

$\lambda_{\max} = 332 \text{ m}\mu$	$\epsilon_{\max} = 38000$
„ $= 346 \text{ m}\mu$	„ $= 49300$
„ $= 364 \text{ m}\mu$	„ $= 28100$

*Shantz*¹⁾ gibt für das von ihm dargestellte Desmethylaxerophthen Maxima bei 332, 348 und 367 m μ und für das höchste Maximum bei 348 m μ eine Extinktion $E_{1\text{ cm}}^{1\%}$ von 1800 an, was einer molaren Extinktion von 46150 entspricht.

Bestimmung der Hydrierungszahl.

Ein fünf Tage altes Präparat nahm während einer Halbmikrohydrierung 4,68 Mol. Wasserstoff auf (Lösungsmittel war Eisessig; Pt-Katalysator).

Zusammenfassung.

Durch Einwirkung eines Überschusses von Methyllithium auf 4-Methyl-6-[1',1',5'-trimethyl-cyclohexen-(5')-yl-(6')]-hexatrien-(1,3,5)-carbonsäure-(1) wurde ein Carbinol erhalten, welches sich durch Wasserabspaltung in Desmethylaxerophthen überführen liess.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

214. (D-arabo)3,4,5,6-Tetraoxyhexen-(1), (D-arabo)3,4,5,6-Tetraoxyhexan, D-Divinylglykol und D-3,4-Dioxy-hexan

von P. Karrer und P. C. Davis.

(24. VIII. 48).

In einer früheren Abhandlung²⁾ wurde eine Literaturübersicht über bekannte Beispiele von Umsetzungen von Tosylestern mit zwei benachbarten Toluolsulfonsäure-estergruppen mit Natriumjodid gegeben. Diese Reaktionen führen unter Eliminierung der beiden Tosylreste als toluolsulfonsaures Natrium zu ungesättigten Verbindungen. In der Reihe der Polyalkohole haben auf diesem Wege *Hann*, *Ness* und *Hudson*³⁾ aus 5,6-Ditosyl-1,2,3,4-dibenzyliden-D-sorbit das 1,2,3,4-Dibenzyliden-D-sorbitolen erhalten.

Wir haben solche Reaktionen verwendet, um D-Mannit zu einem Tetraoxy-hexen und einem Dioxy-hexadien bekannter Struktur und Konfiguration abzubauen.

Aus 5,6-Ditosyl-1,2,3,4-diaceton-D-mannit⁴⁾ (I) erhielten wir durch Umsatz mit Natriumjodid in Aceton unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetonreste (D-arabo)3,4,5,6-Tetraoxyhexen-(1) (II). Es scheint uns zweckmässig, die Konfiguration solcher Polyalkohole

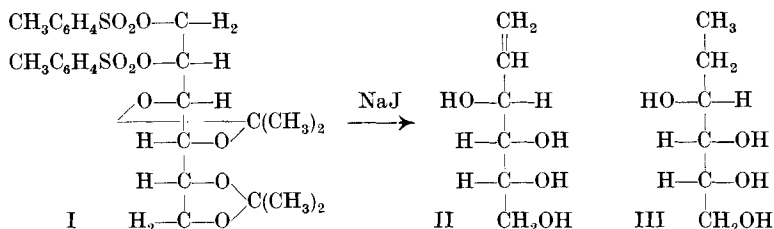
¹⁾ Am. Soc. **68**, 2553 (1946).

²⁾ P. Karrer, E. Schick und R. Schwyzer, *Helv.* **31**, 784 (1948).

³⁾ Am. Soc. **66**, 73 (1944).

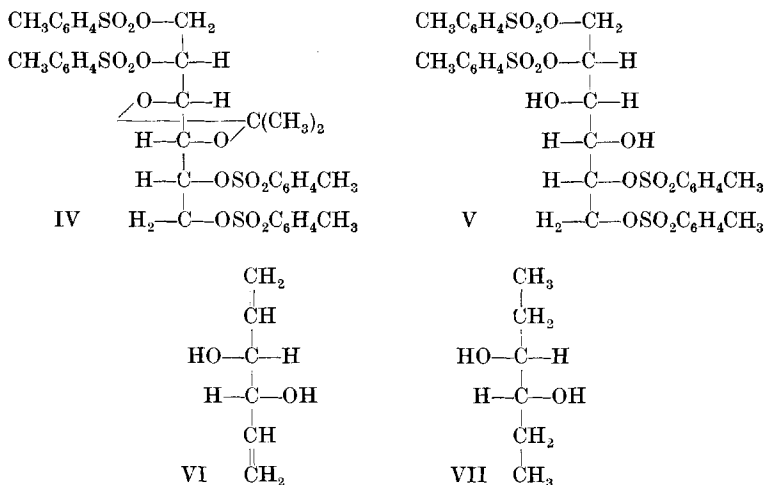
⁴⁾ *T'ipson* und *Cretcher*, *J. Org. Chem.* **8**, 95 (1943).

im Namen dadurch zum Ausdruck zu bringen, dass man der Konstitutionsbezeichnung den abgekürzten Namen des Zuckers vorausstellt, der die OH-Gruppen in der gleichen räumlichen Anordnung wie der Polyalkohol besitzt (daher „D-arabo“).



Die Ausbeute an (D-arabo)3,4,5,6-Tetraoxyhexen-(1) ist mässig (25–30% der Theorie). Die krystallisierte Verbindung schmilzt bei 148,5–149° und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ($[\alpha]_D^{18} = +33,4^\circ$). Durch katalytische Reduktion lässt sie sich in das (D-arabo)3,4,5,6-Tetraoxyhexan(III) überführen (Smp. 122°, $[\alpha]_D^{18} = +4,2^\circ$). Durch Absättigung der Doppelbindung sinkt die optische Drehung erwartungsgemäss stark. Zur weiteren Charakterisierung des (D-arabo)3,4,5,6-Tetraoxyhexens-(1) wurde noch dessen Tetracetat dargestellt. Smp. 81,5°.

Des weitem haben wir aus dem bekannten 1,2,5,6-Tetratosyl-3,4-monoaceton-D-mannit¹⁾ (IV) durch saure Verseifung den noch nicht beschriebenen 1,2,5,6-Tetratosyl-D-mannit (V) dargestellt und letzteren mit Natriumjodid in Aceton zur Reaktion gebracht. Auf diese Weise gelang die Isolierung des D- α, α' -Divinyglykols (VI), das die relativ hohe spez. Drehung von $[\alpha]_D^{17} = +94,8^\circ$ besitzt.



¹⁾ Sekera und Marvel, Am. Soc. 55, 345 (1933); Organic Synthesis Bd. 20, Seite 50.

α, α' -Divinyglykol kann in zwei optisch aktiven und einer Mesoform vorkommen. Ein optisch inaktives α, α' -Divinyglykol hat zuerst Griner¹⁾ durch Reduktion von Acrolein erhalten. Nach R. Kuhn und O. Rebel²⁾ liegt in ihm die Mesoform, nach Farmer, Das Laroya, Switz und Thorpe³⁾ eine Mischung von Meso- und Racemform vor. Auch aus bitter gewordenem Wein hat man α, α' -Divinyglykol isoliert, wo es wahrscheinlich durch enzymatische Reduktion von Acrolein entsteht.

Die Konfiguration unseres D- α, α' -Divinyglykols VI ergibt sich aus der Herstellungsweise. Die Verbindung ist ein Öl und auch ihr Dibenzoylderivat konnten wir bisher nicht krystallisieren. Durch katalytische Reduktion stellten wir aus ihr das D-3,4-Dioxyhexan (VII) her. Auch in diesem Fall ging durch die Hydrierung der Doppelbindungen die spezifische Drehung stark zurück ($[\alpha]_D^{17} = +33,9^\circ$).

Meso-Hexandiol-(3,4) ist bei Zimmertemperatur fest²⁾³⁾ (Smp. 88°), racemisches Hexandiol-(3,4) eine bis -20° nicht erstarrende Flüssigkeit³⁾. Unser D-Hexandiol-(3,4) blieb bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls flüssig.

Experimenteller Teil.

(D-arabo)3,4,5,6-Tetraoxy-hexen-(1) (II).

Zu der Lösung von 5 g 5,6-Ditosyl-1,2,3,4-diaceton-D-mannit⁴⁾ in der kleinstmöglichen Menge trockenen Acetons wurde die konzentrierte Lösung von 4 g Natriumjodid in trockenem Aceton zugefügt und die Mischung über Nacht bei Zimmertemperatur gehalten. Am nächsten Morgen besass sie braune Farbe, und es hatte sich etwas Niederschlag von toluolsulfonsaurem Natrium ausgeschieden. Dieser wurde abfiltriert und die Lösung unter Feuchtigkeitsausschluss am Rückflusskühler gekocht. Hierbei schied sich aus ihr allmählich mehr Natrium-toluolsulfonat aus, das man, zwecks Vermeidung des Stossens beim Kochen, von Zeit zu Zeit durch Filtration entfernte. Nach 8-stündigem Erhitzen haben wir die braune Lösung über einer Widmer-Kolonne eingedampft. Nachdem das Aceton abdestilliert war, was aus dem Fallen des Thermometers hervorging, kühlte man den Rückstand ab, wobei er sich zu einer grünlich-braunen Masse verfestigte. Hierauf haben wir ihn mit Äther unter Rückflusskühlung wiederholt ausgekocht, bis der Ätherextrakt praktisch farblos blieb.

Die braune, jodhaltige Ätherlösung wurde mit einer kleinen, zur Bindung des Jods eben genügenden Menge konzentrierter, wässriger Natriumthiosulfatlösung durchgeschüttelt (Prüfung auf Jod-Freiheit mit Stärke), hierauf getrocknet und das Lösungsmittel über einer Widmer-Kolonne abdestilliert. Nach der Entfernung des Äthers entfernte man die Widmer-Kolonne und steigerte die Temperatur ganz allmählich; bei ca. 57° ging etwas Aceton über, und bei 78° erstarrte der Inhalt des Destillationskölbchens plötzlich zu einer festen, dunkeln Masse. Diese liess sich aus heissem, absolutem Alkohol leicht krystallisieren. Nach viermaliger Krystallisation bildete die Verbindung farblose, feine Nadeln, die bei $148,5$ – 149° schmolzen. Analyse und übrige Eigenschaften zeigten, dass

1) A. ch. [6] **26**, 369 (1892).

2) B. **60**, 1568 (1927).

3) Soc. **1927**, 2946.

4) Darstellung siehe Tipson und Cretcher, J. org. Chem. **8**, 95 (1943).

es sich um das (D-arabo)3,4,5,6-Tetraoxy-hexen-(1) handelt. Ausbeute 330 mg, d. h. 26% der Theorie.

$C_6H_{12}O_4$	Ber. C 48,61	H 8,16%
(148,1)	Gef. „ 48,40	„ 7,97%

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0,88 \times 1,5184}{0,040 \times 1 \times 0,9982} = +33,45^\circ \text{ (in Wasser)}$$

16,402 mg Substanz nahmen in Eisessiglösung bei der Hydrierung (Katalysator Platin) 2,52 cm³ H₂ auf (bezogen auf 0°, 760 mm). Berechnet für die Aufnahme von 1 Mol. H₂: 2,48 cm³.

(D-arabo)3,4,5,6-Tetraoxy-hexan (III).

Diese Verbindung wurde durch Reduktion des (D-arabo)3,4,5,6-Tetraoxy-hexens-(1) mit Wasserstoff und Platinoxid in Alkohol dargestellt und aus einer Mischung von Alkohol und Aceton umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Smp. 122°.

$C_6H_{14}O_4$	Ber. C 47,96	H 9,39%
(150,1)	Gef. „ 47,87	„ 9,46%

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0,12 \times 1,4724}{0,0421 \times 1 \times 0,9982} = +4,21^\circ.$$

(D-arabo)3,4,5,6-Tetraoxy-hexen-1-tetracetat.

300 mg (D-arabo)3,4,5,6-Tetraoxy-hexen-(1) wurden mit 2 cm³ trockenem Pyridin und 1 cm³ Essigsäureanhydrid vermischt und die Flüssigkeit bis zum Eintritt homogener Lösung geschüttelt, was nach ca. 45 Minuten der Fall war. Dann blieb das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, worauf man im Vakuum den grössten Teil des Pyridins abdestillierte. Der Rückstand wurde mit 10 cm³ Eiswasser angerieben. Das ölig ausgeschiedene Tetracetat wurde nach kurzer Zeit fest und liess sich hierauf aus Petroläther leicht umkrystallisieren. Smp. 81,5°. Ausbeute 530 mg (83% der Theorie). (D-arabo)-3,4,5,6-Tetraoxy-hexen-tetracetat löst sich leicht in Benzol und Alkohol.

$C_{14}H_{20}O_8$	Ber. C 53,15	H 6,37%
	Gef. „ 53,57	„ 6,03%

1,2,5,6-Tetratosyl-D-mannit (V).

Das Ausgangsmaterial, den 1,2,5,6-Tetratosyl-3,4-monoaceton-D-mannit (IV) stellen wir nach *Sequera* und *Marvel*¹⁾ und nach der Vorschrift in Organic Synthesis²⁾ her.

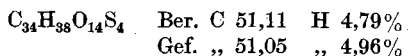
15 g dieser Verbindung wurden in 525 cm³ Aceton gelöst und unter Schütteln mit 225 cm³ 34-proz. wässriger Chlorwasserstoffsäure versetzt. Dabei bildete sich ein geringer Niederschlag, der sich aber beim Erhitzen der Flüssigkeit wieder löste. Die Lösung wurde unter Rückflusskühlung drei Stunden bei 70° gehalten, wobei sie sich braun färbte. Hierauf verdampfte man das Aceton unter vermindertem Druck und ersetzte das abdestillierte Aceton von Zeit zu Zeit durch Zugabe von Wasser, um die Konzentration der im Rückstand befindlichen Salzsäure nicht stärker werden zu lassen. Nach dem Vertreiben des Acetons fiel ein brauner, fester Rückstand aus; in einigen Versuchen setzte sich dieser erst nach Kühlung mit Eis am Boden des Gefässes ab.

Dieser Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in einem Mörser fein pulverisiert, nochmals mit Wasser gewaschen und schliesslich im Vakuumexsikkator getrocknet. Es zeigte sich, dass er aus einer Mischung von unverändertem Ausgangsmaterial (1,2,5,6-Tetratosyl-3,4-monoaceton-D-mannit) und 1,2,5,6-Tetratosyl-D-mannit bestand. Deren Trennung durch Krystallisation aus Alkohol machte einige Schwierigkeiten; 1,2,5,6-Tetratosyl-D-mannit fiel hierbei meistens zunächst als Gel aus,

¹⁾ Am. Soc. 55, 345 (1933).

²⁾ Band 20, Seite 50.

ging aber beim Reiben mit dem Glasstab allmählich in krystallinen Zustand über. Die Verbindung wurde durch Krystallisation aus Toluol, in dem sie viel schwerer als das Ausgangsmaterial (Tetratosyl-aceton-mannit) löslich ist, rein erhalten und hierauf mehrere Stunden im Vakuum bei 80° getrocknet. Sie schmilzt bei 141,5–142°. Ausbeute 10,0 g, d. h. 69% der Theorie.



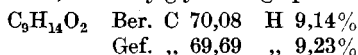
D- α , α' -Divinyglykol (VI).

Die Lösung von 10 g 1,2,5,6-Tetratosyl-D-mannit in möglichst wenig trockenem Aceton wurde mit einer solchen von 15 g Natriumjodid in trockenem Aceton vereinigt und die Mischung 7 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Dabei fiel ein Niederschlag von toluolsulfonsaurem Natrium aus, und die Lösung nahm braune Farbe an, die von freigesetztem Jod herrührte. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches nutschte man den Niederschlag ab und wusch ihn mit Aceton nach. Sein Gewicht betrug nach dem Trocknen ca. 75% der Menge Natriumtoluolsulfonat, die sich aus dem angewandten Tetratosylmannit theoretisch bilden konnte.

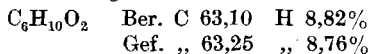
Die braune Acetonlösung versetzten wir mit fein pulverisiertem Natriumthiosulfat und rührten sie damit so lange, bis sie fast völlig farblos geworden war. Hierauf wurde sie filtriert und das Lösungsmittel über einer Widmer-Kolonne im Vakuum verdampft. Dabei färbte sich die Flüssigkeit infolge erneuter Ausscheidung von Jod wieder braun; wir fügten daher während des Eindampfens nochmals eine kleine Menge gepulverten Natriumthiosulfats hinzu.

Nachdem das Aceton bis auf einen kleinen Rest abgetrieben war, wurde der Kolbenrückstand viermal mit Äther ausgekocht. Diese Extrakte haben wir abgekühlt und einen gebildeten Niederschlag durch Filtration entfernt. Bisweilen war es notwendig, Spuren von Jod, die sich im Ätherextrakt befanden, durch Schütteln mit sehr wenig konzentrierter Natriumthiosulfatlösung zu zerstören. Die Ätherextrakte wurden hierauf vorsichtig konzentriert und eine dabei auftretende geringe krystalline Ausscheidung (bestehend aus Schwefel) abgetrennt. Schliesslich haben wir den Rückstand des Ätherextraktes aus einer Kugelhöhre destilliert.

Bei der Fraktionierung ging unter 10 mm Druck zuerst eine Fraktion bei 45–70° über, die bei der zweiten Destillation zwischen 45–55° Luftbadtemperatur destillierte. Sie erwies sich als das D-3,4-(Isopropyliden-dioxy)-hexadien-(1,5). Ausbeute 0,7 g. Es müssen somit durch die lange dauernde Einwirkung von Aceton auf 1,2,5,6-Tetratosyl-D-mannit dessen Hydroxylgruppen teilweise mit Aceton reagiert und die Isopropylidenverbindung gebildet haben; oder aber es hat sich eine solche Reaktion an dem durch NaJ-Einwirkung gebildeten D- α , α' -Divinyglykol abgespielt.



Eine zweite Fraktion wurde bei der Destillation zwischen 90–104° (Luftbadtemperatur, 10 mm Druck) erhalten, die bei der Wiederholung der Destillation zwischen 95–102° überging. Ausbeute ca. 0,4 g. Hier handelte es sich um das D- α , α' -Divinyglykol.



Mikrohydrierung: 4,993 mg Substanz nahmen in alkoholischer Lösung 2,01 cm³ H₂ auf (bezogen auf 0°, 760 mm). Katalysator Platinoxid. Berechnet für 2 Mol. H₂: 1,96 cm³.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{17} = \frac{+8,0 \times 1,463}{0,1560 \times 1 \times 0,792} = +94,8^\circ \text{ (in Alkohol)}$$

D- α , α' -Divinyglykol liess sich auch aus seiner Isopropylidenverbindung, die wir als eines der Reaktionsprodukte des Umsatzes von Tetratosyl-D-mannit mit NaJ kennen gelernt haben, gewinnen:

0,933 g 3,4-(Isopropyliden-dioxy)-hexadien-(1,5) wurden zusammen mit 2,5 cm³ Äthylalkohol und 1,4 cm³ 0,5-proz. wässriger Schwefelsäure in einem zugeschmolzenen Bombenrohr zwei Stunden auf 80° erhitzt. Hierauf hat man die Flüssigkeit mit Äther verdünnt und mit 2 cm³ Wasser versetzt, wobei sich zwei Schichten bildeten. Die Ätherschicht wurde abgetrennt und die wässrige Phase in einem Extraktionsapparat sechs Stunden mit Äther extrahiert. Dann hat man die vereinigten Ätherauszüge mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel über einer Widmer-Kolonne abdestilliert und den Rückstand in einer Kugelhöhre fraktioniert. Unter Atmosphärendruck gingen bei ca. 90° einige Tropfen Äthylalkohol über, hierauf unter 10 mm Druck ein Vorlauf bis 90° und schliesslich das D- α , α' -Divinylglykol zwischen 95–102° (Luftbadtemperatur). Ausbeute 250 mg.

Aus dem „Vorlauf“, der nicht in Reaktion getretenes 3,4-(Isopropyliden-dioxy)-hexadien-(1,5) enthielt, konnten nach einer neuen Hydrolyse weitere 200 mg D- α , α' -Divinylglykol erhalten werden.

D-3,4-Dioxy-hexan (VII).

Durch Reduktion des D-Divinylglykols mit Wasserstoff und Platinoxid in alkoholischer Lösung, Abtrennen des Platins, vorsichtiges Eindampfen der Flüssigkeit und Destillation des Rückstandes in der Kugelhöhre wurde das D-3,4-Dioxy-hexan hergestellt. Die farblose Flüssigkeit ging bei 85–90° (Luftbadtemperatur, 10 mm Druck) über; sie ist mit Alkoholdämpfen etwas flüchtig.

$$\begin{array}{lcl} \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2 & \text{Ber. C } 60,97 & \text{H } 11,86\% \\ & \text{Gef. „ } 61,12 & \text{„ } 11,96\% \\ & + 3,1 \times 1,395 & \\ [\alpha]_{\text{D}}^{17} = \frac{}{0,1612 \times 1 \times 0,7920} = +33,8^\circ. \end{array}$$

Dibenzoyl-D-3,4-divinylglykol.

243 mg D-Divinylglykol wurden mit 2 cm³ wasserfreiem Pyridin gemischt und unter Schütteln 0,8 cm³ Benzoylchlorid eingetragen. Hierauf blieb die Mischung über Nacht gut verschlossen stehen; dann wurde während einer Stunde auf 50° erwärmt, der grösste Teil des Pyridins im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Eiswasser versetzt. Es schied sich ein Öl ab, das man mit Äther extrahierte. Nachdem wir den Ätherextrakt mit halbnormaler Salzsäure, konzentrierter Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen hatten, wurde er mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand wurde in einer Kugelhöhre im Hochvakuum destilliert. Unter 0,025 mm Druck ging das Dibenzoylderivat zwischen 120–130° über. Ausbeute 0,577 g (85% der Theorie).

$$\begin{array}{lcl} \text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4 & \text{Ber. C } 74,53 & \text{H } 5,59\% \\ & \text{Gef. „ } 74,56 & \text{„ } 5,68\% \end{array}$$

Zusammenfassung.

Durch Umsatz mit NaJ wurde aus 5,6-Ditosyl-1,2,3,4-diaceton-D-mannit das (D-arabo)3,4,5,6-Tetraoxyhexen-(1), aus letzterem (D-arabo)3,4,5,6-Tetraoxyhexan hergestellt. Aus 1,2,5,6-Tetratosyl-D-mannit gewann man durch Einwirkung von Natriumjodid D- α , α' -Divinylglykol und aus diesem durch Reduktion D-3,4-Dioxy-hexan.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.