

Vd: *N-p-Chlorbenzyl*:- Ausb. 66% d. Th., Schmp. 69° (nach Umkrist. aus Benzin). Farblose Blättchen.

$C_{10}H_9ClN_2$ (192.6) Ber. C 62.34 H 4.71 Cl 18.40 N 14.54
Gef. C 62.31 H 4.55 Cl 18.36 N 13.75

Umsetzung von Benzylamin mit α,β -Dibrom-butyronitril: Ausb. 35–36% d. Th., Sdp._{0.2} 112–115°, n_D^{20} 1.5319.

$C_{11}H_{12}N_2$ (172.2) Ber. C 76.71 H 7.02 N 16.27 Gef. C 76.94 H 7.02 N 15.84

Analyse von Serin-Isoserin-Gemischen

Reagenzien zur Herstellung der Kupfer-Komplexsalze: vgl. I. c.⁶⁾. Die photometrische Auswertung erfolgte mittels eines UNICAM Spektrophotometers SP 500; für orientierende Messungen wurde ein BAUSCH & LOMB-Colorimeter „Spectronic 20“ verwandt.

4 ccm einer ca. 0.02 *m* Lösung des betr. Serin-Isoserin-Gemisches wurden in einem 10-ccm-Meßkölbchen mit 5 ccm Kupferphosphat-Suspension versetzt und mit Boraxpuffer auf 10 ccm aufgefüllt. Man ließ unter öfterem Umschütteln 2 Stdn. bei Raumtemp. stehen, zentrifugierte vom überschüssigen Kupferphosphat ab und photometrierte die klare blaue Lösung bei 620 $m\mu$ und 710 $m\mu$. Gemessen wurde gegen eine zentrifugierte, durch Auffüllen von 4 ccm Aminosäurelösung mit Boraxpuffer auf 10 ccm erhaltene Lösung. Weitere Einzelheiten vgl. I. c.¹⁹⁾.

ALMUTH KLEMER und KURT HOMBERG

Synthese eines weiteren Trisaccharides mit verzweigter Struktur: 2.3-Bis-[β -D-glucosido<1.5>]-D-glucose<1.5>

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 29. März 1960)

*Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Fritz Micheel
zum 60. Geburtstag gewidmet*

β -Benzyl-4.6-benzal-D-glucosid wird mit 2 Moll. α -Acetobrom-D-glucose umgesetzt. Nach der hydrierenden Abspaltung des Benzyl- und Benzalrestes und Verseifung der Acetylgruppen wird die 2.3-Bis-[β -D-glucosido<1.5>]-D-glucose<1.5> erhalten. Das neue Trisaccharid wird durch einige Derivate und durch Abbau charakterisiert.

Verzweigte Oligosaccharide kommen in der Natur sehr selten vor, während verzweigte Polysaccharide außerordentlich weit verbreitet sind. So wurden aus Frauenmilch einige biologisch interessante fucosehaltige Oligosaccharide dieses Typs isoliert¹⁾. Diese sind 3.4-verzweigt. In Solanumarten kommen u. a. 2.3-verzweigte Oligosaccharide in Form ihrer Alkaloidglykoside^{2,3)} vor.

¹⁾ R. KUHN und A. GAUHE, Chem. Ber. **93**, 647 [1960]; J. MONTREUL, Bull. Soc. Chim. biol. **39**, 395 [1958]; I. c.⁶⁾ sind die älteren Arbeiten zitiert.

²⁾ R. KUHN und I. LÖW, Angew. Chem. **66**, 639 [1954]; R. KUHN, I. LÖW und H. TRISCHMANN, Chem. Ber. **88**, 1492 [1955].

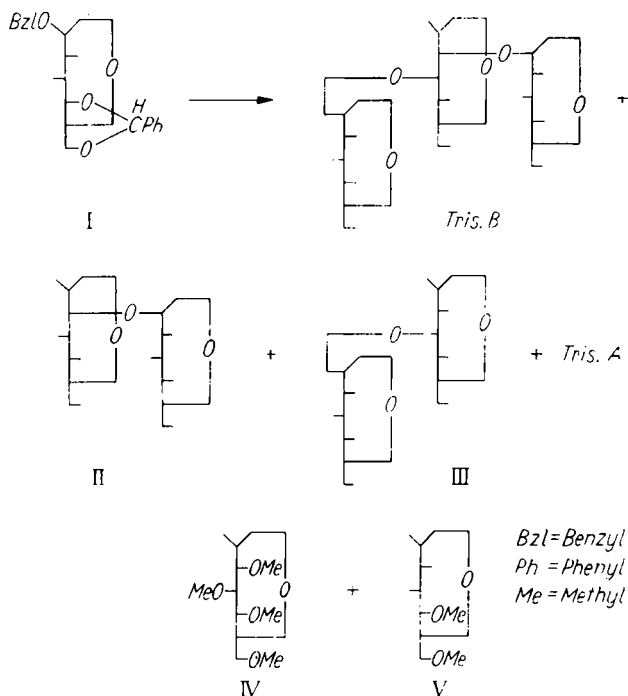
³⁾ R. KUHN, I. LÖW und H. TRISCHMANN, Angew. Chem. **68**, 212 [1956]; Chem. Ber. **90**, 203 [1957].

Soweit bekannt, zeichnen sich alle verzweigten Oligosaccharide durch große Säureempfindlichkeit aus; noch nie wurden verzweigte Oligosaccharide bei der Hydrolyse verzweigter Polysaccharide isoliert.

In früheren Mitteilungen über Synthesen verzweigter Oligosaccharide wurde die Darstellung des β -Methyl-6-[β -D-glucosido(1.5)]-4'.6'-äthyliden-cellobiosids⁴⁾ und der 4- α -6- β -Bis-D-glucosido(1.5)-D-glucose^{5,6)} beschrieben. Im folgenden berichten wir über die Synthese der 2.3-Bis-[β -D-glucosido(1.5)]-D-glucose (Trisaccharid B).

Wir wählten als Ausgangsprodukt β -Benzyl-4.6-benzal-D-glucosid (I). Es hat in den gewünschten Positionen freie Hydroxylgruppen, die mit α -Acetobrom-D-glucose reagieren können. Der Benzyl- und Benzalrest können aus dem erhaltenen Trisaccharid-Derivat ohne Gefährdung der glucosidischen Bindungen zwischen den Zuckerresten entfernt werden.

α -Methyl-4.6-benzal-D-glucosid wurde von FREUDENBERG und Mitarbb.⁷⁾ zur Disaccharid-Synthese verwendet. Bei der Umsetzung dieses Glucosids mit 1 Mol. α -Acetobrom-D-glucose wurde trotz der beiden freien Hydroxylgruppen das betreffende 2- β -D-Glucosido(1.5)-D-glucose-Derivat ohne Schwierigkeiten erhalten. Es war daher aus Analogiegründen auch bei unserer Umsetzung eine bevorzugte Reaktion des C-2-Hydroxyls zu erwarten.



⁴⁾ A. KLEMER, Chem. Ber. **89**, 2583 [1956].

⁵⁾ A. KLEMER, Angew. Chem. **69**, 638 [1957].

⁶⁾ A. KLEMER, Chem. Ber. **92**, 218 [1959].

⁷⁾ K. FREUDENBERG, H. TOEPFFER und C. C. ANDERSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1750 [1928]; K. FREUDENBERG und K. SOFF, ebenda **69**, 1245 [1936].

I wurde mit 2 Moll. α -Acetobrom-D-glucose in Chloroform in Gegenwart von Silberoxyd und wasserfreiem Calciumsulfat kondensiert (vgl. I.c.^{8,4)}). Die als Nebenprodukt gebildete 2.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucose ließ sich mit wäßrigem Äthanol leicht weitgehend entfernen.

Die hydrierende Abspaltung der Benzyl- und Benzalreste aus dem Rohprodukt gelang in einem Arbeitsgang mit Pd-Mohr in absol. Methanol/Essigester bei p_H 5–6. Anschließend wurden die Acetylgruppen verseift. Wir erhielten ein Gemisch freier Oligosaccharide, dessen papierchromatographische Auswertung neben D-Glucose folgende Komponenten anzeigte:

2- β -D-Glucosido-D-glucose (II)

Trisaccharid A

3- β -D-Glucosido-D-glucose (III)

Trisaccharid B

Nach der Farbintensität der Flecken (entwickelt wurde mit Anilinphthalat) geschätzt, ist II die Hauptmenge. Es folgt das Trisaccharid B, dann III, während das Trisaccharid A in sehr geringer Menge vorhanden ist. Das Trisaccharid B dürfte demnach die gesuchte 2.3-Bis- $[\beta$ -D-glucosido(1.5)]-D-glucose sein.

Trisaccharid B wurde durch die chromatographische Auftrennung des Zuckergemisches an Cellulosepulver in reiner kristalliner Form gewonnen. Als Nebenprodukte isolierten wir – ebenfalls in reiner kristalliner Form – die zwei Disaccharide II und III sowie in geringer Menge das chromatographisch reine Trisaccharid A, dessen Strukturermittlung noch bearbeitet wird.

Das Trisaccharid B zeigt bemerkenswerte Eigenschaften: Die glucosidisch gebundenen Glucose-Reste in der 2- und 3-Stellung werden außerordentlich leicht acetolytisch abgespalten. Wir erhielten sowohl bei der Acetylierung mit Acetanhydrid/Natriumacetat als auch überraschenderweise mit Acetanhydrid/Pyridin neben dem erwarteten Trisaccharid-undecaacetat Pentaacetyl-D-glucose. Ebenso überraschend war, daß in keinem Falle dabei eines der beiden Disaccharid-acetate auftrat.

Das Verhalten des Trisaccharides B deutet auf eine besondere Reaktionsfähigkeit der beiden benachbarten glucosidischen Bindungen hin. Der Befund ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Aus dem Gang der Synthese ergibt sich für das Trisaccharid B mit großer Wahrscheinlichkeit die Struktur einer 2.3-Bis- $[\beta$ -D-glucosido(1.5)]-D-glucose(1.5). Der Beweis durch die Methylierung von B mit anschließender Hydrolyse führte zu folgendem Ergebnis:

Es wurde ein Undeca-methyläther erhalten, in dem durch das Infrarot-Spektrum keine Hydroxylbande mehr nachzuweisen war. Seine Hydrolyse lieferte in Übereinstimmung mit der verzweigten Struktur nur zwei verschiedene Methyl-D-glucosen, und zwar die 2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose (IV) und eine Dimethyl-D-glucose (V). Beide wurden chromatographisch rein im Mengenverhältnis 2:1 durch die Auftrennung an Cellulosepulver erhalten. Die krist. 2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose wurde durch das kristalline Anilid identifiziert. Hingegen gelang es bisher noch nicht, die 4.6-Dimethyl-D-glucose eindeutig zu identifizieren. Darüber wird später berichtet.

⁸⁾ W. T. HASKINS, R. M. HAN und C. S. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. 63, 1725 [1941].

Wir danken dem KULTUSMINISTERIUM DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.3-Bis-[β -D-glucosido(1.5)]-D-glucose(1.5) (Trisaccharid B)

1. *Die Kondensation von 1 mit α -Acetobrom-D-glucose:* In einer braunen Schliffflasche werden 1.8 g I⁶) (i. Hochvak. über P₂O₅ getrocknet) in 33 ccm absol. alkoholfreiem Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 6 g Silberoxyd⁹⁾ und 12 g wasserfreiem Calciumsulfat (Drierite) wird einige Stunden auf der Maschine geschüttelt. Sodann werden eine Lösung von 4 g α -Acetobrom-D-glucose in 6 ccm absol. Chloroform und 0.5 g Jod hinzugefügt. Nach 3–4tägigem Schütteln ist die Umsetzung beendet. Zur Prüfung wird ein Tropfen der Lösung auf Abwesenheit von Br[⊖] untersucht. Nach Verdünnen des Reaktionsgemisches mit ca. 40 ccm Chloroform wird von den anorganischen Salzen abgesaugt und diese gut mit Chloroform gewaschen. Die Chloroformlösungen von 5 Ansätzen dieser Art werden vereinigt. Sie werden erst mit einer wäßr. Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird i. Vak. bei 35° Badtemp. zum Sirup eingedampft. Diesen löst man zur weitgehenden Entfernung von 2.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucose in der Wärme in 200 ccm Äthanol und läßt ihn in 2 l Wasser von ca. 20° eintropfen. Nach 1/4 Stde. wird der Niederschlag abzentrifugiert, in 150 ccm Äthanol gelöst und der Reinigungsprozeß wiederholt. Das Rohprodukt wird im Exsikkator getrocknet. Ausb. 9–10 g.

2. *Die hydrierende Abspaltung der Benzyl- und Benzalgruppen:* Die Lösung von 10 g Rohprodukt in 300 ccm absol. Methanol wird mit 1 g Quecksilberoxyd einige Stunden geschüttelt, filtriert und nunmehr mit 2 g Carboraffin auf die gleiche Weise behandelt *). In einer Hydrierbirne wird aus 500 mg PdCl₂ in Methanol/Essigester Pd-Mohr dargestellt und die entgiftete Lösung nach Verdünnen mit 50 ccm Essigester bei p_H 5–6 hydriert (vgl. l.c.⁶⁾). Die Wasserstoff-Aufnahme ist im Durchschnitt nach 10–12 Stdn. beendet. Es wird vorsichtig dekantiert und Katalysator und Birne gut mit Methanol gewaschen. Die vereinigten Lösungen werden mit einigen Tropfen einer verd. methanolischen Ammoniaklösung neutralisiert und i. Vak. bei 35° Badtemp. zum Sirup eingedampft. Ausb. ca. 5 g.

3. *Die Verseifung der Acetylgruppen:* 5 g über P₂O₅ getrockneten Sirups werden in einem Gemisch aus 20 ccm absol. Methanol und 6 ccm n_{10} Natriummethylat suspendiert und durch 14stdg. Schütteln entacetyliert. Dabei fallen zum Teil die gebildeten freien Oligosaccharide aus. Die Suspension wird mit Essigsäure genau neutralisiert und bis auf 3–4 ccm eingedampft. Eine Probe wird papierchromatographisch untersucht (Whatman I, n-Butanol/Pyridin/Wasser (3:1:1) absteigend, 89 Stdn. entwickelt mit Anilinchthalat). Es werden 5 Flecken gefunden, die ihren R_F -Werten nach Glucose, zwei Disacchariden und zwei Trisacchariden zuzuordnen sind.

	R_x -Werte	R_F -Werte
Glucose	1	0.21
3- β -D-Glucosido-D-glucose (III)	0.68	0.14
2- β -D-Glucosido-D-glucose (II)	0.53	0.11
Trisaccharid A	0.36	0.07
Trisaccharid B	0.22	0.04

⁹⁾ B. HELFERICH und W. KLEIN, Liebigs Ann. Chem. 450, 225 [1926].

*) Dieser Reinigungsprozeß war zur Entfernung von Katalysatorgiften unbedingt erforderlich, weil in dem Arbeitsraum auch mit Schwefelverbindungen gearbeitet wurde.

4. *Isolierung von Trisaccharid B*: Die eingeeingte Verseifungssuspension wird mit 3–4 Spatelspitzen Cellulosepulver (Schleicher & Schüll, Nr. 123) angeteigt, getrocknet, gepulvert und auf eine Cellulosepulversäule (Länge 45 cm; \varnothing 3.5 cm) gebracht¹⁰⁾. Darauf gibt man noch eine dünne Schicht reines Cellulosepulver. Es wird nun nach der Durchlaufmethode mit n-Butanol/Pyridin/Wasser (4:1:1) unter dem Überdruck von 1 m Wasser-Säule chromatographiert. Die ablaufende Flüssigkeit wird mit Hilfe eines automatischen Fraktionssammlers in 12-ccm-Fraktionen aufgefangen. Durch papierchromatographisches Austesten wird der Beginn der reinen Trisaccharid-B-Fraktion bestimmt. Sie beginnt im Durchschnitt ab Röhrenchen 160. Da die Säule jetzt nur noch das reine Trisaccharid B enthält, kann der Fraktomat außer Betrieb gesetzt werden und die Säule mit wiedergewonnenen Butanol/Pyridin/Wasser-Gemischen aus vorhergegangenen Trennungen eluiert werden. Die Trisaccharid-Fraktion wird i. Vak. bei 1 Torr und ca. 30° Badtemp. eingedampft. Man erhält einen Sirup, der, mit Äthanol überschichtet, im Verlaufe einiger Wochen kristallisiert. Ausb. 1.2–1.3 g (8–9% d. Th.), Schmp. 197–199°. $[\alpha]_D^{20}$: -0.6° (Wasser, $c = 1.15$).

$C_{18}H_{32}O_{16}$ (504.4) Ber. C 42.86 H 6.39 Gef. C 42.06 H 6.69

Trisaccharid B ist durch geringe Mengen anorganischer Salze verunreinigt. Unter Berücksichtigung des nach dem Verbrennen der Substanz verbleibenden Rückstandes ergeben sich folgende CH-Werte:

C 42.97 H 6.49.

Die Isolierung der Nebenprodukte: 5.4 g Oligosaccharid-Gemisch aus den Vorläufen einiger Trennungen werden in der beschriebenen Weise auf eine Cellulosepulversäule gleicher Ausmaße gebracht. Chromatographiert wird ohne Überdruck mit n-Butanol/Pyridin/Wasser (4:1:1). Es wird in 7-ccm-Fraktionen aufgefangen.

Frakt. 64–152: Gemisch aus wenig *Glucose* und 3- β -D-Glucosido-D-glucose (III).

Frakt. 153–160: 101 mg chromatographisch reines III, Schmp. 193–195° (aus Äthanol), $[\alpha]_D^{20}$: $+18.9^\circ$ (Wasser, $c = 5.7$); Lit.¹¹⁾: Schmp. 198–201°, $[\alpha]_D^{20}$: $+18.6^\circ$ (Wasser).

Frakt. 161–213: Gemisch aus III und 2- β -D-Glucosido-D-glucose (II).

Frakt. 214–300: 166 mg chromatographisch reines II, Schmp. 192–195° (aus Äthanol), $[\alpha]_D^{20}$: $+19.6^\circ$ (Wasser, $c = 4.3$); Lit.¹²⁾: Schmp. 195–196°, $[\alpha]_D^{20}$: $+20^\circ$ (Wasser).

Frakt. 301–319: Gemisch aus II und dem noch unbekannten *Trisaccharid A*.

Frakt. 320–450: 118 mg chromatographisch reines *Trisaccharid A*.

Undecaacetyl-2,3-bis-[\beta-D-glucosido(1.5)]-D-glucose(1.5)

a) 237 mg *Trisaccharid B* werden mit 150 mg wasserfreiem Natriumacetat und 1.5 ccm *Acetanhydrid* unter häufigem Umschütteln im Verlaufe von 1 Stde. im Glycerinbad auf 100° erhitzt. Nach einer weiteren Stunde bei dieser Temperatur wird die Reaktionslösung für 10 Min. auf 120° gebracht. Nach dem Abkühlen wird in 60 ccm Eiswasser eingetragen. Der dabei ausfallende Sirup kristallisiert im Verlaufe von 2 Stdn. Die Lösung wird mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und 12 Stdn. stehengelassen. Das Rohprodukt wird abgesaugt, getrocknet und aus heißem Äthanol kristallin erhalten.

Die papierchromatographische Reinheitsprüfung zeigt eine gewisse Menge von Pentaacetyl-D-glucose an.

(Whatman I, 15% Acetylgehalt, Butylacetat/Pyridin/Wasser (1:5:10), aufsteigend, entwickelt mit methanol. Kalilauge/AgNO₃). R_F -Wert: 0.51. R_F -Wert von *Pentaacetyl-D-glucose* ebenso. R_F -Wert von 2,3,4,6-Tetraacetyl-D-glucose unter diesen Bedingungen: 0.62.

¹⁰⁾ Vgl. L. HOUGH, J. K. N. JONES und W. H. WADMAN, J. chem. Soc. [London] 1949, 251.

¹¹⁾ P. BÄCHLI und E. G. V. PERCIVAL, J. chem. Soc. [London] 1952, 1243.

¹²⁾ J. RABATÉ und J. DUSSY, Bull. Soc. chim. France [5] 7, 565 [1940].

Mehrmaliges Umkristallisieren aus je 5 ccm Äthanol liefert 126 mg des *Trisaccharid-B-acetates*, das nur noch durch Spuren Pentaacetyl-D-glucose verunreinigt ist. Schmp. 237°, $[\alpha]_D^{20}$: -2.56° (Chlf., $c = 1.33$).

$C_{40}H_{54}O_{27}$ (966.8) Ber. C 49.69 H 5.63 Gef. C 49.79 H 5.60

b) 110 mg *Trisaccharid B* werden mit einem gekühlten Gemisch aus 1 ccm *Acetanhydrid* und 2 ccm Pyridin versetzt, durch 1 stdg. Schütteln in Lösung gebracht und 48 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Die Reaktionslösung wird tropfenweise zu einem Gemisch aus 40 ccm Eiswasser und 10 ccm Chloroform gegeben, die wäßr. Schicht einmal mit Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten Chloroformlösungen mit kalter Natriumhydrogencarbonatlösung und dann mit Wasser wie üblich säurefrei gewaschen. Nach dem Abdampfen des Chloroforms wird ein krist. Rückstand erhalten, der ebenfalls *Pentaacetyl-D-glucose* enthält. Papierchromatogramm wie bei a). Eine Probe des Acetatgemisches wird nach ZEMPLÉN verseift und auf Whatman I mit n-Butanol/Pyridin/Wasser (3:1:1) aufsteigend, entwickelt mit Anilinphthalat, chromatographiert. Es werden nur zwei Flecken gefunden.

1. R_F -Wert: 0.04 = R_F -Wert von *Trisaccharid B*

2. R_F -Wert: 0.21 = R_F -Wert von Glucose.

Undecamethyl-2.3-bis-[\beta-D-glucosido(1.5)]-D-glucosid(1.5): 490 mg *Trisaccharid B* werden in 5 ccm Wasser gelöst und unter gutem Rühren und Eiskühlung im Verlaufe von 2 Stdn. mit 60 ccm 50-proz. Kalilauge und 12 ccm *Dimethylsulfat* anmethyliert. Nach 6stdg. Rühren werden bei Raumtemp. abermals 60 ccm Kalilauge und 12 ccm *Dimethylsulfat* im Verlaufe von 2 Stdn. tropfenweise zugegeben. Jetzt wird auf 50–60° erwärmt und die Methylierung mit 10 ccm *Dimethylsulfat* und 50 ccm 40-proz. Kalilauge in der angegebenen Weise fortgesetzt (vgl. I. c. ¹³). Anschließend wird das Reaktionsgemisch 1 Stde. im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 20 ccm Chloroform hinzugefügt und einige Min. gut gerührt. Sodann wird von den Salzen abgesaugt, die Chloroformschicht abgetrennt und die Salze sowie die wäßrige Phase mit reichlich Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformlösungen werden mit wenig Wasser alkalifrei gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die wäßr. Schicht wird mit 30-proz. Schwefelsäure neutralisiert. Man fügt die gleiche Menge Methanol hinzu, das man zuvor zum weiteren Auswaschen des Salzurückstandes verwendet hatte. Man läßt kurze Zeit bei 0° abkühlen und saugt vom ausgefallenen Kaliumsulfat ab, das einige Male mit Methanol gewaschen wird. Die vereinigten wäßrig-methanolischen Lösungen werden i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit dem Rohprodukt aus der Chloroformlösung vereinigt, das Gemisch in 10 ccm Tetrahydrofuran gelöst und ein zweites Mal mit 20 ccm *Dimethylsulfat* und 100 ccm 40-proz. Kalilauge bei 50–60° im Verlaufe von 2 Stdn. methyliert. Die Isolierung des partiell methylierten *Trisaccharides* erfolgt wie beschrieben, doch kann auf die Aufarbeitung der wäßrigen Phase verzichtet werden. Ausb. 444 mg eines noch nicht vollmethylierten Produktes. Die dritte Methylierung wird nach R. KUHN und Mitarbb.¹⁴) in 6.2 ccm Dimethylformamid mit 1.96 ccm *Methyljodid* und 1.96 g Silberoxyd⁹) durchgeführt. Ausb. 350 mg (Sirup). Das *Trisaccharid* ist vollmethyliert. Durch das IR-Spektrum ist keine OH-Bande nachzuweisen.

Hydrolyse: 330 mg des *Undecamethyl-äthers* werden in 30 ccm 5-proz. Salzsäure im Verlaufe von 2 1/2 Stdn. bei 100° gelöst und unter Rückfluß weitere 10 Stdn. bei dieser Temperatur hydrolysiert. Die Lösung wird anschließend gefriergetrocknet und die letzten Reste des Chlorwasserstoffes i. Vak. über Natriumhydroxyd bei 0° entfernt. Eine Probe wird papierchromatographisch ausgewertet (Whatman I, n-Butanol/Pyridin/Wasser (3:1:1), aufsteigend, entwickelt mit Anilinphthalat):

¹³) F. SMITH und H. C. SRIVASTAVA, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1404 [1956].

¹⁴) R. KUHN, H. TRISCHMANN und I. LÖW, Angew. Chem. **67**, 32 [1955].

Es werden 2 Flecken gefunden, deren R_F -Werte 2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose (IV) (R_F 0.82) und einer Dimethyl-D-glucose (R_F 0.60) entsprechen. Die beiden Methylzucker werden an einer Cellulosepulversäule gleicher Ausmaße (vgl. S. 1647 u. l.c.⁶⁾) präparativ getrennt. Vor dem Aufbringen der Substanz wird die Säule mit ca. 100 ccm eines Gemisches aus Ligroin (Sdp. 100–120°)/n-Butanol/Wasser (60:38:2) vorgewaschen. Mit dem gleichen Gemisch wird ohne Verwendung von Überdruck chromatographiert. Die ersten 90 ccm werden verworfen, sodann fängt man in 6.8-ccm-Fractionen auf. Frakt. 15–36: 145 mg 2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose. Sie wurde in das Anilid¹⁵⁾ übergeführt. Schmp. 134–136°. Misch-Schmp. mit einer Vergleichssubstanz ebenso.

Frakt. 54–99: 67 mg chromatographisch reine 4.6(?) -Dimethyl-D-glucose (V) (Sirup).

Die Identifizierung durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt mit einem krist. Derivat wird noch bearbeitet. Die aus der Säule isolierte Dimethylglucose stimmt aber in ihrem R_F -Wert mit 4.6-Dimethyl-D-glucose als Vergleichsmaterial überein (Whatman I, Butanon-(2)/Wasser (azeotrop), aufsteigend, entwickelt mit Anilinphthalat). R_F 0.23.

Der R_F -Wert von 2.3-Dimethyl-D-glucose ist unter diesen Bedingungen 0.29.

¹⁵⁾ H. PRINGSHEIM und K. SCHMALZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3001 [1922].

KARL DIMROTH und AXEL NÜRRENBACH

Reaktionen von Phosphorigsäure-triestern und -triamiden mit Carbonium-Ionen¹⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 31. März 1960)

Herrn Prof. F. Micheel zu seinem 60. Geburtstag gewidmet

Trialkylester der phosphorigen Säure werden sehr leicht durch Angriff eines Protons verseift. Addiert man an dessen Stelle ein Carbonium-Ion in Form eines Carbonium-fluoroborats, so erhält man in ausgezeichneten Ausbeuten mesomeriestabilisierte Quasiphosphonium-fluoroborate. Damit konnten erstmalig die bei der MICHAELIS-ARBUSOW-Umlagerung vermuteten Zwischenprodukte gefaßt werden. Bei ihrer solvolytischen Zersetzung werden Phosphonsäureester gebildet. Es wird angenommen, daß bei der sauren Hydrolyse von Trialkylphosphiten das Proton ebenfalls am P-Atom angreift.

Unter dem Einfluß starker Säuren werden Trialkylester der phosphorigen Säure (I) – ähnlich wie Carbonsäure-orthoester oder wie Acetale – sehr leicht hydrolytisch gespalten. Es entstehen Phosphorigsäure-diester (III). Man kann sich fragen, an welcher Stelle das Proton angreift, an einem freien Elektronenpaar eines der drei Sauerstoffatome (IIa) oder an dem freien Elektronenpaar des Phosphoratoms (IIb).

¹⁾ Kurzmitteilung: K. DIMROTH und A. NÜRRENBACH, Angew. Chem. **70**, 26 [1958].