

2.3.4.6-Tetrabenzyl- α -D-glucose: 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.

$C_{34}H_{36}O_6$ (540.6) Ber. C 75.53 H 6.73 Gef. C 75.47 H 6.75

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

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

$[\alpha]_D^{25}$: +48.3°, Anfang \rightarrow +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 \rightarrow +42.9°, Ende nach 4 Tagen (c = 3.7, Pyridin)

$[\alpha]_D^{25}$: +50.5°, 7 Min. nach Auflösung \rightarrow +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 absol. methanolischer Lösung hydrierend entbenzyliert. Die Wasserstoffaufnahme entsprach der theoretischen Menge von 89.6 ccm. Nach Entfernen des Katalysators wurde mit Methanol auf 40 \pm 1 ccm aufgefüllt und polarimetriert. $[\alpha]_D^{25}$: +114°, 1.8 Stdn. nach Beginn der Hydrierung \rightarrow +68°, Ende.

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

VOLKER FRANZEN

Untersuchungen über Carbene, VII¹⁾

Amin austausch beim Trimethylammonium-9-fluorenylid

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie
(Eingegangen am 11. Dezember 1959)

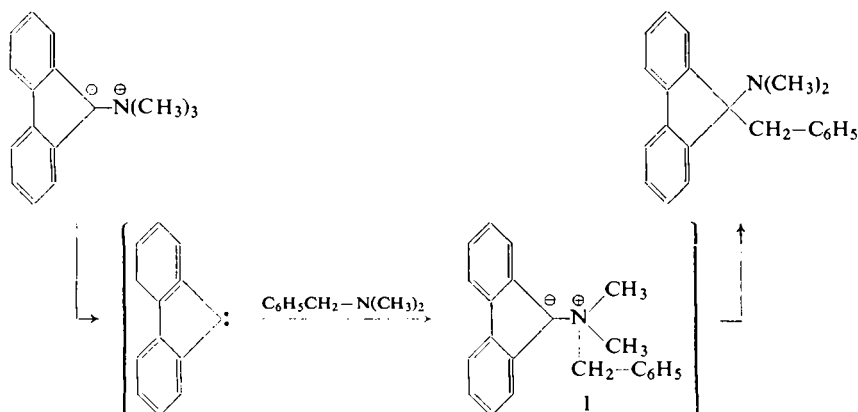
Beim Erhitzen von Trimethylammonium-9-fluorenylid in Dimethylbenzylamin entsteht neben einer polymeren Substanz 9-Dimethylamino-9-benzylfluoren. Es wird angenommen, daß der Amin austausch über eine Spaltung des Ylids in Amin und Carben verläuft.

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 Trimethylammoniummethylyd 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].

Es liegt der Versuch nahe, die Spaltung eines Ylids in Amin und Carben dadurch nachzuweisen, daß man die Zersetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels vornimmt, welches leicht mit dem Carben reagiert. Als Ylid bietet sich für diesen Versuch das Trimethylammonium-9-fluorenylid an, da es auch LiBr-frei beständig ist³⁾. Da Carbene besonders gut mit Aminen reagieren, wurde als Lösungsmittel Dimethylbenzylamin verwendet. Frühere Untersuchungen hatten ergeben, daß der Angriff des Carbens bei diesem Amin leicht am Stickstoffatom erfolgen kann⁴⁾. Bei einer Dissoziation des Trimethylammonium-9-fluorenylids in Trimethylamin und Fluorencarben kann das Carben mit dem Lösungsmittel zum Ylid (I) zusammentreten, welches sich nach den Untersuchungen von G. WITTIG und G. FELLETSCHIN³⁾ sofort zum 9-Dimethylamino-9-benzyl-fluoren umlagert. Damit wird der Reaktionsverlauf irreversibel und der Aminaustausch kann leicht nachgewiesen werden.



Erhitzt man Trimethylammonium-9-fluorenylid in Dimethylbenzylamin unter strengem Sauerstoffausschluß 3 Stdn. auf 100°, so ist das Ausgangsprodukt vollständig verschwunden; neben einer rotbraunen stickstoff-freien Substanz lassen sich Trimethylamin und 9-Dimethylamino-9-benzyl-fluoren isolieren. Da Dimethylbenzylamin sich nicht an das Ausgangsprodukt addieren kann, spricht dieses experimentelle Ergebnis stark zu Gunsten eines Zerfalls des Ylids in Amin und Carben. Die Hauptmenge des Carbens reagiert mit noch unzersetztem Ylid unter Bildung einer polymeren Substanz, ein anderer Teil reagiert mit dem anwesenden Amin unter Bildung des neuen Ylids I, das sich zum Endprodukt stabilisiert. Das gleiche Endprodukt entsteht bei der thermischen Zersetzung von Diazofluoren in Dimethylbenzylamin⁵⁾. Fluorencarben und Amin reagieren hier intermediär ebenfalls zum Ylid I.

Die photochemische Bildung von Trimethylammonium-9-fluorenylid durch Belichten von Diazofluoren in Trimethylamin ist bisher nicht gelungen.

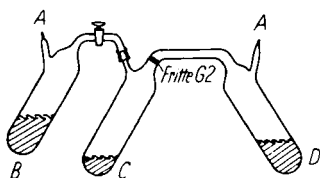
³⁾ G. WITTIG und G. FELLETSCHIN, Liebigs Ann. Chem. **555**, 133 [1944].

⁴⁾ V. FRANZEN und H. KUNTZE, Liebigs Ann. Chem. **627**, 15 [1959].

⁵⁾ W. R. BARNFORD und T. S. STEVENS, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4675.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

In der in der Abbild. dargestellten Apparatur wird aus 3 g *Trimethyl-fluorenyl-(9)-ammoniumbromid* in Äther mit LiBr-freier *Phenyllithium*-Lösung das *Trimethylammonium-9-fluorenylid* dargestellt. Das hellgelbe kristalline Fluorenylid wäscht man dreimal mit Äther. Anschließend gibt man 50 ccm *Dimethylbenzylamin* auf das Fluorenylid, welches sich bei Raumtemperatur darin nur wenig löst. Beim Erhitzen auf 100° geht jedoch die Hauptmenge in Lösung. Die hellgelbe Lösung färbt sich bald rotbraun. Alle bisherigen Operationen werden unter strengem Sauerstoffausschluß durchgeführt. Nach 3 stdg. Erhitzen auf 100° wird die Lösung i. Vak. weitgehend eingedampft und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert, um das restliche *Dimethylbenzylamin* zu entfernen. Danach zieht man den Rückstand dreimal mit 4*n* HCl aus. Es hinterbleibt ein rotgelber nicht kristalliner, aber fester Rückstand, der nach der Analyse fast frei von Stickstoff ist.



Apparatur für die Umsetzung von
Trimethylammonium-9-fluorenylid
mit Dimethylbenzylamin.
A Abschmelzstellen, B Dimethylbenzylamin,
C Trimethyl-fluorenyl-(9)-ammoniumbromid,
D Phenyllithium-Lösung

Der salzsaure Auszug wird eingedampft, der Rückstand mit 2*n* NaOH versetzt und mit Äther extrahiert. Den nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibenden Rückstand kristallisiert man aus Benzin um. Schmp. 99°. Nach Analyse, IR-Spektrum und Misch-Schmp. identisch mit 9-*Dimethylamino-9-benzyl-fluoren*. Ausb. 253 mg.

$C_{22}H_{21}N$ (299.4) Ber. C 88.25 H 7.07 N 4.68 Gef. C 88.10 H 6.84 N 4.49

Das *Pikrat* schmilzt bei 212° (Zers.).

$C_{22}H_{21}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ (528.5) Ber. C 63.63 H 4.58 N 10.60 Gef. C 63.68 H 4.79 N 10.84