



Abb. 15. Quantitative Analyse eines synthetischen Gemisches der Substanzen I-V in 93 mm³ Methanol. Eingespritzt 3 mm³ der Lösung. 1 m lange Säule, 10 % Polyester auf Kieselgur, 226 °C, 212 cm³ He/Minute. M = Methanol. Abszisse: Zeit [min].

		eingewogene Menge G _S [mg]	ausgewogene Fläche unter der Kurve G _P [mg]	G _P /G _S
I	α-Methyl-N-acetyl-3,4,6-trimethyl-glucosaminid	5,45	15,3	2,81
II	β-Methyl-N-acetyl-3,4,6-trimethyl-glucosaminid	2,12	6,1	2,88
III	α-Methyl-N-acetyl-3,6-dimethyl-4-acetyl-glucosaminid	5,43	15,2	2,80
IV	α-Methyl-N-acetyl-3,4-dimethyl-6-acetyl-glucosaminid	10,71	30,0	2,80
V	α-Methyl-N-acetyl-3,4-dimethyl-6-acetyl-galaktosaminid	7,70	20,5	2,67

Als geeignet erwiesen sich methylierte Methyl-N-acetylhexosaminide, deren eventuell noch freie OH-Gruppen acetyliert sind. Solche Verbindungen sind bei 10⁻³ Torr zwischen 120 und 150 °C unzersetzt flüchtig und lassen sich aus permethylierten Oligo- und Polysacchariden leicht durch Methanolyse und anschließende Reacetylierung in Ausbeuten von ca. 80 % erhalten (bei der Methanolyse wird ein Teil der N-Acetylgruppen abgespalten). Die untersuchten Derivate des Glucosamins und Galaktosamins waren durch Schmelzpunkt, Analysen und Vergleich der IR-Spektren mit denen authentischer Derivate charakterisiert worden.

Zur Gaschromatographie verwendeten wir Säulen von 1 m Länge mit einer Füllung von 8 bis 10 % Butandiolbernsteinsäure-polyester [28] auf Kieselgur in einem Gaschromatographen Perkin-Elmer 116E. Das Kieselgur (E. Merck für Gaschromatographie) wurde vor dem Belegen mit der flüssigen Phase 3 Stunden bei 80 °C mit 2 N NaOH gerührt, mit dest. Wasser neutral gewaschen, dann 3 Stunden mit konz. HCl bei 80 °C gerührt und wieder gewaschen, bis der Ablauf frei von Cl⁻-Ionen war. Von dem bei 160 °C getrockneten Kieselgur wurde die Fraktion mit 0,125 bis 0,175 mm Durchmesser ausgesiebt.

Wir arbeiteten bei Temperaturen zwischen 200 und 250 °C und Strömungsgeschwindigkeiten von 70 bis 220 cm³ He/min. Die Retentionszeiten lagen zwischen 15 Minuten und 2 Stunden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Abbildung 15 zeigt ein Trennbeispiel.

Eingegangen am 2. Juli 1962; ergänzt am 17. Dezember 1962 auf Grund des Vortrags von R. Kuhn „Problems of Methylation“ auf dem Internationalen Symposium über Kohlenhydratchemie in Birmingham, 16. Juli 1962 [vgl. Angew. Chem. 74, 786 (1962)]. Anhang eingegangen am 10. Juni 1963. [A 294]

ZUSCHRIFTEN

Zur Frage der Zusammensetzung der aus Wolfram-bromid und Lithiumphenyl entstehenden metallorganischen Verbindung des Wolframs

Von Prof. Dr. Brigitte Sarry und Dipl.-Ing. M. Dettke

Anorganisch-Chemisches Institut
der Technischen Universität Berlin

Wolframpentabromid gibt mit einer ätherischen Lithiumphenyl-Lösung eine metallorganische Verbindung, die von W. Hanke dargestellt und als



formuliert wurde [1]. Die Bestimmung des Lithiumgehaltes der Substanz erfolgte seinerzeit durch Solvolyse der Verbindung, Versetzen der Lösung mit überschüssiger Säure und Rücktitration der nicht verbrauchten H⁺-Ionen [2].

Wir haben nun bei direkter Titration der alkalischen Solvolyselösung mit Säure zwei pH-Sprünge festgestellt, von denen der erste nach Verbrauch von zwei Äquivalenten, der zweite nach Verbrauch eines dritten Äquivalentes Säure auftritt. Deshalb bestimmten wir in der austitrierten Lösung das Lithium zusätzlich flammenphotometrisch und fanden dabei ein Atomverhältnis Li:W = 2:1. Die Neutralisation des durch Hydrolyse entstandenen LiOH verursacht demnach den ersten pH-Sprung. Bei einer Rücktitration erhält man naturgemäß nur die Summe der insgesamt verbrauchten H⁺-Ionen. Die nach der von Hanke angegebenen Vorschrift dargestellte Verbindung enthält also zwei Lithiumphenyl pro

Wolfratom. Da sie sich – wie Molekulargewichtsbestimmungen zeigen – ohne jede Dissoziation löst, wird sie am besten als



formuliert. Diese Formel steht mit dem Diamagnetismus in Einklang.

Eingegangen am 16. September 1963 [Z 581]

[1] H. Funk u. W. Hanke, Angew. Chem. 71, 408 (1959).

[2] W. Hanke, Dissertation Halle 1959; B. Sarry, Angew. Chem. 71, 776 (1959).

Sulfinamine aus Sulfoxyden mit N-Sulfinyl-sulfonamiden

Von Dr. Gerhard Schulz und Prof. Dr. G. Kresze

Organisch-chemisches Institut der TH München

Wie Aldehyde und Formamide reagieren auch Sulfoxyde mit N-Sulfinyl-sulfonamiden (1) nach Art einer Wittig-Reaktion; unter SO₂-Abspaltung werden N-Sulfonyl-sulfinamine (2) gebildet.

