur Kenntnis des Sulfimids“. — II. Mitteilung: [2].

[2] R. Appel u. G. Berger, Z. anorg. allg. Chem. 327, 114 (1964).

[3] G. M. Atkins u. E. M. Burgess, J. Amer. chem. Soc. 89, 2502 (1967).

[4] C. Opitz u. D. Bücher, Tetrahedron Letters 43, 5263 (1966).

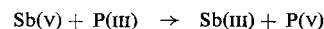
[5] A. V. Kirsanow u. M. Zolotow, Ž. obšč. Chim. 20, 1650 (1950); Chem. Abstr. 45, 1950 c-i (1951).

Bis(triphenylphosphin)triazenium-tetrachloro-antimonat(III)^[1] $[\text{Ph}_3\text{PNNNPPPh}_3]^+ \text{SbCl}_4^-$

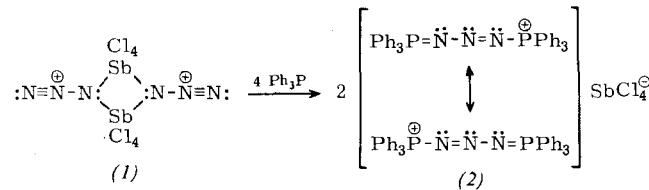
Von N. Wiberg und K. H. Schmid [*]

Antimon-tetrachlorid-azid (1) enthält N-Diazonium-Gruppierungen^[2]. Typisch für Diazonium-Gruppierungen an Kohlenstoff ist die Eigenschaft, Basen anzulagern. Um zu prüfen, ob diese Kupplungsfähigkeit auch der stickstoffgebundenen Diazonium-Gruppierung zukommt, setzten wir (1) mit Triphenylphosphin um.

Diese Reaktion führte jedoch nicht zum Kupplungsaddukt mit der Gruppierung $\text{N}=\text{N}-\text{N}=\text{PPh}_3$. Das Addukt entsteht wohl intermedial, zerfällt aber sofort zu Folgeprodukten. Der Reaktionsablauf wird durch folgende Redoxreaktion bestimmt:



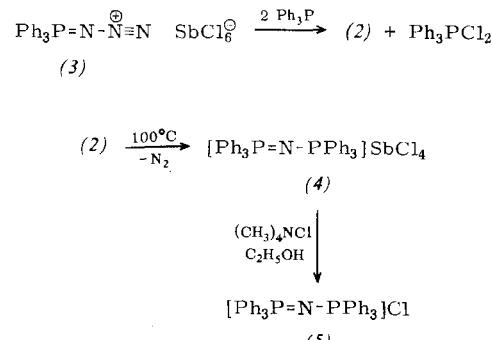
Setzt man (1) in Benzol mit Ph_3P im Molverhältnis 1:4 um (2 Std. bei 20 °C), so bildet sich unter Reduktion des Antimons und Oxidation des Phosphors in quantitativer



Ausbeute Bis(triphenylphosphin)triazenium-tetrachloroantimonat(III) (2)^[3], welches in reiner Form aus Benzol fällt.

Das Kation (2), ein Azavinyloges des schon länger bekannten Kations $\text{Ph}_3\text{PNPPPh}_3^+$ ^[4], ist das erste Beispiel einer Verbindung mit einer PNNNP-Gruppierung. Das Salz (2) bildet gelbe, in unpolaren Lösungsmitteln unlösliche, in CH_2Cl_2 lösliche Kristalle, die ab 90 °C unter Zersetzung schmelzen. Die Ladung des Kations verteilt sich gleichmäßig über die PNNNP-Gruppierung, wie dem aus nur einem Signal bestehenden ^{31}P -NMR-Spektrum zu entnehmen ist.

Neben Zusammensetzung, Molekulargewicht, Löslichkeitsverhalten, IR- und ^{31}P -NMR-Spektren spricht für die angegebene Konstitution die Tatsache, daß (2) auch aus (3)^[5] mit Triphenylphosphin dargestellt werden kann und daß (2) bei 100 °C quantitativ unter Stickstoffentwicklung in die Verbindung (4) [Fp = 168–169 °C] übergeht, die in das bereits bekannte Chlorid (5) [Fp = 268 °C, Lit.^[4]: Fp = 269–271 °C] umgewandelt werden kann.



Bei der Umsetzung von Tellur-trichlorid-azid TeCl_3N_3 ^[6] mit Ph_3P in CH_2Cl_2 erfolgen Bildung und thermischer Zerfall des Kations (2) offenbar gleichzeitig, weil die Reaktion schon bei Zimmertemperatur unter Stickstoffentwicklung quantitativ nach der Gleichung

