

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 axialer 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 Pyranoserings^[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 Hexadeuterioacetylhydrid 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

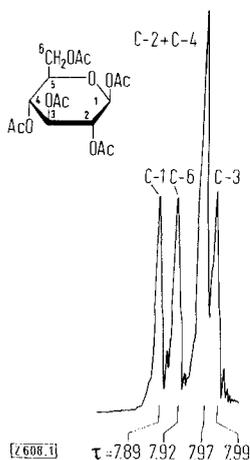


Abb. 1 ^1H -NMR-Spektrum von 1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl- β -D-glucose bei 100 MHz in CDCl_3 .

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. Phillips, 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).

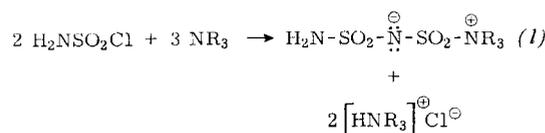
[8] L. D. Hall u. L. Hough, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 382.

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-trialkylammoniumsulfonyl-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 Mesylsulfenamin-addukte.



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

Die Verbindungen (1) fallen zum Teil mit den Aminhydrochloriden 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 (Fp = $57\text{--}65^\circ\text{C}$), 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.