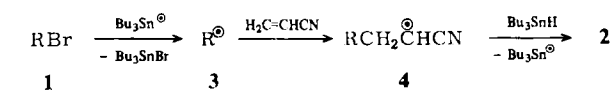
mide 1 Alkyl-Radikale 3 entstehen. Konkurrierend zum H-Einfang[4b] reagieren diese Radikale mit Acrylonitril[4c] zu den Addukt-Radikalen 4. H-Übertragung ergibt die C-Glycoside 2 und das kettenfortpflanzende Trialkylstannyl-Radikal.



Die Bildung der sterisch ungünstigeren α-Anomere 2 weist darauf hin, daß entweder ein anomerer Effekt wirksam wird oder daß σ-Radikale entstehen, die vor der Inversion von Acrylonitril abgefangen werden. Wegen der vielfältigen Möglichkeiten von CC-Bindungsbildungen über radikalische Additionen an Alkene[5] eröffnet diese diastereoselektive Synthese einen breiten Zugang zu unterschiedlich substituierten C-Glycosiden mit axialer Alkylgruppe an C-1.

Eingegangen am 31. März 1983 [Z 331]

[1] a) D. T. Connor, R. C. Greenough, M. J. von Strandtmann, *J. Org. Chem. 42* (1977) 3664; R. E. Moore, G. J. Bartoline, *J. Am. Chem. Soc. 103* (1981) 2491; b) M. L. Shulmann, S. D. Shilyan, A. Y. Khorlin, *Carbohydr. Res. 33* (1974) 229; M. Chmielewski, J. N. BeMiller, D. P. Cerretti, *ibid. 97* (1981) C 1.

[2] a) S. Hanessian, H. C. Pernet, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 33* (1976) 111; b) A. P. Kozikowski, K. L. Sorgi, *Tetrahedron Lett. 23* (1982) 2281; M. D. Lewis, J. K. Cha, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc. 104* (1982) 4976; L. A. Reed, Y. Ito, S. Masamune, K. B. Sharpless, *ibid. 104* (1982) 6468; R. R. Schmidt, M. Hoffmann, *Angew. Chem. 95* (1983) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22* (1983) 406.

[3] Die Kopplungskonstanten der Ringprotonen wurden aus den zum Teil entkoppelten ^{1}H-NMR-Spektren (300 MHz) entnommen. Die C-Atome wurden wie bei den Glycosylbromiden numeriert. **2a**: $J_{1,2}=5.2$; $J_{2,3}=J_{3,4}=J_{4,5}=8.5$ Hz. **2b**: $J_{1,2}=4.2$; $J_{2,3}=8.1$; $J_{3,4}=J_{4,5}=3.1$ Hz. **2c**: $J_{1,2}=1.7$; $J_{2,3}=3.2$; $J_{3,4}=6.8$; $J_{4,5}=8.4$ Hz.

[4] a) H. G. Kuivila, *Synthesis 1970*, 499; b) P. Kocienski, C. Pant, *Carbohydr. Res. 110* (1982) 330; c) G. Stork, N. H. Baine, *J. Am. Chem. Soc. 104* (1982) 2321; S. D. Burke, W. B. Fobare, D. M. Armistead, *J. Org. Chem. 47* (1982) 3348.

[5] B. Giese, J. Meister, *Chem. Ber. 110* (1977) 2588; B. Giese, J. Meixner, *ibid. 114* (1981) 2138.

Verpuffung von Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat

Von *Jürgen Graefe* und *Roland Rienäcker**

Nachdem bereits von mehreren Arbeitsgruppen[1-3] auf die Gefährlichkeit von Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat verwiesen worden ist, gibt ein Zwischenfall in unserem Laboratorium erneut Anlaß zu dem Hinweis, daß beim Umgang mit dieser Verbindung höchste Vorsicht geboten ist.

Kristallines Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat (ca. 50 g) wurde nach *Schäfer* et al.[4] aus Benzyl(triethyl)ammonium-chlorid und Kalium-permanganat hergestellt, jedoch abweichend von der angegebenen Vorschrift nicht bei 40°C im Vakuumtrockenschrank[5], sondern 36 h bei 20°C im Hochvakuum getrocknet. Dieses Präparat entzündete sich beim Umschütten aus einem Weithals-Erlenmeyer-Kolben in ein anderes Gefäß unter starker Verpuffung und Bildung einer etwa 1 m langen Stichflamme.

Entgegen bisherigen Angaben kann sich also Benzyl(triethyl)ammonium-permanganat bereits bei Raumtemperatur explosionsartig zersetzen, so daß dieses Oxidationsmittel im trockenen Zustand nur unter strengsten Sicherheitsvorkehrungen verwendet werden sollte.

Eingegangen am 13. Juni 1983 [Z 421]

[*] Dr. R. Rienäcker, Dr. J. Graefe
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[1] H. H. Jäger, J. Lütolf, M. W. Meyer, *Angew. Chem. 91* (1979) 852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18* (1979) 786.

[2] H.-J. Schmidt, H. J. Schäfer, *Angew. Chem. 91* (1979) 852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18* (1979) 787.

[3] B. P. Leddy, M. A. McKervey, P. McSweeney, *Tetrahedron Lett. 21* (1980) 2261.

[4] H.-J. Schmidt, H. J. Schäfer, *Angew. Chem. 91* (1979) 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18* (1979) 68; H.-J. Schmidt, Dissertation, Universität Münster 1980.

[5] H. J. Schäfer et al. haben in sechs Jahren auch beim Arbeiten mit größeren Mengen (200 g) keine Verpuffung beobachtet, wenn das Reagens im Vakuumtrockenschrank (max. 40°C, ca. 20 Torr) oder im Exsiccator (RT, 15 Torr, Sicapent) getrocknet wurde (persönliche Mitteilung).

Ein neues Phytohormon aus *Mimosa pudica L.***

Von *Hermann Schildknecht** und *Wolfgang Bender*

Neben 4-*O*-(6-*O*-Sulfo-β-D-glucopyranosyl)gallussäure 1 (M-LMF4)[1] enthält der Extrakt von *M. pudica L.* einen weiteren, M-LMF5 genannten Bewegungsfaktor (LMF=„Leaf Movement Factor"). Bereits UV- und ^{1}H-NMR-spektroskopische Voruntersuchungen an kleinen Mengen zeigten im Aren- und Zuckerteil der beiden Mimosenhormone eine hohe Ähnlichkeit. Deutliche Polaritätsunterschiede und chemische Unterschiede konnten wir jedoch bei DC- und HPLC-Vergleichen feststellen. M-LMF5 mußte demnach im Zuckerteil eine saure Gruppe enthalten, deren pK_s-Wert etwa dem der Essigsäure entspricht. Eine Verbesserung des Trennungsgangs machte es möglich, zur Strukturaufklärung ausreichende Mengen zu isolieren.

Das IR-Spektrum von M-LMF5 (KBr-Mikropreßling) zeigt eine ausgeprägte Bande zwischen 1660 und 1730 cm^{-1}, die durch die Überlagerung zweier Carbonylabsorptionen verursacht wird: die der Gallussäure-CO-Gruppe und die einer aliphatischen CO-Gruppe. Die Säuregruppen des Moleküls geben die ^{13}C-Resonanzen bei $\delta=-175.7$ (C-6') und -172.3 (C-7). Beide mußten frei vorliegen, da im Dikaliumsalz starke Tieffeldverschiebungen auftraten. Die Signale zwischen $\delta=-110$ und -160 konnten wir den Ringatomen der Gallussäure (3,4,5-Trihydroxybenzoesäure) zuordnen. Das Singulett von H-2,6 bei $\delta=7.07$ im ^{1}H-NMR-Spektrum weist auf eine symmetrische Substitution am Aglykon hin. Das ^{13}C-NMR-Signal bei $\delta=-106.8$ ist für C-1' einer β-D-*O*-glucosidisch gebundenen Pyranose charakteristisch. Die im ^{1}H-NMR-Spektrum beobachtete große Kopplungskonstante von $J_{1,2}=7.5$ Hz im Anomerendublett bestätigt die β-Pyranoseform, die chemische Verschiebung von H-1' ($\delta=5.08$) die 1'-*O*-glucosidische Bindung. Abgesetzt vom Multiplett dreier Protonen ($\delta=3.69$) erscheint bei $\delta=3.97$ das für Hexuronsäuren typische Dublett von H-5' ($J_{4,5}=8.5$ Hz). Da auch dieses Signal durch diaxiale Kopplung aufgespalten wird, mußte in M-LMF5 die β-D-Glucopyranuronsäure 1'-*O*-glucosidisch mit der 4-OH-Gruppe der Gallussäure verknüpft sein.

Die Strukturen von Zucker und Aglykon des Phytohormons konnten nach saurer Hydrolyse und Silylierung GC-

[*] Prof. Dr. H. Schildknecht, W. Bender
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Pflanzenabwehrstoffe, 19. Mitteilung; 18. Mitteilung: [1]. Über die biologische Chemie der Mimosaceae, 10. Mitteilung; 9. Mitteilung: [1].

 © Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983 0044-8249/83/0808-0634 $ 02.50/0