

## 240. Burckhardt Helferich und Joseph F. Leete: Trityläther der Mannose. Eine neue Tetracetyl-mannose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 9. April 1929.)

Da die 1.2.3.4-Tetracetyl- $\beta$ -*D*-glucose ein recht nützliches Ausgangsmaterial für Synthesen geworden ist, schien es uns wünschenswert, auch von der Mannose nach der „Trityl-Methode“<sup>1)</sup> die Darstellung einer Tetracetyl-mannose zu versuchen, zumal die Mannose als Bestandteil verschiedener zusammengesetzter Kohlehydrate aufgefunden ist.

Die bisher erzielten Ergebnisse schließen sich denen der Glucose vollständig an. Am kürzesten lassen sich daher die Resultate in der Formelübersicht auf S. 1550 wiedergeben.

Nur zu der wichtigen Frage: „An welcher Stelle geht die Verätherung zum Trityläther vor sich, welches Hydroxyl in der neuen Tetracetyl-mannose (IV) ist unbesetzt?“ seien noch einige Worte gesagt: Vorsichtig gemacht durch die Ergebnisse von Freudenberg, der in der Di-aceton-mannose das 1-Hydroxyl als unbesetzt erkannte<sup>2)</sup>, haben wir lange zwischen der 1- und der 6-Stellung geschwankt, das heißt also zwischen den beiden endständigen und damit reaktionsfähigsten Hydroxylen der Mannose<sup>3)</sup>. (Die anderen Hydroxyle kommen als sekundäre Hydroxyle von Polyoxyverbindungen nach den bisherigen Erfahrungen nicht in Frage.)

Wir haben uns schließlich für das 6-Hydroxyl — also ganz analog der Glucose — entscheiden können auf Grund der folgenden beiden Reaktionen: 1. Mit Phosphoroxychlorid in Pyridin ergibt die neue Tetracetyl-mannose ein Chlorhydrin, das sehr reaktionsträge ist, also nicht in 1-Stellung (wie bei dem sehr reaktionsfähigen Diaceton-mannose-1-chlorhydrin Freudenbergs<sup>4)</sup>) sein Chlor tragen kann. Mit den gleichen Reagenzien ergibt die 1.2.3.4-Tetracetyl-*D*-glucose das entsprechende 6-Chlorhydrin<sup>5)</sup>; 2. Freudenberg hat aus der Di-aceton-mannose mit freiem 1-Hydroxyl durch Behandeln mit Thionylchlorid in Pyridin + Chloroform sein 1-Chlorhydrin bekommen<sup>6)</sup>. Wir haben mit den gleichen Reagenzien und unter denselben Bedingungen nicht eine Aceto-chlor-mannose erhalten, sondern einen Schwefligsäure-ester, und zwar in guter Ausbeute: gegenüber dem rein alkoholischen 6-Hydroxyl reagiert Thionylchlorid in Pyridin unter den angewandten Bedingungen wie ein Säure-chlorid, während das 1-Hydroxyl — ein Lactol-Hydroxyl — dabei durch Chlor ersetzt wird. Die beiden Reaktionen scheinen uns mit großer Sicherheit für die 6-Stellung des freien Hydroxyls und des Tritylrestes zu sprechen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß es mittels der Trityl-Methode auch gelungen ist, ein Hexacetyl-amygdalin, vermutlich mit freiem 6'-Hydroxyl,

1) Trityl = Triphenylmethyl (Beilst., 4. Aufl., Bd. V, S. 715).

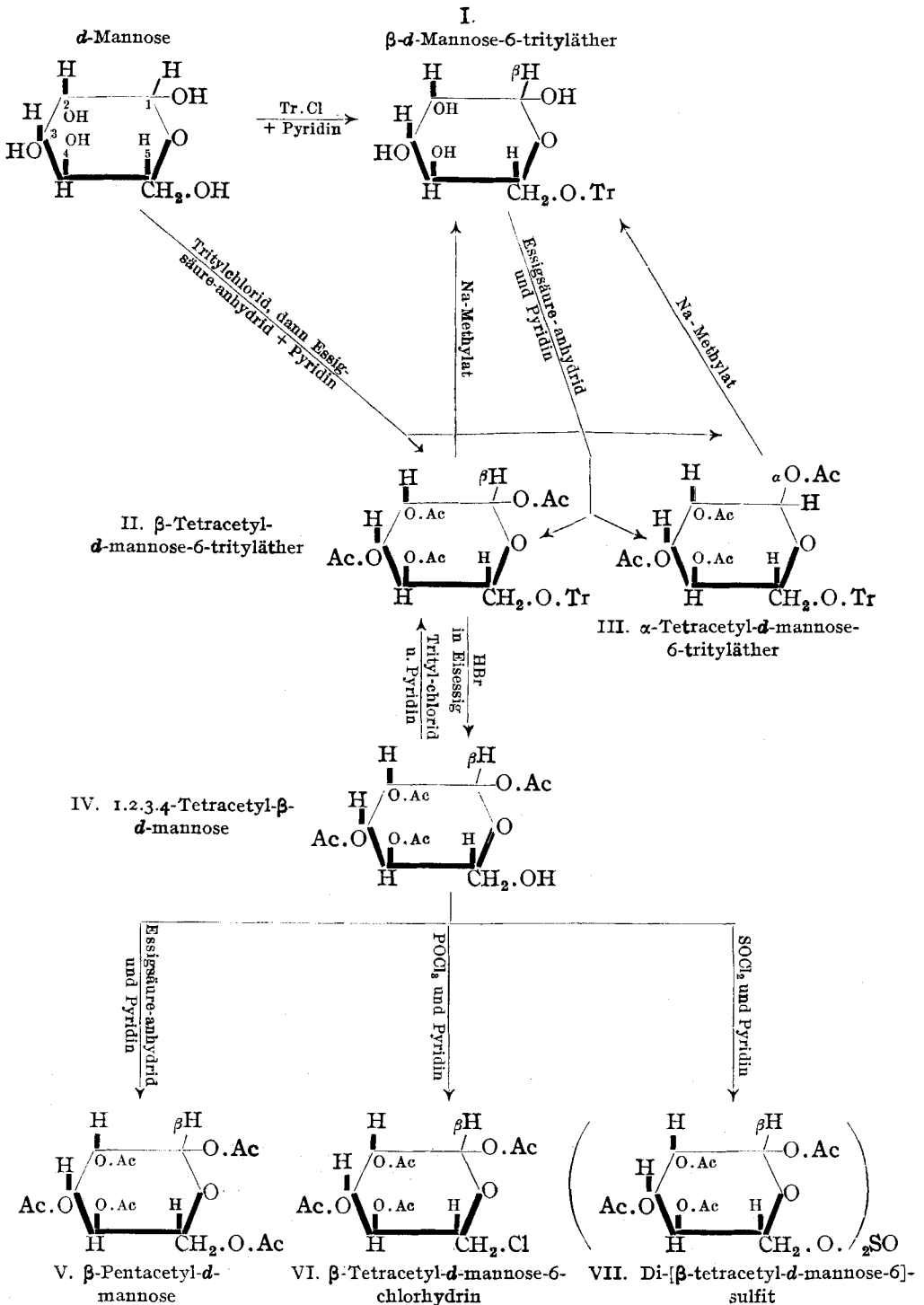
2) K. Freudenberg und A. Wolf, B. 58, 300 [1925].

3) In der Dissertation von Joseph F. Leete, Greifswald 1929, ist noch die 1-Stellung für den Tritylrest und für das freie Hydroxyl angenommen.

4) K. Freudenberg und Mitarbeiter, B. 61, 1749 [1928].

5) B. Helferich und H. du Mont, Ztschr. physiol. Chem. 181, 306 [1929].

6) B. 61, 1749 [1928].



herzustellen (Schmp. 186—188°, korr.,  $[\alpha]_D^{15} = -51^{\circ}$ ). Einzelheiten dieser Versuche sollen erst später nach ihrer Fortsetzung veröffentlicht werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### $\beta$ -*d*-Mannose-6-trityläther (I).

5 g *d*-Mannose (1 Mol.) werden unter schwachem Erwärmen in 30 ccm absol. Pyridin gelöst. Die auf 0° abgekühlte Lösung wird mit 8 g (1 Mol.) Tritylchlorid versetzt, 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt, dann auf 0° abgekühlt, tropfenweise mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und unter kräftigem Rühren langsam in etwa 400 ccm Eiswasser eingegossen. Durch mehrfaches Erneuern des überstehenden Wassers wird der entstandene, zunächst sirupöse Niederschlag im Laufe von mehreren Tagen krümelig und filtrierbar. Dieses Rohprodukt ergibt durch Lösen in heißem Wasser nach raschem Filtrieren beim Abkühlen das kristalline Produkt. Die Ausbeute beträgt 1.2 g aus 5 g Rohprodukt, umkristallisiert aus 1 l Wasser.

Die Substanz enthält wechselnde Mengen Krystallwasser, die beim Trocknen über Phosphorpentoxid unter vermindertem Druck zunächst bei 78°, dann bei 100° erst im Verlauf von Tagen völlig abgegeben werden.

5.080 mg Sbst.: 13.28 mg CO<sub>2</sub>, 2.77 mg H<sub>2</sub>O<sup>7)</sup>.

C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> (422.2). Ber. C 71.06, H 6.21. Gef. C 71.30, H 6.10.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{15} = -0.25^{\circ} \times 0.4250 / 0.0072 \times 1.47 \times 0.5 = -2.0^{\circ}.$$

In Pyridin-Lösung zeigt die Substanz Mutarotation: 20 Min. nach der Auflösung:

$$[\alpha]_D^{10} = -0.04^{\circ} \times 0.2973 / 0.0064 \times 1.003 \times 0.5 = -3.7^{\circ};$$

$$\text{Endwert nach 4 Stdn. } [\alpha]_D^{15} = +20.4^{\circ}.$$

Die Substanz schmilzt, auch wenn sie wasser-frei ist, recht unscharf. Sie beginnt gegen 140° zu sintern, ist aber erst zwischen 160—170° klar geschmolzen. Sie reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze langsam, aber stark. Sie ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform, Pyridin und Eisessig, ziemlich leicht noch in Äther, schwer in Wasser und noch schwerer in Petroläther.

Die Acetylierung<sup>8)</sup> der Substanz in Pyridin mit Essigsäure-anhydrid führt zu einem Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetracetyl-*d*-mannose-6-trityläther — 2 Substanzen, die besser nach der folgenden Methode, ohne Isolierung des freien Trityläthers, gewonnen werden:

#### $\beta$ -Tetracetyl-*d*-mannose-6-trityläther (II).

Zu einer in Eis abgekühlten Lösung von 48.5 g wasser-freier Mannose (1 Mol.) in 280 ccm absol. Pyridin (in der Wärme hergestellt) werden 77.5 g Tritylchlorid (1 Mol.) zugegeben und, nach dem Auflösen des Chlorids, die Mischung für etwa 36 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Dann werden unter Kühlung mit Eis 145 ccm Essigsäure-anhydrid zugegeben, die Lösung zunächst 1 Stde. bei 0°, dann 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt und schließlich unter kräftigem Umrühren in etwa 10 l Wasser

<sup>7)</sup> Für die Ausführung der Mikro-Analyse sind wir Hrn. Kautz zu Dank verpflichtet.

<sup>8)</sup> Einzelheiten dieser und der folgenden Reaktionen, soweit sie nicht ausführlich angegeben sind, siehe Dissertation von J. F. Leete, Greifswald 1929.

eingetrofft. Der dabei entstehende, zunächst sirupöse Niederschlag wird durch mehrfaches Wechseln des überstehenden Wassers im Verlauf von einigen Tagen fest. Er wird abgesaugt, an der Luft getrocknet (Ausbeute etwa 200 g) und aus 1700 ccm heißem denaturiertem Alkohol (gewöhnlicher Alkohol + 1% Petroläther) umkrystallisiert. Das so erhaltene Rohprodukt (41 g, Schmp. 193–197°) wird durch Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel gereinigt (Ausbeute 33,6 g, d. i. 21% der Theorie).

Zur Analyse und Drehungs-Bestimmung wurde die Substanz unter vermindertem Druck bei 78° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1284 g Sbst.: 0.3180 g CO<sub>2</sub>, 0.0670 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub> (590.27). Ber. C 67.09, H 5.80. Gef. C 67.54, H 5.84.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt.

$$[\alpha]_D^{25} = -0.20^{\circ} \times 2.3328/0.1206 \times 1.46 \times 1 = -2.6^{\circ}.$$

Eine zweite Bestimmung ergab  $[\alpha]_D^{25} = -2.3^{\circ}$ .

Die Substanz schmilzt bei 204–206°, korr. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, in Alkohol und Methanol allerdings nur in der Hitze; nur in Petroläther ist sie, ebenso wie in Wasser, praktisch unlöslich.

#### $\alpha$ -Tetracetyl-*d*-mannose-6-trityläther (III).

Die Substanz wird aus den Mutterlaugen der  $\beta$ -Verbindung durch Einengen und mehrfaches Umkrystallisieren der dabei ausfallenden Substanz aus denaturiertem Alkohol gewonnen. Die Ausbeute beträgt bis zu 33 g, d. i. etwa 20.5% d. Th. Die Substanz schmilzt bei 130.5–131.5°, korr. Die Löslichkeit ist sehr ähnlich der  $\beta$ -Verbindung. Gelegentlich wurde eine höchstwahrscheinlich krystallisomorphe zweite Form vom Schmp. 123–124° beobachtet.

Zur Analyse und Drehung wurde die Substanz wie ihre isomere  $\beta$ -Verbindung getrocknet.

0.1112 g Sbst.: 0.2726 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub> (590.27). Ber. C 67.09, H 5.80. Gef. C 66.86, H 5.84.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt.

$$[\alpha]_D^{25} = +5.44^{\circ} \times 2.2245/0.1130 \times 1.46 \times 1 = +73.4^{\circ}.$$

Eine zweite Bestimmung ergab den gleichen Wert.

Die Verseifung sowohl von  $\beta$ -, wie von  $\alpha$ -Tetracetyl-6-trityl-mannose führt zu dem oben beschriebenen *d*-Mannose-6-trityläther.

#### 1.2.3.4-Tetracetyl- $\beta$ -*d*-mannose (IV).

8 g Tetracetyl-6-trityl- $\beta$ -*d*-mannose werden unter schwachem Erwärmen in 50 ccm Eisessig gelöst, die in Eiswasser gekühlte Lösung zu 3 ccm einer eiskalten gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig gegeben, der rasch ausfallende Niederschlag von Tritylbromid auf einer Glasfilternutsche abgesaugt und das Filtrat in etwa 500 ccm Eiswasser gegossen. Der dabei entstehende Niederschlag wird mit etwa 150 ccm Chloroform aufgenommen, die wäßrige Lösung noch 2-mal mit je 50 ccm Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten Chloroform-Auszüge nach 2-maligem Waschen mit Wasser und dem kurzen Trocknen mit Natriumsulfat unter vermindertem Druck bei 30–35° Badtemperatur zur Trockne verdampft. Der zurückbleibende klare Sirup wird in etwa 25 ccm heißem

absol. Alkohol aufgenommen. Beim Abkühlen krystallisiert die Substanz aus, manchmal schon gleich in reinem Zustande. In anderen Fällen wird das Umkrystallisieren aus 3–4 Tln. absol. Alkohol wiederholt, bis eine Probe der Substanz in ganz wenig Eisessig mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure keine Gelbfärbung (Halochromie der Tritylverbindungen) mehr gibt. Die reine Substanz schmilzt bei 135.5–136.5°, korr.

Zur Analyse wurde bei 78° über Phosphorpentoxyd unter vermindertem Druck getrocknet.

0.1284 g Sbst.: 0.2290 g CO<sub>2</sub>, 0.0670 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> (348.16). Ber. C 48.25, H 5.79. Gef. C 48.64, H 5.84.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt.

$$[\alpha]_D^{20} = -1.44^{\circ} \times 2.6865/0.1177 \times 1.46 \times 1 = -22.5^{\circ}.$$

Eine zweite Bestimmung ergab -22.4°.

Die Drehung blieb konstant. Mutarotation wurde nicht beobachtet. Die Substanz löst sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht, nur in Petroläther so gut wie gar nicht; Wasser von Zimmer-Temperatur löst etwa 2%.

Diese wäßrige Lösung zeigt Mutarotation beim Aufbewahren in gewöhnlichem Glas, die im Verlauf von mehreren Tagen von einem Anfangswert von -15° über ein Maximum von -40° bis -45° wieder zu einer Enddrehung von etwa -13° geht. Mindestens einen Teil der Gründe für diese Mutarotation sehen wir — in Analogie zu dem genau untersuchten Verhalten der entsprechenden Tetracetyl-*d*-glucose<sup>9)</sup> — in Acylwanderungen, die durch die Alkalität des gewöhnlichen Glases katalytisch beschleunigt werden.

Die 1.2.3.4-β-Tetracetyl-*d*-mannose wird in Pyridin mit Tritylchlorid in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt (in mäßig guter Ausbeute), das durch Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und Drehung identifiziert wurde.

Mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin erhält man, allerdings auch nur in einer Ausbeute von etwa 20% d. Th., β-Pentacetyl-*d*-mannose (V) vom Schmp. 116° und der Drehung (in Chloroform):

$$[\alpha]_D^{20} = -0.40^{\circ} \times 0.2740/0.0062 \times 1.47 \times 0.5 = -24.1^{\circ},$$

während in der Literatur<sup>10)</sup> für die β-Pentacetyl-*d*-mannose Schmp. 117.5°, korr. und  $[\alpha]_D^{18} = -24.8^{\circ}$  (in Chloroform) angegeben sind.

#### Tetracetyl-β-*d*-mannose-6-chlorhydrin (VI)

wird aus der Tetracetyl-mannose auf die folgende Weise erhalten: Eine Lösung des Zuckers (1 Tl.) in absol. Pyridin (5 Tle.) wird zu einer auf -20° abgekühlten Lösung von etwa 1/2 Vol.-Tl. Phosphoroxychlorid in 5 Vol.-Tln. Pyridin zugetropft, die Mischung zunächst noch 1 Stde. bei -20°, dann 20 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt, mit Chloroform aufgenommen, diese Lösung mehrfach mit Wasser, mit Kaliumbisulfat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft (nach dem Trocknen mit Natriumsulfat). Der Rückstand krystallisiert beim Verreiben mit Wasser. Er wird durch Umkrystalli-

<sup>9)</sup> B. Helferich und W. Klein, A. 455, 173 [1927].

<sup>10)</sup> E. Fischer und R. Oetker, B. 46, 4033 [1913].

sieren aus etwa 15 Tln. heißem absol. Alkohol in kleinen, viereckig begrenzten Täfelchen erhalten.

Die — wegen der geringen Menge verfügbarer Substanz vorläufigen — Bestimmungen ergaben die folgenden Zahlen:

0.0617 g Sbst.: 0.1040 g CO<sub>2</sub>, 0.0300 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>9</sub>Cl (366.68). Ber. C 45.84, H 5.22. Gef. C 45.97, H 5.44.

Drehung (in Chloroform):

$$[\alpha]_D^{25} = -0.15^{\circ} \times 2.1906 / 0.0584 \times 1.48 \times 0.5 = -7.6^{\circ}.$$

Die Substanz schmilzt bei 142–143<sup>0</sup>. Sie reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze langsam, aber stark. Das Chlor ihres Moleküls ist sehr reaktions-träge. Durch Erhitzen mit starker Salpetersäure und Silbernitrat (auf 95<sup>0</sup>) wird es nur allmählich abgespalten.

Ein Di-[tetracetyl-β-d-mannose-6]-sulfid (VII) erhält man aus der neuen Tetracetyl-mannose durch ganz die gleiche Reaktion, durch die Freudenberg<sup>11)</sup> aus der Di-aceton-mannose das Di-aceton-mannose-1-chlorhydrin erhalten hat, ein Beweis dafür, daß in unserem Fall nicht das 1-Hydroxyl, sondern das 6-Hydroxyl unbesetzt ist. Die Substanz wird aus absol. Alkohol leicht krystallin erhalten, in sechseckig begrenzten Täfelchen.

Die vorläufige Untersuchung ergab die folgenden Resultate:

0.0652 g Sbst.: 0.1096 g CO<sub>2</sub>, 0.0322 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>21</sub>S (742.37). Ber. C 45.3, H 5.2. Gef. C 45.8, H 5.5.

Drehung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{25} = -0.93^{\circ} \times 1.6677 / 0.0634 \times 1.48 \times 0.5 = -33.1^{\circ}.$$

Die Substanz ist chlor-frei und schwefel-haltig. Sie schmilzt bei 173–175<sup>0</sup>, korr.

## 241. Karl Freudenberg, Walter Belz und Christian Niemann: Die aromatische Natur des Lignins (10. Mitteilung über Lignin und Cellulose<sup>1)</sup>).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 15. April 1929.)

### I. Einleitung.

Die Chemie des Lignins kennt eine einzige Reaktion, die Kalischmelze, die zu einem definierten Abbauprodukt führt. Aber die Ausbeute an der

<sup>11)</sup> B. 61, 1749 [1928].

<sup>1)</sup> 9. Mitt. B. 62, 383 [1929]. Die 8. Mitt. (Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wissensch., 19. Abh., 3. Dez. 1928) enthält einen vorläufigen Bericht über die vorliegende 10. Mitteilung. Zu der 9. Mitteilung sei wegen einer von Hrn. K. Hess (B. 62, 924 [1929]) aufgeworfenen Frage bemerkt, daß die Präparate von „Biosan-acetat“ genau nach der Vorschrift von K. Hess und H. Friese, A. 450, 50 [1926], dargestellt und mindestens 2-mal mit Methylalkohol ausgekocht waren. — Nach einer Umfällung mit Aceton und Wasser enthielt das Material 1% Acetyl zuviel. Hr. K. Hess, der diese Feststellung bestätigt, teilt mit, daß er jetzt nach Entfernung reduzierender Anteile ein reineres „Biosan-acetat“ gewinnen kann. Ich erblicke darin keine Widerlegung meiner an die Beobachtung geknüpften Auffassung. Dieses „Biosan-acetat“, nach seiner neuesten Vorschrift bereitet, besteht nach meiner Ansicht aus hochmolekularen Bruchstücken. Daß diese mikroskopisch sichtbar krystallisieren, obwohl die Zahl der Ketten-glieder voraussichtlich nicht übereinstimmt, ist eine sehr interessante Tatsache, die entsprechenden Erscheinungen an den Fettsäuren, Paraffinen, Polyoxymethylenen und Aluminiumhydroxyden (V. Kohlschütter, Vortrag Freiburg, 26. April 1929) an die Seite zu stellen ist.