

Anschließend wird abgesaugt und das Filtrat im Kohlensäure-Kältegemisch gekühlt. Das ausfallende Stilbenchinon bildet, aus Aceton umkristallisiert, rotbraune Nadeln, die analysenrein sind, beim Erhitzen hell werden und sich bei ca. 270° zersetzen. Durch nochmaliges Auskochen des Silber/Silberoxyd-Rückstandes erhält man eine Ausbeute von ca. 40--45% d. Th. Eine Erhöhung der Silberoxydmenge bringt keine wesentliche Ausbeute-Verbesserung.

OTTO TH. SCHMIDT, TRAUTE AUER¹⁾ und HERMANN SCHMADEL

2.3.4.6-Tetrabenzyl- α -D-glucose

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg
(Eingegangen am 24. November 1959)

Für synthetische Zwecke, über die später berichtet werden soll, benötigten wir ein Derivat der Glucose, in welchem die Hydroxygruppen 2, 3, 4 und 6 so geschützt sind, daß Nachbargruppenbeteiligungen sowohl bei Substitutionen in 1-Stellung, wie bei der nachträglichen Ablösung der Schutzgruppen weitgehend ausgeschlossen sind. Diese Bedingungen erfüllt die 2.3.4.6-Tetrabenzyl-glucose. Zu ihrer Darstellung wird α -Methyl-glucopyranosid benzyliert und das (amorphe) 2.3.4.6-Tetrabenzyl- α -methyl-glucosid mit Eisessig/Salzsäure hydrolysiert.

Die 2.3.4.6-Tetrabenzyl-glucose ist schön kristallisiert und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Sie dreht in Chloroform +21.2° und zeigt weder in diesem Lösungsmittel noch in Dioxan Mutarotation. Die Drehung in Dioxan beträgt $\pm 48.3^\circ$ und fällt nach Zusatz kleiner Mengen NaOH im Verlauf von 30 Stdn. auf +41.8°. Die Mutarotation in Pyridin (+50.4° \rightarrow 42.9°) erfordert 4 Tage, in Pyridin/Phenol²⁾ (+50.5° \rightarrow 41.1°) 9 Stdn. Wird die Tetrabenzyl-glucose in methanolischer Lösung hydrierend entbenzyliert, so zeigt die Lösung den für α -D-Glucose in Methanol charakteristischen³⁾ Mutarotationsverlauf.

Die Tetrabenzyl-glucose hat also α -Konfiguration.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.3.4.6-Tetrabenzyl- α -methyl-glucosid: 4 g α -Methyl-glucopyranosid, 40 g gepulvertes Ätzkali und 80 g Benzylchlorid werden auf dem Wasserbad 5 Stdn. lang kräftig gerührt. Nach Erkalten wird Wasser zugefügt und mit Chloroform extrahiert. Der Chloroformauszug wird gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Man destilliert sodann zuerst bei 12 Torr, dann bei 0.1 Torr die bis 170° Badtemperatur flüchtigen Bestandteile ab. Der im Kolben verbleibende Rest kann in kleinen Mengen im Kniekölbchen⁴⁾ bei 240° Badtemperatur und Klebevakuum ohne Zersetzung destilliert werden. Doch kann auf diese Reinigung verzichtet werden, da die undestillierte Substanz den gleichen Methoxylwert liefert wie die destillierte. Ausb. 8.7 g (76% d. Th.).

$C_{35}H_{38}O_6$ (554.7) Ber. OCH₃ 5.69 Gef. OCH₃ 5.35--6.08

$[\alpha]_D^{20}$: +32.2° (c = 5, in Chlf.).

¹⁾ TRAUTE WICK, Diplomarb. Univ. Heidelberg 1949.

²⁾ Vgl. T. M. LOWRY, J. chem. Soc. [London] 1927, 2554.

³⁾ C. S. HUDSON und E. YANOVSKY, J. Amer. chem. Soc. 39, 1013 [1917].

⁴⁾ O. TH. SCHMIDT, W. MAYER und A. DISTELMAIER, Liebigs Ann. Chem. 555, 26 [1943].

2.3.4.6-Tetrabenzyl- α -D-glucosid: 6 g *Tetrabenzyl- α -methyl-glucosid* werden in einer Mischung von 120 ccm Eisessig und 48 ccm 2*n* HCl einen Tag lang unter Rückfluß auf 80° (Wasserbad) erhitzt. Über Nacht kristallisiert ein Teil der Tetrabenzyl-glucose aus und wird abgesaugt. Das Filtrat wird noch einen Tag lang erhitzt. Darauf versetzt man mit Wasser und läßt die restliche Tetrabenzyl-glucose im Kühlschrank auskristallisieren. Aus Eisessig werden farblose, lange, feine Nadeln erhalten. Das Rohprodukt wird aus Cyclohexan und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.88 g (32% d. Th.).

Die *Tetrabenzyl-glucose* schmilzt bei 148° (unkorr.) und ist leicht löslich in Chloroform, Dioxan, Aceton und Tetrahydrofuran, ziemlich leicht löslich in Benzol, weniger löslich in Äther, schwer löslich in Cyclohexan, Methanol, Äthanol und Eisessig und unlöslich in Wasser.

$C_{34}H_{38}O_6$ (540.6) Ber. C 75.53 H 6.73 Gef. C 75.47 H 6.75

$[\alpha]_D^{20}$: +21.2 ± 0.6° (c = 3.5, Chlf.)

$[\alpha]_D^{25}$: +48.3° (c = 3, Dioxan)

$[\alpha]_D^{25}$: +48.3°, Anfang → +41.8°, nach 30 Stdn. (24.44 ccm Dioxan + 0.56 ccm 0.5*n* NaOH, c = 1.6)

$[\alpha]_D^{25}$: +50.4°, Anfang → +42.9°, Ende nach 4 Tagen (c = 3.7, Pyridin)

$[\alpha]_D^{25}$: +50.5°, 7 Min. nach Auflösung → +41.1°, Ende nach 9 Stdn. (c = 5.6, Pyridin/Phenol 89:11).

0.5174 g Tetrabenzyl-glucose wurden in Gegenwart von Pd-Katalysator⁵⁾ in absolut. methanolischer Lösung hydrierend entbenzyliert. Die Wasserstoffaufnahme entsprach der theoretischen Menge von 89.6 ccm. Nach Entfernen des Katalysators wurde mit Methanol auf 40 ± 1 ccm aufgefüllt und polarimetriert. $[\alpha]_D^{25}$: +114°, 1.8 Stdn. nach Beginn der Hydrierung → +68°, Ende.

⁵⁾ O. TH. SCHMIDT und W. STAAB, Chem. Ber. 87, 393 [1954].

VOLKER FRANZEN

Untersuchungen über Carbene, VII¹⁾

Aminaustausch beim Trimethylammonium-9-fluorenylid

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie

(Eingegangen am 11. Dezember 1959)

Beim Erhitzen von Trimethylammonium-9-fluorenylid in Dimethylbenzylamin entsteht neben einer polymeren Substanz 9-Dimethylamino-9-benzylfluoren. Es wird angenommen, daß der Aminaustausch über eine Spaltung des Ylids in Amin und Carben verläuft.

Ein Stickstoffylid kann formal als Addukt eines Carbens an das einsame Elektronenpaar des Aminstickstoffs aufgefaßt werden. In den meisten Fällen ist jedoch LiBr zur Stabilisierung des Ylids erforderlich. Entfernt man z. B. beim Trimethylammoniummethylid das LiBr, so zerfällt das Ylid unter Bildung von Polymethylen und Trimethylamin²⁾. Es ist allerdings unsicher, ob die Polymethylenbildung über ein Carben verläuft.

¹⁾ VI. Mitteil.: V. FRANZEN und H. I. JOSCHEK, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ G. WITTIG und R. POLSTER, Liebigs Ann. Chem. 599, 1 [1956].