

Oxy-oxo-diisohomogenol kann in wäbr. Alkali nicht gelöst werden. Die mit methylalkohol. Natronlauge gewonnene Lösung scheidet zwar, auf Zusatz obiger Jodnatrium-Lösung, einen reichlichen, hellgelben Niederschlag ab, dieser aber liefert bei anschließender Wasserdampfdestillation nicht einmal spurenweise Jodoform.

Bei der Ausführung der Versuche erfreuten wir uns der geschickten Hilfe von Frl. cand. chem. J. Tóth. Für materielle Unterstützung der Arbeit sei dem Országos Természettudományi Tanács (Ungarischer Landes-ausschuß zur Förderung der Naturwissenschaftlichen Forschung) ergebenst gedankt.

129. L. Vargha und T. Puskás: Untersuchungen über Zuckeralkohole, III. Mitteil.*): Über 2.5-Anhydro-1-ident-Derivate.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität, Kolozsvár.]
(Eingegangen am 4. Juni 1943.)

Vor mehreren Jahren hat der eine von uns*) beobachtet, daß bei der Säurehydrolyse des 1-*p*-Toluolsulfo-2.4-monobenzal-5.6-anhydro-*d*-sorbit (I) unter Abspaltung von Benzaldehyd nicht der erwartete 1-*p*-Toluolsulfo-hexit, sondern ein 1-*p*-Toluolsulfo-anhydrohexit entstanden ist. Die neue Anhydro-Verbindung zeigte gegen hydrolysierende Mittel großen Widerstand, es mußte also angenommen werden, daß in ihr statt der labilen Äthylenoxyd-Gruppe ein stabiles Ringsystem vorhanden ist, dessen Bildung demzufolge unter einer neuartigen Ringerweiterung vor sich gehen muß. Weil Anhydrohexite auch in der Natur vorkommen (z. B. Acerit, Styrcit), deren Konstitution noch nicht einwandfrei geklärt ist und weil die beobachtete interessante Ringumlagerung u. U. auch in die Bildungsweise der natürlichen Anhydrohexite tiefere Einblicke gewinnen läßt, haben wir die vor Jahren abgebrochenen Untersuchungen wieder aufgenommen, zunächst zur völligen Konstitutionsaufklärung des neuen Anhydrohexit-Derivats.

Weil bei der Säurehydrolyse aus I gebildeter 1-*p*-Toluolsulfo-anhydrohexit ein Monotryl-Derivat zu bilden vermag und weil bei der Oxydation 1 Mol. Bleitetraacetat langsam verbraucht wird, war es wahrscheinlich, daß das Ringsauerstoffatom an den Kohlenstoffatomen 2 und 5 haftet und somit in der neuen Verbindung ein hydriertes Furan-Derivat vorliegt. Es war also anzunehmen, daß der Äthylenoxyd-Ring bei der Säurehydrolyse zwischen Kohlenstoffatom 5 und dem Sauerstoffatom aufbricht (II). Die Stabilisierung erfolgt dann unter Ausbildung eines 2.5-Anhydro-Ringes durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms von Sauerstoffatom 2 nach 6 (III). Weil in diesem Falle aber die Möglichkeit einer Waldenschen Umkehrung am Kohlenstoffatom 5 besteht, kann die Ringumlagerung entweder zur Bildung von 1-*p*-Toluolsulfo-2.5-anhydro-*d*-sorbit oder 1-*p*-Toluolsulfo-2.5-anhydro-*l*-ident führen.

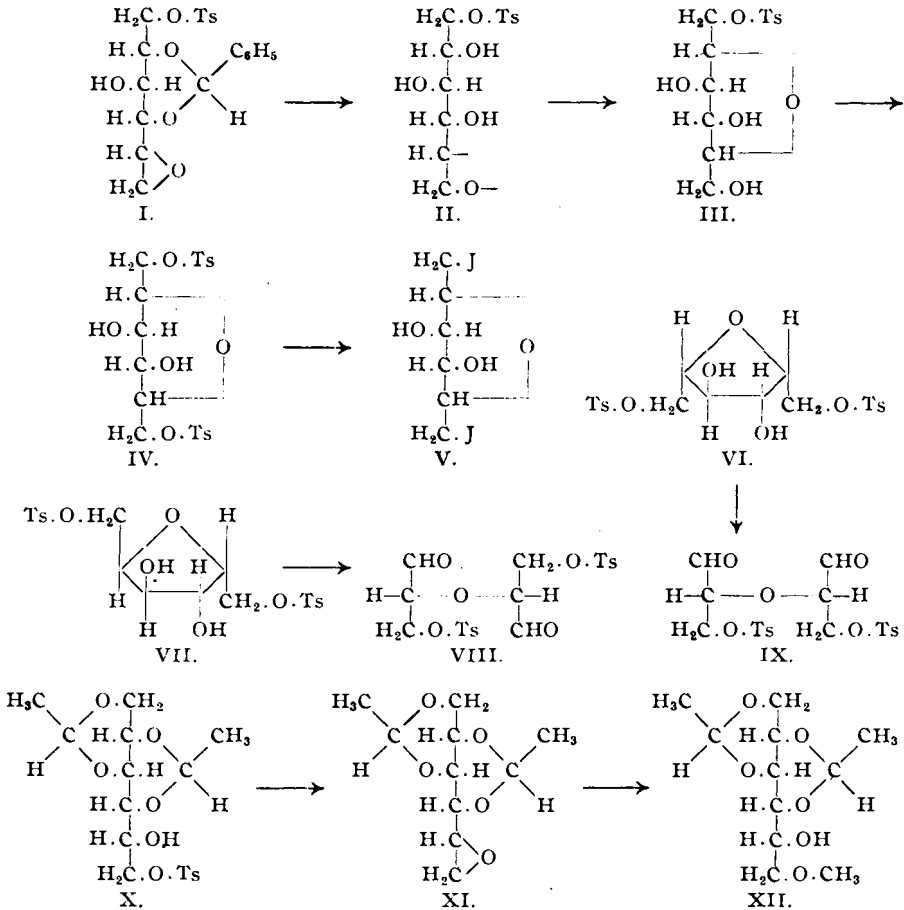
Als wir nun die Untersuchungen wieder aufnahmen, schien uns erforderlich, diese früheren Ergebnisse zu ergänzen und zu überprüfen, da besonders der Helferichsche Nachweis von primären Hydroxyl-Gruppen durch Tritylierung¹⁾ nach R. C. Hockett u. C. S. Hudson²⁾ unsicher ist. Der Nachweis von primären Hydroxyl-Gruppen geschieht am besten durch die Um-

*) II. Mitteil.: B. **68**, 1377 [1935].

¹⁾ B. Helferich, Ztschr. angew. Chem. **41**, 871 [1928].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4456 [1931].

setzung von *p*-Toluolsulfonsäureester mit Natriumjodid nach Oldham und Rutherford³⁾, da in diesem Falle unseres Wissens bisher keine Ausnahme beobachtet wurde⁴⁾. Es wurde daher der aus III leicht herstellbare Bis-[*p*-toluolsulfo]-anhydrohexit (IV) in Aceton-Lösung mit Natriumjodid behandelt. Die Reaktion ging schon bei Wasserbadtemperatur glatt vor sich, und es konnte in schön krystallisierter Form ein Dijod-anhydrohexit (V) isoliert werden.



Da erfahrungsgemäß nur mit primären Hydroxylen veresterte Toluolsulfo-Gruppen nach Oldham und Rutherford mit Jod ausgetauscht werden können, ist das Jod-Derivat als 1.6-Dijod-, das Ditoluolsulfo-Derivat als 1.6-Bis-[*p*-toluolsulfo]-anhydrohexit (V bzw. IV) zu bezeichnen und somit muß III eine freie primäre Hydroxyl-Gruppe enthalten. Diese Tatsache steht in gutem Einklang mit der Annahme eines 2.5-Ringes in III, IV und V. Diese konnte auch durch Oxydation von IV mit Bleitetraacetat erhärtet

³⁾ J. W. H. Oldham u. J. K. Rutherford, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 366 [1932].

⁴⁾ Z. B. A. Müller, B. **65**, 1055 [1932]; R. M. Hann u. W. T. Haskins, Journ. Amer. chem. Soc. **64**, 986 [1942].

werden. Dabei verbrauchte nämlich diese Verbindung in Eisessig-Lösung sehr langsam, in Benzol-Lösung schneller 1 Mol. Bleitetraacetat, sie enthält also nach Criegee⁵⁾ 2 benachbarte Hydroxyl-Gruppen in *trans*-Stellung.

Die Oxydation von IV mit Bleitetraacetat erlaubte auch die Bestimmung der Konfiguration des Kohlenstoffatoms 5, also die Entscheidung zwischen den Formeln VI und VII. Nämlich, wenn unsere Anhydrohexit-Abkömmlinge *d*-Sorbit-Derivate sind, muß nach der Oxydation von VI ein durch innere Kompensation optisch inaktives Glycerinaldehyd-Derivat (IX) entstehen, sind sie aber 1-Idit-Derivate, so führt die Oxydation von VII zur Bildung des Glycerinaldehyd-Derivates VIII (3.3'-Bis-[*p*-toluolsulfo]-2.2'-glycerinaldehyd-äther), welches optische Aktivität zeigen muß. Der Versuch entschied für die 1-Idit-Konfiguration, weil das analysenrein isolierte Glycerinaldehyd-Derivat starkes Drehungsvermögen zeigte ($[\alpha]_D^{20}$: -51.3° in Pyridin). Damit haben wir einwandfrei beweisen können, daß die Ringumlagerung I \rightarrow III unter Waldenscher Umkehrung am Kohlenstoffatom 5 zur Bildung des 1-*p*-Toluolsulfo-2.5-anhydro-1-idits geführt hat. Die Versuche, durch Verseifung von III oder durch Austausch der Jodatome mit Hydroxylen in V zum 2.5-Anhydro-1-idit zu gelangen, führten nicht zum Ziele. Es konnte aus den Reaktionsprodukten kein einheitlicher Stoff isoliert werden.

Um zu prüfen, ob ähnliche Ringumlagerungen auch bei anderen Sorbit-Derivaten vor sich gehen, wurde der aus 1.3, 2.4-Diäthyliden-*d*-sorbit⁶⁾ über den 6-*p*-Toluolsulfo-1.3, 2.4-diäthyliden-*d*-sorbit (X) herstellbare 1.3, 2.4-Diäthyliden-5.6-anhydro-*d*-sorbit (XI) der Säurehydrolyse unterworfen. Dabei entstand aber unter Abspaltung von Acetaldehyd und Öffnung des Äthylenoxyd-Ringes nur *d*-Sorbit, welcher in Form seines leicht krystallisierenden Hexaacetats in guter Ausbeute isoliert werden konnte. Die 6-Stellung der *p*-Toluolsulfo-Gruppe in X und damit die Konstitution von XI konnte durch Tritylierungsversuche sichergestellt werden. Weder X, noch der aus XI durch Addition von Methanol erhaltene 1.3, 2.4-Diäthyliden-6-methyl-*d*-sorbit (XII) vermochte Trityläther zu bilden, ein Beweis dafür, daß in den genannten Verbindungen die 6-ständige primäre Hydroxyl-Gruppe durch die *p*-Toluolsulfo- bzw. Methyl-Gruppe besetzt ist.

Beschreibung der Versuche.

1.6-Bis-[*p*-toluolsulfo]-2.5-anhydro-*l*-idit (VII): 7.2 g 1-*p*-Toluolsulfo-2.5-anhydro-*l*-idit (Schmp. 146°)* werden in 40 ccm Pyridin mit einer Lösung von 4.3 g *p*-Toluolsulfochlorid in 15 ccm Pyridin unter Kühlung allmählich versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemp. wird das Pyridin im Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Chloroform und Wasser gelöst. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Eindampfen der Chloroform-Schicht löst man den Rückstand in Alkohol und versetzt die filtrierte Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser. Beim Stehen im Eisschrank krystallisieren farblose Nadeln vom Schmp. 146° aus. Leicht löslich in Benzol, Pyridin, Alkohol und Chloroform, praktisch unlöslich in Wasser und Benzin. Ausb. 7 g, 65% d. Theorie. $[\alpha]_D^{20}$: $+6.67^\circ$ (Pyridin, $c = 2.396$).

$C_{20}H_{24}O_9S_2$ (472.3). Ber. C 50.81, H 5.12, S 13.58. Gef. C 50.88, H 5.44, S 13.93.

⁵⁾ R. Criegee, L. Kraft u. B. Rank, A. **507**, 159 [1933].

⁶⁾ H. Appel, Journ. chem. Soc. London **1935**, 425; K. Gätzi u. T. Reichstein, Helv. chim. Acta **21**, 186 [1938].

1.6-Dijod-2.5-anhydro-*l*-idit (V): 2 g 1.6-Di-*p*-toluolsulfo-2.5-anhydro-*l*-idit werden mit 2.6 g wasserfreiem Natriumjodid in 20 ccm absol. Aceton im Bombenrohr 5 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abfiltrieren des gebildeten *p*-toluolsulfonsauren Natriums (1.6 g) dampft man die Lösung im Vak. ein und zieht den Rückstand zur Trennung von überschüss. Natriumjodid mit warmem Chloroform aus. Nach Eindampfen der Chloroform-Lösung im Vak. wird aus Benzin (Sdp. 60—70°) umkristallisiert. Man erhält farblose Nadelchen vom Schmp. 110—111°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in kaltem Benzin. Ausb. 70% d. Theorie. $[\alpha]_D^{20}$: +97.1° (Chloroform, $c = 2.966$).

$C_6H_{10}O_3J_2$ (383.9). Ber. C 18.77, H 2.62, J 66.11. Gef. C 19.25, H 2.53, J 65.66.

3.3'-Bis-[*p*-toluolsulfo]-2.2'-*d*-glycerinaldehyd-äther (VIII).

Eine Suspension von 3 g 1.6-Bis-[*p*-toluolsulfo]-2.5-anhydro-*l*-idit und 5.6 g (2 Mol.) Bleitetraacetat in 50 ccm Benzol wird 24 Stdn. geschüttelt. Während dieser Zeit wird 1 Mol. Bleitetraacetat verbraucht. Nach Beendigung der Oxydation wird das Reaktionsgemisch von überschüss. Bleitetraacetat abfiltriert, die Benzol-Lösung mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vak. eingedampft. Der Rückstand wird aus Benzol mit Petroläther umgefällt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Man erhält in 80-proz. Ausbeute ein amorphes Pulver, welches sich nicht kristallisieren ließ. Leicht löslich in Benzol, Äther und Aceton, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Reduziert kalte Fehlingsche Lösung und rötet Fuchsin-schweflige Säure schnell. $[\alpha]_D^{20}$: —51.3° (Pyridin, $c = 2.622$).

$C_{20}H_{22}O_9S_2$ (470.3). Ber. C 51.03, H 4.71, S 13.64. Gef. C 50.99, H 4.57, S 14.01.

Bei der Behandlung des Oxydationsproduktes mit Phenylhydrazin entsteht eine blaßgelbe, schwefelfreie, kristalline Verbindung von der Zusammensetzung C 70.44, H 5.86, N 20.65. Sie schmilzt nach Umkristallisieren aus wäßr. Aceton bei 196—197°. Die Konstitution dieser stickstoffreichen Verbindung, welche unter Abspaltung der Toluolsulfo-Gruppen entsteht, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Die Acetylierung des Oxydationsproduktes VIII in Pyridin mit Essigsäureanhydrid verlief negativ. Es wurde das Ausgangsmaterial von unverändertem Drehungsvermögen zurückgewonnen, welches mit Phenylhydrazin ebenfalls die erwähnte Substanz vom Schmp. 196—197° lieferte. Diese Eigenschaften und die Analyse stehen in guter Übereinstimmung mit der erwarteten Formel VIII.

1.3, 2.4-Diäthyliden-6-*p*-toluolsulfo-*d*-sorbit (X): Zu einer Lösung von 10 g 1.3, 2.4-Diäthyliden-*d*-sorbit⁶⁾ in 60 ccm Pyridin wird unter Kühlung und Rühren allmählich die Lösung von 8.5 g *p*-Toluolsulfochlorid in 30 ccm Pyridin gegeben. Nach 12-stdg. Stehenlassen bei gewöhnl. Temp. destilliert man das Pyridin ab und nimmt den Rückstand in Chloroform und Wasser auf. Der nach Trocknen und Eindampfen der Chloroform-Lösung erhaltene sirupöse Rückstand wird aus Alkohol durch vorsichtige Zugabe von Wasser umkristallisiert. Man erhält farblose Prismen, Schmp. 92°. Ausb. 55% d. Theorie. $[\alpha]_D^{20}$: +11.5° (Chloroform, $c = 2.608$).

$C_{17}H_{24}O_8S$ (388.4). Ber. C 52.55, H 6.23, S 8.25. Gef. C 52.42, H 6.40, S 8.62.

1.3, 2.4-Diäthyliden-5.6-anhydro-*d*-sorbit (XI): Zur Lösung von 11 g 1.3, 2.4-Diäthyliden-6-*p*-toluolsulfo-*d*-sorbit in 75 ccm absol.

Chloroform gibt man unter Schütteln und Kühlen mit Eiswasser 35 ccm absol. methylalkohol. Natriummethylat-Lösung, hergestellt mit 0.7 g Natrium. Es entsteht eine gallertartige Masse, welche nach 10—15 Min. durch Schütteln mit 75 ccm Eiswasser verflüssigt wird. Die getrennte und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete Chloroform-Lösung wird im Vak. eingedampft und der Rückstand aus Benzol durch Zugabe von Petroläther umkrystallisiert. Farblose Prismen, Schmp. 132—133°. Ausb. 75% d. Theorie. $[\alpha]_D^{20}$: -5.2^0 (Chloroform, $c = 2.692$).

$C_{10}H_{16}O_5$ (216.2). Ber. C 55.54, H 7.46. Gef. C 55.69, H 7.64.

Hydrolyse des 1,3, 2,4-Diäthyliden-5,6-anhydro-*d*-sorbits: 2 g Substanz werden in 20 ccm 50-proz. Essigsäure 5 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Beendigung der Hydrolyse dampft man die Lösung im Vak. ein und acetyliert den scharf getrockneten sirupösen Rückstand mit 8 ccm Essigsäureanhydrid in 12 ccm Pyridin. Nach Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser krystallisiert das Acetat allmählich aus. Es wird aus Benzol durch Zugabe von Petroläther umgelöst. Farblose Nadelchen vom Schmp. 98—99°, die Mischprobe mit Hexaacetyl-*d*-sorbit von anderer Herkunft zeigte keine Schmp.-Erniedrigung. Ausb. 81% d. Th. an Diäthyliden-anhydro-sorbit berechnet.

$C_{18}H_{26}O_{12}$ (434.2). Ber. C 49.75, H 6.03. Gef. C 49.62, H 6.24.

1,3, 2,4-Diäthyliden-6-methyl-*d*-sorbit (XII): Man gibt zu 80 ccm absol. methylalkohol. Natriummethylat-Lösung (aus 0.8 g Natrium) 5 g 1,3, 2,4-Diäthyliden-5,6-anhydro-*d*-sorbit und kocht die Lösung 5 Stdn. rückfließend. Hierauf versetzt man die Lösung mit 40 ccm Wasser, destilliert das Methanol im Vak. ab und schüttelt den wäbr.-alkal. Rückstand 4-mal mit je 25 ccm Chloroform aus. Man destilliert den nach Trocknen und Eindampfen der Chloroform-Lösung erhaltenen Sirup im Vak. ab. Sdp._{2.5} 138°. Das Destillat wird beim Stehen und Reiben allmählich fest und kann aus Benzol durch Zugabe von Petroläther umkrystallisiert werden. Farblose Nadeln, Schmp. 70°, Ausb. 75% d. Theorie. $[\alpha]_D^{20}$: $+4.52^0$ (Chloroform, $c = 2.650$).

$C_{11}H_{20}O_6$ (248.3). Ber. C 53.21, H 8.12. Gef. C 53.35, H 7.99.

Bei Tritylierungsversuchen blieb die Substanz unverändert.

6-Methyl-*d*-sorbit: 2 g 1,3, 2,4-Diäthyliden-6-methyl-*d*-sorbit werden in 20 ccm 50-proz. Essigsäure 5 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Eindampfen der Lösung im Vak. erhält man die Substanz als einen farblosen, durchsichtigen Sirup. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Chloroform und Benzin. $[\alpha]_D^{20}$: $+4.27^0$ (Wasser, $c = 6.750$).

$C_7H_{16}O_6$ (196.2). Ber. C 42.85, H 8.22. Gef. C 42.97, H 8.50.

Pentaacetyl-6-methyl-*d*-sorbit: 1.5 g 6-Methyl-*d*-sorbit werden in 8 ccm Pyridin mit 8 ccm Essigsäureanhydrid bei gewöhnl. Temp. 24 Stdn. stengelassen. Nach Abdestillieren des Pyridins im Vak. nimmt man den Rückstand mit Chloroform und Wasser auf, trocknet die Chloroform-Schicht mit Calciumchlorid und dampft im Vak. ein. Der Rückstand wird aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält farblose Prismen vom Schmp. 105°. Ausb. 80% d. Theorie. $[\alpha]_D^{20}$: $+7.62^0$ (Chloroform, $c = 2.624$).

$C_{17}H_{28}O_{11}$ (406.4). Ber. C 50.24, H 6.45. Gef. C 50.29, H 6.44.