

auf dem Wasserbad wird das Ozonid zersetzt. Beim Zugeben von mehr Wasser scheidet sich eine organ. Schicht ab. Sie wird abgenommen, die wäßr. Schicht ausgeäthert und beides mit $2n\text{Na}_2\text{CO}_3$ durchgeschüttelt. Die Destillation ergibt 0.9 g 5.6-Diketo-decan: gelbe Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 107°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170.3) Ber. C 70.59 H 10.59 Gef. C 70.45 H 10.75

Umsetzung von Dibutyl-acetylen mit Blei(IV)-acetat: 30 ccm Dibutyl-acetylen werden mit 100 g Blei(IV)-acetat 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man überzeugt sich, daß das Blei(IV)-acetat verbraucht ist (Kaliumjodid), andernfalls wird länger erhitzt. Danach wird die Essigsäure i. Vak. zur Hälfte abgedampft und der Rückstand mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Man hebt die organ. Schicht ab und destilliert. Nach unverändertem Dibutyl-acetylen siedet bei 99°/12 Torr Decin-(5)-ol-(4)-acetat.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (196.4) Ber. C 73.47 H 10.23 Gef. C 73.21 H 10.39

0.5045 g Decin-(5)-ol-(4)-acetat nahmen bei der katalyt. Hydrierung mit Platin-oxid in Methanol 117 ccm Wasserstoff auf (ber. 114.2 ccm für 2 Moll.).

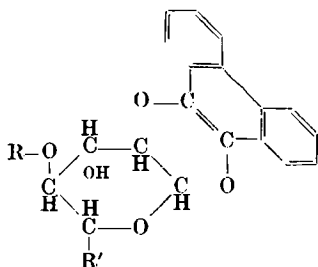
235. Burekhardt Helferich und Munir Gindy: Additionsprodukte von Phenanthrenchinon an Glykale (III. Mitteil.*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 30. Juli 1954)

Es wurden die Additionsprodukte von Phenanthrenchinon an *d*-Xylal und an Cellobial hergestellt.

Im Anschluß an frühere Versuche*) konnte nunmehr auch das Additionsprodukt von Phenanthrenchinon an ein Pental, das *d*-Xylal, unter dem Einfluß von UV-Licht gewonnen werden. Aus dem Verhalten der Substanz, die Fehlingsche Lösung nicht reduziert und sich auch mit Säuren so gut wie nicht spalten läßt, kann man auf die Struktur eines Phenanthren-hydrochinon-*d*-xylopyranosid-anhydrids-(1,2) schließen (I). In ihm sind nur noch zwei Oxygruppen frei, während die Oxygruppen 1 und 2 alkalifest und weitgehend



I: R = H; R' = H

II: R = β -Glucosyl-($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$ -), R' = CH_2OH

säurefest maskiert sind, wie dies bei den Derivaten der Glucose und der Galactose beschrieben ist*). Da auch in dieser Verbindung, die durch ihr Diacetat

*) II. u. I. Mitteil.: B. Helferich, E. N. Mulcahy u. H. Ziegler, Chem. Ber. 87, 233 [1954], und B. Helferich u. E. von Gross, Chem. Ber. 85, 531 [1952].

näher charakterisiert wurde, der Phenanthrenrest durch Ozon abspaltbar sein wird – Versuche dazu sind im Gang –, so gibt dies Material die Möglichkeit zu weiteren Synthesen.

Bei dieser Gelegenheit wurde eine vereinfachte Darstellung der Acetobromxylose und des Diacetyl-*d*-xylals ausgearbeitet. Wie bei einigen Hexosen schon bekannt ist*), konnte ohne Isolierung einer Tetraacetyl-xylose entweder die Acetobromxylose gewonnen werden, oder es wurde auch ohne Isolierung dieser Verbindung gleich auf das Diacetyl-*d*-xylal weiter verarbeitet.

Ebenso gelang es, an das Hexaacetyl-cellobial das Phenanthrenchinon anzulagern und so zu einem Phenanthren-hydrochinon-cellobiosid-anhydrid-(1.2) zu kommen (II). Auch diese Verbindung liefert, entsprechend ihrer Struktur, glatt ein Hexaacetyl-Derivat.

Damit ist die Möglichkeit der Maskierung reduzierender Zucker an den Oxygruppen 1 und 2 auch für eine Pentose und für ein Disaccharid, beide in der Pyranose-Form, durch Addition von Phenanthrenchinon erwiesen worden.

Hrn. R. Steinpreis danken wir für seine Unterstützung bei der verbesserten Gewinnung von Acetobromxylose. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit ebenfalls zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Diacetyl-*d*-xylal¹⁾

Unter kräftigem Rühren werden in eine Lösung von 2 ccm Überchlorsäure (von 70%) in 210 ccm Essigsäureanhydrid (7 Moll.) 50 g *d*-Xylose (1 Mol.) anteilweise im Laufe von 15 Min. eingetragen. Die Temperatur steigt dabei und wird zwischen 55 und 60° gehalten. Wenn die Temperatur wieder zu fallen beginnt, wird noch 10–15 Min. weitergerührt; dann werden 16 g roter Phosphor (1.55 Moll.) zugesetzt, es wird auf 25–30° abgekühlt und dann läßt man im Laufe von 20 Min. 90 g Brom (= 30 ccm = 1.69 Moll.) unter kräftigem Rühren bei der gleichen Temperatur zutropfen. Nach weiteren 10 Min. (Rühren!) läßt man, ebenfalls bei 25–30°, 19 ccm Wasser (3.17 Moll.) im Laufe von etwa 25 Min. zutropfen; es wird weitere 30–40 Min. kräftig bei der gleichen Temperatur gerührt (Mischung A).

Will man Acetobromxylose isolieren, so wird nach dem Abkühlen und nach Zugabe von 150 ccm Chloroform diese Mischung A abgesaugt, der Rückstand mit etwas Chloroform nachgewaschen, das Filtrat zur Zerstörung von Essigsäureanhydrid mit Eisstückchen versetzt und die Chloroform-Lösung abgetrennt. Die wäßr. Lösung wird noch dreimal mit je 50 ccm Chloroform gewaschen. Die vereinigten Chloroform-Lösungen werden kurz zweimal mit Eiswasser, zweimal mit eiskalter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und wieder zweimal mit Eiswasser gewaschen, mit Calciumchlorid unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat, festem Natriumhydrogencarbonat und Aktivkohle getrocknet und nach dem Absaugen bei einer Badtemperatur unter 45° (i. Vak.) eingedampft. Der Rückstand kristallisiert beim Aufnehmen mit trockenem Äther. Nach etwa 12 stdg. Aufbewahren im Kühlschrank beträgt die Ausbeute an schon recht reinem Produkt 43 g (38% d.Th.). Schmp. 101–102°; $[\alpha]_D^{25}$: +212° (in Chloroform).

Zur Gewinnung des Diacetyl-xylals ist die Isolierung der Acetobromxylose nicht notwendig. Die Mischung A (s. o.) wird abgesaugt und der Rückstand mit etwas Eisessig nachgewaschen. Inzwischen wurden 200 g Natriumacetat (krist., 3H₂O) in einer Mischung von 250 ccm Eisessig (95-proz.) und 150 ccm Wasser aufgelöst und zu der auf 0° bis –5° abgekühlten Lösung 110 g Zinkstaub und dann 11 g CuSO₄·5H₂O in 25 ccm Wasser zugegeben. Unter guter Kühlung auf –8 bis –10° und kräftigem Rühren läßt

¹⁾ M. Gehrke u. F. Obst, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1724 [1931]; P. A. Levene u. T. Mori, J. biol. Chemistry 88, 803 [1921]; A. M. Gakhokidze, C. A. 40, 4673 [1946].

man die Lösung von Acetobromxylose (s. o.) in etwa 25–30 Min. eintropfen und rührt noch weitere 3 Stdn. bei der gleichen Temperatur. Um diese niedrige Temperatur zu erreichen und dauernd einzuhalten wird festes Kohlendioxyd nach Bedarf zugesetzt. Nach dem Absaugen der Lösung und Nachwaschen des Rückstandes mit etwas Eisessig wird das gesamte Filtrat in $1\frac{1}{2}$ –2 l Eiswasser eingerührt. Diese Mischung (sie kann ohne Nachteil bis zu 12 Stdn. im Eisschrank aufbewahrt werden) wird zweimal mit Chloroform ausgezogen, die Chloroform-Lösung bis zur neutralen Reaktion mit Eiswasser (5- bis 6mal), weiter noch einmal mit kalter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, nochmals mit kaltem Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid unter Zusatz einer kleinen Menge Calciumcarbonat getrocknet, filtriert und i. Vak. das Chloroform verdampft (Badtemp. nicht über 20°). Der Rückstand, eine klare dickliche Flüssigkeit, geht zwischen 70° und 110°/0.4 bis 0.6 Torr über. Bei einer zweiten Destillation wird die Fraktion zwischen 75° und 89° (bei gleichem Druck) aufgefangen. Das Destillat erstarrt zu einer wachsähnlichen Masse vom Schmp. 38–40°. Brom wird, entsprechend einem Gehalt von mindestens 90% an *d*-Xylal, entfärbt. Die Ausbeute beträgt 37.5% d.Theorie. Zur Wiederverarbeitung ist die Substanz genügend rein.

Phenanthren-hydrochinon-*d*-xylopyranosid-anhydrid-(1.2) (I)

Eine Suspension von 5 g (1 Mol.) reinem Phenanthrenchinon in einer Lösung von 5.7 g (1.07 Moll.) Diacetyl-*d*-xylal (90-proz.) in 350 ccm absol. Benzol wird mit einer wassergekühlten Tauchlampe (S 700 im Glasschacht, Hanau) unter Rühren 10 Stdn. bestrahlt; das Chinon geht in dieser Zeit in Lösung. Die von einer geringen Trübung klar filtrierte Lösung wird i. Vak. bei einer Badtemperatur von 30–50° eingedampft und der braun-orangefarbene Rückstand in 25 ccm absol. Chloroform aufgelöst. Durch Zugabe einer Auflösung von 0.7 g Natrium in 26 ccm absol. Methanol und 12stdg. Aufbewahren bei etwa +4° werden die Acetylreste abgespalten. Nach Zugabe von 50 ccm Wasser und dem Ansäuern mit $2n$ H₂SO₄ bis auf etwa p_H 5 (etwa 10 ccm) beginnt sich nach einigen Stunden bei Zimmertemperatur und unter häufigem Schütteln ein fester, krist. Niederschlag abzuscheiden. Nach weiteren 24 Stdn. im Eisschrank wird dieser Niederschlag abgesaugt, mit wenig Chloroform und wenig Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ein weiterer Anteil der Substanz wird aus dem Filtrat gewonnen: Beim Verjagen von Chloroform und Methanol mit einem Luftstrom scheidet sich ein brauner, klebriger Niederschlag ab. Durch Zugabe von wenig Chloroform wird er kristallin und kann vom Wasser-Chloroform-Gemisch abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet werden. Gesamtausbe. 1.6 g (19% d.Th.).

Aus Methanol feine stumpfe, z.Tl. bündelförmig zusammengefaßte Nadeln, die bei 258–259° schmelzen. Die sehr schwache Färbung (orange) dieser Kristalle läßt sich durch Reinigung über die Acetylverbindung beseitigen.

Die Verbindung gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Im UV-Licht zeigt sie eine leichte orange-violette Fluorescenz. Sie ist leicht löslich in Pyridin, Tetrahydrofuran und Dioxan, mäßig in Alkohol, Methanol, Aceton, Essigester und Eisessig, sehr schwer in Wasser und so gut wie unlöslich in Chloroform, Benzol, Äther und Ligroin.

$$[\alpha]_D^{25} : +4.11^\circ \times 5.0/0.1320 \times 2 = +77.8^\circ \text{ (in Tetrahydrofuran)}$$

$$C_{26}H_{26}O_5 \text{ (324.2) Ber. C 70.35 H 4.97 Gef. C 69.94 H 5.09}$$

Durch 12stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur einer Lösung von 1 g in einer Mischung von 5 ccm absol. Pyridin mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und Einrühren in etwa 70 ccm kalte verd. Schwefelsäure erhält man das Diacetyl-Derivat, das durch Waschen mit verd. Schwefelsäure und Wasser, Trocknen auf Ton und Umkristallisieren aus verd. Methanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 219–220° in einer Ausbeute von 1.1 g (87% d.Th.) gewonnen wird.

Die Verbindung ist in den meisten organ. Lösungsmitteln leicht löslich, bis auf Petroläther und Ligroin; in Wasser ist sie ebenfalls nicht löslich. Im UV-Licht gibt sie eine sehr schöne blaue Fluorescenz, mit Schwefelsäure eine violette Färbung.

$$[\alpha]_D^{25} : +0.94 \times 5.0/0.1306 \times 2 = +18.0^\circ \text{ (in Chloroform)}$$

$$C_{26}H_{20}O_7 \text{ (408.3) Ber. C 67.62 H 4.93 Gef. C 67.75 H 4.94}$$

Phenanthren-hydrochinon-cellobiosid-anhydrid-(1.2) (II)

Hexaacetyl-cellobial wurde nach der Methode von E. Fischer und K. v. Fodor²⁾ hergestellt. Aus roher Acetobromcellobiose bei Verwendung von Zinkstaub und etwas CuSO_4 (s. o.), aber ohne Platin oder Platin-Salze bei 10stdg. kräftigem Rühren bei Raumtemperatur wurde eine Ausbeute von 64% d.Th. an Hexaacetyl-cellobial erzielt.

Eine Suspension von 2.1 g reinem Phenanthrenchinon in einer Lösung von 5.6 g Hexaacetyl-cellobial (Mol.-Verh. 1:1) in 350 ccm Benzol wird unter Rühren mit einer Lampe (s. I) 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. belichtet. Aus der dann strohgelben Lösung scheidet sich 1 g der Hexaacetyl-Verbindung in langen farblosen Nadeln ab (14% d.Th.). Am einfachsten wird, ohne diese Acetylverbindung abzutrennen, das ganze Gemisch weiterverarbeitet.

Nach dem Verjagen des Benzols i.Vak. bei 40–50° Badtemperatur wird der Rückstand in 20 ccm absol. Chloroform mit einer Auflösung von 0.3 g Natrium in 12 ccm absol. Methanol vermischt, 12 Stdn. bei Raumtemperatur (zur Entacetylierung) aufbewahrt, unbekümmert um den dabei entstehenden Niederschlag und um die auftretende Grünfärbung. Nach Zugabe von etwa 55 ccm Wasser – die Farbe geht in Braunorange über – wird tropfenweises $2n\text{H}_2\text{SO}_4$ unter kräftigem Schütteln bis zum p_H etwa 5.0 zugeetzt. Der dabei ausfallende braun-orangefarbene Niederschlag wird nach etwa 6stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur abgesaugt, mit Chloroform und Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. an diesem Rohprodukt 3.1 g (etwa 60% d.Th.).

Durch Umkristallisieren aus Methanol erhält man das Phenanthrenchinon-cellobiosid-anhydrid-(1.2) in farblosen, sternförmigen Drusen vom Schmp. 272–274°. Die Verbindung ist in Äther, Essigester, Chloroform, Benzol und Ligroin so gut wie unlöslich, nur wenig löslich in Aceton, Eisessig und heißem Wasser, mäßig löslich in Methanol und Äthanol, löslich in Dioxan, Tetrahydrofuran und Pyridin; Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Sie zeigt im UV-Licht eine schwache bläuliche Fluoreszenz.

$$[\alpha]_D^{25}: +5.80^\circ \times 5.0/0.1258 \times 2.0 = +115.3^\circ \text{ (in Pyridin)}$$

$$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_{11} \text{ (516.5) Ber. C 60.46 H 5.46 Gef. C 60.32 H 5.66}$$

Durch Acetylieren mit Pyridin-Essigsäureanhydrid oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man in quantitativer Ausbeute das Hexaacetyl-phenanthrenhydrochinon-cellobiosid-anhydrid-(1.2); nach dem Umkristallisieren aus Benzol sehr feine farblose Nadelchen vom Schmp. 269–271°.

$$[\alpha]_D^{18}: +0.91 \times 5.0/0.1365 \times 2.0 = +16.7^\circ \text{ (in Chloroform)}$$

$$\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_{17} \text{ (768.7) Ber. C 59.37 H 5.24 Gef. C 59.38 H 5.36}$$

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Dioxan, Tetrahydrofuran, Aceton und Eisessig, mäßig in Benzol und Essigester, so gut wie unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. Sie zeigt im UV-Licht hellblaue Fluoreszenz; Fehlingsche Lösung reduziert sie nicht.

²⁾ E. Fischer u. K. von Fodor, Ber. deutsch. chem. Ges. 47, 2057 [1914]; M. Bergmann u. H. Schotte, Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 1570 [1921]; W. N. Haworth, E. L. Hirst, H. R. L. Streight, H. A. Thomas u. J. I. Webb, J. chem. Soc. [London] 1930, 2636; W. T. Haskins, R. M. Hann u. C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. 64, 1289 [1942].