

von 200 mg 2,4-Dinitro-1-fluor-benzol hinzugegeben. Weiterverarbeitet und umkristallisiert wird wie bei XII. Ausb. 111 mg; Schmp. 110–113°.



Gef. C 41.86 H 4.36 N 22.03 Cl 9.12

[1- β -D-Glucuronyl]-guanyl-albumin: 0.5 g Rinder-Serumalbumin (Behring-Werke) und 2.0 g VIII werden in 40 ccm Wasser gelöst und der p_{H} -Wert mit n NaOH auf 8.0–8.5 eingestellt. Während der 3-tägigen Aufbewahrung bei 40° wird der p_{H} mit n NaOH nachgestellt (erforderlich ca. 0.3 ccm). Dann wird der p_{H} -Wert mit n HCl auf 6.3 gebracht und die Lösung zunächst dialysiert, zum Schluß elektrodialysiert. Dabei flockt die unlösliche Frakt. A aus (ca. 80%). Aus der Lösung wird durch Eindampfen i. Vak. Frakt. B erhalten (ca. 10%). Die Kohlenhydratbestimmung wird kolorimetrisch nach der Orcinmethode⁸⁾ vorgenommen, wobei die Eichkurve mit D-Glucuron aufgenommen wurde. Das Ausgangsalbumin zeigte einen Kohlenhydratgehalt von 0.5%. Gefunden wurde eine Aufnahme von D-Glucuron-säureresten von:

	Frakt. A (unlöslich)	Frakt. B (löslich)
Präparat I	4.1%	5.0%
II	4.3%	7.5%

FRITZ MICHEEL und GOTZ BAUM

ÜBER PHENYL-TRIAZOLYL-ZUCKER

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

(Eingegangen am 23. April 1957)

Durch Umsetzen von 1-Azido-zuckern mit Phenylacetylen werden 1-[Phenyl-triazoly]-zucker erhalten. Sie lassen sich mit Alkali nicht in Zuckeranhydride umwandeln.

Für die Bildung von Zuckeranhydriden aus C-1-Derivaten durch Einwirkung von Alkali ist die Ausbildung eines Carbonium-Ions am C-1 einer Aldose nötig¹⁾. Es bestehen damit Zusammenhänge mit der Fähigkeit des am C-1 sitzenden Restes, mit Hilfe von Alkali als Anion abgespalten zu werden. Mit Rücksicht auf die aromatische (negative) Natur des Triazolringes haben wir solche Zuckerderivate synthetisiert und auf ihre Befähigung zur Anhydridbildung geprüft. Der Weg ist folgender: 1- β -Azido-2,3,4,6-tetraacetyl-D-glucose¹⁾ (I) wird mit Phenylacetylen²⁾ zur 1- β -[4-Phenyl-1,2,3-triazoly]-2,3,4,6-tetraacetyl-D-glucose (II) kondensiert. An sich wäre auch die Bildung eines 5-Phenyl-triazol-Derivates möglich. Wir bevorzugen hier aus theoretischen Erwägungen die Formel II³⁾. Durch katalytische Verseifung erhält man die 1- β -

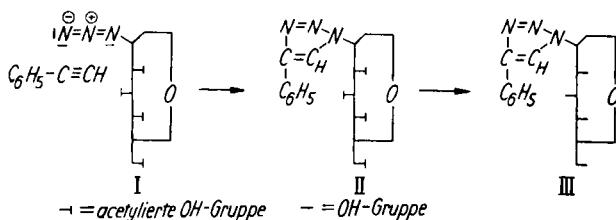
¹⁾ M. SØRENSEN und G. HAUGAARD, Biochem. Z. **260**, 247 [1933]; F. MICHEEL und F.-P. VAN DE KAMP, Chem. Ber. **85**, 1096 [1952].

²⁾ F. MICHEEL, A. KLEMER und G. BAUM, Chem. Ber. **88**, 475 [1955], und weitere Arbeiten.

³⁾ Wir verdanken ein technisches Phenylacetylen den Chemischen Werken Hüls.

³⁾ Vgl. R. HÜTTEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1680 [1941]; F. MOULIN, Helv. chim. Acta **35**, 167 [1952].

[4-Phenyl-1.2.3-triazolyl]-D-glucose (III). Analog wurden die entsprechenden Derivate der D-Galaktose gewonnen. Alle Stoffe sind kristallin und sehr stabil. Mit Alkali unter den verschiedensten Bedingungen gelingt es nicht, die Triazolderivate in Anhydride überzuführen.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-β-[4-Phenyl-1.2.3-triazolyl]-2.3.4.6-tetraacetyl-D-glucose (II): 20 g *1-Azido-2.3.4.6-tetraacetyl-β-D-glucose* (I) und 20 g eines etwa 40-proz. technischen *Phenylacetylen*-Konzentrats (Chemische Werke Hüls) werden 2 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Dampfbade erhitzt. Tags darauf ist der Kolben von einer Kristallmasse angefüllt, die mit etwas Äthanol verrieben, abgesaugt und mit kaltem Äthanol gewaschen wird. Umkristallisiert aus Äthanol unter Zugabe von Aktivkohle: 15 g (59 % d. Th.). Schmp. 218°. $[\alpha]_D^{20}:$ -65.3° (Chlf., $c = 0.95$).

$C_{22}H_{25}O_9N_3$ (475.4) Ber. C 55.57 H 5.30 N 8.84 Gef. C 54.95 H 5.34 N 8.87

1-β-[4-Phenyl-1.2.3-triazolyl]-D-glucose (III): 5 g II werden in 100 ccm Methanol, in dem 0.05 g Natrium gelöst sind, unter gelegentlichem Schütteln gelöst und über Nacht stehen gelassen. Das Methanol und der Methylester werden i. Vak. abgedampft, der zurückbleibende Sirup mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Essigsäure neutralisiert, kurz mit Kohle aufgekocht und nach Filtration zunächst bei Zimmertemperatur, dann im Kühlraum stehen gelassen. Feine, weiße Nadelchen. Ausb. 3.1 g (80 % d. Th.); Schmp. 234°. $[\alpha]_D^{20}:$ $\pm 0^\circ$ (Wasser, $c = 1$).

$C_{14}H_{17}O_5N_3$ (307.3) Ber. C 54.71 H 5.58 N 13.68 Gef. C 54.39 H 5.69 N 14.01

Durch Acetylieren mit Pyridin-Acetanhydrid wird II zurückerhalten.

1-β-[4-Phenyl-1.2.3-triazolyl]-2.3.4.6-tetraacetyl-D-galaktose wird analog II hergestellt. Schmp. 203°. $[\alpha]_D^{20}:$ -41.2° (Chlf., $c = 1$).

· $C_{22}H_{25}O_9N_3$ (474.4) Ber. C 55.57 H 5.30 N 8.84 Gef. C 56.18 H 5.23 N 9.06

1-β-[4-Phenyl-1.2.3-triazolyl]-D-galaktose: Schmp. 218°. $[\alpha]_D^{20}:$ $+25.0^\circ$ (Wasser, $c = 0.9$).

$C_{14}H_{17}O_5N_3$ (307.3) Ber. C 54.71 H 5.58 N 13.58 Gef. C 54.61 H 5.51 N 13.74