

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1932, Nr. 7.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

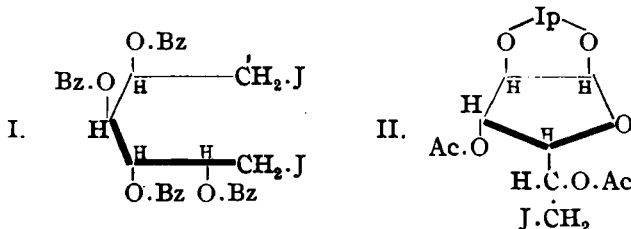
6. Juli.

206. Alexander Müller: Untersuchungen an partiell acylierten Zucker-alkoholen, I. Mitteil.: Behandlung des benzylierten Mannit-1.6-dijodhydrins mit Silberfluorid.

[Aus d. 2. Abteil. d. Ungar. Biolog. Forschungs-Instituts, Tihany.]
(Eingegangen am 23. Mai 1932.)

Die Bestimmung der Ringspannweite in Zucker-Verbindungen nach dem Helferichschen Verfahren beruht bekanntlich auf der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den 6-Halohydrinen und dem Verhalten der entstandenen ungesättigten Verbindung gegen Fehlingsche Lösung¹⁾: 1. Ist dem ursprünglich halogen-tragenden Kohlenstoff ein Sauerstoff-Ring benachbart, so muß der entstandene Abkömmling gegen die Fehlingsche Lösung beständig sein. 2. Liegt dagegen neben dem ursprünglichen halogen-tragenden Kohlenstoff kein Sauerstoff-Ring, so ist Reduktion der Fehlingschen Lösung zu erwarten.

Nachdem in einer früheren Arbeit die Bestimmung der Ringstruktur des gewöhnlichen β -Methyl-galaktosids mit der Helferichschen Silberfluorid-Methode ausgeführt wurde²⁾, schien es wünschenswert, die Einwirkung des Silberfluorids auch an solchen Halohydrinen der Zuckergruppe zu untersuchen, deren durch Halogen besetzter primärer Alkohol-Rest von keinem Lactol- oder Acetal-Sauerstoff flankiert wird. Bei den bisher bekannten Untersuchungen war dies nämlich immer der Fall. Es wurde deshalb ein Zucker-alkohol, bei dem Einflüsse durch den Lactolring wegfallen, und zwar der Mannit, herangezogen, und in das benzoyleierte 1.6-Dijodhydrin (I) übergeführt. Dies erfolgt durch Tritylierung, darauf folgende



Benzoylierung, Ent-tritylierung, *p*-Toluolsulfonierung und Behandlung des *p*-Toluolsulfo-Produktes mit Jodnatrium. (Die Einzelheiten sind dem Versuchsteil zu entnehmen.)

¹⁾ B. Helferich, E. Himmen, B. **61**, 1825 [1928], **62**, 2136 [1929]; H. Bredereck, B. **63**, 959 [1930]; B. Helferich, E. Bohm, S. Winkler, B. **63**, 989 [1930].

²) A. Müller, B. 64, 1820 [1931].

Wird das 2.3.4.5-Tetrabenzoyl-*d*-mannit-1.6-dijodhydrin mit Silberfluorid in absol. Pyridin (bei Zimmer-Temperatur) behandelt, so spaltet sich zwar das Jod ab, doch eine Bildung ungesättigter Verbindungen läßt sich auch nach längerer Reaktionsdauer nicht nachweisen. Das Dijodhydrin des Mannits zeigt damit einen scharfen Gegensatz zu den bisher untersuchten Zucker-halohydrinen³⁾. Wie kürzlich Helferich und Lang berichteten⁴⁾, wird aus dem 6-Jodhydrin der 1.2-Isopropyliden-3.5-diacetyl-*d*-glucofuranose (II) bei der gleichen Behandlung überhaupt kein Jodwasserstoff abgespalten.

Es scheint demnach die Alternative sich dahin zu vereinfachen, daß in dem zweiten Falle, wenn also dem halogen-tragenden Kohlenstoff keine Sauerstoff-Brücke benachbart ist, überhaupt keine ungesättigte Verbindung entsteht, bzw. daß bei der Helferichschen Silberfluorid-Reaktion schon die Entstehung einer Doppelbindung als Zeichen der unmittelbaren Nachbarschaft des Halogens mit einem Sauerstoff-Ring angesehen werden kann.

Die pyroide Struktur des β -Methyl-galaktosids ist somit auch dieserseits gesichert.

Beschreibung der Versuche.

Tritylierung des *d*-Mannits.

18.2 g *d*-Mannit (mit 200 ccm heißem, trockenem Pyridin ausgewaschen) werden mit 55.7 g Tritylchlorid (2 Mol.) und 180 ccm absol. Pyridin versetzt und entweder 5 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt oder 2 Tage lang unter gelegentlichem Umschütteln bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt, nachher in 1.5 l Eiswasser gegossen, wo das ausfallende Öl bald erstarrt und auseinanderfällt. Das so gewonnene Rohprodukt wiegt luft-trocken 77 g, löst sich gut in Chloroform, Aceton, Benzol, Äther und Pyridin, weniger in Alkohol, ist unlöslich in Wasser und Petroläther. Krystallisationsversuche waren erfolglos⁵⁾. Die Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und wasserfreiem Natriumacetat führt in guter Ausbeute zu dem bereits bekannten, bei 182° schmelzenden 1.6-Ditrityl-2.3.4.5-tetraacetyl-mannit⁶⁾.

Zur Gewinnung des 1.6-Ditrityl-2.3.4.5-tetrabenzoyl-mannits wurden 47 g mit heißem Pyridin gewaschener Mannit mit 143 g Tritylchlorid und 500 ccm Pyridin 5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, die klare Lösung über Nacht stehen gelassen, dann 180 ccm Benzoylchlorid und weitere 200 ccm Pyridin zugefügt. Nach 48 Stdn. wird das Gemisch mit 3 l Alkohol versetzt. Das Reaktionsrohprodukt, das ungelöst zurückbleibt und abgesaugt wird, krystallisiert, in 300 ccm Chloroform gelöst, auf Zusatz von 300 ccm Essigester in großen, glitzernden Prismen. Ausbeute 200 g. Schmp. nach Trocknen bei 80°: 183–184°.

³⁾ Es sei damit die Möglichkeit der Halogenwasserstoff-Abspaltung unter Bildung von Doppelbindungen mit Hilfe irgendeiner anderen Methodik durchaus nicht ausgeschlossen.

⁴⁾ B. Helferich, O. Lang, Journ. prakt. Chem. [2] **182**, 321 [1932].

⁵⁾ vergl. F. Valentin, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **3**, 499 [1931]; C. **1932**, I 2160.

⁶⁾ F. Micheel, B. **65**, 262 [1932].

4.315, 4.291, 4.218, 4.542 mg Sbst.: 12.570, 12.510, 12.320, 13.250 mg CO₂, 2.110, 2.100, 2.110, 2.230 mg H₂O. — 1.0006 g Sbst.: 0.4601 g (C₆H₅)₃C.OH.

C₇₂H₈₈O₁₀ (1082.46).

Ber. C 79.81,

H 5.40,

O.C(C₆H₅)₃ 47.85.

Gef. „ 79.43, 79.49, 79.66, 79.54, „ 5.47, 5.48, 5.60, 5.49, „ 45.82.

$[\alpha]_D^{20} = (+2.00 \times 1.5868) : (0.5 \times 0.1046 \times 1.458) = +42.62^\circ$, Chloroform.

Die Verbindung löst sich in Chloroform, Dioxan, heißem Eisessig gut, in den übrigen organischen Lösungsmitteln recht mäßig, in Alkohol, Petroläther fast gar nicht. Aus alkohol-haltigen Lösungsmitteln krystallisiert sie in bei 141—142° schmelzenden Würfeln, die in der Trockenpistole einen Gewichtsverlust von 8.33% aufweisen. Für 2 Mol. Krystall-Alkohol berechnen sich 8.13%.

2.3.4.5-Tetrabenzoyl-*d*-mannit.

27 g 1.6-Ditrityl-2.3.4.5-tetrabenzoyl-mannit werden in 36 ccm wasser- und alkohol-freiem Chloroform gelöst, in Eiswasser abgekühlt und mit 15 ccm Bromwasserstoff-Eisessig, der mit 40 ccm Eisessig verdünnt und ebenfalls gekühlt ist, versetzt. Nach Zufügen weiterer 100 ccm gekühlten Eisessigs wird das Tritylbromid (12 g, also nur 70% d. Th.) abgesaugt, das Filtrat in 1 l Wasser gegossen, dieses mit 50, 30, 30 ccm Chloroform ausgezogen, die Chloroform-Schicht 3-mal mit je 30 ccm Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und eingengt. Der 17.5 g wiegende Kolbenrückstand krystallisiert beim Lösen in 25 ccm trockenem Äther und Versetzen mit 6 ccm Petroläther allmählich aus. Das Produkt wird aus alkohol-haltigem Äther und Petroläther nochmals umgelöst. Ausbeute 10.3 g. Schmp. 145—147°, nach geringem Sintern einige Grade vorher. Die Verbindung löst sich außer in Petroläther in den meisten organischen Lösungsmitteln gut.

4.312, 4.173 mg Sbst.: 10.800, 10.460 mg CO₂, 2.030, 1.970 mg H₂O.

C₃₄H₃₀O₁₀ (598.24). Ber. C 68.36, H 5.06. Gef. C 68.29, 68.36, H 5.27, 5.28.

$[\alpha]_D^{20} = (-0.09 \times 1.6348) : (1.0 \times 0.1960 \times 1.383) = \text{etwa } -0.5^\circ$, Chloroform.

1.0 g dieser Substanz, mit 0.5 g wasser-freiem Natriumacetat und 5 ccm Essigsäure-anhydrid $\frac{3}{4}$ Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, in Wasser gegossen und das ausgefallene, farblose Rohprodukt aus Alkohol umkrystallisiert, ergibt den 1.6-Diacetyl-2.3.4.5-tetrabenzoyl-*d*-mannit vom Schmp. 146°, in einer Ausbeute von 1.08 g.

4.017, 4.242 mg Sbst.: 9.890, 10.470 mg CO₂, 1.880, 1.960 mg H₂O.

C₃₈H₃₄O₁₂ (682.27). Ber. C 66.82, H 5.02. Gef. C 67.14, 67.30, H 5.24, 5.17.

$[\alpha]_D^{19} = (+2.44 \times 0.7512) : (1.0 \times 0.0312 \times 1.455) = +40.38^\circ$, Chloroform.

Durch Benzoylierung entsteht Hexabenzoyl-mannit vom Schmp. 149—150° und $[\alpha]_D^{19} = +53.97^\circ$, Chloroform.

Die Enttitylierung des 1.6-Ditrityl-2.3.4.5-tetraacetyl-mannits führte zu keinen brauchbaren Ergebnissen.

1.6-Di-*p*-toluolsulfo-2.3.4.5-tetrabenzoyl-*d*-mannit: 0.5 g des 2.3.4.5-Tetrabenzoyl-mannits, mit 0.7 g *p*-Toluol-sulfochlorid in 5 ccm Pyridin gelöst, krystallisierten nach 36 Stdn. als Di-toluolsulfo-Verbindung aus. Auch bei der unmittelbaren Toluolsulfonierung, wobei der Tetrabenzoyl-mannit nicht isoliert wird, sondern der 17.5 g betragende Kolbenrückstand mit 17 g *p*-Toluolsulfochlorid und 100 ccm Pyridin versetzt

wird, krystallisiert das Reaktionsprodukt aus. Es werden so nach Wasser-Zusatz 22 g erhalten, die in viel kochendem Essigester (150 ccm) gelöst und mit 50 ccm heißem Alkohol versetzt werden. Aus der lauwarmen Lösung fallen 14.5 g lange, farblose Nadeln aus, die unverzüglich abgesaugt werden, da nachher noch eine 1–2 g wiegende, farblose, gallertige Substanz ausfällt. Die Verbindung wird zweckmäßig aus Essigester-Alkohol umgelöst. Eisessig oder Pyridin ist ebenfalls zu gebrauchen. Der Schmp. liegt meistens bei 166°, aber es wurden gelegentlich Proben erhalten, die bei gleicher Zusammensetzung und bei fast gleicher Drehung bei 171° schmolzen. Die Verbindung löst sich in Chloroform, Benzol, Aceton, Eisessig, heißem Pyridin mäßig, in Alkohol, Äther, Petroläther fast gar nicht.

I. Präparat vom Schmp. 166°. 4.671, 4.588 mg Sbst.: 10.930, 10.740 mg CO₂, 2.050, 1.990 mg H₂O. — 14.970, 11.280 mg Sbst.: 7.130, 5.530 mg BaSO₄. — II. Präparat vom Schmp. 171°. 4.468, 4.673 mg Sbst.: 10.400, 10.850 mg CO₂, 1.920, 2.010 mg H₂O. — 15.490, 12.220 mg Sbst.: 7.840, 6.110 mg BaSO₄.

C₄₈H₄₂O₁₄S₂ (906.48). Ber. C 63.54, H 4.67, S 7.07.
Gef. I. „ 63.81, 63.84, „ 4.91, 4.85, „ 6.69, 6.74.
II. „ 63.48, 63.33, „ 4.81, 4.81, „ 6.95, 6.87.

- I. $[\alpha]_D^{19} = (+0.70^\circ \times 1.4582) : (1.0 \times 0.0188 \times 1.468) = +36.98^\circ$, Chloroform.
 $[\alpha]_D^{18} = (+1.25^\circ \times 1.4732) : (1.0 \times 0.0340 \times 1.468) = +36.89^\circ$, Chloroform.
 II. $[\alpha]_D^{18} = (+0.53^\circ \times 1.4850) : (0.5 \times 0.0296 \times 1.455) = +36.55^\circ$, Chloroform.

2.3.4.5-Tetrabenzoyl-*d*-mannit-1.6-dijodhydrin.

7.5 g 1.6-Di-*p*-toluolsulfonyl-2.3.4.5-tetrabenzoyl-mannit werden in 60 ccm trockenem Aceton mit 12.0 g frisch entwässertem Jodnatrium im Bombenrohr 2 1/2 Stdn. auf 100° erwärmt, von den ausgeschiedenen 3.5 g toluolsulfonsaurem Natrium abgesaugt und von dem Aceton unter Minderdruck befreit. Der Rückstand wird mit Wasser durchgeknetet und aus 30 ccm Alkohol unter Zusatz von 30 ccm Äther umkrystallisiert. Ausbeute nach 2-maliger Umkrystallisation 4.6 g. Nach einer dritten Umkrystallisation aus Alkohol-Petroläther bleibt der Schmelzpunkt konstant: 70–71°. Glitzernde, harte, farblose Krystalle, die in Chloroform, Aceton, Eisessig, Benzol gut, in Äther, Alkohol schwer, in Petroläther nicht löslich sind.

4.439, 4.039 mg Sbst.: 8.030, 7.320 mg CO₂, 1.580, 1.400 mg H₂O. — 15.500, 15.330 mg Sbst.: 8.715, 8.490 mg AgJ.

C₃₄H₂₆O₈J₂ (818.06). Ber. C 49.88, H 3.45, J 31.03.
Gef. „ 49.33, 49.42, „ 3.98, 3.88, „ 30.39, 29.93.

$[\alpha]_D^{20} = (+2.30^\circ \times 1.5056) : (1.0 \times 0.0734 \times 1.478) = +31.93^\circ$, Chloroform.

Wird das nach der Umsetzung gewonnene Rohprodukt nicht in Alkohol, sondern in technischem Dioxan aufgenommen, so erfolgt unter heftigem Aufschäumen [vom Peroxyd des im Dioxan befindlichen Äthylencetals⁷⁾] vorübergehende Lösung, und es scheidet sich sogleich ein schweres, krystallines Pulver ab, das eine Additionsverbindung des Jodhydrins mit 1 Mol. Dioxan darstellt. Es wird Alkohol zugefügt und nach einigen Stdn. abgesaugt. Das gewonnene Produkt wird 2-mal aus Dioxan, unter Alkohol-Zusatz umgelöst. Ausbeute 6.2 g. Schmp. 106–108°. Die Verbindung ist

⁷⁾ E. Eigenberger, Journ. prakt. Chem. [2] 130, 75 [1931].

ziemlich beständig, und das Dioxan läßt sich durch Umkrystallisieren aus anderen Lösungsmitteln nur schwer entfernen.

4.481, 4.741 mg Sbst.: 8.390, 8.850 mg CO₂, 1.700, 1.790 mg H₂O. — 14.860, 14.990 mg Sbst.: 7.555, 7.680 mg AgJ.

C₃₄H₂₈O₂J₂, C₄H₈O₂ (905.13). Ber. C 50.38, H 4.00, J 28.04.
Gef. „ 51.06, 50.90, „ 4.24, 4.22, „ 27.48, 27.69.

$[\alpha]_D^{19} = (+1.85^\circ \times 1.5024) : (1.0 \times 0.0590 \times 1.470) = +32.05^\circ$, Chloroform.

Behandlung mit Silberfluorid: Es wurde versucht, sowohl bei dem reinen Dijodhydrin, als auch bei der Dioxan-Additionsverbindung Jodwasserstoff abzuspalten. Je 2.5 g werden in 15 ccm absol. Pyridin mit 5 g Silberfluorid (de Haën) 10–30 Stdn. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt, dann trockner Äther zugesetzt, die ausgefallene Masse durchgекnetet und die erhaltene Lösung von den schwarzen Silberverbindungen und dem gelben Silberjodid abfiltriert, mit Kaliumbisulfat-Lösung und Wasser gewaschen und eingedampft. Es bleibt ein wenig gefärbtes Öl zurück (0.5–0.7 g), das eine verdünnte Bromlösung in Chloroform oder Eisessig nicht entfärbt, Fehlingsche Lösung nicht reduziert und halogenfrei ist. — Bei Verarbeitung der Dioxan-Additionsverbindung ist es gelungen, durch Lösen des Destillations-Rückstandes in wenig Methanol etwa 0.15 g einer krystallisierten Substanz zu erfassen. In Hinblick auf die kleine Menge konnte ihre Konstitution nicht festgestellt werden, doch ist sie gegen Brom ebenfalls gesättigt, reduziert Fehlingsche Lösung nicht und ist halogenfrei. Schmp. 147–148°.

4.428, 4.133 mg Sbst.: 11.360, 10.615 mg CO₂, 2.120, 1.960 mg H₂O. — Gef. C 69.97, 69.87, H 5.36, 5.31.

$[\alpha]_D^{20} = (+1.04^\circ \times 0.7498) : (0.5 \times 0.0232 \times 1.468) = +45.79^\circ$, Chloroform.

Die vorliegende Arbeit wurde mit der materiellen Unterstützung des Országos Természeti-tudományi Tanács (Ungarischer Landes-Ausschuß für Naturwissenschaftliche Forschung) ausgeführt.

207. Alexander Müller: Untersuchungen an partiell acylierten Zucker-alkoholen, II. Mittell.: Über den Dibenzoyl-mannit von Einhorn und Hollandt.

[Aus d. 2. Abteil. d. Ungar. Biolog. Forschungs-Instituts, Tihany.]
(Eingegangen am 23. Mai 1932.)

Zur Herstellung eines Mannit-halohydrins, in welchem das Halogen primäres Hydroxyl ersetzen sollte, kam, als einfachster Weg, die Umsetzung des toluolsulfonylierten Dibenzoyl-mannits von Einhorn und Hollandt mit Jodnatrium in Betracht. Da aber die Erfassung einer jodhaltigen Verbindung in keinem Falle gelungen ist, wurden sowohl das Produkt der Toluolsulfonylierung, als auch die Muttersubstanz näher untersucht.

Dem partiell benzoylierten Mannit von Einhorn und Hollandt¹⁾ teilten Ohle und Mitarbeiter die Struktur einer 2,3-Dibenzoyl-Verbindung zu²⁾, nachdem sie feststellten, daß die Substanz nur mit einem Mol. Aceton zu reagieren vermag und das Aceton-Produkt nach Verseifung den 1,2-Monoaceton-Mannit von Irvine und Patterson³⁾ ergibt, ferner daß durch

¹⁾ A. Einhorn, F. Hollandt, A. 801, 95 [1898].

²⁾ H. Ohle, H. Erlbach, H. Hepp, G. Toussaint, B. 62, 2982 [1929].

³⁾ J. C. Irvine, B. M. Patterson, Journ. chem. Soc. London 105, 989 [1914].