9. 3-O-Methyl-6-desoxy-L-talose, Synthese und Identifizierung mit L-Acovenose

Desoxyzucker, 43. Mitteilung[1])

von **B. M. Kapur** und **H. Allgeier**

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(15. XI. 66)

Summary. 3-O-methyl-6-deoxy-L-talose has been synthesized starting from 1,2-5,6-di-O-isopropylidene-α-D-allose (**1**). Methylation, selective acidic hydrolysis, sodium periodate oxidation and GRIGNARD reaction with CH_3MgBr gave a mixture of the 1,2-isopropylidene derivatives of 3-O-methyl-6-deoxy-D-allose and 3-O-methyl-6-deoxy-L-talose. After acidic hydrolysis followed by preparative paper chromatography, 3-O-methyl-6-deoxy-D-allose (**7**) and 3-O-methyl-6-deoxy-L-talose (**8**) (L-acovenose) could be obtained. Oxidation of the latter gave the corresponding crystalline lactone, which could be indentified with a sample obtained from natural L-acovenose.

Aus *Acocanthera oppositifolia* (LAM.) L. E. CODD (früher als *A. venenata* G. DON bezeichnet) [2] sowie aus anderen *A.*-Arten[2]) wurde ein neuer Zucker $C_7H_{14}O_5$ isoliert und als Acovenose bezeichnet. Er konnte bisher nur amorph gewonnen werden, liess sich aber durch Oxydation mit Bromwasser als gut krist. Acovenonsäure-lacton charakterisieren [2]. Später wurde für diesen Zucker die Struktur einer 3-O-Methyl-6-desoxy-L-talose (**8**) abgeleitet[3]). Wir beschreiben hier die Synthese dieses Zuckers, wodurch die angegebene Struktur bewiesen wird.

Als Ausgangsmaterial diente 1,2-5,6-Di-O-isopropyliden-α-D-allofuranose (**1**)[4]), die heute auf verschiedenen Wegen aus 1,2-5,6-Di-O-isopropyliden-α-D-glucofuranose [5] bereitet wird: Letztere wird zunächst in 3-Stellung oxydiert, wobei Oxydation mit CrO_3 [6] sehr schlechte und mit RuO_4 [7] gute Ausbeuten liefert. Am zweckmässigsten oxydiert man aber mit der Dimethylsulfoxid-Methode [8][5]) und reduziert dann mit $NaBH_4$ [8b].

Methylierung mit CH_3J und Ag_2O in Dimethylformamid [9] ergab fast quantitativ das amorphe 3-O-Methyl-Derivat **2** (NMR.-Daten vgl. exper. Teil). Durch Behandlung von **2** mit 0,01N H_2SO_4 in Methanol-Wasser-(1:9) bei 25° wurde neben wenig Ausgangsmaterial **2** und freier 3-O-Methyl-D-allose in ungefähr 70% Ausbeute das krist. 1,2-O-Isopropyliden-Derivat **3** erhalten (NMR.-Daten vgl. exper. Teil). In Analogie zu den von ISBELL *et al.* [10] und GÄTZI & REICHSTEIN [11] gegebenen Vorschriften wurde mit $NaJO_4$ behandelt und der erhaltene rohe Aldehyd **4** mit überschüssigem CH_3MgBr in Äther umgesetzt. Das entstandene Gemisch von **5** und **6**

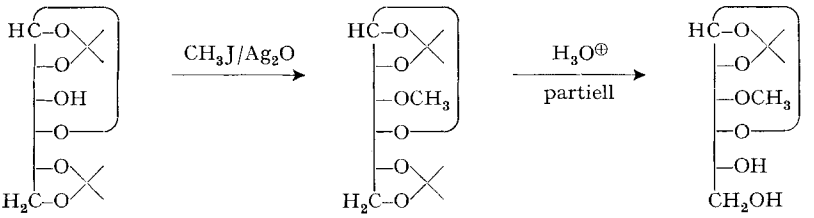
[1]) 42. Mitt. vgl. H. KAUFMANN *et al.* [1].

[2]) Zusammenstellung von *Acocanthera*-Arten, die Acovenosid-A (enthält L-Acovenose) führen, bei HAUSCHILD-ROGAT *et al.* [3], Fussnote 5).

[3]) Vgl. Fussnote 4) auf S. 501 bei MUHR & REICHSTEIN [4].

[4]) Wir danken Herrn W. HOLENSTEIN, der unter der Leitung der Herren Dres. F. SCHAUB und P. SCHIESS dieses Präparat hergestellt hat.

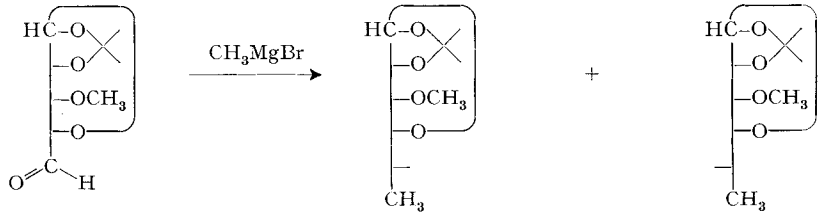
[5]) Herrn Dr. W. STÖCKLIN danken wir für den Hinweis auf diese Methode, seine Literaturangaben und Diskussionsbeiträge.



1 1,2-5,6-Di-O-isopropyliden-α-D-allofuranose F. 76–77° [+37,7 W][6] [6]

2 1,2-5,6-Di-O-isopropyliden-3-O-methyl-α-D-allofuranose amorph [+92,5 Chf][8])

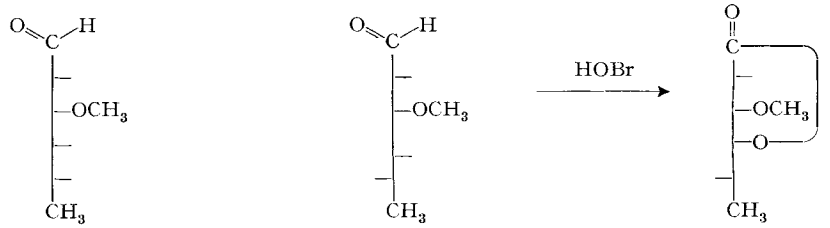
3 1,2-O-Isopropyliden-3-O-methyl-α-D-allofuranose F. 109–110° [+105,1 Chf][8])



4 1,2-O-Isopropyliden-3-O-methyl-α-D-ribodialdopentofuranose-⟨1,4⟩, amorph [+59,9 Chf][8])

5 1,2-O-Isopropyliden-3-O-methyl-6-desoxy-α-D-allofuranose F.49–54° [+110,6 Chf][8])

6 1,2-O-Isopropyliden-3-O-methyl-6-desoxy-α-L talofuranose, amorph, nicht rein isoliert



7 3-O-Methyl-6-desoxy-D-allose, F. 119–121° [+3,8 W] [12]

8 3-O-Methyl-6-desoxy-L-talose = L-Acovenose amorph [−19,4 W] [13]

9 3-O-Methyl-6-desoxy-L-talonsäure-lacton ⟨1,4⟩ = L-Acovenonsäure-lacton, F. 167–168° [+29,4 Me] [2]

---

[6]) Die Zahlen in langen eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht in den vermerkten Lösungsmitteln[7]) an.

[7]) Abkürzungen für Lösungsmittel usw. vgl. Einleitung zum exper. Teil.

[8]) Vgl. exper. Teil.

konnte durch Chromatographie an SiO_2 nur teilweise getrennt werden, wobei sich 1,2-O-Isopropyliden-3-O-methyl-6-desoxy-α-D-allofuranose (**5**) in reinen Kristallen abtrennen liess. Die Struktur dieses Stoffes folgt aus der Tatsache, dass er bei saurer Hydrolyse die bekannte 3-O-Methyl-6-desoxy-D-allose (**7**) [12] liefert. Dieser Zucker ist bereits auf zwei verschiedenen Wegen synthetisiert worden [12]. Das verbleibende Gemisch von **5** und **6** wurde sauer hydrolysiert und die beiden so gebildeten Zucker **7** und **8** durch präparative Papierchromatographie getrennt, wobei **7** in Kristallen und **8** als amorphes Glas erhalten wurden.

Das so gewonnene Präparat **8** war nach Dünnschichtchromatogramm (DC) Papierchromatogramm (PC) und Papierelektropherogramm (vgl. KAUFMANN *et al.* [1]) sowie nach Drehung identisch mit natürlicher L-Acovenose. Ausserdem wurde das synthetische Präparat mit Bromwasser oxydiert, wobei krist. 3-O-Methyl-6-desoxy-L-talonsäure-lacton⟨1,4⟩ (**9**) entstand (IR.-Daten vgl. exper. Teil). Dieses war nach DC, PC, Smp., Misch-Smp., Drehung und IR.-Spektrum mit dem aus natürlicher L-Acovenose gewonnenen Präparat identisch.

Herrn Prof. Dr. T. REICHSTEIN möchten wir auch hier für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stetes Interesse und seine zahlreichen wertvollen Ratschläge bestens danken. Der eine von uns (B. M. K.) erhielt von Herrn Prof. REICHSTEIN auch ein Stipendium, das ihm die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte. Einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit leistete der SCHWEIZERISCHE NATIONALFONDS. Für diese Hilfen sei hier ebenfalls bestens gedankt.

Experimenteller Teil

Alle Smp. sind auf dem KOFLER-Block bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° etwa ± 2°. Ausführung der Adsorptionschromatographie an Kieselgel «MERCK», Korngrösse 0,05–0,2 mm. Zur Dünnschichtchromatographie verwendeten wir Kieselgel G «MERCK». Entwicklung der DC-Platten mit 10proz. $Ce(SO_4)_2$-Lösung in 2N H_2SO_4 und anschliessendem Erhitzen auf ca. 120°. – *Abkürzungen:* Ae = Diäthyläther, An = Aceton, Be = Benzol, DC = Dünnschichtchromatogramm, Chf = Chloroform, Eg = Äthylacetat, Fr = Fraktion(en), iPr = Isopropanol, Me = Methanol, PC = Papierchromatogramm, Pn = Pentan. Verhältniszahlen bedeuten das Verhältnis der Volumina.

1,2-5,6-Di-O-isopropyliden-3-O-methyl-α-D-allofuranose (**2**). 7,91 g 1,2-5,6-Di-O-isopropyliden-α-D-allofuranose (**1**) vom Smp. 70–71° wurden in 80 ml Dimethylformamid gelöst, mit 13,06 g CH_3J und 14,17 g frisch hergestelltem Ag_2O [14] versetzt und 16 Std. bei 25° geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgur (Hyflo Supercel) abgenutscht und der Rückstand mit Ae gewaschen. Das klare Filtrat wurde mit 25 ml W versetzt und 3mal mit je 100 ml Ae und 3mal mit je 100 ml Ae-Chf-(3:1) ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 25 ml W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft: 7,4 g (ca. 88%) hellbrauner Sirup, der im DC (System Be-An-(4:1)) einheitlich war. Eine Probe wurde bei 65°/0,01 Torr destilliert und gab einen farblosen Sirup. $[\alpha]_D^{25} = +92{,}5° \pm 2°$ (c = 1,1 in Chf). Im NMR.-Spektrum[9]) traten u.a. folgende Signale auf: S bei δ = 1,38 ppm (6 H); S bei δ = 1,46 ppm (3 H); S bei δ = 1,59 ppm (3 H) (jeweils C–CH_3); S bei δ = 3,53 ppm (3 H) (–OCH_3); T bei δ = 4,73 ppm (1 H) mit J = 3,5 cps (vermutl. H an C-2); D bei δ = 5,80 ppm (1 H) mit J = 3,5 cps (H an C-1).

1,2-O-Isopropyliden-3-O-methyl-α-D-allofuranose (**3**). 7,4 g 1,2-5,6-Di-O-isopropyliden-3-O-methyl-α-D-allofuranose (**2**) wurden in 200 ml 0,01N H_2SO_4 in Me-W-(1:9) gelöst und bei 25° stehengelassen. Die Hydrolyse liess sich im DC (System Chf-Me-(93:7)) verfolgen. Neben dem gesuchten Monoacetonid **3** erschien noch ein schwacher Fleck am Start, der vermutlich dem total

[9]) Aufgenommen in $CDCl_3$ von Herrn K. AEGERTER, Spektrallabor unseres Institutes, mit einem VARIAN-Spektrograph, Modell A-60, bei 60 MHz und 40°. Interne Bezugssubstanz = Tetramethylsilan, das Nullpunkt der ppm-Skala ist. Signale bei kleinerer Feldstärke werden positiv gezählt. D = Dublett, S = Singlett, T = Triplett.

hydrolysierten Produkt (= 3-O-Methyl-D-allose) entsprach. Deshalb wurde die Hydrolyse nach 9 Std. abgebrochen, obwohl noch Ausgangsmaterial **2** vorhanden war. Das Gemisch wurde mit frisch gefälltem $BaCO_3$ neutralisiert, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der verbliebene Sirup wurde in 400 ml Ae aufgenommen, filtriert, das klare Filtrat über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft: 4,37 g Sirup, der aus Ae kristallisierte. Aus einem zweiten Versuch erhielten wir noch eine zusätzliche Menge dieses Materials. Eine Probe wurde mehrmals aus An-Ae umkristallisiert und gab in ca. 43% Ausbeute farblose Plättchen, die im DC rein waren. Smp. 109–110°, $[\alpha]_D^{25} = +105{,}1° \pm 2°$ ($c = 1{,}0$ in Chf). Im NMR.-Spektrum[9]) waren u.a. folgende Signale sichtbar: *S* bei $\delta = 1{,}38$ ppm (3 H); *S* bei $\delta = 1{,}60$ ppm (3 H) (jeweils C–CH_3); 2 HO-Signale (verschwinden nach Zugabe von D_2O) zwischen $\delta = 2{,}70$ und 3,15 ppm; *S* bei $\delta = 3{,}53$ ppm (3 H) (–OCH_3); *T* bei $\delta = 4{,}73$ ppm (1 H) mit $J = 3{,}5$ cps (vermutl. H an C-2); *D* bei $\delta = 5{,}83$ ppm mit $J = 3{,}5$ cps (H an C-1). Zur Analyse wurde 9 Std. bei 25° und 0,02 Torr getrocknet.

$C_{10}H_{18}O_6$ (234,24) Ber. C 51,27 H 7,75 CH_3O 13,24% Gef. C 51,52 H 7,72 CH_3O 13,38%

Die Hauptmenge des Rohmaterials (4,83 g) wurde an SiO_2 (200 g) im System Chf-Me mit steigendem Me-Gehalt chromatographiert. Chf-Me-(98:2) eluierte das Ausgangsmaterial **2** (1,11 g Sirup) und einen Teil des Monoacetonids **3**, das restliche Monoacetonid wurde mit Chf-Me-(95:5) eluiert (wegen eines Kollektordefekts kann die tatsächliche Menge nicht angegeben werden). Das erhaltene Monoacetonid war im DC (System Chf-Me-(93:7)) einheitlich und wurde direkt zur Perjodat-Oxydation verwendet (siehe unten).

1,2-O-Isopropyliden-3-O-methyl-α-D-ribo-dialdopentofuranose-⟨1,4⟩ (**4**). 800 mg 1,2-O-Isopropyliden-3-O-methyl-α-D-allofuranose (nicht krist. Material) wurden in 3 ml W gelöst und unter Rühren während 30 Min. zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 800 mg $NaJO_4$ in 30 ml W getropft. Es wurde 20 Min. bei 0° stehengelassen und dann 5mal mit je 150 ml und einmal mit 250 ml Chf ausgeschüttelt, die Chf-Extrakte zweimal mit je 25 ml W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft: 678 mg farbloser Sirup (98%), der im DC (System Chf-Me-(97:3)) einen sehr schwachen Fleck am Start aufwies. – Zur Bestimmung der optischen Drehung wurden 87 mg des erhaltenen Sirups in Chf gelöst, die Lösung mit wenig 5proz. $KHCO_3$-Lösung ausgeschüttelt, mit W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft: 81 mg farbloser Sirup, der im DC rein war. $[\alpha]_D^{25} = +59{,}9° \pm 2°$ ($c = 1{,}0$ in Chf).

1,2-O-Isopropyliden-3-O-methyl-6-desoxy-α-D-allofuranose (**5**) *und 1,2-O-Isopropyliden-3-O-methyl-6-desoxy-α-L-talofuranose* (**6**). In einem Sulfierkolben mit Rückflusskühler wurden 1,2 g mit Jod aktivierte Magnesiumspäne mit 15 ml abs. Ae versetzt. Dann wurde durch ein Glasrohr, das fast bis auf den Boden reichte, langsam CH_3Br eingeleitet, das vorher eine Waschflasche mit konz. H_2SO_4 passierte. Nach schwachem Erwärmen setzte die Reaktion ein; es wurde weiter CH_3Br eingeleitet, bis das Magnesium verbraucht war (ca. 1 Std.). Das Gaseinleitungsrohr wurde entfernt und 678 mg Aldehyd **4** in 4 mal abs. Ae langsam unter Rühren zugetropft. Die Reaktion verlief sehr energisch. Nach beendetem Zutropfen wurde noch 30 Min. gekocht, dann auf 0° abgekühlt und das überschüssige GRIGNARD-Reagens mit gesättigter NH_4Cl-Lösung und Eis zersetzt. Man dekantierte vom gebildeten Niederschlag, trennte die Ae-Phase ab und extrahierte den Niederschlag und die wässerige Phase zweimal mit je 100 ml Chf. Waschen der organischen Phasen mit 10 ml gesättigter NH_4Cl-Lösung, zweimal mit je 10 ml W und Trocknen über Na_2SO_4 lieferte 582 mg gelben Sirup (79%). Ein zweiter Ansatz gab eine zusätzliche Menge Gemisch von hauptsächlich **5** und **6**. Das Gemisch zeigte im DC (System Eg-iPr-(95:5)) zwei Flecke. Der schnellere Fleck (ca. 7%) entsprach einem unbekannten Nebenprodukt, der langsamere einem Gemisch von **5** und **6**, die sich in dem genannten System fast nicht trennen liessen.

Zur präparativen Trennung wurde das Gemisch (811 mg) nach DUNCAN [15] an 1 kg SiO_2 in demselben System chromatographiert. Dabei liess sich die schneller laufende Substanz (51 mg) in den Fr. 49–56 leicht abtrennen. Eine Probe wurde mit 0,01N H_2SO_4 bei 100° 30 Min. hydrolysiert, gab aber keinen reduzierenden Zucker und wurde nicht weiter untersucht.

Die Fr 57–58 (164 mg) bestanden aus fast reiner *1,2-O-Isopropyliden-3-O-methyl-6-desoxy-α-D-allofuranose* (**5**) und kristallisierten nach wenigen Tagen. Dreimaliges Umkristallisieren aus Ae-Pn lieferte 90 mg dicke, kurze Nadeln, Smp. 49–54°, die sich bei 0,05 Torr und 60° destillieren liessen. Das Destillat zeigte $[\alpha]_D^{25} = +110{,}6° \pm 2°$ ($c = 0{,}9$ in Chf).

$C_{10}H_{18}O_5$ (218,24) Ber. C 55,03 H 8,31% Gef. C 55,23 H 8,35%

Eine Probe (2 mg) wurde in 0,1 ml 0,05 N H_2SO_4 in W-Dioxan-(1:1) 30 Min. auf ca. 90° erhitzt. Nach Zugabe von $BaCO_3$ wurde direkt im DC und PC [1] geprüft. Es trat nur der Fleck der 3-O-Methyl-6-desoxy-D-allose (**7**) auf.

Die Fr 59–70 (527 mg) gaben im DC zwar nur einen Fleck, bestanden jedoch aus den zwei *Komponenten* ***5*** *und* ***6***, denn nach Hydrolyse mit 0,1 N wässeriger H_2SO_4 bei 100° entstanden nach DC und PC [1] zwei Substanzen, nämlich 3-O-Methyl-6-desoxy-D-allose (**7**) und 3-O-Methyl-6-desoxy-L-talose (**8**). – Das Gemisch wurde direkt zur Hydrolyse verwendet (siehe unten).

*3-O-Methyl-6-desoxy-*D*-allose* (***7***) *und 3-O-Methyl-6-desoxy-*L*-talose* (***8***). 480 mg Gemisch von **5** und **6** (aus Fr 59–70, siehe oben) wurden in 3 Portionen (100, 102 und 278 mg) hydrolysiert. Wir beschreiben hier nur die Hydrolyse der grössten Portion, die beiden anderen wurden analog durchgeführt. – 278 mg Gemisch wurden in 5 ml 0,1N H_2SO_4 gelöst und 30 Min. auf 100° erhitzt. Nach Neutralisation mit frisch hergestelltem $BaCO_3$ wurde filtriert, im Vakuum eingedampft und der Rückstand (246 mg trüber Sirup, enthielt vermutlich noch etwas $BaCO_3$) durch präp. Papierchromatographie getrennt. Hierzu dienten 5 Bogen Papier (WHATMAN Nr. 1), 39 cm breit, ab Startlinie 40 cm lang, unterer Rand zickzackförmig abgeschnitten, im System To-Bu-(1:2)/W 33%, Laufzeit 17,5 Std. Zur Lokalisierung der Substanzen wurden bei jedem Papier 2 Randstreifen und ein Streifen in der Mitte (je ca. 5 mm breit) ausgeschnitten und mit *p*-Aminohippursäure [16] entwickelt. Die so sichtbar gemachten Zonen wurden ausgeschnitten, zerkleinert und mit An-Me-(8:2) extrahiert. Die filtrierten Extrakte aller 3 Portionen gaben nach Eindampfen 146 mg rohe 3-O-Methyl-6-desoxy-L-talose als fast farblosen Sirup und 75 mg rohe 3-O-Methyl-6-desoxy-D-allose als gelben Sirup.

40 mg *3-O-Methyl-6-desoxy-*L*-talose* (***8***) wurden bei 85° und 0,01 Torr destilliert und gaben 30 mg reines Material als farblosen Sirup, $[\alpha]_D^{25} = -14{,}2° \pm 2°$ ($c = 1{,}2$ in W). Nach Laufstrecke im DC und PC (Systeme von KAUFMANN *et al.* [1]) und optischer Drehung war diese Substanz mit authentischer L-Acovenose identisch.

Die 75 mg rohe *3-O-Methyl-6-desoxy-*D*-allose* (***7***) kristallisierten aus An und lieferten 37 mg zu Drusen vereinigte Nadeln, Smp. 118–123°, und 20 mg vom Smp. 115–121°. $[\alpha]_D^{25} = +9{,}1° \pm 2°$ ($c = 0{,}8$ in W) nach 35 Min., $[\alpha]_D^{25} = +3{,}9° \pm 2°$ ($c = 0{,}8$ in W) nach 17,5 Std. Nach Laufstrecken im DC und PC (Systeme von KAUFMANN *et al.* [1]), Smp. und Drehung war diese Substanz mit authentischer 3-O-Methyl-6-desoxy-D-allose identisch. Zur Analyse wurde 12 Std. bei 60° und 0,01 Torr getrocknet.

$C_7H_{14}O_5$ (178,18) Ber. C 47,18 H 7,92% Gef. C 47,40 H 8,05%

*3-O-Methyl-6-desoxy-*L*-talonsäure-lacton⟨1,4⟩* (***9***). 70 mg 3-O-Methyl-6-desoxy-L-talose (**8**) (undest. Material, siehe oben) wurden in 1 ml W gelöst, die verbliebenen Flocken abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (56 mg gelber Sirup) wurde mit Bromwasser analog der Vorschrift von v. EUW und REICHSTEIN [2] oxydiert. Beim Eindampfen resultierten 46 mg plättchenförmige Kristalle, die im Molekularkolben bei 130–140° Badtemperatur sublimiert wurden. Das Sublimat wurde in zwei Fr aufgefangen: 9 mg farblose Nadeln, Smp. 162–166°, $[\alpha]_D^{26} = +32{,}6° \pm 2°$ ($c = 0{,}3$ in Me), im DC (System Eg-Me-(9:1)) einheitlich; 26 mg fast farblose Plättchen, Smp. 149–160°, die im DC (gleiches System) einen schwachen, langsamer laufenden Fleck aufwiesen. Das reine Präparat war nach DC (System Eg-Me-(9:1)), PC (System To-Bu-(4:1)/W 33%, 4,5 Std., entwickelt mit $NH_2OH/FeCl_3$ [17]), Smp., Misch-Smp., Drehung und IR.-Spektrum (in KBr) mit authentischem Vergleichsmaterial identisch. Die Lactonbande lag im IR.-Spektrum, aufgenommen in KBr-Pille, bei 5,73 μ, was einer stark verbrückten γ-Lactonbande entspricht. Bei Aufnahme des IR.-Spektrums in CH_2Cl_2 trat die Lactonbande bei 5,60 μ auf und wurde nach Sättigung der CH_2Cl_2-Lösung mit H_2O praktisch nicht verändert. Diese Lage stimmt mit der für ein γ-Lacton erwarteten überein [18]. Die starke Verschiebung der Lactonbande bei Aufnahme in KBr ist somit höchstwahrscheinlich auf eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn E. THOMMEN im Mikrolabor unseres Institutes ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] H. KAUFMANN, P. MÜHLRADT & T. REICHSTEIN, Helv. *50*, 2287 (1967).
[2] J. v. EUW & T. REICHSTEIN, Helv. *33*, 485 (1950).
[3] P. HAUSCHILD-ROGAT, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, Helv. *50*, 2299 (1967).

[4] H. MUHR & T. REICHSTEIN, Helv. *38*, 499 (1955).
[5] R. S. NEVIN, K. SARKANEN & C. SCHNERCH, J. Amer. chem. Soc. *84*, 78 (1962).
[6] O. THEANDER, Acta chem. scand. *17*. 1751 (1963); *18*, 2209 (1964).
[7] P. J. BEYNON, P. M. COLLINS & W. G. OVEREND, Proc. chem. Soc. *1964*, 342.
[8] a) J. D. ALBRIGHT & L. GOLDMAN, J. Amer. chem. Soc. *87*, 4214 (1965); b) W. SOWA, G. H. S. THOMAS, Canad. J. Chemistry *44*, 836 (1966).
[9] R. KUHN, H. TRISCHMANN & J. LÖW, Angew. Chem. *67*, 32 (1955); H. G. WALKER, M. GEE & R. M. MCCREADY, J. org. Chemistry *27*, 2100 (1962).
[10] H. S. ISBELL, H. L. FRUSH & R. SCHAFFER, Nat. Bur. Standards, Technical Note *405*, 91 (1966).
[11] K. GÄTZI & T. REICHSTEIN, Helv. *21*, 914 (1938).
[12] A. F. KRASSO & EK. WEISS, Helv. *49*, 1113 (1966); J. S. BRIMACOMBE & D. PORTSMOUTH, J. chem. Soc. *1966*, 499.
[13] T. REICHSTEIN & EK. WEISS, Advances Carbohydrate Chemistry *17*, 65 (1962).
[14] B. HELFERICH & W. KLEIN, Liebigs Ann. Chem. *450*, 219 (1926).
[15] G. R. DUNCAN, J. Chromatogr. *8*, 37 (1962).
[16] F. SCHEFFER & R. KICKUTH, Z. analyt. Chem. *191*, 116 (1962).
[17] M. ABDEL-AKHER & F. SMITH, J. Amer. chem. Soc. *73*, 5859 (1951).
[18] W. B. NEELY, Advances Carbohydrate Chemistry *12*, 13 (1957); H. SPEDDING, *ibid. 19*, 23 (1964).

10. Die Kinetik der Murexid-Komplexbildung mit Kationen verschiedenen Koordinationscharakters
Eine Untersuchung mittels der Temperatursprung-Relaxationsmethode

von **G. Geier**

Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

(18. XI. 67)

Summary. The kinetics of the reaction of murexide with different divalent metal ions of class A and B have been measured by the temperature-jump-relaxation method. The second-order formation rate constant increases in the sequence

$$Ni^{2+} < Co^{2+} < Mn^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+} \sim Cu^{2+} \sim Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+} < Pb^{2+}.$$

Thermodynamic data obtained from kinetic and equilibrium studies, respectively, are in good agreement. The results are compared with the characteristic rate constants for H_2O-exchange in the inner coordination sphere of these metal ions, which follow the same sequence. The rate constants of the reaction of murexide with various trivalent metal ions, including the lanthanides, are also discussed in terms of current ideas on metal complex formation.

Die Halbwertszeiten der meisten Reaktionen mit Metall-Ionen sind kürzer als eine Millisekunde. Selbst unter idealen Bedingungen (Strömungsanordnung) lassen sich aber Lösungen der Reaktionspartner nicht schneller als in einer Millisekunde vollständig mischen. Um solche Reaktionen untersuchen zu können, muss der Mischvorgang als Methode zur Reaktionsauslösung umgangen werden. Erst vor wenigen Jahren sind Verfahren entwickelt worden, mit deren Hilfe man die Geschwindigkeiten derart schneller Reaktionen quantitativ erfassen kann. Als besonders geeignet erwiesen sich die von EIGEN und DE MAEYER entwickelten chemischen Relaxationsverfahren [1]. Es gelangt dabei eine Lösung zur Untersuchung, in der sich die Reaktionspartner be-