

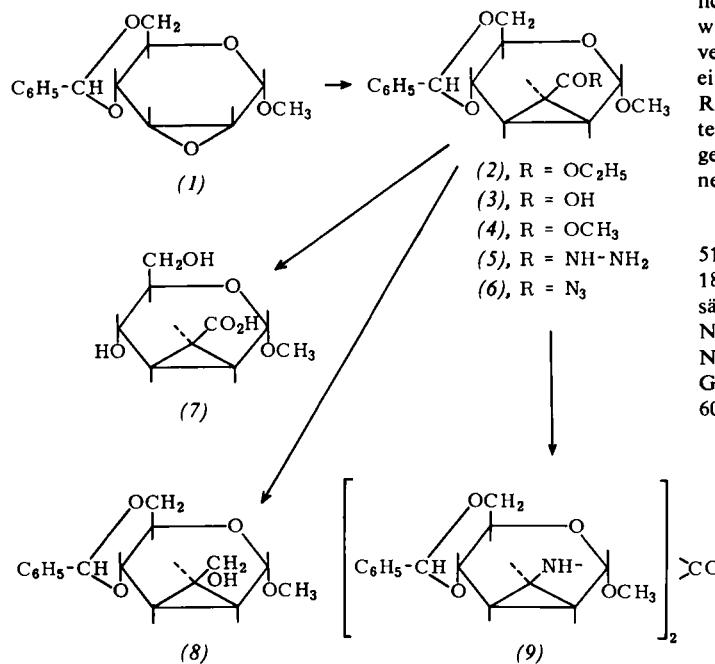
- [2] W. A. Schmidt, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1962; Z. Naturforsch. 19a, 318 (1964).
[3] H. D. Beckey, Z. Naturforsch. 14a, 712 (1959).
[4] V. I. Shvachko, Ya. M. Fogel u. V. Ya. Kolot, Kinetics and Catalysis 7, 734 (1966).
[5] R. Brill, E.-L. Richter u. E. Ruch, Angew. Chem. 79, 905 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 882 (1967).

Synthese von Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-(2-hydroxyäthyliden)- α -D-mannopyranosid, einem Cyclopropanzucker

Von W. Meyer zu Reckendorf und U. Kamprath-Scholtz^[*]

Die von Horner^[1] beschriebene PO-aktivierte Olefinierung ist zur Herstellung von Zuckern mit verzweigtem Kohlenstoffgerüst bisher kaum eingesetzt worden. Ihre Anwendung zur Darstellung von Cyclopropanverbindungen aus Epoxiden wurde in der Zuckerreihe noch nicht beschrieben.

Wir setzten das Epoxid (1)^[2] mit Diäthoxyphosphorylessigsäure-äthylester^[3], $(C_2H_5O)_2PO-CH_2COOC_2H_5$, und NaH in Dioxan um. Bei genügend langer Reaktionsdauer (3 Tage bei 80 °C) wurde (1) weitgehend, jedoch nicht vollständig verbraucht. Da die Abtrennung des Produktes schwierig war, haben wir das Gemisch (1) + (2) vorsichtig verseift (1 N NaOH/Aceton bei Raumtemperatur), wobei nicht umgesetztes Epoxid (1) zurückblieb, und erhalten die Säure (3) mit 46 % Ausbeute, $F_p = 191-192$ °C, $[\alpha]_D^{20} = +57$ ° (c = 1 in CHCl₃). Veresterung mit Diazomethan ergab den Methyl-Ester (4), Ausbeute >90 %, $F_p = 164-166$ °C, $[\alpha]_D^{20} = +57$ ° (c = 1 in CHCl₃). Die angegebene Konfiguration folgte aus dem NMR-Spektrum^[4] (100 MHz, in CDCl₃, ppm gegen TMS): H-1: $\delta = 4,83$ (Singulett, J_{1,2} = 0^[5]); H-2: $\delta = 1,83$; H-3: $\delta = 2,12$ (J_{2,3} = 9,1 Hz, cis); H-4: $\delta = 3,50$ (J_{3,4} = 1,9 Hz); H-7: $\delta = 1,68$ (J_{3,7} = 4,6 Hz, trans; J_{2,7} = 5,0 Hz, trans). In C₆D₆: H-4: $\delta = 3,14$; H-5: $\delta = 3,75$ (J_{4,5} = 9,0 Hz, diaxial).



Aus der Fülle der mit (3) und (4) möglichen Reaktionen wurden die folgenden untersucht: Umsetzung von (4) mit Hydrazinhydrat in Äthanol (16 Std., Rückfluß) ergab das Hydrazid (5) mit quantitativer Ausbeute; $F_p = 236-238$ °C, $[\alpha]_D^{20} = +42$ ° (c = 1 in CHCl₃/10 % CH₃OH). Reaktion von (3) mit Chlorameisensäureester/Triäthylamin/NaNO₂^[6] lieferte das Azid (6), Ausbeute 85 %, $F_p = 100-101$ °C, $[\alpha]_D^{20} = +52$ ° (c = 1 in CHCl₃), das durch Erhitzen in wasser-

freiem Toluol (1 Std., Rückfluß) nach Wasserzugabe und weiterem Kochen (16 Std.) das Harnstoff-Derivat (9) mit 91 % Ausbeute gab; $F_p = 241-245$ °C, $[\alpha]_D^{20} = +59,5$ ° (c = 1 in CHCl₃). Die weitere Hydrolyse der Säure (3) verlief nur bis (7), Ausbeute 80 %, $F_p = 133-134$ °C, $[\alpha]_D^{20} = +5$ ° (c = 1 in CH₃OH). Die glykosidische Bindung ist gegen 5 N HCl stabil. Reduktion des Esters (4) mit LiAlH₄ in Tetrahydrofuran (1,5 Std., Rückfluß) gab den Alkohol (8) mit 74 % Ausbeute, $F_p = 140-142$ °C, $[\alpha]_D^{20} = +72$ ° (c = 1 in CHCl₃).

Eingegangen am 28. November 1967 [Z 681]

[*] Dr. W. Meyer zu Reckendorf und

U. Kamprath-Scholtz

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
44 Münster, Hittorfstraße 58-62

[1] L. Horner, Fortschr. chem. Forsch. 7, 1 (1966).

[2] N. K. Richtmyer in R. L. Whistler u. M. L. Wolfrom: Methods in Carbohydrate Chemistry. Academic Press, New York, London 1962, Bd. I, S. 106.

[3] W. S. Wadsworth u. W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 83, 1733 (1961).

[4] Herrn Dr. J. C. Jochims, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, danken wir für Aufnahme und Interpretation der 100-MHz-Spektren.

[5] Die dadurch wahrscheinlich gemachte *manno*-Konfiguration wird bestätigt durch Vergleich mit (1) (H-1: $\delta = 5,0$ ppm, Dublett, J_{1,2} ≈ 2,5 Hz) und dem entsprechenden *manno*-Epoxid (H-1: $\delta = 4,9$ ppm, Singulett), welches mit (4) analoger Konfiguration ebenfalls keine Kopplung zwischen H-1 und H-2 zeigt.

[6] J. Weinstock, J. org. Chemistry 26, 3511 (1961).

Passivierung von Raney-Nickel durch Nitrile. — Hydrierung in saurer Lösung

Von P. Tinapp^[*]

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die Möglichkeiten der Nitrilyhydrierung bei verschiedenen pH-Werten wurde festgestellt, daß die Auflösung von Raney-Nickel in verdünnten, nicht oxidierenden Mineralsäuren durch Zusatz eines Nitrils unterbunden werden kann. Die Aktivität des Raney-Nickels bleibt in diesem stark sauren Medium erhalten. Entgegen der bisherigen Annahme sind also Hydrierungen mit Raney-Nickel in Gegenwart von verdünnten Mineralsäuren grundsätzlich möglich.

Arbeitsvorschrift:

51,5 g (0,5 mol) Benzonitril wurden in einer Mischung aus 180 ml Tetrahydrofuran, 20 ml Wasser und 50 g Schwefelsäure (96-proz.) gelöst und nach Zugabe von ca. 10 g Raney-Nickel bei Raumtemperatur unter Normaldruck hydriert. Nach ca. 5 Std. war die Wasserstoffaufnahme beendet. Das Gemisch wurde, ohne vom Katalysator abzufiltrieren, in ca. 600 ml Wasser gegossen und der entstandene Benzaldehyd

Tabelle 1. Passivierung von Raney-Nickel durch Nitrile: 1 g Raney-Nickel wurde in 25 ml einer 25-proz. wäßrig-äthanolischen Schwefelsäure suspendiert und das Natrium solange zuge tropft, bis die Wasserstoffentwicklung aufhört. Der für Benzonitril gefundene Wert wurde gleich 1 gesetzt, die Werte der anderen Nitrile wurden unter Berücksichtigung der Molekulargewichte darauf bezogen.

Nitril	Nitrilaktivität bezogen auf Benzonitril = 1 (Mittelwert)
Zimtsäurenitril	0,7
Acrylnitril	1,03
m-Tolunitril	1,1
o-Tolunitril	1,18
n-Hexylcyanid	1,69
Acetonitril	1,75
Benzylcyanid	1,34