

207° in 11-proz., *Pyruvyl-glycyl-N-methyltosylimid* (aus Nr. 7 der Tab. 2) vom Schmp. 98–99° in 30-proz. Ausbeute; beide mit stimmenden Analysenwerten für C, H und N.

N-Trimethylglycyl-p-toluolsulfimid-betaïn (IX): 4.95 g *Chloracetyl-tosylimid* (S. 1243) werden in 50 ccm 40-proz. wäßriger *Trimethylamin*-Lösung gelöst. Nach 1 Woche saugt man die reichlich (Ausb. 75% d. Th.) ausgeschiedenen farblosen Kristalle ab und wäscht sie mit wenig Wasser auf der Nutsche. Sie schmelzen nach Umkristallisation aus Wasser bei 285 bis 290° (Zers.).

$C_{12}H_{18}N_2O_3S$ (270.3) Ber. C 53.32 H 6.71 N 10.37 Gef. C 53.29 H 6.69 N 10.17

DL-Phenylseryl-tosylimid (X): Man läßt eine Lösung von 0.69 g *Glycyl-tosylimid* in 6 ccm 1 n NaOH mit 0.62 ccm *Benzaldehyd* und 3 ccm Äthanol 2 Wochen bei Raumtemperatur stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und in wenig warmem Wasser gelöst. Bei Zugabe von Salzsäure bildet sich eine Trübung durch Benzaldehyd, die durch Ausschütteln mit Äther entfernt wird. Nun wird i. Vak. zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Wasser mit etwas Aktivkohle umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Zers.-P. >200°; Ausb. 30% d. Th.

$C_{16}H_{18}N_2O_4S$ (334.3) Ber. C 57.48 H 5.43 N 8.38 Gef. C 57.29 H 5.22 N 8.20

HELLMUT BREDERECK und OTTO MÜLLER

Notiz zur Darstellung der 1.3.4.6-Tetramethyl-fructofuranose

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 2. Dezember 1959)

Es werden zwei einfache Methoden zur Darstellung der 1.3.4.6-Tetramethyl-fructofuranose aus Inulin beschrieben.

J. C. IRVINE und E. S. STEELE¹⁾ sowie W. N. HAWORTH und Mitarbb.²⁾ hatten erstmals die 1.3.4.6-Tetramethyl-fructofuranose durch folgende Reaktionen erhalten: Triacetyl-inulin wurde durch entacetylierende Methylierung in das Trimethyl-inulin (II) übergeführt²⁾, diese Verbindung mit wäßrig-alkoholischer Oxalsäure zur 3.4.6-Trimethyl-fructofuranose (III) gespalten^{1,2)}, anschließend mit methanolischer Salzsäure das 3.4.6-Trimethyl-methyl-fructofuranosid (IV) dargestellt^{1,2)}, mit Methyljodid/Silberoxyd daraus das 1.3.4.6-Tetramethyl-methyl-fructofuranosid (V) gewonnen¹⁾ und danach schließlich durch Spaltung der Glykosidbindung die 1.3.4.6-Tetramethyl-fructofuranose^{1,2)} (VI), $[\alpha]_D^{25}$: + 33° (in Wasser, $c = 1.0$).

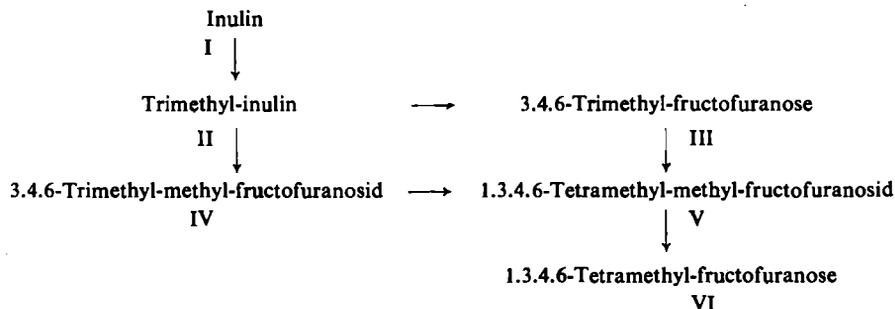
Neuerdings berichtete R. KUHN³⁾ über die direkte Permethylierung der Fructose mit Methyljodid/Silberoxyd in Dimethylformamid zu einer Pentamethyl-D-fructose, die 70–80% Furanosid enthält und deren Hydrolyse zu einer Tetramethyl-fructose von $[\alpha]_D^{25}$: + 1.4° (in Wasser, $c = 2.12$) führt.

¹⁾ J. chem. Soc. [London] 117, 1474 [1920].

²⁾ W. N. HAWORTH und A. LEARNER, J. chem. Soc. [London] 1928, 619; W. N. HAWORTH, E. L. HIRST und E. G. V. PERCIVAL, ebenda 1932, 2384; W. N. HAWORTH und H. R. L. STREIGHT, Helv. chim. Acta 15, 609 [1932].

³⁾ R. KUHN und H. GRASSNER, Liebig's Ann. Chem. 610, 122 [1957].

Unsere früheren Untersuchungen über den Lösungsmittleinfluß bei Methylierungen mit Dimethylsulfat/Alkali⁴⁾ hatten gezeigt, daß die Permethylierung in Gegenwart von Aceton besonders glatt verläuft. Inulin ist zwar in Aceton unlöslich, mit steigendem Methylierungsgrad nimmt jedoch die Löslichkeit zu. So konnten wir aus Inulin mit Dimethylsulfat/Alkali — zunächst in wäßrigem Medium, dann im Laufe der Umsetzung durch Zufügen von Aceton — in einem Arbeitsgang das 3.4.6-Trimethyl-inulin mit 94 % Ausbeute erhalten. Bisher war zur Permethylierung von Inulin stets eine zweimalige Methylierung erforderlich²⁾. Aus II gewannen wir III durch Hydrolyse mit Oxalsäure^{1,2)}.



Mit Hilfe des Alkalimetall/Dimethylsulfat-Verfahrens, das wir bei der Darstellung der Octamethyl-saccharose angewandt hatten⁵⁾, gelang es uns — wiederum in einem Arbeitsgang —, zu V (78 % Ausb.) zu gelangen, das durch Spaltung mit Salzsäure¹⁾ VI lieferte.

Bei der zweiten, noch besser verlaufenden Synthese, wurde II mittels methanolischer *p*-Toluolsulfonsäure in das 3.4.6-Trimethyl-methyl-fructofuranosid (IV) übergeführt (92 % Ausb.). Die bisher bekannte Alkohololyse⁶⁾ des Trimethyl-inulins mit Methanol bei 220° im Einschmelzrohr hatte nur eine Ausbeute von 43 % ergeben. Die Alkohololyse mit methanolischer *p*-Toluolsulfonsäure verläuft wesentlich rascher als die oben angeführte Hydrolyse mit wäßrig-alkoholischer Oxalsäure. IV wurde wieder über seine Alkalimetallverbindung durch Methylierung in V übergeführt und daraus mit verdünnter Salzsäure VI dargestellt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Trimethyl-inulin (II): In einem 2-l-Dreihalskolben (Anschütz-Aufsatz, Rückflußkühler, Rührer und 2 Tropftrichter) werden 13.5 g fein gepulvertes *Inulin* bei 50° unter Rühren in 180 ccm 30-proz. Natronlauge nahezu gelöst. Innerhalb von 10 Min. läßt man 50 ccm säurefreies *Dimethylsulfat* zutropfen, anschließend 400 ccm Aceton und sodann gleichzeitig aus 2 Tropftrichtern 190 ccm *Dimethylsulfat* und 160 ccm 30-proz. Natronlauge, und zwar so, daß die Lösung zum gelinden Sieden kommt. Während der Methylierung wird kräftig gerührt. Zum Schluß wird 15 Min. auf 70° erhitzt, danach vorsichtig mit verd. Essigsäure oder durch Einleiten von CO₂ neutralisiert und das Aceton auf dem Wasserbad unter Rühren vollständig abdestilliert. Das ausgefallene II wird abgesaugt und aus Methanol umgelöst (10 g Rohprodukt in 200 ccm Methanol lösen, die heiße Lösung durch einen Heißwassertrichter filtrieren). Ausb. (nach 10stdg. Trocknen bei 70° i. Vak.) 16 g (94 % d. Th.) eines farblosen Pulvers, $[\alpha]_D^{25}$: -52.8° (Chloroform), Lit.²⁾: $[\alpha]_D^{25}$: -54° (Chloroform).

C₉H₁₆O₅ (204.2) Ber. CH₃O 45.59 Gef. CH₃O 45.54

4) H. BREDERECK, I. HENNIG und W. RAU, Chem. Ber. 86, 1085 [1953].

5) H. BREDERECK, G. HAGELLOCH und E. HAMBSCH, Chem. Ber. 87, 35 [1954].

6) E. BERNER, Liebigs Ann. Chem. 505, 58 [1933].

3.4.6-Trimethyl-fructofuranose (III) (aus II nach HAWORTH²⁾): Aus 40 g II Ausb. 33.1 g (76% d. Th.), Sdp.₅₋₁₀-4 85°, Lit.²⁾: Sdp._{0.02} 115°, $[\alpha]_D^{20}$: +27.7° (Chloroform, $c = 1.57$).

$C_9H_{18}O_6$ (222.2) Ber. CH₃O 41.90 Gef. CH₃O 41.67

1.3.4.6-Tetramethyl-methyl-fructofuranosid (V)

a) Aus 3.4.6-Trimethyl-fructofuranose: In einen 1-l-Dreihalskolben (Tropftrichter, Vibromischer der Fa. Bopp & Reuther, Mannheim-Waldhof, Rückflußkühler und Calciumchlorid-röhrchen) preßt man in 500 ccm absol. Äther 6 g Natriumdraht ein und läßt eine Lösung von 20 g III in 100 ccm absol. Äther zutropfen, wobei sofortige Reaktion unter lebhafter Wasserstoffentwicklung eintritt. Nach einigen Min. beginnt die Abscheidung der Alkalimetallverbindung. Nach ca. 15 Min. rührt man kräftig mit dem Vibromischer, gibt innerhalb von 1 Stde. 15 ccm säurefreies Dimethylsulfat tropfenweise zu und läßt dann das Reaktionsgemisch bis zur Beendigung der Gasentwicklung stehen. Anschließend preßt man nochmals 3 g Natriumdraht ein, läßt nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung 20 ccm Dimethylsulfat innerhalb von 5 Min. zutropfen, erhitzt auf dem Wasserbad 1/2 Stde. zum Sieden und saugt die äther. Lösung von überschüss. Natrium und methylschwefelsaurem Salz ab. Das überschüss. Dimethylsulfat wird durch Einleiten von trockenem Ammoniak als methylschwefelsaures Ammonium ausgefällt⁷⁾ und abfiltriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Ausb. 17.7 g (78% d. Th.), klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, Sdp.₇₋₁₀-4 50°, $[\alpha]_D^{20}$: +39.7° (Chloroform).

$C_{11}H_{22}O_6$ (250.3) Ber. CH₃O 61.99 Gef. CH₃O 61.58

b) Aus 3.4.6-Trimethyl-methyl-fructofuranosid (s. u.): In einen 1-l-Kolben (Anschütz-Aufsatz, Tropftrichter, Rückflußkühler und Trockenröhrchen) werden 6 g Natriumdraht in 500 ccm absol. Äther eingepreßt und eine Lösung von 20 g IV in 100 ccm absol. Äther tropfenweise zugegeben. Nach Beendigung der lebhaften Wasserstoffentwicklung läßt man 20 ccm Dimethylsulfat innerhalb von 15 Min. zutropfen, erhitzt auf dem Wasserbad 1/2 Stde. zum Sieden, trennt die ätherische Lösung von überschüss. Alkalimetall und methylschwefelsaurem Natrium ab und arbeitet auf, wie vorstehend beschrieben. Ausb. 18.7 g (88% d. Th.), klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, Sdp.₇₋₁₀-4 50°, $[\alpha]_D^{20}$: +39.7° (Chloroform).

$C_{11}H_{22}O_6$ (250.3) Ber. CH₃O 61.99 Gef. CH₃O 61.99

1.3.4.6-Tetramethyl-fructofuranose (VI): Aus 10 g V erhält man nach HAWORTH²⁾ 8.2 g (87% d. Th.), Sdp.₄₋₁₀-4 65°, $[\alpha]_D^{20}$: +32.3° (Wasser), Lit.⁸⁾: $[\alpha]_D^{20}$: +31.0° (Wasser).

$C_{10}H_{20}O_6$ (236.3) Ber. CH₃O 52.53 Gef. CH₃O 52.06

3.4.6-Trimethyl-methyl-fructofuranosid (IV): 30 g II werden in einem 1-l-Kolben (Rückflußkühler und Calciumchloridröhrchen) mit 750 ccm absol. Methanol, 1 ccm Orthoameisensäure-methylester und 3.75 g *p*-Toluolsulfonsäure 9 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit einer Lösung von Natriummethylat in absol. Methanol neutralisiert, abgesaugt und das Methanol i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird mit 150 ccm absol. Äther versetzt, vom unlöslichen toluolsulfonsauren Natrium abfiltriert und der Äther abdestilliert. Ausb. 32 g (92% d. Th.), wasserklarer Sirup. Sdp.₅₋₁₀-4 65°, $[\alpha]_D^{20}$: +40.4° (Chloroform), Lit.⁶⁾: $[\alpha]_D^{20}$: +44.0° (Chloroform).

$C_{10}H_{20}O_6$ (236.3) Ber. CH₃O 52.53 Gef. CH₃O 51.94

⁷⁾ A. WAGNER, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1954.

⁸⁾ H. H. SCHLUBACH und A. SCHEFFLER, Liebigs Ann. Chem. 588, 192 [1954].