

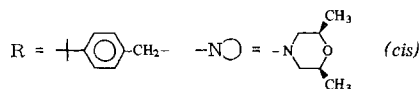
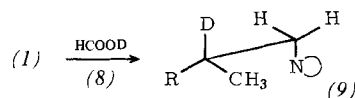
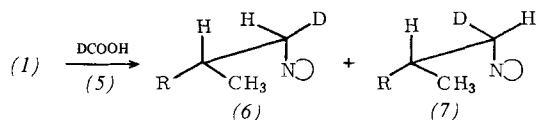
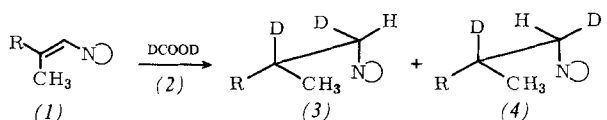
- [1] 10. Mitteilung über Untersuchungen zur Glykosidsynthese. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 9. Mitteilung: G. Wulff, J. Wichelhaus, Chem. Ber., im Druck.
- [2] Übersicht: G. Wulff, G. Röhle, Angew. Chem. 86, 173 (1974), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 157 (1977).
- [3] H. E. Goldschmid, A. S. Perlín, Can. J. Chem. 39, 2025 (1961).
- [4] G. Wulff, W. Schmidt, Carbohydr. Res. 53, 33 (1977).
- [5] G. Wulff, W. Schmidt, VI. Internat. Symposium on Carbohydrate Chemistry, Madison, USA, August 1972, Abstracts S. 57.
- [6] C. B. Anderson, E. C. Friedrich, S. Winstein, Tetrahedron Lett. 1963, 2037 und frühere Arbeiten.
- [7] Siehe auch S. Jacobson, B. Nielsen, C. Pederson, Acta Chem. Scand. B 31, 359 (1977).
- [8] Die orthoesterartigen Produkte sind in einer getwisteten Bootform [9] gezeichnet, ohne daß die Konformation im einzelnen bestimmt wurde.
- [9] B. Coxon, L. D. Hall, Tetrahedron 20, 1685 (1964).

Selektive Deuterierungen von Enaminen mit deuterierten Ameisensäuren

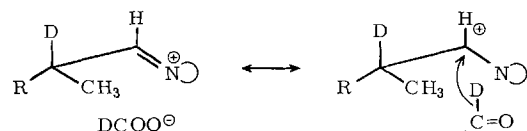
Von *Walter Himmele, Wolfgang Bremser und Hardo Siegel*[*]
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Für die Metabolitenauflklärung von Wirkstoffen bietet sich neben einer ^{14}C -Markierung in einigen Fällen auch eine Deuterierung an, sofern sie selektiv und ohne H/D-Austausch verläuft. Eine solche Deuterierung gelingt, wenn die bekannte Reduktion von Enaminen mit Ameisensäure^[1] mit deuterierten Ameisensäuren $[(2), (5), (8)]$ durchgeführt wird.

Setzt man das Enamin (1)^[2] mit stöchiometrischen Mengen verschieden deuterierter Ameisensäuren bei ca. 120°C in einem inerten Lösungsmittel wie Toluol um, so findet je nach verwendeter Ameisensäure eine selektive Deuterierung zu (3) + (4), (6) + (7) bzw. (9) statt.



Das Deuterierungsmuster der erhaltenen Amine deutet darauf hin, daß die Reaktion wie vorgeschlagen^[3] über ein Immoniumformiat verläuft, welches dann durch Deuterid-Übertragung zum Amin reduziert wird.



[*] Dr. W. Himmele, Dr. W. Bremser, Dr. H. Siegel
Hauptlaboratorium der BASF AG, D-6700 Ludwigshafen

Arbeitsvorschrift

10.2 g (0.05 mol) 3-(*p*-*tert*-Butylphenyl)-2-methylpropanal werden mit 70 ml Toluol und 6 g *cis*-2,6-Dimethylmorpholin versetzt. Man entfernt das entstehende Wasser azeotrop zusammen mit dem Toluol, das bis zu einer Kolbeninnentemperatur von ca. 120°C abdestilliert wird. Bei dieser Temperatur werden 2.5 g (2) in 5 ml Toluol langsam zugegeben; anschließend wird das Gemisch der Amine (3) und (4) bei 142–145°C/0.3 Torr abdestilliert.

Bei (6) und (7) erscheint im $\{^1\text{H}\}$ -rauschentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum ein Triplett bei $\delta=64.77$, bei (9) ein Triplett bei $\delta=31.82$, jeweils durch Kopplung mit dem Deuterium-Kern. (3) und (4) weisen zwei Triplets bei $\delta=64.53$ und 31.71 auf. Das ^1H -NMR-Spektrum von (6) und (7) mit Signalgruppen bei $\delta=7.3$ (2, d), 7.1 (2, d), 3.7 (2, t), 2.8 (1, m), 2.7 (1, m), 2.35 (1, m), 2.2 (1, m), 2.15 (1, m), 2.0 (1, m), 1.7 (2, m), 1.3 (9, s), 1.15 (6, d) und 0.85 (3, d) bestätigt diese Zuordnung durch die wechselnden Signalaufspaltungen; (3) und (4) sowie (6) und (7) liegen als 40:60-Gemische vor.

Eingegangen am 31. Januar 1979 [Z 184]

- [1] P. de Benneville, J. Macartney, J. Am. Chem. Soc. 72, 3073 (1950).
[2] ^{13}C -NMR (Bruker WH-270, CDCl_3 , TMS int.): δ = 148.19 (1, s), 137.77 (1, s), 128.90 (2, d), 124.80 (2, d), 71.53 (2, d), 64.99 (1, t), 60.09 (1, t), 59.98 (1, t), 40.75 (1, t), 34.20 (1, s), 32.04 (1, d), 31.47 (3, q), 19.12 (2, q), 18.04 (1, q).
[3] N. J. Leonard, R. R. Sauers, J. Am. Chem. Soc. 79, 6210 (1957); J. Panouse et al. Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, 1753.

Einfluß von Langkettenverzweigungen auf die Abbaukinetik von Polymeren

Von Klaus H. Ebert, Hanns J. Ederer und Arno Max Basedow[*]
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Experimentelle Untersuchungen über die Kinetik des hydrolytischen Abbaus von Dextran in Lösung^[1] ergaben, daß dabei kleine Moleküle häufiger entstehen, als dies bei einer statistisch verlaufenden Reaktion der Fall sein sollte. Unter der Annahme, daß erstens die Dextranmoleküle unverzweigt sind und zweitens die ‚individuellen‘ Abbaukonstanten ($K_{s,i}$) entlang der Polymerkette nach einer parabolischen Funktion variieren, konnten wir aus experimentell ermittelten Molekulargewichtsverteilungen durch mathematische Simulation die Krümmung dieser Parabel zu $b=0.4$ ermitteln^[1]. Dies bedeutet, daß die Polymerbindungen an den Enden des Moleküls etwa dreimal reaktiver sind als in der Molekülmitte. *Freudenberg, Kuhn et al.*^[2] schlossen aus der Säurehydrolyse von Cellulose und Stärke ebenfalls auf einen nichtstatistischen Abbau.

Die Annahme, daß die Dextrane unverzweigt sind, ist besonders kritisch, da sich die experimentell erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen der Abbauprodukte im Prinzip auch durch Langkettenverzweigungen und statistischen Abbau erklären lassen (siehe ¹¹).

Über Verzweigungen im Dextran^[3,4] ist wenig bekannt. Enzymatisch aus *Leuconostoc Mesenteroides* B 512 F erhaltenes Dextran hat an maximal 5% seiner Grundbausteine Verzweigungen^[5]. Davon sind höchstens 15% länger als zwei Glucoseeinheiten^[6], so daß als Anteil der Verzweigungspunkte mit Seitenketten länger als zehn Monomereinheiten etwa 0.1% angenommen werden kann, d.h. auf 1000 Grundbausteine kommt eine Langkettenverzweigung. Kurzkettenverzweigung-

[*] Prof. Dr. K. H. Ebert, Dr. H. J. Ederer, Dr. A. M. Basedow
Institut für Angewandte Physikalische Chemie
und SFB 123 der Universität
Im Neuenheimer Feld 253, D-6900 Heidelberg 1