

Methylester der Säure VIII oder IX

1. aus Diazomethyl-trichlorvinyl-keton durch UV-Zersetzung: 15 g Diazoketon werden in 150 ccm absol. Methanol bei Raumtemp. bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung (etwa 10 Std.) in üblicher Weise bestrahlt. Nach Entfernung des Lösungsmittels ergibt die Destillation 11–12 g einer farblosen Flüssigkeit von etwas stechendem Geruch mit dem Sdp.₁₄ 98–99°. Die Analysenwerte wichen stets, trotz sorgfältiger Fraktionierung, um etwa 1% von den theoret. berechneten ab.

2. aus der Säure mit Diazomethan: 7 g der reinen Säure vom Schmp. 55–56° werden in äther. Lösung mit etwas mehr als der ber. Menge Diazomethan behandelt. Nach dem Verdampfen des Äthers liefert die Destillation 4.7 g einer farblosen, angenehm riechenden Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 90–91°; n_D^{20} 1.4889.

$C_5H_5O_2Cl_3$ (203.5) Ber. C 29.51 H 2.48 Cl 52.28 Gef. C 29.82 H 2.71 Cl 51.70

UV-Absorptionsspektren

Die Spektren wurden mit dem Beckman-Quarz-Spektrophotometer DU in $4.5 \cdot 10^{-5}$ mol. Lösung gemessen. Als Lösungsmittel diente bei den Diazoketonen reines *n*-Heptan, bei den Säuren Wasser.

151. Burckhardt Helferich und Werner Schulte-Hürmann: Über Derivate der Fructo-furanose¹⁾

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 24. April 1954)

Neue Derivate der vor kurzem beschriebenen¹⁾ Benzyloxybenzyliden-(2.3)-fructofuranose und des Fructofuranose-orthobenzoats-(2.3.6) wurden hergestellt, um die Struktur zu sichern.

Es wurde eine sehr glatte Methode zur Gewinnung von Benzyl- α -*d*-fructofuranosid gefunden und es wurden einige Umsetzungen mit diesem Fructosid vorgenommen.

Vor einiger Zeit wurde eine Benzyloxybenzyliden-fructofuranose (I) und ein Fructofuranose-orthobenzoessäureester (II) beschrieben¹⁾.

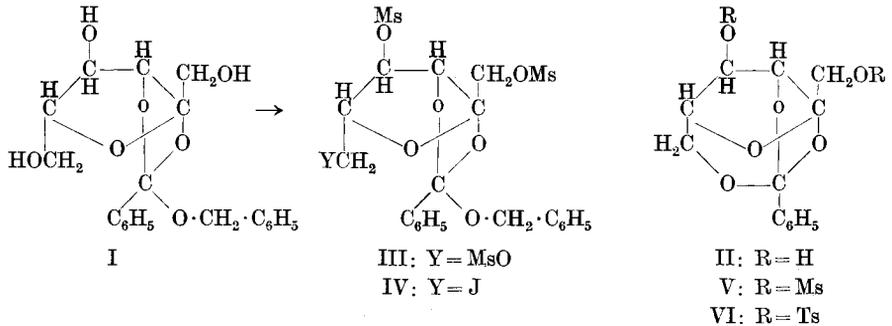
In Fortsetzung dieser Arbeit wurde zunächst der Nachweis geführt, daß in der Verbindung I, einem Orthoester-Derivat, das 6-Hydroxyl der Fructose unbesetzt ist. Es gelang aus dem Trimesylester III¹⁾ durch Umsetzung mit Natriumjodid in Aceton bei 95–100° eine 6-Jod-6-desoxy-1.4-dimesyl-2.3-benzyloxybenzyliden-fructofuranose (IV) in einer Ausbeute von über 60% als kristalline einheitliche Substanz zu gewinnen. Da sich in Analogie zu 1.6-Ditosyl-Verbindungen der Fructofuranose (und anderer Zucker)²⁾ das Mesoxyl am Kohlenstoffatom 6 leichter umsetzt als das am Kohlenstoffatom 1, so ist durch diese Umsetzung die Furanosestruktur in der Verbindung I weiterhin erwiesen.

Versuche, das Jod in der Verbindung IV mit Raney-Nickel gegen Wasserstoff auszutauschen, gelangen zwar, führten aber nicht zu einem kristallinen Derivat. Ebenso gelang es nicht, bei der Umsetzung der Trimesylverbindung III mit Natriumjodid bei 120 bis

¹⁾ B. Helferich u. L. Bottenbruch, Chem. Ber. 86, 651 [1953].

²⁾ H. Müller u. T. Reichstein, Helv. chim. Acta 21, 265 [1938]; W. Th. Morgan u. T. Reichstein, ebenda, 1023; P. A. Levene u. R. S. Tipson, J. biol. Chemistry 120, 607 [1937].

125° auch das am Kohlenstoffatom 1 sitzende Mesoxyl gegen Jod umzutauschen, ohne daß dabei weitgehende Zersetzung – wahrscheinlich der ja sehr empfindlichen Benzylidenbenzyloxygruppe – eintrat. Es ist zwar dadurch eine freie Oxygruppe am Kohlenstoffatom 1 der Verbindung I nicht nachgewiesen, aber doch möglich. Die schon in der früheren Arbeit¹⁾ auf Grund sterischer Überlegungen für wahrscheinlich gehaltene Formel I einer 2.3-Benzylidbenzyloxybenzyliden-fructofuranose scheint auch weiterhin die richtige zu sein.



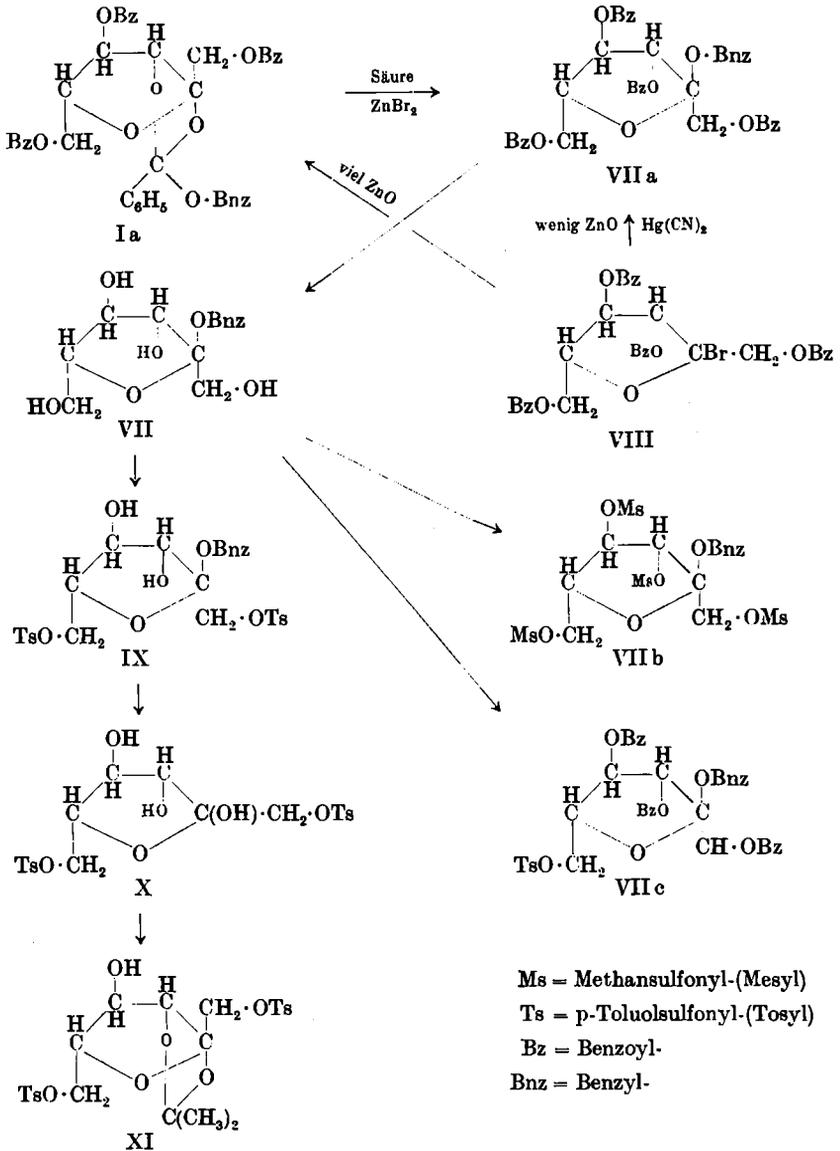
Aus dem Fructofuranose-orthobenzoessäure-ester II ließ sich in guter Ausbeute eine krist. Dimesylverbindung und eine – allerdings nicht einwandfrei kristallisierte – Ditosylverbindung gewinnen. Beide Verbindungen setzen sich mit Natriumjodid in Aceton bei 95–100° nicht zu Jod-desoxy-Verbindungen um. Dies spricht entschieden dafür, daß in ihnen keine am Kohlenstoffatom 6 sitzende Mesoxyl- bzw. Tosoxylgruppe vorliegt²⁾. Dem entsprechen die Formeln V und VI einer 1.4-Dimesyl- bzw. 1.4-Ditosyl-Verbindung.

Höhere Temperatur (120–125°) bei der Umsetzung mit Natriumjodid ergab keine definierten Jodverbindungen, vermutlich wiederum durch Zerstörung des Orthobenzoessäure-esters, der diese höhere Temperatur, die für ein 1-Mesoxyl oder ein 1-Tosoxyl notwendig wäre zum Ersatz durch Jod, nicht aushält. Auch bei dem Orthobenzoessäure-ester der Fructofuranose bleibt also die Formel II – auch aus sterischen Gründen¹⁾ – die wahrscheinlichste.

Eine interessante Veränderung erleidet die 1.4.6-Tribenzoyl-2.3-benzylidbenzyloxybenzyliden-fructofuranose (Ia). In einem Gemisch von Chloroform und Benzylalkohol ändert sich die Drehung einer solchen Lösung unter dem Einfluß trocknen Chlorwasserstoffs im Laufe von etwa 1 Stde. bei Zimmertemperatur von schwach positiv nach stark positiv und bleibt dann zunächst konstant. Aus ihr läßt sich in 40% Ausbeute eine Verbindung isolieren, die nach Zusammensetzung und Eigenschaften ein Tetrabenzoyl-benzylfructosid (VIIa) darstellt und aus der durch Entbenzoylierung das schon bekannte³⁾ α -Benzylfructofuranosid (VII) entsteht. Die gleiche Verbindung VIIa entsteht in gleicher Ausbeute beim Erhitzen der Tribenzoyl-benzylidbenzyloxybenzyliden-fructofuranose (Ia) in Benzylalkohol mit Zinkbromid. Nebenher entstehen in beiden Fällen nicht näher isolierte Substanzen, die Fehlingsche Lösung ohne vorherige saure Hydrolyse reduzieren, vermutlich also mehr oder weniger einheitliche Benzoyl-fructosen darstellen. Da aber die Tetrabenzoyl-fructofuranose¹⁾ unter den gleichen Bedingungen kein Tetrabenzoyl- α -fructofuranosid liefert, muß es sich wohl bei beiden Methoden (Chlorwasserstoff bei Zimmer-

³⁾ C. B. Purves u. C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **59**, 49 [1937].

temperatur und Zinkbromid beim Erhitzen) um eine Umlagerung der Benzyl-oxylbenzyliden-fructofuranose (I), einem Orthoesterderivat, zu dem echten, benzylierten Benzylfructofuranosid (VIIa) handeln. Außerdem geht eine Alkoholyse zu Benzoylfructosen einher.



Es hat sich dann weiterhin herausgestellt, daß das Tetrabenzoyl- α -benzylfructofuranosid (VIIa) sehr glatt auch aus der (amorphen) Tetrabenzoyl-bromfructofuranose (VIII¹) gewonnen werden kann: Bei der Kondensation mit

wenig Zinkoxyd und beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem siedenden Wasserbad können etwa 85 % d. Th. an Verbindung VIIa isoliert werden, eine erstaunlich gute Ausbeute an einem Fructofuranosid. Auch ohne Zinkoxyd gelingt die Darstellung des Benzoyl-benzyl- α -fructosids VIIa unter dem Einfluß des dabei sich bildenden Bromwasserstoffs, während bei Verwendung von viel Zinkoxyd und bei vorsichtigem Eindampfen, wie früher beschrieben wurde¹⁾, nur das Orthoesterderivat (Ia) isoliert werden kann. Als beste Methode zur Gewinnung des Tetrabenzoyl- α -benzyl-fructofuranosids (VIIa) ergab sich schließlich die Kondensation mittels Quecksilber(II)-cyanids (Rohausbeute über 90 %). Offenbar hängt die Frage, ob das Orthoesterderivat Ia oder das Benzoyl-benzyl-fructofuranosid VIIa entsteht, von dem Milieu bei der Kondensation ab: Schwach saure Reaktion begünstigt die Bildung des α -Fructofuranosids.

Es wird interessant sein zu untersuchen, ob nach der analogen Methode auch andere α -Fructofuranoside leicht zugänglich sind. Auch in dieser Richtung wird die Arbeit fortgesetzt.

An dem jetzt gut zugänglichen α -Benzyl-fructofuranosid (VII) wurde erneut geprüft, ob es sich wirklich um ein Derivat der Fructofuranose handelt. Der zunächst eingeschlagene Weg der Umsetzung eines 1.3.4.6-Tetramesyl- α -benzyl-fructofuranosids (VIIb) oder eines 1.3.4-Tribenzoyl-6-tosyl- α -benzyl-fructofuranosids (VIIc) mit Natriumjodid in Aceton führte zu keinen gut definierten Desoxy-jod-Verbindungen. Dagegen konnte in guter Ausbeute aus dem α -Benzyl-fructofuranosid (VII) ein 1.6-Ditosyl- α -benzyl-fructofuranosid (IX) kristallin erhalten werden. Dieses ergab nach dem Abhydrieren des Benzylrestes eine — amorphe — 1.6-Ditosyl-fructose X, die bei der milden Kondensation mit Aceton und Schwefelsäure in einer Ausbeute von 58 % d. Th. die schon bekannte, in ihrer Struktur weitgehend sichergestellte⁴⁾ 1.6-Ditosyl-2.3 (?) -aceton-fructofuranose (XI) lieferte. Damit ist die Struktur des α -Benzyl-fructosids VII als Furanosid mit freien Oxygruppen an den Kohlenstoffatomen 1 und 6 erneut weitgehend sichergestellt.

Von den in dieser Arbeit hergestellten Fructofuranose-Derivaten ist nur das Benzyl-fructofuranosid, ebenso wie seine Derivate, mit „ α “ (*trans*-Stellung der Oxygruppen 2 und 3?) bezeichnet, weil die Substanz in der Literatur schon bekannt ist³⁾. Bei den beiden Fructofuranose-Derivaten der Orthobenzoessäuren (I und II) und ihren Estern wird, entsprechend den sterischen Überlegungen der ersten Arbeit¹⁾, die *cis*-Stellung der beiden Oxygruppen an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 für wahrscheinlich gehalten. Wegen der Unsicherheit ist es aber vorerst absichtlich vermieden, die Bezeichnung „ β “ auf diese Verbindungen anzuwenden. Vielleicht ermöglicht die Fortsetzung dieser Arbeit, zur Klärung dieser Frage bei Fructofuranosiden beizutragen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

6 - Jod - 6 - desoxy - 1.4 - dimesyl - 2.3 - benzyloxybenzyliden - fructofuranose (IV): 14 g trockne 1.4.6-Trimesyl-2.3-benzyloxybenzyliden-fructofuranose (III)¹⁾ (1 Mol.) werden mit 12 g wasserfreiem Natriumjodid (3.5 Aequiv.) in 25 ccm absol. Aceton im geschlossenen Rohr 7 Std. auf 95–100° erhitzt. Das dann ausgefallene Natriummessylat

⁴⁾ Helv. chim. Acta 21, 1027 [1938].

(2.11 g, d.s. 1.06 Moll.) wird abgesaugt und mit Aceton ausgewaschen. Die vereinigten Acetonlösungen werden i. Vak. zur Trockne eingedampft; der sirupöse Rückstand wird mehrmals mit Wasser durchgeknetet und dann durch Verreiben mit wenig Methanol zur Kristallisation gebracht. Durch Lösen in wenig Methanol und Einengen bis zur Kristallisation wird die Substanz gereinigt, ebenso durch Fällen der Lösung in Benzol oder Chloroform mit Petroläther. Die Ausbeute an umkristallisierter Substanz beträgt bis zu 9.3 g (63% d.Th.). Die Substanz schmilzt unter Zers. bei 100–102°. Sie ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, nur wenig in Alkohol. Fehlingsche Lösung reduziert sie erst nach saurer Hydrolyse. Sie ist trocken im Exsiccator haltbar. An feuchter Luft wird sie rasch zersetzt.

$$[\alpha]_D^{20}: -0.24^{\circ} \times 2.0/0.0647 \times 1 = -7.4^{\circ} \text{ (Chloroform)}$$

$$C_{22}H_{25}O_{10}S_2J \text{ (640.2) Ber. J 19.83 S 10.03 Gef. J 19.24 S 9.84}$$

1.4-Dimesyl-2.3.6-orthobenzoyl-fructofuranose (V): 1.3 g 2.3.6-Orthobenzoyl-fructofuranose (II)¹ (1 Mol.) in 8 ccm absol. Pyridin werden bei -16° tropfenweise mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von 1.7 g frisch destilliertem Mesylchlorid (3 Mol) in 5 ccm absol. Pyridin unter Schütteln versetzt. Nach 1stdg. Aufbewahren in Eis/Kochsalz-Mischung und etwa 12 Stdn. bei 0° wird zur Hydrolyse des unverbrauchten Mesylchlorids etwas Eis zugesetzt und nach 1/2 Stde. die Lösung in ca. 100 ccm Eiswasser eingerührt. Der dabei ausfallende Sirup wird mehrfach mit kaltem Wasser gewaschen und durch Verreiben mit wenig Methanol zur Kristallisation gebracht. Schmelzpunkt unter Zers. bei 96–97° nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol. Ausb. 1.5 g (72% d.Th.). Die Substanz ist löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, etwas schwerer in Methanol und Alkohol, so gut wie unlöslich in Petroläther. Trocken im Exsiccator über Diphosphorpentoxyd ist sie einigermaßen haltbar. An feuchter Luft wird sie rasch zersetzt. Fehlingsche Lösung wird erst nach saurer Hydrolyse reduziert.

$$[\alpha]_D^{20}: -0.70^{\circ} \times 2.0/0.1082 \times 1 = -12.95^{\circ} \text{ (Chloroform)}$$

$$C_{15}H_{18}O_{10}S_2 \text{ (422.3) Ber. S 15.18 Gef. S 14.97}$$

1.4-Ditosyl-2.3.6-orthobenzoyl-fructofuranose (VI): 1.5 g der Additionsverbindung von Calciumchlorid und 2.3.6-Orthobenzoyl-fructofuranose¹ (1 Mol.), aufgeschlämmt in 10 ccm absol. Pyridin, werden bei 0° mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von 2.5 g Tosylchlorid (2.4 Mol.) in 20 ccm absol. Pyridin versetzt (Schütteln). Nach 2 Stdn. bei 0° und weiteren etwa 20 Stdn. bei Zimmertemperatur wurde etwas Eis zugesetzt und nach 1/2 Stde. in 100 ccm Eiswasser eingerührt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser konnte durch Verreiben mit Methanol der zunächst sirupöse Rückstand fest (kristallin?) erhalten werden. Ausb. 1.05 (45% d.Th.). Nach Auflösen in Methanol und Einengen dieser Lösung i. Vak. zeigt die Substanz einen Schmp. von 101–103° (Zers.). Unter dem Mikroskop sind Kristallformen nicht einwandfrei erkennbar. Fehlingsche Lösung wird erst nach saurer Hydrolyse reduziert. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, Dioxan, schwerer in Methanol und Äthanol, recht wenig in Äther.

$$[\alpha]_D^{20}: -0.78^{\circ} \times 2.0/0.0355 \times 1 = -43.9^{\circ} \text{ (Chloroform)}$$

$$C_{27}H_{26}O_{10}S_3 \text{ (574.3) Ber. S 11.17 Gef. S 11.23}$$

1.3.4.6-Tetrabenzoyl- α -benzyl-fructofuranosid VIIa

A. Eine Mischung von 23 g absol. Benzylalkohol (12 Moll.) 30 ccm absol. Benzol, 1 g Zinkoxyd (1.6 Moll.) und 20 g Drierit wird 3 Stdn. geschüttelt. Zu dieser Mischung wird eine Lösung von Tetrabenzoyl-brom-fructofuranose (VIII), hergestellt¹ aus 10 g Tetrabenzoyl-fructofuranose, zugegeben. Nach 1stdg. Schütteln und ca. 15stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur wurden erneut 5 g Zinkoxyd zugegeben, 5 Stdn. weitergeschüttelt und dann die Lösung von den Zinksalzen und dem Drierit abgesaugt. Das Filtrat wird bei etwa 15 Torr unter Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad eingedampft. Der noch Benzylalkohol enthaltende Rückstand kristallisiert nach Zusatz von 30 ccm Methanol ziemlich rasch. Ausb. 9.8 g (85% d.Th.). Das Rohprodukt schmilzt bei 107–108°. Nach dem Umkristallisieren aus 300 ccm Methanol erhält man die Substanz in viereckigen Täfelchen vom Schmp. 108–109°.

$$[\alpha]_D^{20}: +1.29^{\circ} \times 5.0/0.1912 \times 1 = +33.7^{\circ} \text{ (Chloroform)}$$

$$C_{41}H_{34}O_{10} \text{ (686.3) Ber. C 71.70 H 4.99 Gef. C 71.71 H 5.24}$$

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung erst nach 1–2stdg. Kochen in Eisessig mit Salzsäure. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in Alkohol, sehr schwer bis unlöslich in Äther und Ligroin.

Die gleiche Substanz entsteht auch, allerdings in geringerer Ausbeute, wenn das Zinkoxyd ganz weggelassen wird, durch Einwirkung des entstehenden Bromwasserstoffs.

B. 3 g 1.4.6-Tribenzoyl-2.3-benzyloxybenzyliden-fructofuranose (Ia)²⁾ werden durch gelindes, kurzes Erwärmen in 40 ccm eines Gemisches von 3 Vol.-Tln. Benzylalkohol und 1 Vol.-Tl. Chloroform gelöst. Die Drehung dieser Lösung (α_D : +0.13° im 1-dm-Rohr) steigt nach Einleiten (5 Min.) eines mäßigen Stromes von trockenem Chlorwasserstoff im Lauf von 1 Stde. bei Zimmertemperatur auf α_D : +1.46° und bleibt dann zunächst konstant. Durch Schütteln mit Sodalösung wird der Chlorwasserstoff entfernt. Nach Zusatz von 10 ccm Chloroform wird noch zweimal mit je 100 ccm Wasser gewaschen; die abgetrennte Chloroformlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, das Chloroform i. Vak. verjagt, und der Rückstand wird mit wenig Methanol versetzt. Es fallen 1.2 g (40% d. Th.) viereckige Täfelchen vom Schmp. 102–105.5° aus, die nach dem Umkristallisieren aus 40 ccm Methanol sich nach Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und allen Eigenschaften als identisch mit 1.3.4.6-Tetrabenzoyl-benzyl- α -*d*-fructofuranosid (VIIa) der ersten Darstellung (A) erweisen.

Die Tribenzoyl-benzyloxybenzyliden-fructofuranose (Ia) (2 g) liefert das gleiche Tetrabenzoyl-benzyl-fructofuranosid (VIIa) auch bei 1stdg. Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad mit 1 g Zinkbromid in 15 ccm Benzylalkohol. Die Ausbeute ist etwa gleich groß.

C. Eine Lösung von Tetrabenzoyl-brom-fructofuranose (VIII) (1 Mol.) in Benzol, hergestellt aus 10 g Tetrabenzoyl-fructofuranose¹⁾, wird, mit oder ohne Abfiltrieren des bei der Herstellung zugesetzten Drierits, mit einem Gemisch von 23 ccm absol. Benzylalkohol (12 Moll.) und 30 ccm absol. Benzol vermischt und mit 2.08 g Quecksilber(II)-cyanid (1 Mol.) geschüttelt, bis nach ca. 1/2 Stde. das Salz vollständig gelöst ist. Nach 2 Stdn. – die Drehung ändert sich schon nach 1 1/2 Stdn. nicht mehr – wird das Benzol auf siedendem Wasserbad verjagt und der Rückstand mit 30 ccm absol. Methanol versetzt. Dabei gehen die Quecksilbersalze und der überschüss. Benzylalkohol in Lösung und es kristallisieren, nach kurzer Zeit bei 0° 10.5 g (92% d. Th.) des Tetrabenzoyl- α -benzyl-fructofuranosids (VIIa) aus (Schmp. 103–109°), die nach dem Umkristallisieren aus 350 ccm Methanol bei 108–109° schmelzen und auch sonst mit der nach den anderen Methoden hergestellten Substanz identisch sind.

α -Benzyl-fructofuranosid (VII)³⁾: 10 g 1.3.4.6-Tetrabenzoyl- α -benzyl-fructofuranosid (VIIa) in 20 ccm absol. Chloroform werden bei –16° mit einer ebenso kalten Auflösung von 0.4 g Natrium in 30 ccm absol. Methanol vermischt. Nach 5 Stdn. bei –16° wird die Lösung mit etwas Eis versetzt und mit 2 *n* H₂SO₄ neutralisiert; die Lösungsmittel werden bei ca. 15 Torr größtenteils verjagt. Der noch flüssige Rückstand wird mit 50 ccm Wasser und 40 ccm Benzol (letzteres zur Entfernung des Benzoesäure-methylesters, der bei der Reaktion entsteht) aufgenommen. Die abgehobene Benzollösung wird noch einmal mit Wasser gewaschen und die vereinigten Wasserlösungen i. Vak. zur Trockne verdampft. Zur vollständigeren Entfernung des Wassers wurde der Rückstand nach Zusatz von Benzol und Alkohol erneut i. Vak. abgedampft und dann zunächst mit 40 ccm, dann nochmals mit 20 ccm absol. Methanol extrahiert. Diese Lösung wird von den nicht gelösten Salzen abgesaugt, i. Vak. zur Trockne verdampft und der schwach gelbliche, sirupöse Rückstand durch Zusatz von Äther zur Kristallisation gebracht. Die derben, prismatischen Kristalle reduzieren Fehlingsche Lösung erst nach kräftiger saurer Hydrolyse. Ausb. 3.2 g (85% d. Th.). Das Rohprodukt schmilzt bei 80–83°; nach dem Umkristallisieren durch Lösen in etwa 3 ccm Methanol und Zusatz von viel Äther erweist sich die Substanz nach Schmp. (88–89°) und Drehung ($[\alpha]_D^{20}$: +44.9° (Wasser)) als identisch mit dem schon bekannten α -Benzyl-fructofuranosid³⁾ (VII).

Mit Pyridin und Acetanhydrid erhält man sehr glatt die ebenfalls bekannte³⁾ Tetraacetylverbindung vom Schmp. 83.5–84.5° und der Drehung $[\alpha]_D^{20}$: +64.7° (Methanol).

1.3.4.6-Tetramesyl- α -benzyl-fructofuranosid (VIIb): 1 g (1 Mol.) α -Benzyl-fructofuranosid (VII) in 10 ccm absol. Pyridin wird bei 0° mit einer ebenso kalten Lösung von 2.2 g Mesylchlorid (5 Mol.) in 5 ccm absol. Pyridin vermischt, 1 Stde. bei 0°, dann ca. 48 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt (starke Färbung), wieder auf 0° abgekühlt, mit etwas Eis versetzt und dann nach 1 Stde. in ca. 200 ccm Eiswasser eingerührt. Der dabei ausfallende Sirup wird nach dem guten Durchkneten mit mehrfach gewechseltem Wasser beim Verreiben mit wenig Methanol kristallin. Ausb. 1.8 g Rohprodukt vom Schmp. 100.5–103.5° (83% d.Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt die Substanz bei 102–104°. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Dioxan, löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther.

$$[\alpha]_D^{25}: +1.09^\circ \times 5.0/0.1158 \times 1 = +47.1^\circ \text{ (Chloroform)}$$

C₁₇H₂₆O₁₄S₄ (582.5) Ber. C 35.02 H 4.50 S 22.02 Gef. C 35.10 H 4.65 S 21.77

Fehlingsche Lösung wird erst nach starker saurer Hydrolyse reduziert.

1.3.4-Tribenzoyl-6-tosyl- α -benzyl-fructofuranosid (VIIc): 2 g α -Benzyl-fructofuranosid (1 Mol.) (VII) in 20 ccm absol. Pyridin werden bei 0° mit einer ebenso kalten Lösung von 3.1 g Tosylchlorid (2.2 Mol.) in 20 ccm absol. Pyridin langsam unter Schütteln versetzt, 1 Stde. bei 0°, dann 24 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt, nach dem Abkühlen auf 0° mit einer ebenso kalten Lösung von 3.1 g Benzoylchlorid (3.1 Mol.) in 20 ccm absol. Pyridin versetzt, nach 1 Stde. bei 0° und 2 Tagen bei Zimmertemperatur erst mit etwas Eis versetzt und dann in ca. 250 ccm Eiswasser eingerührt. Der dabei ausfallende Sirup liefert nach mehrfachem Durchkneten mit Wasser durch Lösen in viel Methanol und Abkühlen 2.5 g Kristalle (45% d.Th.) vom unscharfen Schmp. 157–161°, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus ca. 100 ccm Methanol bei 167.5–169° schmelzen. Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung erst nach kräftiger saurer Hydrolyse. Sie zeigt die Löslichkeiten der Benzoyl-Zucker.

$$[\alpha]_D^{25}: +0.44^\circ \times 5.0/0.0460 \times 1 = +47.8^\circ \text{ (Chloroform)}$$

C₄₁H₃₆O₁₁S (736.4) Ber. C 66.82 H 4.93 S 4.34 Gef. C 66.70 H 4.97 S 4.51

1.6-Ditosyl- α -benzyl-fructofuranosid (IX): 1 g α -Benzyl-fructofuranosid (VII) (1 Mol.) in 20 ccm absol. Pyridin wird bei 0° mit einer ebenso kalten Lösung von 1.56 g Tosylchlorid (2.2 Mol.) in 10 ccm absol. Pyridin tropfenweise (unter Ausschluß von Wasser) versetzt. Die Lösung bleibt 2 Stdn. bei 0°, dann etwa 20 Stdn. bei Zimmertemperatur und zuletzt 2 Stdn. bei 50° stehen. Nach dem Abkühlen auf 0° wird sie in 100 ccm Eiswasser eingerührt und der ausfallende Sirup mehrfach mit Wasser gewaschen. Bei Zugabe von Methanol tritt rasch Kristallisation ein. Ausb. 0.95 g (45% d.Th.) vom Schmp. 155–158° (Zers.). Umkristallisieren aus Methanol liefert wohl eine reinere Substanz, doch ist der Schmp. (Zersp.) auch dann wenig charakteristisch und stark von der Art des Erhitzens abhängig.

$$[\alpha]_D^{25}: +0.40^\circ \times 5.0/0.0842 \times 1 = +23.7^\circ \text{ (Chloroform)}$$

C₂₇H₃₀O₁₀S₂ (578.4) Ber. C 56.02 H 5.23 S 11.09 Gef. C 55.56 H 5.25 S 10.68

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung erst nach kräftiger saurer Hydrolyse. Sie ist löslich in Chloroform, Essigester, Dioxan, Aceton, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Kohlenstofftetrachlorid.

1.6-Ditosyl-fructose (X)⁴): 1 g 1.6-Ditosyl- α -benzyl-fructofuranosid (IX) wird in 50 ccm absol. Essigester warm gelöst und die Lösung nach dem Abkühlen zu 150 mg Palladiumoxyd, das vorher in wenig Essigester mit Wasserstoff reduziert worden ist, hinzugegeben. Die Hydrierung ist unter Schütteln schon nach 15 Min. unter Aufnahme der ber. Menge Wasserstoff beendet. Die filtrierte Lösung hinterläßt nach dem Eindampfen i. Vak. einen farblosen Sirup, der Fehlingsche Lösung sehr rasch und stark reduziert und der in Chloroform eine Drehung von $[\alpha]_D^{25}$: +17.1° zeigt. Kristallisationsversuche führten nicht zum Ziel. Ausbeute fast quantitativ.

1.6-Ditosyl-2.3-aceton-fructofuranose (XI)⁴): 2 g trockne amorphe 1.6-Ditosyl-fructose (X) in 40 ccm absol. Aceton werden mit 4 g wasserfreiem Kupfersulfat nach Zusatz von 5 Tropfen reiner konz. Schwefelsäure in gut schließender Glasstöpsel-flasche 48 Stdn. geschüttelt. Die von den Kupfersalzen abgesaugte Lösung (Nachwaschen

mit Aceton) wird mit 2 g Pottasche $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt, abgesaugt und nach Zusatz einiger Kaliumcarbonat-Kriställchen i. Vak. zur Trockne verdampft. Der zurückbleibende Sirup kristallisiert spontan. Nach Zugabe von 5 ccm Methanol, das etwa 5% Wasser enthält – zur Vervollständigung der Kristallisation –, können 1.25 g (58% d.Th.) vom Schmp. 125–127° isoliert werden. Einmaliges Umkristallisieren aus 20 ccm Methanol, das etwa 5% Wasser enthält, ergibt die reine Substanz vom Schmp. 129–130.5°. $[\alpha]_D^{25} = +0.29^\circ \times 5.0/0.0800 \times 1 = +18.1^\circ$ (Methanol). Die Substanz war in ihren Eigenschaften, einschließlich Misch-Schmelzpunkt identisch mit einem nach der Vorschrift von W. Th. Morgan und T. Reichstein⁴⁾ hergestellten Präparat, dessen Drehung in Methanol bestimmt wurde: $[\alpha]_D^{20} = +0.22^\circ \times 5.0/0.0608 \times 1 = +18.08^\circ$.

152. Burekhardt Helperich und Hellmut Ziegler: Notiz über 6-Trityl-d-galaktose

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 24. April 1954)

Vor längerer Zeit wurde die Darstellung einer 6-Trityl-d-galaktose beschrieben¹⁾. Da bei der Wiederholung der damaligen Vorschrift Kristallisationsschwierigkeiten auftraten, wurde die Darstellung jetzt genauer untersucht. Allerdings ist es nicht sicher, ob die nach der neuen Vorschrift glatt herstellbare Substanz identisch mit der früheren ist, da sie nicht in allen Eigenschaften mit ihr übereinstimmt. Wahrscheinlich lag damals keine reine Substanz vor. Die 6-Stellung des Trityls ist nicht sicher erwiesen, aber recht wahrscheinlich.

Beschreibung der Versuche

6(?) -Trityl-d-galaktose

8 g d-Galaktose werden in 160 ccm absol. Pyridin in der Wärme gelöst, wobei die Lösung nicht völlig klar wird, weil die Galaktose Verunreinigungen enthält. Zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten, trüben Lösung werden 12.4 g Triphenylchlormethan (die äquimolek. Menge) zugegeben. Sie lösen sich schnell auf. Nach 4- bis 5tägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß (wobei die anfängliche Trübung erhalten bleibt) wird das Gemisch in etwa 5 l Eiswasser eingerührt. Der dabei sich ausscheidende farblose Sirup wird beim Durchkneten und Reiben fest; aus der überstehenden milchigen Flüssigkeit scheiden sich im Laufe von zwei Tagen Nadeln in kleiner Menge ab.

Das abgesaugte Rohprodukt wird mit Wasser pyridinfrei gewaschen, in etwa 200 ccm absol. Methanol gelöst und die Lösung nach etwa 24 Stdn. von dem ausgeschiedenen Triphenylcarbinol (2 g) abgesaugt. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft und der teilweise kristalline Sirup sofort in etwa 50 ccm absol. Alkohol warm gelöst. Nach dem Abkühlen und Anreiben (evtl. Impfen) kristallisiert die 6(?) -Trityl-d-galaktose im Laufe von etwa 24 Stdn. aus; Ausb. 6.6 g (30% d.Th.) vom Schmp. 73–75°. Die Substanz enthält 2 Moll. Kristallwasser, von denen eins schon

¹⁾ B. Helperich, L. Moog u. A. Jünger, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 872 [1925].