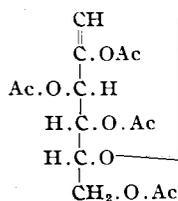


### 33. Leonidas Zervas und Irene Papadimitriou: Über die Konstitution des Styracits. Umwandlung von Aldosen in Ketosen (VI. Mitteil. über Kohlenhydrate\*).

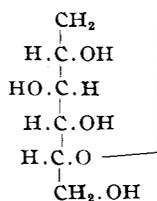
[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Universität Athen.]

(Eingegangen am 12. Januar 1940.)

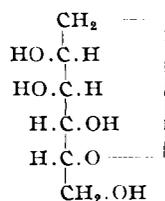
Durch katalytische Hydrierung von Tetraacetyl-oxyglucal (I) haben wir vor einiger Zeit<sup>1)</sup> einen Anhydrohexit erhalten, der sich als identisch erwiesen hat mit einem schon früher von Asahina<sup>2)</sup> aus der Fruchtschale der *Styrax Obassia* isolierten Naturprodukt, dem Styracit. Das Ergebnis unserer synthetischen Versuche war ein Beweis dafür, daß im Styracit eine 1.5-Sauerstoffbrücke vorliegt, erlaubte aber aus leicht ersichtlichen Gründen nicht, zwischen den für das Hydrierungsprodukt möglichen Formeln eines Anhydrosorbit (II) oder eines Anhydromannits (III) eine Entscheidung zu treffen. Zur Lösung dieser zweiten Frage wurde eine Beobachtung von Asahina<sup>2)</sup> herangezogen, nach welcher bei der Oxydation von Styracit unter milden Bedingungen Glucose entstehen sollte. Danach schien es als ob Styracit ein Anhydrosorbit (II) wäre. Die Tatsache aber, daß Styracit, wie Asahina und Takimoto<sup>3)</sup> später festgestellt haben, sehr leicht eine Dibenzal- und Diaceton-Verbindung bildet, ferner das Ergebnis der oxydativen Spaltung des freien Styracits nach Freudenberg und Rogers<sup>4)</sup>, zwingt uns, die Formel eines Anhydromannits (III) in Betracht zu ziehen.



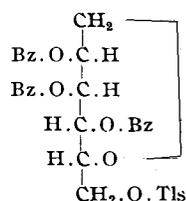
I.



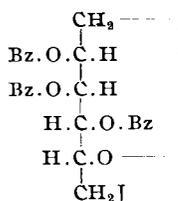
II.



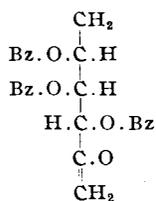
III.



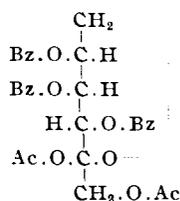
IV.



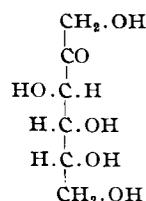
V.



VI.



VII.



VIII.

(Ac = CH<sub>3</sub>.CO, Bz = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO, Tls = CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>2</sub>.)

\* I. Mitteil. B. **63**, 1689 [1930]; II., B. **64**, 2289 [1931]; III., B. **66**, 1326 [1933]; IV., B. **66**, 1698 [1933]; V., Naturwiss. **27**, 317 [1939].

<sup>1)</sup> B. **63**, 1689 [1930].

<sup>2)</sup> Arch. Pharmaz. **245**, 325 [1907]; **247**, 157 [1909]; B. **45**, 2363 [1912].

<sup>3)</sup> B. **64**, 1803 [1931].

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1602 [1937].

Unsere im folgenden mitgeteilten Versuche bilden, wie wir glauben, einen direkten Beweis für die Konstitution und Konfiguration des Styracits im Sinne der Formel III. Durch Umsetzung des Styracits erst mit einem Mol. *p*-Toluolsulfochlorid und anschließend mit einem Überschuß von Benzoylchlorid in einer Operation wurde eine krystallisierte Verbindung erhalten, die der Formel IV entspricht. Daß die Konstitution dieses Styracit-Derivates richtig gedeutet ist, d. h. daß die *p*-Toluolsulfogruppe wirklich in Stellung 6 sitzt, geht daraus hervor, daß Verbindung IV mittels Natriumjodids in Acetonlösung leicht in ein Jodhydrin V übergeführt werden konnte. Nach dem Verfahren von Helferich<sup>5)</sup> wurde sodann aus dem Jodhydrin V Jodwasserstoff abgespalten und eine sehr stark ungesättigte Verbindung VI erhalten, die sich sehr leicht mittels Bleitetraacetats oxydieren ließ. Das erhaltene Oxydationsprodukt VII, ein Fructose-Derivat<sup>6)</sup>, wurde nicht näher untersucht, da in der Literatur über solche gemischte Acylderivate von Ketosen nichts bekannt ist, es wurde vielmehr sofort verseift und daraus mittels *N*-Methylphenylhydrazins *d*-Fructose (VIII) in Form ihres Methyl-phenylosazons (Schmp. 158—160°) isoliert. Bei einem zweiten Versuch wurde Verbindung IV mittels Benzopersäure oxydiert und anschließend nach der Verseifung mit Phenylhydrazin das Phenyl-osazon der *d*-Fructose (bzw. *d*-Glucose oder *d*-Mannose) erhalten. Die Tatsache, daß am Ende dieser Umwandlungen *d*-Fructose und nicht *l*-Sorbitose<sup>7)</sup> auftritt, ist ein eindeutiger Beweis für die Richtigkeit der Formeln III—VIII; somit ist also Styracit ein 1.5-Anhydro-mannit (III).

Da Styracit aus Oxyglucal und dieses aus Glucose bzw. Mannose erhältlich ist, so führt die oben beschriebene Versuchsreihe letzten Endes zu einer Umwandlung einer Aldose in eine Ketose. Wegen der leichten Zugänglichkeit der Oxyglycale und ihrer Hydrierungsprodukte, der Anhydrohexite, ist hiermit ein neues Verfahren gegeben, um in manchen Fällen neue Ketozucker aus Aldosen zu synthetisieren.

### Beschreibung der Versuche.

2.3.4-Tribenzoyl-6-*p*-toluolsulfostyracit (IV): 5 g synthet. bereiteter Styracit<sup>1)</sup> wurden in 50 ccm wasserfreiem Pyridin suspendiert und mit im ganzen 5.8 g *p*-Toluolsulfochlorid während 5 Min. in mehreren Portionen versetzt. Nach 1 Stde. wurde die Lösung auf —5° abgekühlt und mit 10.6 ccm Benzoylchlorid versetzt. Nach kurzem Stehenlassen bei 0° und weiterem 1- bis 2-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde Eiswasser zugegeben und die abgeschiedene Substanz unter Zusatz von wenig Essigsäure mehrmals mit reinem Wasser digeriert. Nach der Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure wurden Nadeln vom Schmp. 162° in einer Ausbeute von 9.5 g erhalten.

$C_{34}H_{30}O_{10}S$  (630.6). Ber. C 64.75, H 4.75. Gef. C 64.55, H 4.90.

$[\alpha]_D^{20}$ : —166.5° (2-proz. Lösung in Chloroform).

<sup>5)</sup> B. **61**, 1830 [1928]; B. **62**, 2136 [1929].

<sup>6)</sup> Die Konfiguration am Lactol-hydroxyl ist willkürlich.

<sup>7)</sup> Die entsprechenden Osazone der *l*-Sorbitose (identisch mit denen der *l*-Idose und *l*-Gulose) weichen in ihren Schmelzpunkten und sonstigen Eigenschaften stark von denjenigen der *d*-Fructose ab.

2.3.4-Tribenzoyl-styracit-6-jodhydrin (V): 9.6 g der voranstehenden Substanz und 2.3 g Natriumjodid wurden in der nötigen Menge wasserfreien Acetons gelöst und die Lösung im geschlossenen Rohr etwa 3 Stdn. auf 100° erwärmt. Die durch Filtration von dem abgeschiedenen toluolsulfosauren Natrium erhaltene Lösung wurde im Vak. eingedampft und der Rückstand mittels viel Wassers auf ein Filter gebracht. Nach der Krystallisation aus Methanol Nadeln vom Schmp. 143—144°. Ausb. 7 g.

$C_{27}H_{23}O_7J$  (586.4). Ber. C 55.3, H 3.95, J 21.65. Gef. C 55.25, H 4.10, J 22.00.

$[\alpha]_D^{20}$ : —167° (2.1-proz. Lösung in Chloroform).

N-Methyl-phenyl-glucosazon aus V: Die Lösung von 6.5 g der voranstehenden Verbindung in 50 ccm trockenem Pyridin wurde nach dem Zusatz von 6.5 g wasserfreiem Silberfluorid 24 Stdn. bei gewöhnl. Temperatur geschüttelt und dann mit viel Äther versetzt. Die von den abgeschiedenen Silbersalzen befreite Lösung wurde wiederholt, erst mit verd. Schwefelsäure, dann mit Bicarbonatlösung, gewaschen, getrocknet und im Vak. eingedampft. Die erhaltene sirupöse Substanz, die sich als stark ungesättigt erwies, wurde in etwa 100 ccm trockenem, thiophenfreiem Benzol gelöst, mit 3.6 g Bleitetraacetat und einigen Tropfen Eisessig versetzt und das Ganze unter öfterem Schütteln über Nacht bei gewöhnl. Temperatur stehen gelassen. Während dieser Zeit war die Oxydation beendet und das Bleitetraacetat vollständig verbraucht. Nach dem Waschen der Lösung, zuerst mit verd. Essigsäure, dann mit Bicarbonatlösung, Trocknen und Eindampfen im Vak. wurden 3.5 g eines farblosen Sirups erhalten, der Fehlingsche Lösung stark reduzierte, aber mit alkal. Hypojoditlösung nicht reagierte. Die in 60 ccm trockenem Chloroform gelöste Substanz wurde bei —10° unter Zusatz von 15 ccm einer 2-n. Natriummethylatlösung während 5 Min. verseift, dann das Ganze mit 60 ccm *n*-wäbr. Salzsäure ausgeschüttelt, die wäbr. Schicht mit 5 g N-Methylphenylhydrazinsulfat und 4 g kryst. Natriumacetat versetzt und das Ganze im Vak. bei etwa 50° stark eingeeengt. Durch Zusatz von viel Alkohol wurde das Natriumsulfat ausgefällt, dann das Filtrat im Vak. eingeeengt, mit wenig Wasser versetzt und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle von Methylphenylsazon wurden zuerst aus Pyridin-Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 0.5 g. Nadeln vom Schmp. 156—158° in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur<sup>8)</sup>. Bei dieser Temperatur schmolz auch ein Gemisch dieser Substanz mit aus Fructose und Methylphenylhydrazin bereitetem Osazon.

$C_{20}H_{26}O_4N_4$  (386.4). Ber. N 14.5. Gef. N 14.7.

Bei einem anderen Versuch wurde die ungesättigte Substanz (vergl. oben) mit überschüssiger Benzopersäure oxydiert und die nach der Verseifung des Oxydationsproduktes erhaltene *d*-Fructose in Form ihres Phenylsazons isoliert. Schmp. nach der Krystallisation aus Pyridin-Wasser 208°, Mischschmp. mit reinem Phenylglucosazon ebenfalls 208°.

<sup>8)</sup> C. Neuberg, B. **35**, 959 [1902].