

Synthetische Herstellung der Molekelverbindung (III).

Eine Lösung von Gentisinalkohol (I) wurde mit einer ätherischen Lösung von Oxy-methyl-p-benzochinon (II) versetzt. Durch Zugabe von Petroläther krystallisierte die Molekelverbindung aus. Das Produkt wurde mehrmals aus Essigester-Petroläther umkrystallisiert und schmolz dann bei 89–90°. Der Mischschmelzpunkt mit dem aus Kultur-Filtrat isolierten Produkt zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Das Analysenpräparat wurde 48 Stunden bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet.

3,652 mg Subst. gaben 8,020 mg CO₂ und 1,834 mg H₂O

(C₇H₈O₃)₃ · C₇H₆O₃ Ber. C 60,21 H 5,41%
Gef. „ 59,94 „ 5,62%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

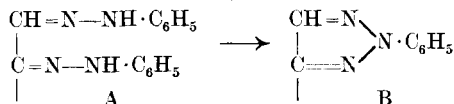
Organisch-chemisches Laboratorium der
Bldg. Technischen Hochschule, Zürich.

185. p-Tolylosotriazole einiger Monosaccharide

von *E. Hardegger* und *H. El Khadem*.

(28. VI. 47.)

Nach *C. S. Hudson* und Mitarb.¹⁾ werden die Phenyllosazone von Zuckern (Teilformel A) bei der Behandlung mit Kupfersulfat in Phenylsotriazole (Teilformel B) umgewandelt.



Die beständigen Phenylsotriazole erwiesen sich an zahlreichen Beispielen zur Charakterisierung und Identifizierung der Phenyllosazone als hervorragend geeignet¹⁾²⁾³⁾.

Unsere kürzlich auf diesem Gebiete begonnenen Untersuchungen³⁾ wurden auf die Osazone anderer aromatischer Hydrazine ausgedehnt. Mit der Variation des aromatischen Substituenten sollte die Löslichkeit der Osotriazole in Wasser vermindert und damit ihre Isolierung vereinfacht werden.

Die Herstellung der p-Tolylosotriazole erfolgte teilweise in Analogie zu den Angaben von *C. S. Hudson* und Mitarb.¹⁾ durch Kochen der in Kupfersulfatlösung suspendierten p-Tolylosazone.

Besser bewährte sich jedoch die im folgenden zur Herstellung von *l*-Xylo-hexose-p-tolylosotriazol (IV) und *l*-Arabo-6-desoxy-

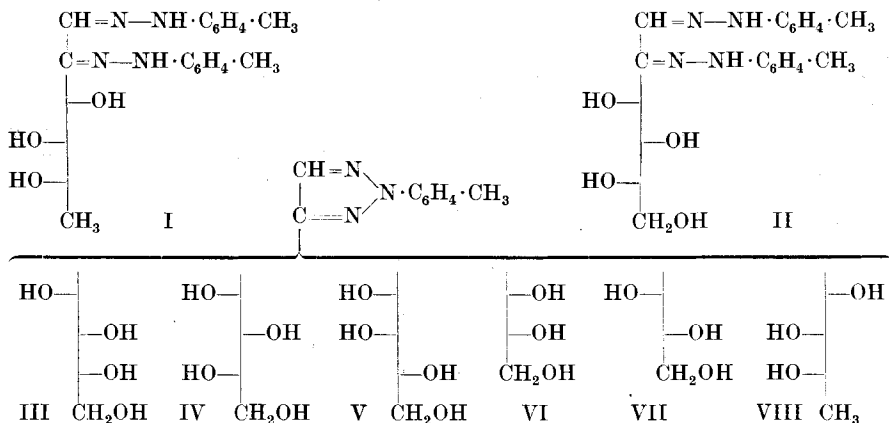
¹⁾ Letzte Mitt. *W. T. Huskins, R. M. Hann* und *C. S. Hudson*, *Am. Soc.* **69**, 1050, 1461 (1947).

²⁾ *P. P. Regna*, *Am. Soc.* **69**, 246 (1947).

³⁾ *E. Hardegger* und *H. El Khadem*, *Helv.* **30**, 900 (1947).

hexose-p-tolylosotriazol (VIII) angegebene Arbeitsweise. Dabei wurden die Osazone der Einwirkung wässriger Kupfersulfatlösung in einem indifferenten, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, z. B. Dioxan, unterworfen. Vergleichsweise nach beiden Methoden aus *l*-Rhamnose hergestelltes *l*-Arabo-6-desoxyhexose-p-tolylosotriazol wurde nach der Vorschrift von *Hudson* (l. c.) in Spuren, bei Anwendung von Dioxan in über 80-proz. Ausbeute erhalten.

Die Reinigung der p-Tolylosotriazole (III–VIII) erfolgte zweckmässig wie jene der Phenylsotriazole¹⁾ durch Sublimation im Hochvakuum bei 130°.



Die hergestellten p-Tolylosotriazole unterscheiden sich in ihrer Löslichkeit in Wasser nur wenig von den entsprechenden Phenylsotriazolen. Sie zeigen auch in ihren übrigen Eigenschaften in analytischer Hinsicht gegenüber den Phenylsotriazolen keine Vorteile. Einige leicht in analysenreinem Zustand erhältliche Acetyl- und Benzoylderivate der Osotriazole krystallisierten in unseren Versuchen nicht, was die Anwendung dieser Verbindungen etwas beschränken dürfte. Allerdings scheint es wahrscheinlich, dass bei eingehender Untersuchung alle erwähnten Derivate in krystalliner Form erhalten werden können.

In der Benennung der p-Tolylosazone (I, II) und der p-Tolylosotriazole (III–VIII) übernahmen wir wie *W. T. Haskins*, *R. M. Hann* und *C. S. Hudson*²⁾ den Nomenklaturvorschlag von *J. C. Sowden*³⁾, der die Aufhebung der Asymmetrie am C-Atom 2 berücksichtigt. Die früher auf Grund ihrer Herstellung als *l*-Rhamnose-p-tolylosazon und *l*-Sorbose-p-tolylosazon bezeichneten Verbindungen I und II sind nach *Sowden* als *l*-Arabo-6-desoxyhexose-p-tolylosazon (I) und *l*-Xylo-hexose-p-tolylosazon (II) zu benennen.

¹⁾ *E. Hardegger* und *H. El. Khadem*, *Helv.* **30**, 900 (1947).

²⁾ *Am. Soc.* **69**, 1050 (1947).

³⁾ *Am. Soc.* **69**, 1047 (1947).

Die Nomenklatur der neu hergestellten Osotriazole III—VIII lautet demnach für III: *d*-Arabo-, IV: *l*-Xylo-, V: *d*-Lyxo-hexose-*p*-tolylosotriazol, VI: *d*-Erythro-, VII: *d*-Threopentose-*p*-tolylosotriazol, VIII: *l*-Arabo-6-desoxyhexose-*p*-tolylosotriazol.

Wir danken der *Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

p-Tolylosazone I, II.

Zur Herstellung der *p*-Tolylosazone wurde 1 g *l*-Rhamnose bzw. *l*-Sorbose in 5 cm³ Wasser gelöst, nach Zugabe von 5 cm³ Eisessig mit 2,25 g *p*-Tolyldiazin versetzt und 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Das aus *l*-Rhamnose hergestellte Osazon (I) krystallisierte während der Reaktion aus der heissen Lösung; das aus *l*-Sorbose erhaltene Osazon (II) krystallisierte beim Erkalten der Reaktionslösung. Nach einigen Stunden wurden die Osazone abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen, aus Alkohol-Wasser einmal umkrystallisiert und zur Analyse 24 Stunden bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

l-Arabo-6-desoxyhexose-*p*-tolylosazon (I) (aus *l*-Rhamnose) schmolz bei 205°.

3,740 mg Subst. gaben 8,886 mg CO₂ und 2,366 mg H₂O

3,074 mg Subst. gaben 0,420 cm³ N₂ (19°, 727 mm)

C₂₀H₂₆O₃N₄ Ber. C 64,84 H 7,07 N 15,12%

Gef. ,, 64,84 ,, 7,08 ,, 15,27%

l-Xylo-hexose-*p*-tolylosazon (II) (aus *l*-Sorbose) schmolz bei 166°.

3,728 mg Subst. gaben 8,470 mg CO₂ und 2,219 mg H₂O

2,412 mg Subst. gaben 0,310 cm³ N₂ (22°, 726 mm)

C₂₀H₂₆O₄N₄ Ber. C 62,16 H 6,78 N 14,20%

Gef. ,, 62,00 ,, 6,66 ,, 14,50%

p-Tolylosotriazole (III—VIII).

Die *p*-Tolylosotriazole aus *d*-Glucose, *d*-Galaktose, *d*-Ribose und *d*-Xylose wurden nach der von *R. M. Hann* und *C. S. Hudson*²⁾ für die Phenylsotriazole ausgearbeiteten Vorschrift hergestellt. Das aus je 1 g Aldose erhaltene Osazon wurde mit 0,8—1 g CuSO₄ · 5H₂O in 50—100 cm³ Wasser 1—2 Stunden am Rückfluss gekocht und heiss von geringen Mengen des roten Niederschlages abfiltriert.

Zur Herstellung der *p*-Tolylosotriazole aus *l*-Sorbose und *l*-Rhamnose wurde eine heisse Lösung von 200 mg CuSO₄ · 5H₂O in 1—2 cm³ Wasser zu den in 3—4 cm³ heissem Dioxan gelösten Osazonen (je 200 mg) gegeben. Die Mischung wurde 15 Minuten gekocht und dann filtriert.

Aus dem Filtrat krystallisierten das *d*-Arabo-hexose-*p*-tolylosotriazol (III), *d*-Threo-pentose-*p*-tolylosotriazol (VII), und *l*-Arabo-6-desoxyhexose-*p*-tolylosotriazol (VIII). Die Präparate wurden 1—2-mal aus Wasser krystallisiert und zur Analyse im Hochvakuum bei 130° sublimiert. Zur Isolierung der *l*-Xylo-hexose-, *d*-Lyxo-hexose- und *d*-Erythro-pentose-*p*-tolylosotriazole (IV, V, VI) war es zweckmässig, die Filtrate vom Kupfer(II)-ion mit Schwefelwasserstoff und von der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat zu befreien³⁾ und zur Trockne einzudampfen. Die Osotriazole IV, V und VI wurden aus Äther⁴⁾ umkrystallisiert und zur Analyse bei 130° im Hochvakuum sublimiert.

Acetate. 100 mg Osotriazol wurden mit 0,5 cm³ Pyridin und 0,5 cm³ Ac₂O 24 Stunden bei 20° gehalten, in Äther aufgenommen und mit 1-n. HCl, 1-n. Soda und Wasser

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ Am. Soc. **66**, 735 (1944).

³⁾ Vgl. *E. Hardegger* und *H. El Khadem*, Helv. **30**, 900 (1947).

⁴⁾ Grössere Mengen Osotriazol werden besser aus Wasser umkrystallisiert.

gewaschen. Die Acetate wurden zur Analyse bei 150° im Hochvakuum destilliert. Die krystallinen Präparate wurden aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Benzoate. Die Lösung von 100 mg Osotriazol in 1 cm³ Pyridin wurde bei 0° mit 0,25 cm³ Benzoylchlorid versetzt und 24 Stunden bei 20° gehalten; dann wurden 3 cm³ absoluter Alkohol zugegeben. Die Mischung wurde nach 15 Minuten in Äther aufgenommen und mit 1-n. HCl, 1-n. Soda und Wasser gewaschen. Die Neutralteile wurden nach Abdestillieren des Äthylbenzoats im Hochvakuum bei 170° zweimal destilliert. Die krystallinen Präparate wurden aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

d-Arabo-hexose-*p*-tolylosotriazol (III). Smp. 208°.

3,565 mg Subst. gaben 7,271 mg CO₂ und 1,938 mg H₂O

2,995 mg Subst. gaben 0,413 cm³ N₂ (22°, 726 mm)

C₁₃H₁₇O₄N₃ Ber. C 55,90 H 6,14 N 15,04%

Gef. „ 55,67 „ 6,09 „ 15,24%

[α]_D = -42° (c = 0,6 in Dioxan-Wasser 3:1)

Tetra-acetat. Smp. 112°.

3,755 mg Subst. gaben 7,757 mg CO₂ und 1,905 mg H₂O

C₂₁H₂₅O₈N₃ Ber. C 56,37 H 5,63%

Gef. „ 56,38 „ 5,68%

[α]_D = -25° (c = 0,6 in Chloroform)

Tetrabenzoat (nicht krystallisiert).

3,702 mg Subst. gaben 9,580 mg CO₂ und 1,594 mg H₂O

C₄₁H₃₃O₈N₃ Ber. C 70,78 H 4,78%

Gef. „ 70,62 „ 4,82%

l-Xylo-hexose-*p*-tolylosotriazol (IV). Smp. 110°.

3,669 mg Subst. gaben 7,536 mg CO₂ und 2,008 mg H₂O

2,552 mg Subst. gaben 0,348 cm³ N₂ (21°, 727 mm)

C₁₃H₁₇O₄N₃ Ber. C 55,90 H 6,14 N 15,05%

Gef. „ 56,05 „ 6,12 „ 15,15%

[α]_D = -34° (c = 0,8 in Feinsprit)

Tetra-acetat¹⁾ (nicht krystallisiert).

3,892 mg Subst. gaben 8,057 mg CO₂ und 1,956 mg H₂O

C₂₁H₂₅O₈N₃ Ber. C 56,37 H 5,63%

Gef. „ 56,49 „ 5,62%

d-Lyxo-hexose-*p*-tolylosotriazol (V). Smp. 133°.

1,642 mg Subst. gaben 3,361 mg CO₂ und 0,918 mg H₂O

3,509 mg Subst. gaben 0,479 cm³ N₂ (20°, 725 mm)

C₁₃H₁₇O₄N₃ Ber. C 55,90 H 6,14 N 15,05%

Gef. „ 55,86 „ 6,26 „ 15,16%

[α]_D = -17° (c = 0,6 in Feinsprit)

Tetra-acetat (nicht krystallisiert).

3,793 mg Subst. gaben 7,831 mg CO₂ und 1,883 mg H₂O

C₂₁H₂₅O₈N₃ Ber. C 56,37 H 5,63%

Gef. „ 56,34 „ 5,56%

¹⁾ Hergestellt von *O. Gener*.

Tetrabenzoat (nicht krystallisiert).

3,662 mg Subst. gaben 9,464 mg CO₂ und 1,628 mg H₂O
 C₄₁H₃₃O₈N₃ Ber. C 70,78 H 4,78%
 Gef. ,, 70,52 ,, 4,98%

d-Erythro-pentose-p-tolylosotriazol (VI). Smp. 100⁰.

3,756 mg Subst. gaben 7,940 mg CO₂ und 2,040 mg H₂O
 2,562 mg Subst. gaben 0,392 cm³ N₂ (23⁰, 727 mm)
 C₁₂H₁₅O₃N₃ Ber. C 57,82 H 6,07 N 16,86%
 Gef. ,, 57,69 ,, 6,07 ,, 16,88%
 [α]_D = +33⁰ (c = 0,6 in Feinsprit)

Triacetat. Smp. 104⁰.

3,758 mg Subst. gaben 7,928 mg CO₂ und 1,888 mg H₂O
 C₁₈H₂₁O₆N₃ Ber. C 57,59 H 5,64%
 Gef. ,, 57,57 ,, 5,62%
 [α]_D = +62⁰ (c = 0,6 in Chloroform)

Tribenzoat. Smp. 111⁰.

3,720 mg Subst. gaben 9,606 mg CO₂ und 1,632 mg H₂O
 C₃₃H₂₇O₆N₃ Ber. C 70,58 H 4,85%
 Gef. ,, 70,47 ,, 4,91%
 [α]_D = +8,3⁰ (c = 0,6 in Chloroform)

d-Threo-pentose-p-tolylosotriazol (VII). Smp. 103⁰.

3,708 mg Subst. gaben 7,859 mg CO₂ und 2,034 mg H₂O
 2,920 mg Subst. gaben 0,441 cm³ N₂ (19⁰, 724 mm)
 C₁₂H₁₅O₃N₃ Ber. C 57,82 H 6,07 N 16,86%
 Gef. ,, 57,84 ,, 6,14 ,, 16,82%
 [α]_D = -52⁰ (c = 0,6 in Feinsprit)

Triacetat (nicht krystallisiert).

3,738 mg Subst. gaben 7,895 mg CO₂ und 1,893 mg H₂O
 C₁₈H₂₁O₆N₃ Ber. C 57,59 H 5,64%
 Gef. ,, 57,64 ,, 5,68%

Tribenzoat (nicht krystallisiert).

3,692 mg Subst. gaben 9,547 mg CO₂ und 1,633 mg H₂O
 C₃₃H₂₇O₆N₃ Ber. C 70,58 H 4,85%
 Gef. ,, 70,56 ,, 4,95%

l-Arabo-6-desoxy-hexose-p-tolylosotriazol (VIII). Smp. 142⁰.

3,720 mg Subst. gaben 8,080 mg CO₂ und 2,166 mg H₂O
 2,538 mg Subst. gaben 0,367 cm³ N₂ (24⁰, 727 mm)
 C₁₃H₁₇O₃N₃ Ber. C 59,30 H 6,51 N 15,96%
 Gef. ,, 59,28 ,, 6,52 ,, 15,89%
 [α]_D = +58⁰ (c = 0,6 in Feinsprit)

Triacetat (nicht krystallisiert).

3,782 mg Subst. gaben 8,096 mg CO₂ und 2,080 mg H₂O
 C₁₉H₂₃O₆N₃ Ber. C 58,60 H 5,95%
 Gef. ,, 58,42 ,, 6,15%

Tribenzoat (nicht kristallisiert).

3,641 mg Subst. gaben 9,423 mg CO₂ und 1,675 mg H₂O

C₃₄H₂₉O₆N₃ Ber. C 70,94 H 5,08%

Gef. „ 70,63 „ 5,15%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

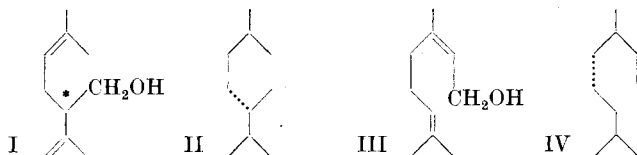
Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

186. Synthese von isomerenfreiem *d,l*-Lavandulol

von *H. Schinz* und *G. Schäppi*¹⁾

(28. VI. 47.)

Vor einigen Jahren haben wir aus französischem Lavendelöl einen neuen Monoterpenalkohol, das *l*-Lavandulol, isoliert²⁾, dem die Struktur eines 2,6-Dimethyl-5-oxymethyl-heptadiens-(2,6) (I) zukommt³⁾ Diese dem Geraniol (III) in mancher Hinsicht ähnliche Substanz ist auch theoretisch von Interesse, weil sie ein sog. „unregelmässiges“ Isoprenskelett (Schema II) besitzt und sich dadurch von der Mehrzahl der andern bekannten Monoterpene, die „regelmässig“ gebaut sind (Schema IV), unterscheidet.



Schon 1922⁴⁾ war in unserm Laboratorium ein Alkohol dargestellt worden⁵⁾, der sich auf Grund späterer Untersuchungen⁶⁾ als unreines *d,l*-Lavandulol erwies. Da dieses Präparat jedoch mit einer gewissen Menge von Isomeren vermennt war, zeigte es in den physikalischen Daten und im Geruch erhebliche Unterschiede gegenüber dem Naturprodukt. Die Synthese war folgendermassen ausgeführt worden:

¹⁾ Vgl. auch Diss. *G. Schäppi*.

²⁾ *H. Schinz* und *C. F. Seidel*, *Helv.* **25**, 1572 (1942).

³⁾ *H. Schinz* und *J. P. Bourquin*, *Helv.* **25**, 1596 (1942).

⁴⁾ *L. Ruzicka* und *A. Röthlisberger*, publiziert erst in *Helv.* **18**, 439 (1935).

⁵⁾ Der Zweck dieser Versuche war die Ausarbeitung eines Verfahrens zur Darstellung von Geraniol, welches auf die Sesquiterpenreihe zur Gewinnung von synthetischem Farnesol hätte übertragen werden sollen.

⁶⁾ *H. Schinz* und *J. P. Bourquin*, l. c.