

273. Kurt Hess und Fritz Neumann: Über ein Verfahren zur Entmethylierung von Methyl-Zuckern.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 21. Juni 1935.)

Dem großen Vorteil, den die Alkylierung in der Zucker-Chemie für die Behandlung von Konstitutions-Fragen hat, steht offensichtlich der Nachteil gegenüber, daß wir bisher über keine Methode verfügen, um die Beziehung der Alkylderivate zu den ihnen zugrundeliegenden Zuckern durch Entalkylierung sicherzustellen. Dieser Nachteil macht sich besonders dann bemerkbar, wenn durch Substitutions-Reaktionen an Methyl-zuckern mit Waldenscher Umkehrung zu rechnen ist. Wir haben in Bromwasserstoff-Essigsäure-anhydrid ein Mittel gefunden, das aus methylierten Zuckern glatt sämtliche Methoxylgruppen abspaltet und die entsprechenden Acetobrom-Derivate liefert. Eine Komplikation tritt bei Zuckern mit einer 1.4-Sauerstoff-Brücke ein, die durch Bromwasserstoff unter teilweiser Bromierung an C₄ geöffnet wird¹⁾, wodurch ein mehr oder weniger großer Teil des Materials verloren gehen kann. In solchen Fällen empfiehlt es sich, statt Essigsäure-anhydrid-Bromwasserstoff konz. wäßrige Bromwasserstoffsäure zu verwenden, durch die ebenfalls Entalkylierung erfolgt, und bei der diese Nebenreaktion nicht eintritt.

Eine Gegenüberstellung der verschiedenen Halogenwasserstoffsäuren in ihrer Wirkung auf methylierte Zucker zeigt, daß durch Chlorwasserstoff, der in irgendeinem Lösungsmittel mit Ausnahme der Alkohole zur Anwendung kommen kann, nur glucosidisches Methoxyl abgespalten wird. Bromwasserstoff entfernt sämtliche Methoxylgruppen unter Erhaltung der Zucker-Komponente. Jodwasserstoff wirkt demgegenüber nicht nur entmethylierend, sondern gleichzeitig auch reduzierend und verzehrend und ist aus diesem Grunde für den vorliegenden Zweck ungeeignet.

Die Einwirkung von Bromwasserstoff und Essigsäure-anhydrid auf 2.3.6-Trimethyl-glucose liefert in guter Ausbeute 1- α -Brom-tetraacetyl-glucose. Das gleiche Reagens, auf 2.3.6-Trimethyl-4-tosylmethylglucosid zur Einwirkung gebracht, führt in ebenfalls guter Ausbeute zu 2.3.6-Triacetyl-4-tosyl-1-brom-glucose, woraus hervorgeht, daß die Tosylgruppe gegen das Entmethylierungsmittel beständig ist.

Die Substanz ist übrigens identisch mit einem Reaktionsprodukt, das B. Helferich und A. Müller²⁾ aus 1.2.3.4-Tetracetyl-glucose durch Acetylwanderung, nachfolgende Tosylierung und Bromierung erhalten haben. Durch die Identität ist die von den beiden Autoren indirekt erschlossene Konstitution auf direktem Wege bewiesen.

Die Einwirkung von Bromwasserstoff-Essigsäure-anhydrid auf 2.3.6-Trimethyl-*l*-idose führte zwar ebenfalls zu einer weitgehenden Entalkylierung, das Reaktionsprodukt besaß aber einen beträchtlichen Gehalt an gegen Silberacetat-Eisessig widerstandsfähigem Brom. Wir möchten daraus folgern, daß in der Trimethyl-*l*-idose sehr wahrscheinlich eine 1.4-Sauerstoff-Brücke vorliegt.

¹⁾ K. Hess, B. 54, 2867 [1921]; M. Bergmann, A. 484, 95 [1923]; H. Ohle u. K. Spencker, B. 59, 1836 [1926].

²⁾ B. Helferich u. A. Müller, B. 63, 2146 [1930].

Wir behalten uns zunächst vor, das beschriebene Entalkylierungsverfahren noch an einigen weiteren Beispielen für die Methylzucker zu erproben.

Beschreibung der Versuche.

Glucose aus Trimethylglucose: Eine Lösung von 1 g Trimethylglucose in 5 ccm Wasser wurde bei -18° mit Bromwasserstoff gesättigt und im geschlossenen Rohr 4 Tage bei 0° stehengelassen. Die anfangs schwach rötliche Färbung wurde allmählich stärker und erreichte über carminrot zuletzt Ton und Stärke von verdünnter Kaliumpermanganat-Lösung. Bromwasserstoff und Wasser wurden vorsichtig im Vakuum bei niedriger Temperatur abgesaugt, der zurückbleibende, braune Sirup in 30 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Kohle völlig entfärbt und schließlich $1\frac{1}{2}$ Stdn. mit 8 g frisch gefälltem Silbercarbonat zur Entfernung des restlichen Bromwasserstoffes und etwa an C_1 im Zucker haftenden Broms geschüttelt. Nach Entfernung von Silber durch Schwefelwasserstoff hinterließ das Filtrat beim Eindampfen eine farblose, glasige Masse, die in Wasser leicht löslich, aber fast unlöslich in Alkohol und Aceton war, kein Brom und nur noch sehr wenig Methoxy (unter 2%) enthält. Ausbeute 0.7 g (86% d. Th.).

Zur Identifizierung wurden 0.2 g des Sirups mit 1 g salzsaurem Phenylhydrazin, 1.5 g Natriumacetat, 0.5 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Glucosazon schied sich sofort in gelben Nadeln aus (0.25 g; 63% d. Th.) und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol sofort den richtigen Schmp. (202° unt. Zers.).

Ber. N 15.64. Gef. N 15.74.

Aceto-bromglucose aus Trimethylglucose: Eine Lösung von 2.0 g Trimethylglucose in 12 ccm Essigsäureanhydrid wurde bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt und im zugeschmolzenen Rohr 40 Stdn. bei 10° stehengelassen. Durch Eingießen in Eiswasser wurde das Essigsäureanhydrid zersetzt. Isolierung der Aceto-bromglucose wie üblich. Ausbeute 2.3 g (62% d. Th.). Schmp. 87° .

Ber. Br 19.46. Gef. Br 19.10.

$$[\alpha]_D^{18} = (+2.14 \times 10) : (1.0 \times 0.1076) = +199.3^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

2.3.6-Triacetyl-4-tosyl-1-bromglucose aus 2.3.6-Trimethyl-4-tosylmethylglucosid: 1.8 g Trimethyl-4-tosylmethylglucosid in 10 ccm Essigsäureanhydrid wurden bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt. Weitere Behandlung wie bei der Bildung der Aceto-bromglucose Ausbeute 1.8 g (74% d. Th.). Farblose Blättchen, Schmp. 168° unt. Zers

20.255 mg Sbst.: 2.3420 ccm n_{20} -NaOH. — 14.760 mg Sbst.: 6.300 mg $BaSO_4$. — 15.077 mg Sbst.: 5.439 mg AgBr.

$C_{19}H_{23}O_{10}SBr$ (523.2). Ber. $CH_3.COOH$ 34.40, S 6.12, Br 15.27.

Gef. „ 34.69, „ 5.86, „ 15.36.

$$[\alpha]_D^{20} = (+1.10^{\circ} \times 1.5) : (1.0 \times 12.026) = +137.4^{\circ} \text{ (Chloroform),}$$

$$[\alpha]_D^{20} = (+2.42^{\circ} \times 1.5) : (1.0 \times 24.655) = +147.3^{\circ} \text{ (Benzol),}$$

$$[\alpha]_D^{20} = (+1.33^{\circ} \times 1.5) : (1.0 \times 14.705) = +135.6^{\circ} \text{ (Aceton).}$$

Einwirkung von Bromwasserstoff-Essigsäureanhydrid auf 2.3.6-Trimethyl-*l*-idose: 1.9 g Methylidose wurden in 12 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und bei 0° bis zur Sättigung mit Bromwasserstoff versetzt. Dabei färbte sich die Lösung gelb, rot, violett, blau und schließlich

undurchsichtig braun. Die Aufarbeitung nach 40-stdg. Stehen bei 10° ergab 1.9 g eines rotgelben Sirups.

$[\alpha]_D^{19} = -1.1^\circ$ (Chloroform).

Gef. Br 22.8 (ber. für Acetobrom-*l*-idose Br 19.5). Gef. OCH₃ 3.3.

Mit Silberacetat in Eisessig ließ sich nur ein Teil des Broms durch Acetyl ersetzen. Der Brom-Gehalt des Umsetzungsproduktes war 6.3%. Das Präparat wurde in üblicher Weise nach Zemplén verseift und die wäßrige Lösung des Verseifungsproduktes mit Phenyl-hydrazin und Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich das Idosazon zunächst unrein als rotes Öl abschied. Durch Umfällen aus 50-proz. Alkohol wurde erst nach wiederholtem Umkrystallisieren das Idosazon rein erhalten. Feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 167°. Ausbeute nur 8 mg.

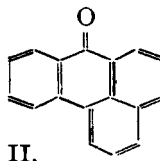
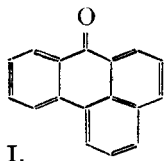
Die beiden vorliegenden Untersuchungen sind von der Philosophischen Fakultät der Universität Berlin als Dissertations-Arbeit von cand. phil. Fritz Neumann angenommen worden.

274. Karl Lauer und Kei-ichi Atarashi: Die Nitrierung des 1.9-Benzanthrons mittels Stickstoffdioxyds und die Formulierung des 1.9-Benzanthrons.

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl. Japan. Universität in Kioto.]

(Eingegangen am 21. Juni 1935.)

Auf Grund optischer Untersuchungen kamen E. C. C. Baly und R. Scholl¹⁾ für Benzanthron zur Formulierung I, nach der ein System von drei aromatischen Ringen vorliegt, von denen einer ein Benzolring, die beiden anderen ein Naphthalinring sein sollen.



Diese Formulierung verlangt eine Umlagerung der Doppelbindungen des Anthrachinons bei der Entstehung des Benzanthrons, die aber nicht notwendig ist, wenn man die zweite, mögliche Formel (II) des Benzanthrons annimmt. In dieser zweiten Formel sind wieder ein Benzolkern und ein Naphthalinkern enthalten, zwischen denen jedoch ein *p*-chinoides System die Verbindung herstellt, während bei Formel I die Verbindung durch eine Diphenyl-Bindung und eine Carbonylgruppe hergestellt wird.

E. Clar²⁾ hat dann auf Grund eingehender spektrographischer Messungen an mehrkernigen Kohlenwasserstoffen eine neue Formel des Benzanthrons aufgestellt, in der er die schematische Formulierung II beibehält, daneben aber das Benzanthron, ebenso wie andere hochkondensierte Systeme, in Radikal-Form (III) existieren läßt.

¹⁾ B. 44, 1666 [1911].

²⁾ B. 65, 1425 [1932].