

146. Hellmut Bredereck und Theodor Papademetriou: Kohlehydrate und Furfurol, III. Mitteil.¹⁾: Umsetzungen mit α -Methyl-galaktosid sowie Sorbit und Mannit.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 13. März 1937.)

Als Modellversuche für mögliche Synthesen in der Reihe der Nucleinsäuren führten wir Umsetzungen zwischen Furfurol und einigen Kohlehydraten durch. In früheren Mitteilungen¹⁾ war über Kondensationen von Furfurol mit α - und β -Methyl-glucosid, α -Methyl-mannosid und Glucose berichtet worden. Wir haben jetzt Furfurol mit α -Methyl-galaktosid sowie mit den beiden Zuckeralkoholen Sorbit und Mannit zur Umsetzung gebracht.

α -Methyl-galaktosid lieferte, wie zu erwarten, 4,6-Furyliden- α -methylgalaktosid (I). Seine Konstitution ergibt sich aus folgenden Umsetzungen: 1) 4,6-Furyliden- α -methylgalaktosid \rightarrow 2,3-Diacetyl-4,6-furyliden- α -methylgalaktosid \rightarrow 2,3-Diacetyl- α -methylgalaktosid (nicht isoliert) \rightarrow 2,3-Diacetyl-6-trityl- α -methylgalaktosid \rightarrow 2,3,4-Triacetyl-6-trityl- α -methylgalaktosid²⁾. 2) 4,6-Furyliden- α -methylgalaktosid \rightarrow 2,3-Dimethyl-4,6-furyliden- α -methylgalaktosid \rightarrow 2,3-Dimethyl- α -methylgalaktosid (nicht isoliert) \rightarrow 2,3-Dimethyl-6-trityl- α -methylgalaktosid.

Von *d*-Sorbit sind bisher zwei Benzyliden-Verbindungen beschrieben, ein Mono³⁾- und ein Dibenzyliden-sorbit⁴⁾. Die Umsetzung von Furfurol mit Sorbit lieferte einen Trifuryliden- sowie einen Monofuryliden-sorbit. Durch Kochen von Trifuryliden-sorbit mit essigsäurem Alkohol konnte ein Furyliden-Rest abgespalten und ein Difuryliden-sorbit gewonnen werden, so daß somit drei Furyliden-Verbindungen des Sorbits bekannt sind.

Über die Konstitutionen dieser Verbindungen läßt sich folgendes aussagen: Monofuryliden-sorbit liefert eine Ditrityl-Verbindung; für die Haftstelle des Furylidenrestes kommt daher Stellung 1 und 6 wohl nicht in Frage. In Übereinstimmung zum Monobenzyliden-sorbit nehmen wir vorerst die Konstitution eines 2,4-Monofuryliden-sorbit (II) an. Difuryliden-sorbit, der einen Monotrityl-furylidensorbit liefert, besitzt möglicherweise die Konstitution III, Trifuryliden-sorbit dann die Konstitution IV.

Die von Frl. G. Rothe durchgeführte Kondensation zwischen Furfurol und Mannit lieferte einen Trifuryliden- und einen Monofuryliden-mannit. Über die Konstitution dieser Verbindungen läßt sich noch nichts aussagen. Eine partielle Hydrolyse des Trifuryliden-mannits zu einem Difuryliden-mannit gelang nicht, was möglicherweise mit anderen Haftstellen des Furfurols am Mannit wie am Sorbit zu erklären ist.

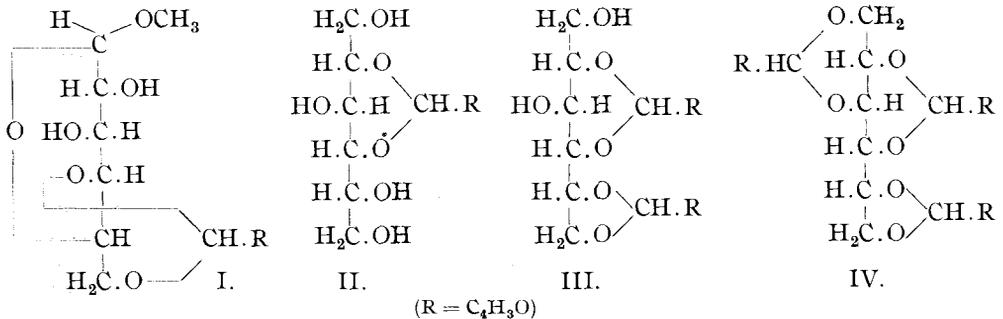
Für Unterstützung dieser Arbeit sind wir dem Universitätsbund der Universität Leipzig zu Dank verpflichtet.

¹⁾ II. Mitteil., B. 68, 2299 [1935].

²⁾ Valentin, Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 4, 364 [1932].

³⁾ Meunier, Compt. rend. Acad. Sciences 110, 577 [1890]; de Bruyn u. Van Ekenstein, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 18, 151 [1899]. v. Vargha, B. 68, 1377 [1935].

⁴⁾ Meunier, Compt. rend. Acad. Sciences 110, 577 [1890]. Fischer, B. 27, 1534 [1894].



Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Frä. G. Rothe.)

4.6-Furyliden- α -methylgalaktosid.

10 g α -Methyl-galaktosid werden in der früher beschriebenen Apparatur, die 10 g Calciumchlorid enthält, unter Durchleiten von CO₂ mit 100 ccm frisch destilliertem Furfurol, dem 0.25 ccm Salpetersäure (*d* 1.20) zugefügt worden sind, 2 Stdn. im Ölbad von 160—165° bei 100—150 mm Druck erwärmt. Das überschüssige Furfurol wird aus der dunkelbraunen Lösung unter Durchleiten von CO₂ im Vak. abdestilliert, der Rückstand in 50 ccm Essigester in der Wärme gelöst und die Lösung mit Tierkohle aufgehellt. Beim Aufbewahren bei 0° bildet sich ein dicker Krystallbrei. Aus der Mutterlauge lassen sich bei vorsichtiger Zugabe von Petroläther weitere kleine Mengen Substanz gewinnen. Ausb. 4.1 g. Zur Reinigung wird noch 2-mal aus Essigester umkrystallisiert. Schmp. 160—161°.

Zur Analyse wurde bei 100°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4.718 mg Sbst.: 9.180 mg CO₂, 2.610 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₇ (272.1). Ber. C 52.92, H 5.93. Gef. C 52.49, H 6.13.

$[\alpha]_D^{20} = +6.95^{\circ} \times 1.6374 / 0.0722 \times 1 \times 1 = +157.6^{\circ}$ (in Wasser).

In ihren Löslichkeitseigenschaften entspricht die Verbindung dem 4.6-Furyliden- α -methylglucosid.

2.3-Diacetyl-4.6-furyliden- α -methylgalaktosid.

1.1 g 4.6-Furyliden- α -methylgalaktosid werden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 20 ccm eines Gemisches gleicher Teile Essigsäureanhydrid und Pyridin 12 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt, anschließend 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die erkaltete Lösung wird in Eiswasser eingerührt. Der anfangs sirupöse Niederschlag wird durch mehrfaches Erneuern des überstehenden Wassers nach mehreren Tagen fest und filtrierbar. Durch Lösen in Wasser-Alkohol (4:1) und Abkühlen wird die Acetyl-Verbindung krystallin erhalten. Schmp. 125—126°.

Zur Analyse wurde bei 80°/2 mm über P₂O₅ getrocknet.

4.544 mg Sbst.: 8.900 mg CO₂, 2.260 mg H₂O.

C₁₆H₂₀O₉ (359.2). Ber. C 53.91, H 5.66. Gef. C 53.40, H 5.59.

2.3-Diacetyl-6-trityl- α -methylgalaktosid.

1 g 2.3-Diacetyl-4.6-furyliden- α -methylgalaktosid wird in 100 ccm 0.5% Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol warm gelöst und 15 Min. bei 40° aufbewahrt. Die Lösung wird mit Silbercarbonat neutralisiert,

von den Silbersalzen befreit und nach Klären mit wenig Tierkohle im Vak. zur Trockne verdampft. Der sirupöse Rückstand wird in 20 ccm absol. Pyridin aufgenommen, 1.05 g Tritylchlorid zugegeben und 1 Stde. unter Feuchtigkeitsausschluß auf dem Wasserbade erwärmt. Die erkaltete Lösung wird in Eiswasser eingerührt, der dabei anfangs sirupös ausfallende Niederschlag wird durch mehrfaches Erneuern des überstehenden Wassers fest. Die getrocknete Substanz wird mit 50 ccm Ligroin ausgekocht; nach Auflösen in 7 ccm Methanol und 2 ccm Wasser in der Wärme werden lange, faserartige Krystalle erhalten. Schmp. 85—87°.

Zur Analyse wurde bei 56°/2 mm über P_2O_5 getrocknet.

4.466 mg Sbst.: 11.395 mg CO_2 , 2.400 mg H_2O .

$C_{30}H_{32}O_8$ (520.25). Ber. C 69.40, H 6.20. Gef. C 69.59, H 6.01

$[\alpha]_D^{20} = +4.63^{\circ} \times 2.0092/0.0718 \times 1 \times 1.471 = +176.1^{\circ}$ (in Chloroform).

2.3.4-Triacetyl-6-trityl- α -methylgalaktosid.

1 g 2.3-Diacetyl-6-trityl- α -methylgalaktosid wird in 10 ccm eines Gemisches gleicher Teile Essigsäure-anhydrid und Pyridin 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die abgekühlte Lösung wird in Eiswasser eingerührt, der dabei ausfallende Sirup wird aus Methanol krystallin erhalten. Schmp. 179—181°. Die Substanz ist nach Schmelzpunkt und Drehung identisch mit der von Valentin²⁾ beschriebenen Verbindung gleicher Konstitution.

2.3-Dimethyl-4.6-furyliden- α -methylgalaktosid.

0.5 g 4.6-Furyliden- α -methylgalaktosid in 10 ccm Aceton werden mit 2 ccm Jodmethyl und 2 g Silberoxyd 6 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die von Silbersalzen befreite Aceton-Lösung hinterläßt beim Eindampfen einen krystallinen Rückstand, der in derselben Weise nochmals methyliert wird. Die Krystalle werden aus Benzol durch Zusatz von Ligroin umkrystallisiert. Ausb. 0.2 g. Schmp. 138—140°.

Zur Analyse wurde bei 100°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

10.500 mg Sbst.: 24.24 mg AgJ.

$C_{14}H_{20}O_7$ (300.2). Ber. OCH₃ 30.98. Gef. OCH₃ 30.48.

$[\alpha]_D^{20} = +2.40^{\circ} \times 1.1490/0.0369 \times 0.5 \times 1.471 = +127.9^{\circ}$ (in Chloroform).

2.3-Dimethyl-6-trityl- α -methylgalaktosid.

2 g 2.3-Dimethyl-4.6-furyliden- α -methylgalaktosid werden in 100 ccm 0.5% Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol 15 Min. bei 40° aufbewahrt. Die mit Silbercarbonat neutralisierte Lösung wird nach Entfernen der Silbersalze im Vak. völlig zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in 20 ccm absol. Pyridin aufgenommen, mit 2.4 g Tritylchlorid versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade unter Feuchtigkeitsausschluß erwärmt. Die erkaltete Lösung wird in Eiswasser eingerührt und der ausgefallene Sirup in Chloroform aufgenommen. Die Chloroform-Lösung wird zur Entfernung von Pyridin mit $KHSO_4$ -Lösung geschüttelt, anschließend mit Natriumsulfat getrocknet und im Vak. verdampft. Der Sirup wird mit 60 ccm Ligroin ausgekocht und der nach Erkalten verbleibende Rückstand aus Methanol mit Wasser gefällt.

Zur Analyse wurde bei 80°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

3.375 mg Sbst.: 9.028 mg CO_2 , 2.025 mg H_2O .

$C_{28}H_{32}O_6$ (464.3). Ber. C 72.37, H 6.95. Gef. C 72.95, H 6.71.

Trifuryliden-*d*-sorbit.

5 g Sorbit werden mit 100 ccm frisch destilliertem Furfurol, dem 5 ccm 2-*n*. Salpetersäure zugefügt sind, zunächst 1½ Stdn. in einem Ölbad von 150°, anschließend noch 1 Stde. in einem solchen von 160—165° bei 100—120 mm Druck unter Durchleiten von CO₂ erhitzt. Die Lösung wird 3 Stdn. bei 0° aufbewahrt, u. U. ausgefallener, nicht umgesetzter Sorbit abgesaugt und das Furfurol bei 70—80° im Vak. abdestilliert. Der sirupöse Rückstand wird in 100 ccm eines Gemisches gleicher Teile Alkohol und Essigester gelöst, die Lösung 2-mal mit Tierkohle aufgehellt und wieder zum Sirup verdampft. Der Rückstand wird in 30 ccm absol. Alkohol heiß gelöst. Man läßt langsam erkalten und stellt anschließend über Nacht in den Eisschrank. Ausb. 0.4 g.

Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol: Schmp. 186—187°.

Zur Analyse wurde bei 100°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

5.103 mg Sbst.: 11.313 mg CO₂, 2.220 mg H₂O.

C₂₁H₂₀O₉ (416.2). Ber. C 60.55, H 4.84. Gef. C 60.43, H 4.87.

$[\alpha]_D^{20} = +0.56^\circ \times 2.2663 / 0.0437 \times 1 \times 1.471 = +19.7^\circ$ (in Chloroform).

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Essigester, schwerer in Alkohol. In Wasser, Petroläther und Ligroin ist sie unlöslich.

Monofuryliden-*d*-sorbit.

Die alkohol. Mutterlauge der Trifuryliden-Verbindung wird im Vak. eingengt. Der sirupöse Rückstand wird in Essigester heiß gelöst. Nach mehrwöchigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur in offener Schale, wobei der verdampfte Essigester mehrfach erneuert wird, hat sich eine krystalline Substanz abgeschieden, die noch mehrfach aus Alkohol-Petroläther umkrystallisiert wird. Schmp. 192—193°.

Zur Analyse wurde bei 100°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4.992 mg Sbst.: 9.260 mg CO₂, 2.830 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O₇ (260.1). Ber. C 50.67, H 6.20. Gef. C 50.58, H 6.34.

Die Darstellung des Monofuryliden-sorbitis ist uns nach dieser Vorschrift nicht immer gelungen. Eine bessere Arbeitsweise konnten wir bisher noch nicht finden.

Difuryliden-*d*-sorbit.

Eine Lösung von 1 g Trifuryliden-sorbit in 400 ccm absol. Alkohol wird mit 5 ccm Eisessig versetzt und 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Der nach dem Erkalten ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und das Filtrat mit soviel Petroläther versetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit 20 ccm kaltem Essigester ausgewaschen und aus Essigester umkrystallisiert. Ausb. 0.6 g. Zur weiteren Reinigung wird noch 2-mal aus Essigester umkrystallisiert. Schmp. 202—203°.

Zur Analyse wurde bei 140°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

3.994 mg Sbst.: 8.289 mg CO₂, 1.872 mg H₂O.

C₁₆H₁₈O₈ (338.1). Ber. C 56.79, H 5.38. Gef. C 56.66, H 5.25.

Die Substanz löst sich leicht in Pyridin, Äthyl- und Methylalkohol, schwerer in Essigester. In Wasser, Petroläther und Ligroin ist sie unlöslich.

Ditrityl-monofuryliden-*d*-sorbit.

0.2 g Monofuryliden-sorbit in 5 ccm absol. Pyridin werden mit 0.4 g Tritylchlorid (2 Mol.) versetzt und 2 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Lösung in Eiswasser eingerührt, der Niederschlag mehrfach mit Wasser gewaschen und abzentrifugiert. Nach dem Trocknen wird die Substanz in Äther geschüttelt, dann aus Essigester umkrystallisiert. Schmp. 222—224°.

Zur Analyse wurde bei 140°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

3.836 mg Sbst.: 11.066 mg CO₂, 2.006 mg H₂O.

C₄₉H₄₄O₇ (744.4). Ber. C 78.94, H 5.91. Gef. C 78.67, H 5.85.

Monotrityl-difuryliden-*d*-sorbit.

Eine Lösung von 0.45 g Difuryliden-sorbit in 5 ccm absol. Pyridin wird mit 0.37 g Tritylchlorid versetzt und 2 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Lösung in Eiswasser eingerührt, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Zur Reinigung wird 3-mal aus Äther-Petroläther umgefällt.

Zur Analyse wurde bei 50°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4.049 mg Sbst.: 10.776 mg CO₂, 2.002 mg H₂O.

C₃₅H₃₂O₈ (580.26). Ber. C 72.43, H 5.56. Gef. C 72.58, H 5.67.

Trifuryliden-mannit.

5 g Mannit und 100 ccm frisch destilliertes Furfurol, dem 5 ccm 2-*n*. Salpetersäure zugesetzt sind, werden 2 Stdn. im Ölbade von 160—165° unter Durchleiten von Kohlensäure bei 150 mm Druck erwärmt. Ein Soxhlet-Aufsatz mit Chlorcalcium wird in diesem Falle nicht verwendet. Die dunkelbraune Lösung wird 2 Stdn. bei 0° aufbewahrt, von geringen Mengen nicht umgesetztem Mannit abgesaugt und das überschüssige Furfurol im Vak. abdestilliert. Der Sirup wird in 100 ccm Aceton gelöst, die Aceton-Lösung mit Tierkohle aufgehellt und wieder eingedampft. Der Rückstand wird in 20 ccm Methylalkohol aufgenommen, zunächst einige Stdn. bei Zimmertemperatur, dann über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Ausb. an kryst. Substanz: 0.4 g. Schmp. nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol: 176°.

Zur Analyse wurde bei 100°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4.712 mg Sbst.: 10.380 mg CO₂, 2.230 mg H₂O.

C₂₁H₂₀O₉ (416.2). Ber. C 60.55, H 4.80. Gef. C 60.06, H 5.29.

$[\alpha]_D^{18} = -0.35 \times 3.3982/0.0249 \times 1 \times 1.4842 = -32.3^\circ$ (in Chloroform).

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform und Essigester; in Alkohol, Äther, Petroläther, Ligroin und Wasser ist sie schwer bis unlöslich.

Monofuryliden-mannit.

Die methylalkohol. Mutterlauge des Trifuryliden-mannits wird im Vak. zum Sirup eingedampft, dieser mit 20 ccm Essigester aufgenommen und der Essigester in einer offenen Schale langsam verdunsten lassen. Das Aufnehmen mit Essigester und Eindunstenlassen werden mehrfach wiederholt. Nach etwa 8 Tagen bilden sich die ersten Krystalle, nach 3—4 Wochen ist eine krystalline Masse entstanden, die mit 20 ccm Essigester aufgenommen und ab-

gesaugt wird. Ausb. 5.0 g. Zur Reinigung wird nochmals aus Essigester (100 ccm) umkrystallisiert. Schmp. 126°.

Zur Analyse wurde bei 100°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4.833 mg Sbst.: 8.940 mg CO₂, 2.710 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O₇ (260.0). Ber. C 50.77, H 6.20. Gef. C 50.44, H 6.27.

$[\alpha]_D^{25} = +0.50^\circ \times 2.0633/0.0542 \times 1 \times 1 = +19.0^\circ$ (in Wasser).

Die Substanz löst sich leicht in Wasser, Methanol, in Chloroform und Essigester erst in der Wärme. In Äther, Petroläther und Ligroin ist sie unlöslich.

147. Hellmut Bredereck und Edwin Fritzsche: Über isomere Di- und Trinitrophenyl-hydrazone¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 13. März 1937.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ war über die erstmalige Isolierung isomerer 2.4-Dinitrophenyl-hydrazone des Furfurols, Äthoxymethyl-furfurols, Methoxymethyl-furfurols und des [Trityloxy-methyl]-furfurols berichtet worden.

Wir haben jetzt geprüft, ob auch andere, dem Furfurol analoge Aldehyde isomere Dinitrophenyl-hydrazone geben. α -Pyrrolaldehyd sowohl wie α -Thiophenlaldehyd gaben jeweils nur ein Dinitrophenyl-hydrason.

Änderungen in der Zahl und Stellung der Nitrogruppen hatten folgendes Ergebnis: Die *o*-Nitrophenyl-hydrazone des Furfurols und Äthoxymethyl-furfurols und das *p*-Nitrophenyl-hydrason des Furfurols wurden jeweils nur in einer Form isoliert. Hingegen gelang es erstmals, isomere 2.4.6-Trinitrophenyl-hydrazone darzustellen, und zwar vom Äthoxymethyl-, Methoxymethyl- und Acetoxymethyl-furfurol (I). Die Darstellung erfolgte unter den bei den isomeren Dinitrophenyl-hydrasonen angewandten Bedingungen, die Trennung durch fraktionierte Krystallisation.

Die neuen Isomeren unterscheiden sich voneinander im Schmelzpunkt, in der Löslichkeit und in der Krystallform. Die Mischschmelzpunkte zeigen Depression. Die isomeren Trinitrophenyl-hydrazone des Äthoxy- und Methoxymethyl-furfurols lösen sich in alkohol. Kali mit tieferer Farbe und lassen sich mit verd. Säuren wieder unverändert ausfällen. Auch in organischen Lösungsmitteln, selbst bei längerem Kochen, bleibt die Stabilität gewahrt. Eine Umwandlung der einen Form in die andere läßt sich durch Kochen (5 Stdn.) in Eisessig erreichen. Das dabei entstehende Gemisch der beiden Formen läßt sich wieder trennen. Bei längerem Kochen der isomeren Trinitrophenyl-hydrazone des Äthoxy- bzw. Methoxymethyl-furfurols in Eisessig (50 Stdn.) tritt ein Austausch der Äthyl- bzw. Methylgruppe gegen den Acetylrest ein. Das entstandene Gemisch der beiden isomeren Acetoxymethyl-furfurol-trinitrophenyl-hydrazone konnte, wenn auch schwierig, in die beiden reinen isomeren Formen zerlegt werden. Im Gegensatz zu den isomeren Dinitrophenyl-hydrasonen, die verschiedenfarbig sind, besitzen die isomeren Trinitrophenyl-hydrazone gleiche Farbe.

¹⁾ H. Bredereck, B. **65**, 1833 [1932].