

UV.-Absorptionsspektrum: Maximum bei $270\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 2,6$; Endabsorption bei $220\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,8$.

Es liegt die Verbindung XX vor.

Dehydrierung von XX mit Palladium-Kohle zum 1,2-Dimethyl-naphtalin-7,8-dicarbonsäure-anhydrid (VII). 200 mg Subst. wurden mit 100 mg 10-proz. Palladium-Kohle $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 300° erhitzt und das Reaktionsprodukt anschliessend in einem Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Man erhielt so 150 mg zitronengelbes Dehydrierungsprodukt, welches gut mit Petroläther gewaschen und 2mal im Hochvakuum bei 155° Blocktemperatur sublimiert wurde. Hellgelbe, kleine Nadeln vom Smp. $166\text{--}167^\circ$. Die Mischprobe mit dem von L. Ruzicka & G. Anner¹⁾ aus der Chinovasäure bereiteten Anhydrid $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$ vom Smp. $164,5\text{--}165,5^\circ$ schmilzt bei $165\text{--}166^\circ$.

2,994 mg Subst. gaben 8,143 mg CO_2 und 1,239 mg H_2O

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$ Ber. C 74,33 H 4,46% Gef. C 74,22 H 4,64%

UV.-Absorptionsspektrum: scharfes Maximum bei $244\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,72$; zwei kleine Maxima bei $280\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,7$ und $292\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,64$, sowie eine breite Bande bei $340\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,3$.

Es liegt die Verbindung VII vor.

In gleicher Weise wie das bei $117\text{--}118^\circ$ schmelzende Präparat des 5-Keto-1,2-dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-naphtalin-7,8-dicarbonsäure-dimethylesters (XVII) wurde auch das Isomere vom Smp. $100\text{--}101^\circ$ behandelt. Es lieferte in gleicher Ausbeute das bei $166\text{--}167^\circ$ schmelzende aromatische Anhydrid VII.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn W. Manser ausgeführt.

Zusammenfassung.

Ein von L. Ruzicka & G. Anner (l. c.) aus der Chinovasäure bereitetes aromatisches Anhydrid $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ ist mit dem 1,2-Dimethyl-naphtalin-7,8-dicarbonsäure-anhydrid identisch. Zusammen mit den früher beschriebenen Abbaureaktionen folgt daraus für die Chinovasäure, die als eine Disäure des α -Amyrins bezeichnet werden kann, die fast vollständig gesicherte Konstitutionsformel I.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

26. D-Arabohehexose- β -naphtyl-osotriazol und p-Bromphenyl-osotriazole einiger Monosaccharide

von E. Hardegger, H. El Khadem und E. Schreier.

(20. XII. 50.)

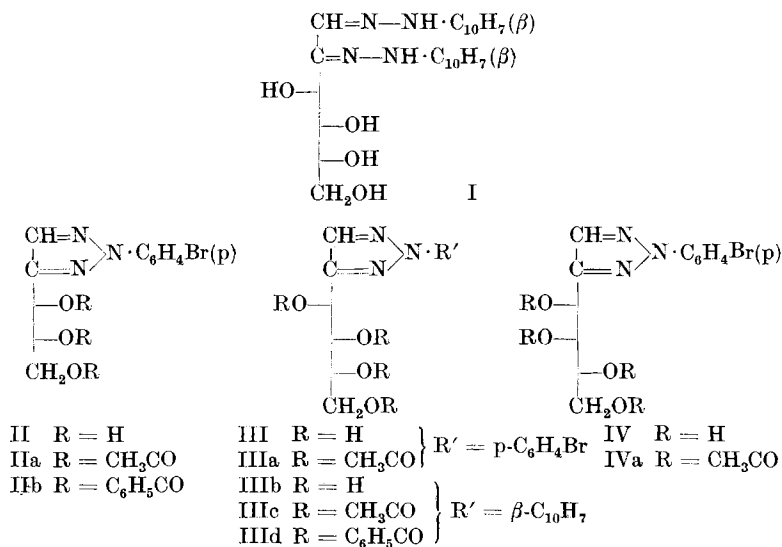
Die Identifizierung der zersetzlichen, mutarotierenden, gelbgefärbten Phenyl-osazone der Zucker — besonders der Monosaccharide — gelingt bekanntlich in einfacher Weise durch ihre Umwandlung in die stabilen, farblosen Phenyl-osotriazole²⁾.

¹⁾ Helv. **26**, 129 (1943).

²⁾ R. M. Hann & C. S. Hudson, Am. Soc. **66**, 735 (1944) und spätere Arbeiten vgl. auch E. Hardegger & H. El Khadem, Helv. **30**, 900 (1947).

Wie wir fanden, können p-Tolyl¹⁾, β -Naphtyl- und p-Bromphenyl-osazone von Monosacchariden in analoger Weise, d. h. durch Einwirkung von Kupfersulfat auf die Osazone, in Osotriazole umgewandelt werden.

Unsere Untersuchungen lassen erkennen, dass die Eigenschaften der p-Tolyl¹⁾-, β -Naphtyl-(IIIb) und p-Bromphenyl-osotriazole (II, III, IV) durchaus jenen der Phenyl-osotriazole entsprechen; ebenso verhalten sich die Acetate IIa, IIIa, IIIc und die Benzoate (IIb, III d) der neu hergestellten Triazole. Mit der Änderung des aromatischen Substituenten im Triazolring treten in den neuen Osotriazolen keinerlei analytisch bedeutungsvolle Merkmale auf. Man wird sich deshalb für analytische Zwecke auch weiterhin mit Vorteil der leicht zugänglichen Phenyl-osotriazole bedienen und auf die Anwendung anderer aromatischer Hydrazine verzichten können, sofern die Verwendung der letzteren nicht durch die besonderen Eigenschaften der Osazone bedingt wird. Von den im experimentellen Teil beschriebenen Verbindungen I bis IVa sei lediglich auf I als erstes β -Naphtyl-osazon der Zuckerreihe hingewiesen.



Der Rockefeller Foundation in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil²⁾.

D-Arabohehexose- β -naphtyl-osazon (I).

1,8 g (= 10 Millimol) D-Glucose wurden in 10 cm³ Wasser gelöst. Nach Zugabe von 5,9 g (= 30 Millimol) β -Naphtylhydrazinhydrochlorid und 4 g Natriumacetat wurde die Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Das Osazon kristallisierte aus der

¹⁾ E. Hardegger & H. El Khadem, Helv. 30, 1478 (1947).

²⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

heissen Lösung. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das Produkt bei 205–206° (unter Zers.). Die Ausbeute betrug 1,4 g Naphtyl-osazon (30% der Theorie).

Das Analysenpräparat wurde 48 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,850; 3,834 mg Subst. gaben 9,572; 9,573 mg CO₂ und 1,895; 1,918 mg H₂O

2,938; 3,104 mg Subst. gaben 0,323 cm³ N₂ (24°, 725 mm); 0,343 cm³ N₂ (20°, 726 mm)

C₂₆H₂₆O₄N₄ Ber. C 68,10 H 5,72 N 12,22%

Gef. „ 67,85; 68,14 „ 5,51; 5,60 „ 12,05; 12,30%

D-Arabohehexose-β-naphtyl-osotriazol (IIIb).

1 g D-Arabohehexose-β-naphtyl-osazon (I) wurde unter Erwärmen in 30 cm³ Dioxan gelöst. Nach Zusatz einer Lösung von 1 g CuSO₄·5H₂O in 20 cm³ Wasser wurde die Mischung ½ Stunde am Rückfluss gekocht und hierauf vom kupferhaltigen Niederschlag heiss abfiltriert. Die flüchtigen Anteile des Filtrats wurden im Wasserstrahlvakuum abgedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol unter Erwärmen extrahiert. Die alkoholischen Extrakte wurden mit Aktivkohle (Norit) entfärbt. Aus der eingeeengten Lösung kristallisierte das Osotriazol in feinen, weissen Nadelchen. Zur weiteren Reinigung wurde das Präparat aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute an reinem Osotriazol betrug 0,37 g bzw. 0,45 g, d. h. 54% bzw. 65% der Theorie. D-Arabohehexose-β-naphtyl-osotriazol schmolz bei 225°. Das Analysenpräparat wurde 48 Stunden bei 90° im Hochvakuum getrocknet.

3,242 mg Subst. gaben 7,253 mg CO₂ und 1,568 mg H₂O

2,626; 2,869 mg Subst. gaben 0,313 cm³ (18°, 726 mm); 0,346 cm³ (20°, 726 mm) N₂

C₁₆H₁₇O₄N₃ Ber. C 60,94 H 5,43 N 13,33%

Gef. „ 61,05 „ 5,42 „ 13,36; 13,42%

[α]_D = – 78,5° (c = 1,2 in Pyridin)

[α]_D = – 76° (c = 0,6 in Pyridin)

Tetracetat IIIc. 100 mg Osotriazol wurden in 2 cm³ absolutem Pyridin gelöst und nach Zugabe von 1 cm³ Acetanhydrid 24 Stunden bei 20° gehalten. Hierauf wurden die flüchtigen Anteile im Wasserstrahlvakuum abgedampft. Der Rückstand, ein gelbes Öl, kristallisierte nach dem Anspritzen mit wenig Methanol. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Umkristallisieren aus Methanol. Das in Nadeln kristallisierende Acetat schmolz bei 133°. Das Analysenpräparat wurde 48 Stunden bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,679 mg Subst. gaben 8,052 mg CO₂ und 1,770 mg H₂O

C₂₄H₂₅O₈N₃ Ber. C 59,62 H 5,21% Gef. C 59,73 H 5,38%

[α]_D = – 27° (c = 0,75) in Chloroform

Tetrabenzoat IIId. 100 mg Osotriazol wurden in 2 cm³ Pyridin gelöst, mit 0,5 cm³ Benzoylchlorid bei 0° versetzt und 24 Stunden bei 20° gehalten. Hierauf wurden ca. 3 cm³ absoluter Alkohol zugegeben. Nach 15 Minuten wurde die Mischung in Äther aufgenommen, mit verdünnter HCl-, Soda-Lösung und Wasser ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Absaugen des Äthers und dem Entfernen des Äthylbenzoats im Hochvakuum bei 100–120° wurde der Destillationsrückstand in Benzol gelöst und die Lösung durch Kochen mit Norit entfärbt. Durch Einengen der benzolischen Lösung und Zusatz von Petroläther konnte das Benzoat zum Kristallisieren gebracht werden. Das Präparat wurde aus Benzol-Petroläther und aus Alkohol umkristallisiert. Das bei 133–134° schmelzende Benzoat wurde zur Analyse 48 Stunden bei 85° im Hochvakuum getrocknet.

3,687 mg Subst. gaben 9,740 mg CO₂ und 1,455 mg H₂O

3,908 mg Subst. gaben 0,217 cm³ N₂ (24°, 721 mm)

C₄₄H₃₃O₈N₃ Ber. C 72,22 H 4,55 N 5,74%

Gef. „ 72,09 „ 4,42 „ 6,05%

[α]_D = – 11° (c = 0,5 in Chloroform)

D-Erythropentose-, D-Arabohehexose- und D-Lyxohexose-p-brom-phenyl-osotriazol (II, III, IV).

Je 1 g p-Bromphenylosazon von D-Ribose, D-Glucose bzw. D-Galactose wurden in je 25 cm³ Dioxan unter Erwärmen gelöst. Nach Zugabe einer heissen Lösung von 1 g CuSO₄·5H₂O in 25 cm³ Wasser wurde das Gemisch 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde von den abgeschiedenen Kupfersalzen abfiltriert. Die flüchtigen Anteile des Filtrats wurden hierauf im Vakuum abgedampft. Aus dem Rückstand wurden die Osotriazole durch wiederholtes Extrahieren mit Äther herausgelöst und durch Einengen der ätherischen Lösungen und Zugabe von Petroläther zur Kristallisation gebracht. Das D-Erythropentose-p-bromphenyl-osotriazol (II) wurde aus Äther-Petroläther, das D-Arabohehexose-p-bromphenyl-osotriazol (III) aus Alkohol und das D-Lyxohexose-p-bromphenyl-osotriazol (IV) aus Alkohol-Wasser umkristallisiert. Die Osotriazole kristallisierten in farblosen Nadeln. Die Ausbeuten an gereinigtem Osotriazol betrugen beim D-Ribosederivat II 23—28%, beim D-Glucosederivat III 25—27% und beim D-Galactosederivat IV 48—55% der Theorie.

D-Erythropentose-p-bromphenyl-osotriazol (II) schmolz bei 115°. Das Analysenpräparat wurde 48 Stunden bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,789; 3,865 mg Subst. gaben 5,840; 5,956 mg CO₂ und 1,348; 1,344 mg H₂O
3,059; 3,068 mg Subst. gaben 0,377 cm³ (21°, 725 mm); 0,358 cm³ (17°, 731 mm) N₂

C₁₁H₁₃O₃N₃Br Ber. C 42,05 H 3,85 N 13,38%
Gef. „ 42,06; 42,05 „ 3,98; 3,89 „ 13,65; 13,21%

[α]_D = +32° (c = 0,5 in Feinsprit)

Triacetat IIa. 100 mg Osotriazol wurden in 1 cm³ Pyridin gelöst und nach Zugabe von 1 cm³ Acetanhydrid 24 Stunden bei 20° gehalten, dann in Äther aufgenommen und neutral gewaschen. Das aus Alkohol umkristallisierte Acetat schmolz bei 105°. Das Analysenpräparat wurde 48 Stunden bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,716 mg Subst. gaben 6,311 mg CO₂ und 1,315 mg H₂O

3,702 mg Subst. gaben 0,313 cm³ N₂ (20°, 725 mm)

C₁₇H₁₈O₆N₃Br Ber. C 46,38 H 4,12 N 9,55%
Gef. „ 46,34 „ 3,96 „ 9,39%

[α]_D = +50° (c = 0,8 in Chloroform)

Tribenzoat IIb. Das wie IIId hergestellte Präparat kristallisierte in farblosen Nadelchen beim Einengen der mit Norit entfärbten alkoholischen Lösung. Nach wiederholter Kristallisation aus Alkohol schmolz das Präparat bei 141°. Zur Analyse wurde das Benzoat 48 Stunden bei 75° im Hochvakuum getrocknet.

3,640; 1,758 mg Subst. gaben 8,193; 3,944 mg CO₂ und 1,268; 0,623 mg H₂O

4,921 mg Subst. gaben 0,306 cm³ N₂ (23°, 729 mm)

C₃₂H₂₄O₆N₃Br Ber. C 61,35 H 3,86 N 6,71%
Gef. „ 61,42; 61,22 „ 3,90; 3,97 „ 6,88%

[α]_D = -4° (c = 1,3 in Chloroform)

D-Arabohehexose-p-bromphenyl-osotriazol (III) schmolz bei 227° und konnte bei 130° ohne Zusetzung im Hochvakuum sublimiert werden. Das Analysenpräparat wurde 24 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

3,779; 3,772 mg Subst. gaben 5,778; 5,764 mg CO₂ und 1,388; 1,356 mg H₂O

3,328; 2,096 mg Subst. gaben 0,36 cm³ (20°, 720 mm); 0,226 cm³ N₂ (22°, 724 mm)

C₁₂H₁₄O₄N₃Br Ber. C 41,87 H 4,10 N 12,21%
Gef. „ 41,73; 41,70 „ 4,12; 4,02 „ 12,14; 11,88%

[α]_D = -55° (c = 1,0 in Pyridin)

Tetracetat IIIa. Das mit Pyridin-Acetanhydrid acetylierte Osotriazol schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 120°. Das Analysenpräparat wurde 24 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

3,983; 3,728 mg Subst. gaben 6,825; 6,409 mg CO₂ und 1,496; 1,437 mg H₂O
3,653 mg Subst. gaben 0,284 cm³ N₂ (25°, 722 mm)

C ₂₀ H ₂₂ O ₈ N ₃ Br	Ber. C 46,89	H 4,33	N 8,20%
	Gef. „ 46,76; 46,92	„ 4,20; 4,31	„ 8,46%

$[\alpha]_D = -28^\circ$ (c = 1,0 in Chloroform)

D-Lyxohexose-p-bromphenyl-osotriazol (IV) schmolz bei 159°. Das aus Alkohol-Wasser umkristallisierte Analysenpräparat wurde 24 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

3,620; 3,948 mg Subst. gaben 5,550; 6,080 mg CO₂ und 1,310; 1,428 mg H₂O
3,838 mg Subst. gaben 0,421 cm³ N₂ (20°, 726 mm)

C ₁₂ H ₁₄ O ₄ N ₃ Br	Ber. C 41,87	H 4,10	N 12,21%
	Gef. „ 41,84; 42,03	„ 4,05; 4,05	„ 12,21%

$[\alpha]_D = +3^\circ$ (c = 0,5 in Feinsprit)

Tetracetat IVa. Das auf übliche Weise hergestellte Acetat wurde aus Alkohol umkristallisiert. Zur Analyse wurde das bei 102° schmelzende Präparat bei 80° während 20 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

3,814; 3,840 mg Subst. gaben 6,562; 6,583 mg CO₂ und 1,490; 1,455 mg H₂O
3,676 mg Subst. gaben 0,270 cm³ N₂ (22°, 727 mm)

C ₂₀ H ₂₂ O ₈ N ₃ Br	Ber. C 46,89	H 4,33	N 8,20%
	Gef. „ 46,95; 46,79	„ 4,38; 4,25	„ 8,13%

$[\alpha]_D = -24^\circ$ (c = 0,8 in Chloroform)

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn W. Manser ausgeführt.

Zusammenfassung.

D-Arabohehexose- β -naphtyl-osotriazol, D-Erythropentose-, D-Arabohehexose- und D-Lyxohexose-p-bromphenyl-osotriazol wurden durch Einwirkung von Kupfersulfat auf die entsprechenden Osazone hergestellt. Die neuen kristallisierten Triazole, sowie ihre ebenfalls kristallisierten Acetate und Benzoate weisen etwa dieselben Eigenschaften als analytische Derivate auf, wie die schon früher beschriebenen analogen Phenyl-osotriazole.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.