

dann mit Na_2SO_4 ins reine Natriumsalz überführt wurde. Das Resultat der Analysen und Ionengewichtsbestimmungen war die Formel $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ für diese Verbindung. Wie die Reaktionen zeigten, ist dieses Salz ein Monothiotrimetaphosphat, dessen R_f -Werte (saures und ammoniakalisches Laufmittel) mit denen des Trimetaphosphats identisch sind. Auch diese Verbindung reagiert glatt mit Brom, und zwar zu Trimetaphosphat, während Jod ohne Einwirkung bleibt. Vorsichtige Hydrolyse führt zu Thiotriphosphat, das indessen noch nicht isoliert werden konnte. Wie das Trimetaphosphat zeigt auch das Monothiotrimetaphosphat mit sämtlichen Kationen keine Fällungsreaktionen. Silbernitrat führt nach wenigen Minuten zur Zersetzung unter Entstehung eines gelben Niederschlages, der sich langsam dunkel färbt.

Die ausführliche Mitteilung der Ergebnisse und die Resultate weiterer Untersuchungen erscheinen demnächst an anderer Stelle.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sage ich für die Gewährung einer Sachbeihilfe meinen Dank.

Braunschweig, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule

H. FALIUS

Eingegangen am 25. Januar 1964

¹⁾ THILO, E., u. G. LADWIG: *Angew. Chem.* 72, 636 (1960). — ²⁾ THILO, E., u. E. SCHÖNE: *Z. anorg. Chem.* 259, 225 (1949).

Über O→N-Umglykosidierung und O-Anomerisierung von Tetraacetyl-β-D-glucopyranosiden substituierter 2-Hydroxy-pyridine

In früheren Arbeiten teilten wir mit¹⁾, daß das acetylierte O-β-Glucosid des 2-Hydroxy-pyridins (Typ A) unter Einwirkung von HgBr_2 in siedendem Toluol in das acetylierte N-β-Glucosid des Pyridons-(2) (Typ B) umgelagert wird. Unter gleichen Bedingungen konnte bei dem acetylierten O-β-Glucosid des 2-Hydroxy-3-methyl-pyridins keine O→N-Umglykosidierung beobachtet werden²⁾. Wurde an Stelle von Toluol Xylol verwendet, erfolgte O-Anomerisierung, und das acetylierte O-α-Glucosid des 2-Hydroxy-3-methylpyridins (Typ C) konnte isoliert werden.

Anschließend haben wir das Verhalten acetylierter O-β-Glucoside verschiedener 3-, 5- und 3,5-substituierter 2-Hydroxy-pyridine gegenüber der Einwirkung von HgBr_2 in siedendem Toluol bzw. Xylol untersucht.

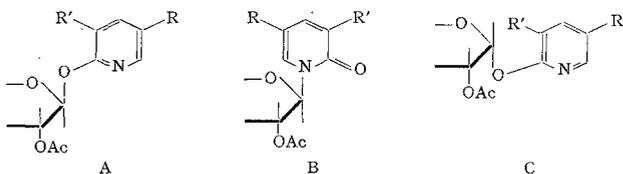


Tabelle. Übersicht über Umlagerungen unter Einfluß von HgBr_2 auf Verbindungen vom Typ A

Bez.	R	R'	Ergebnis	Bez.	R	R'	Ergebnis
I	NO_2	H	An	IX	H	Br	O→N, An?
II	CN	H	An	X	Br	NO_2	O→N
III	J	H	O→N	XI	NO_2	Br	O→N
IV	Br	H	O→N	XII	NO_2	CN	O→N
V	Cl	H	O→N	XIII	Cl	Cl	O→N, An?
VI	H	NO_2	O→N	XIV	Br	Br	O→N, An?
VII	H	CH_3	An	XV	NO_2	NO_2	Zers.
VIII	H	Cl	O→N, An?				

An = O-Anomerisierung; O→N = O→N-Umglykosidierung; O→N, An? = O→N-Umglykosidierung ausgeschlossen, O-Anomerisierung möglich.

Dabei wurden die in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse erhalten. Ist das Ergebnis O-Anomerisierung angeführt, wurde die entsprechende Verbindung vom Typ C isoliert. Ist als Ergebnis O→N-Umglykosidierung angegeben, wurde entweder die Verbindung vom Typ B oder das daraus durch Entacetylierung erhaltene freie N-β-Glucosid isoliert. In einigen Fällen konnte als Umsetzungsprodukt nur ein Sirup erhalten werden, in dem durch Papierchromatographie die Anwesenheit von B mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte. Die Bildung von C ist möglich, konnte aber nicht bewiesen werden.

Bei Verbindungen, die in 5-Stellung einen Substituenten mit starken Elektronenakzeptoreigenschaften besitzen (NO_2 , CN), konnte keine O→N-Umglykosidierung erreicht werden. Nach dreistündigem Erhitzen von III mit HgBr_2 in Xylol wurde neben dem entsprechenden acetylierten N-β-Glucosid auch das O-α-Glucosid isoliert. Dieses acetylierte O-α-Glucosid lagert sich unter Einwirkung von HgBr_2 in siedendem Xylol ebenfalls in das acetylierte N-β-Glucosid um. Bei den in 3-Stellung substituierten Verbindungen scheinen die Substituenten einen umgekehrten Einfluß auf die O→N-Umglykosidierung bzw. O-Anomerisierung auszuüben. Bei VI ist O→N-Umglykosidierung möglich, bei VII, VIII und IX dagegen nicht.

Bei den in 3,5-Stellung disubstituierten Verbindungen wurde dann O→N-Umglykosidierung beobachtet, wenn mindestens ein Substituent starke Elektronenakzeptoreigenschaften besitzt, wobei es offenbar gleichgültig ist, ob sich dieser Substituent in 3- oder 5-Stellung befindet. Die Dinitroverbindung XV zersetzte sich beim Erhitzen mit HgBr_2 in siedendem Xylol.

O→N-Umglykosidierung und O-Anomerisierung erfordern eine bestimmte HgBr_2 -Konzentration und Reaktionstemperatur. Beide Faktoren üben zwar auf die Geschwindigkeit, nicht aber auf die Richtung der Reaktion einen Einfluß aus. Über Einzelheiten wird später ausführlich berichtet.

Pharmazeutisches Institut der Universität, Leipzig

GÜNTHER WAGNER und ECKART FICKWEILER

Eingegangen am 25. Januar 1964

¹⁾ WAGNER, G., u. H. PISCHEL: a) *Naturwissenschaften* 48, 454 (1961); — b) *Arch. Pharm.* 295, 373—83 (1962); c) 296, 699 (1963). — ²⁾ WAGNER, G., E. FICKWEILER u. H. PISCHEL: *Naturwissenschaften* 50, 441 (1963).

Tert.-Alkylierungen aktiver Methylengruppen mit Hilfe von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren

Tert.-Alkylhalogenide, die Halogenwasserstoff abzuspalten vermögen, sind bekanntlich nur schlecht nukleophilen Substitutionsreaktionen zugänglich. So führt die Umsetzung mit den konjugierten Basen CH-acider, aliphatischer Verbindungen auch unter sorgfältig gewählten Reaktionsbedingungen^{1), 2)} überwiegend zu Olefinbildung.

Die tert.-Alkylierung von aktiven Methylengruppen mit Hilfe einer Lewis-Säure als Katalysator ist bisher nur in einem Fall, nämlich bei der Darstellung des α-tert.-Butylacetessigsäure-tert.-butylesters aus Acetessigsäureäthylester und tert.-Butanol beschrieben worden³⁾. Diese mit Bortrifluorid katalysierte Reaktion gab jedoch nur geringe Ausbeuten (6 bis 14%) und ließ sich nicht zur tert.-Alkylierung aktiver Methylengruppen anderer Verbindungen (z. B. Malonsäurediäthylester) verwenden³⁾.

Wie wir fanden, lassen sich jedoch aktive Methylengruppen in guten Ausbeuten mit tert.-Alkylhalogeniden und Friedel-Crafts-Katalysatoren alkylieren, wenn man schonende Bedingungen wählt. So liefert Malonsäurediäthylester nach 18stündigem Kochen mit 3 Mol tert.-Butylchlorid und 0,4 Mol Bortrifluorid-ätherat (48% Bortrifluorid enthaltend) tert.-Butylmalonsäurediäthylester in 50% Ausbeute.

Das bislang unbekannte tert.-Butylmalonsäuredinitril (I) $[(\text{CH}_2)_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CN})_2]$; Schmp. 84° (korr., Berl-Block); KMR-Banden: 1,25, 3,54 ppm (in Chloroform, TMS: 0 ppm); IR-Absorptions-Banden: 2941, 2915, 1882, 2262, 1477, 1471, 1406, 1376/cm (Hostafon-Suspension)] gewannen wir in 60% d. Th. durch Umsetzung von Malonsäuredinitril mit tert.-Butylbromid (2 Mol) und Aluminiumchlorid (0,5 Mol) in Nitromethan (13 Std, 20°).

I ließ sich auf unabhängigem Wege durch Anlagerung von Methylmagnesiumjodid an 1,1-Dimethyl-2,2-dicyanäthylen und anschließende Hydrolyse gewinnen (20% d. Th.).

Versuche zur Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen dieser und weiterer tert.-Alkylierungen aktiver Methylengruppen mit Hilfe von Friedel-Crafts-Katalysatoren sowie zur Klärung des Reaktionsmechanismus sind geplant.

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen

PETER BOLDT und LOTHAR SCHULZ

Eingegangen am 12. Mai 1964

¹⁾ DOSE, A.W., u. W.G. BYWATER: *J. Am. Chem. Soc.* 58, 731 (1936). — ²⁾ v. WOERDEN, H.F.: *Rec. trav. chim.* 83, 920 (1963). — ³⁾ ADAMS, J.T., B. ABRAMOVITCH u. C.R. HAUSER: *J. Am. Chem. Soc.* 65, 552 (1949).