

Phosphobenzol (III). Das rohe Phenylphosphin (0,37 g; 37% d.Th.) wird mit der äquivalenten Menge Phenyldichlorphosphin versetzt und die Reaktionsmasse wird nach *Köhler & Michaelis*¹⁾ aufgearbeitet. Man erhält so das Phosphobenzol (III) in farblosen, in Dioxan, Tetrahydro-furan, Chloroform, CS₂, heissem Benzol und Campher löslichen, in Alkohol und Äther unlöslichen Kristallen vom Smp. (*Kofler*-Block) ca. 171° (Sintern ab 159°); Smp. in geschlossenem Röhrchen 193°.

5,320 mg Subst. gaben 13,00 mg CO₂ und 2,25 mg H₂O

3,200 mg Subst. gaben 62,7 mg Phosphorammoniummolybdat

C₁₂H₁₀P₂ Ber. C 66,67 H 4,66 P 28,66% Mol.-Gew. 216

Gef. „ 66,68 „ 4,73 „ 28,46% „ 198²⁾

Die Mikroanalysen verdanken wir dem Mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft* (Dr. H. Gysel); das UV.-Spektrum, aufgenommen von Dr. P. Zoller mit einem *Beckman*-Quarz-Spektrophotometer, Mod. DU, verdanken wir der organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel.

Zusammenfassung.

Phenylphosphin wurde durch Reduktion von Dichlorphenylphosphin mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt. Das daraus gewonnene Phosphobenzol erwies sich — im Gegensatz zu den Literaturangaben — als farblose, kristalline Substanz.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

79. Oxydation einiger Mono- und Disaccharide mit Alkali und Sauerstoff

von E. Hardegger, K. Kreis und H. El Khadem.

(26. I. 52.)

Die Oxydation reduzierender Zucker in alkalischer Lösung mit molekularem Sauerstoff nach *Spengler & Pfannenstiel* führt bekanntlich unter Abspaltung von 1 Mol Ameisensäure zu Aldonsäuren, die um ein Kohlenstoffatom ärmer sind als die Ausgangs-Zucker³⁾. Wie wir kürzlich¹⁾ an der Bereitung sämtlicher stereoisomerer Tetronsäuren zeigten, ist das bezüglich Ausbeute den andern in der Zuckerreihe üblichen Abbaureaktionen mindestens ebenbürtige und meist überlegene Verfahren wegen seiner einfachen Durchführung für die präparative Herstellung schwierig zugänglicher Aldonsäuren recht gut geeignet.

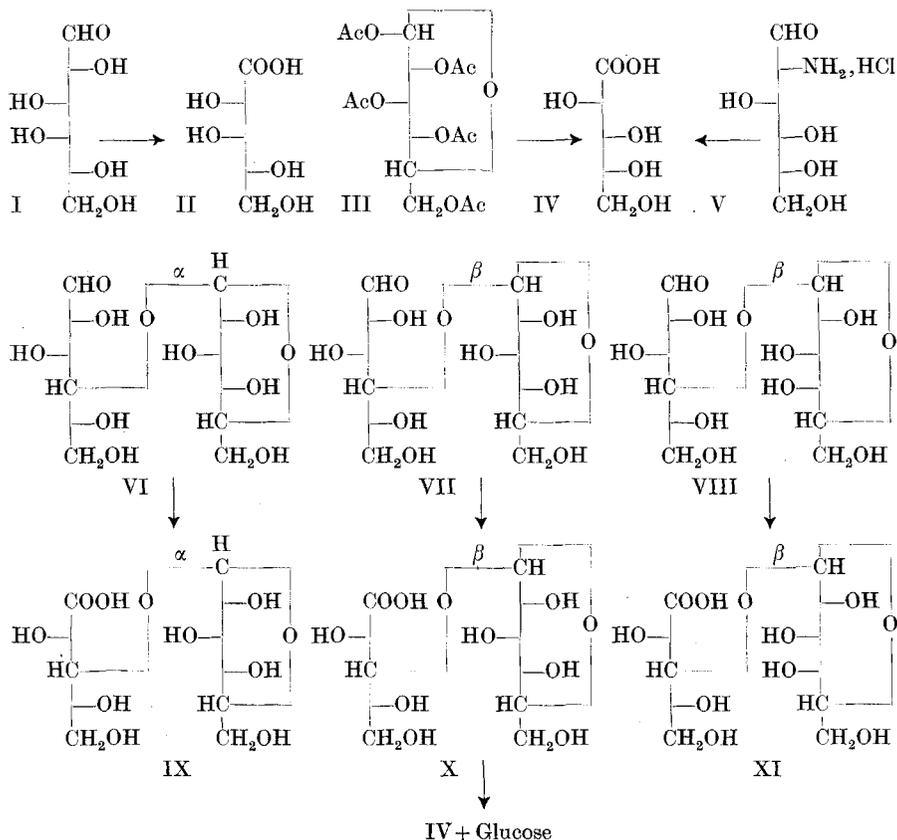
Nach unseren bisherigen Erfahrungen und in Übereinstimmung mit der Literatur³⁾ bestehen unter vergleichbaren Versuchsbedingungen je nach Konstitution und Konfiguration der Zucker beträchtliche

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ In Campher bestimmt.

³⁾ Vgl. *Helv.* **34**, 2343 (1951).

Unterschiede in der Geschwindigkeit des Abbaus und in den Ausbeuten an Aldonsäuren. Aus den Oxydationsprodukten von D-Galactose (I) konnten beispielsweise nur 40% D-Lyxonsäure (II) als Phenylhydrazid isoliert werden, während aus α -D-Glucose über 85% D-Arabonsäure (IV) — als Kaliumsalz isoliert — erhalten wurden¹. Mit β -Pentaacetyl-D-glucose (III) und D-Glucosamin-hydrochlorid (V) erfolgt der Abbau zu D-Arabonsäure (IV) fast gleich gut wie mit D-Glucose. Zur Charakterisierung wurden von D-Arabonsäure (IV) das Phenylhydrazid², das Brucinsalz³ und das noch unbekannte Benzylthiuroniumsalz hergestellt. Universeller und zur Charakterisierung besser geeignet erscheinen nach den Arbeiten von *St. Moore & K. P. Link*⁴) die Benzimidazole der Pentonsäuren.



1) Vgl. dazu *H. S. Isbell*, J. Res. Natl. Bur. Stand. **29**, 227 (1942). Da die Oxydation von Glucose zu Arabonsäure mit geringen Variationen schon mehrfach beschrieben wurde, verzichten wir im experimentellen Teil auf eine Wiedergabe der bekannten Vorschrift.

2) Vgl. z.B. *H. Ohle & G. Berend*, B. **60**, 1166 (1927).

3) *Z. B. J. W. E. Glattfeld*, Am. Chem. J. **50**, 135 (1910).

4) *Z. B. J. Biol. Chem.* **133**, 293 (1940).

In der Patentschrift¹⁾ von *O. Spengler & A. Pfannenstiel* findet sich als einziger Hinweis, dass der Abbau mit Alkali und Sauerstoff auch an reduzierenden Disacchariden durchgeführt werden könne, eine Vorschrift zur Oxydation von Maltose (VI); definierte Abbauprodukte wurden nicht isoliert. Wir haben ebenfalls Maltose (VI) und ausserdem Cellobiose (VII) und Lactose (VIII) dem Abbau mit Alkali und Sauerstoff unterworfen. Erwartungsgemäss liess sich aus den drei Disacchariden je eine Monocarbonsäure $C_{11}H_{20}O_{11}$, nämlich die 3- $[\alpha$ -D-Glucosido]-D-arabonsäure (IX), bzw. die 3- $[\beta$ -D-Glucosido]-D-arabonsäure (X) aus Maltose, bzw. Cellobiose und die 3- $[\beta$ -D-Galactosido]-D-arabonsäure (XI) aus Lactose herstellen und als krist. Brucinsalz isolieren. Die Kristallisation des 3- $[\alpha$ -D-Glucosido]-arabonsäuren Brucins war schwierig durchzuführen; sie erfolgte langsam, auch wenn das Präparat bereits in reiner Form vorlag und angeimpft wurde. Impfkristalle konnten durch Füllen einer methanolisch-wässrigen Lösung der Disaccharidsäure IX mit Äther und Verreiben des Niederschlages mit überschüssigem Äther erhalten werden.

Aus den über die Brucinsalze gereinigten Disaccharidsäuren X und XI liessen sich die bereits bekannten, gut kristallisierten Calciumsalze bereiten, die von *P. A. Levene & M. L. Wolfrom*²⁾ und von *P. A. Levene & O. Wintersteiner*³⁾ ebenfalls aus Cellobiose (VII) und Lactose (VIII), aber auf umständlichem Wege hergestellt worden waren. 3- $[\beta$ -D-Glucosido]-arabonsäure (X) wurde ausserdem durch saure Hydrolyse in D-Glucose und D-Arabonsäure (IV) gespalten; die Spaltstücke wurden als Phenylsazon bzw. Kaliumsalz identifiziert.

Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil⁴⁾.

Oxydation von D-Galactose (I) zu D-Lyxonsäure (II). 9 g D-Galactose wurden in 300 cm³ Wasser und 18 g krist. Bariumhydroxyd in 200 cm³ Wasser gelöst. Die zusammengegebenen Lösungen wurden 4 Tage unter Sauerstoff geschüttelt, wobei 1370 cm³ O₂ (ber. 1250 cm³ O₂) verbraucht wurden. Nach Sättigung mit CO₂ wurde die Mischung durch Celit und anschliessend durch 120 cm³ Wofatit KS filtriert. Das mit 250 cm³ Waschwasser verdünnte Filtrat wurde im Wasserstrahlvakuum zur Trockene eingedampft.

Phenylhydrazid. Der Eindampfrückstand wurde in 10 cm³ Wasser gelöst, nach Zugabe von 5 cm³ Phenylhydrazin 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt und erneut im Vakuum zur Trockene eingedampft. Das aus Methanol-Essigester umkristallisierte D-Lyxonsäure-phenylhydrazid (5,5 g) vom Smp. 164° (u. Zers.) wurde zur Analyse 48 Std. bei 20° im Hochvakuum getrocknet.

3,859 mg Subst. gaben 7,278 mg CO₂ und 2,198 mg H₂O
 $C_{11}H_{16}O_5N_2$ Ber. C 51,55 H 6,29% Gef. C 51,47 H 6,37%
 $[\alpha]_D = -10^{\circ}$ (c = 1,3 in Wasser⁵⁾)

¹⁾ DRP. 618164.

²⁾ J. Biol. Chem. **77**, 671 (1928).

³⁾ J. Biol. Chem. **75**, 315 (1927).

⁴⁾ Alle Smp. sind korrigiert.

⁵⁾ *J. U. Neff, O. F. Hedenburg & J. W. E. Glattfeld*, Am. Soc. **39**, 1650 (1917), fanden $[\alpha]_D = -14^{\circ}$ in Wasser.

Kalium-D-arabonat aus β -Pentaacetyl-D-glucose (III). 3,9 g β -Pentaacetyl-glucose wurden zu einer eiskalten Lösung von 7 g KOH in 150 cm³ Wasser gegeben und die Mischung 5 Tage bei 18° unter Sauerstoff geschüttelt, wobei 300 cm³ O₂ (ber. 250 cm³ O₂) aufgenommen wurden. Die gelbliche Lösung wurde durch 140 cm³ Wofatit KS filtriert und aus Filtrat und Waschwasser die Essigsäure durch mehrmaliges Eindampfen im Vakuum abgetrieben. Der gelbliche Eindampfrückstand wurde in 10 cm³ Wasser gelöst und der Lösung 0,7 g K₂CO₃ zugegeben. Die durch kurzes Erwärmen geklärte Lösung wurde mit 40 cm³ Methanol versetzt, worauf beim Erkalten 1,4 g Kalium-D-arabonat auskristallisierten.

Oxydation von D-Glucosamin-hydrochlorid (V). 1,5 g Glucosamin-hydrochlorid und 3 g krist. Bariumhydroxyd wurden in 100 cm³ Wasser 8 Tage unter Sauerstoff geschüttelt. Der Verbrauch an Sauerstoff betrug 260 cm³ (ber. 175 cm³ O₂). Die Lösung wurde analog der oben gegebenen Vorschrift unter Verwendung von 40 cm³ Wofatit KS aufgearbeitet. Die Ausbeute an Kalium-arabonat betrug 1,0 g.

Brucinsalz der D-Arabonsäure (IV). Das aus Wasser-Methanol umkristallisierte Präparat vom Smp. 158° (u. Zers.)¹⁾ wurde zur Analyse 48 Std. bei 20° im Hochvakuum getrocknet.

3,654 mg Subst. gaben 7,709 mg CO₂ und 2,020 mg H₂O

C₂₈H₃₆O₁₀N₂·1,5H₂O Ber. C 57,23 H 6,34% Gef. C 57,57 H 6,19%

$[\alpha]_D = -23^\circ$ (c = 1,1 in Wasser)¹⁾

D-Arabonsäure-phenylhydrazid. Das aus Methanol-Essigester umkristallisierte Präparat vom Smp. 208—209° (u. Zers.)²⁾ wurde zur Analyse 24 Std. bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

3,638 mg Subst. gaben 6,862 mg CO₂ und 2,074 mg H₂O

C₁₁H₁₆O₅N₂ Ber. C 51,55 H 6,29% Gef. C 51,49 H 6,38%

$[\alpha]_D = -13^\circ$ (c = 0,9 in Wasser)²⁾

S-Benzyl-thiuronium-D-arabonat. 0,6 g Barium-D-arabonat wurden in 5 cm³ Methanol suspendiert und 0,52 g S-Benzylthiuronium-sulfat in 10 cm³ heissem Methanol zugegeben. Das Bariumsulfat wurde abfiltriert und das Benzylthiuroniumsalz mit Aceton gefällt. Das aus Methanol-Aceton umkristallisierte Analysenpräparat vom Smp. 144—145° wurde 24 Std. bei 40° im Hochvakuum getrocknet.

3,632 mg Subst. gaben 6,249 mg CO₂ und 1,977 mg H₂O

C₁₃H₂₀O₆N₂S Ber. C 46,98 H 6,07% Gef. C 46,95 H 6,10%

$[\alpha]_D = +3,6^\circ$ (c = 0,5 in Methanol)

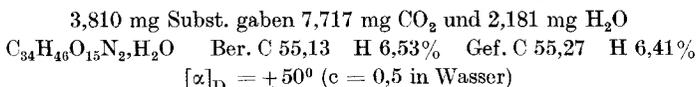
3-[α -D-Glucosido]-D-arabonsäure (IX). *Oxydation von Maltose (VI)*. Die Lösung von 20 g krist. Bariumhydroxyd in 150 cm³ Wasser wurde unter Sauerstoff mit einem Vibrator intensiv durchgewirbelt. Im Verlauf von 2—3 Std. wurden 18 g Maltose in 200 cm³ Wasser zur Lösung des Bariumhydroxyds zutropft. Die Oxydation der Maltose erfolgte in der stets von Sauerstoffblasen durchsetzten Mischung unter leichter Erwärmung. Nach 22 Std. waren 1250 cm³ Sauerstoff (ber. 1250 cm³ O₂) verbraucht. Die Mischung wurde mit CO₂ gesättigt und nacheinander durch wenig Celit und 120 cm³ Wofatit KS filtriert. Das Filtrat wurde mit 240 cm³ Waschwasser vereinigt und unter fortwährend mittels einer Kapillare zugesetztem Methanol im Wasserbad am Wasserstrahlvakuum zur Trockene eingedampft. Die rohe 3-[α -D-Glucosido]-D-arabonsäure (IX) (ca. 17 g) wurde als gelbliche, sehr zähflüssige Masse erhalten.

Brucinsalz. Die rohe Säure IX (ca. 17 g) wurde in 30 cm³ heissem Wasser gelöst und mit einer heißen Lösung von 24 g Brucin in 50 cm³ Methanol versetzt. Im Verlauf

¹⁾ J. W. E. Glattfeld, Am. Chem. J. **50**, 135 (1913), fand für das wasserfreie Präparat den Smp. 167—170° und $[\alpha]_D = -26^\circ$ in Wasser.

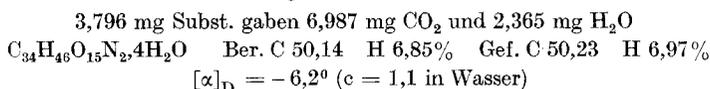
²⁾ H. Ohle & G. Berend, B. **60**, 1166 (1927), fanden den Smp. 213—214° und $[\alpha]_D = -14^\circ$ in Wasser.

von 20 Min. wurde das Methanol auf dem Wasserbad abgedampft, die Mischung auf 20° gekühlt und zur Entfernung des überschüssigen Brucins mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die im Vakuum zu einem Sirup eingeeengte Lösung wurde vorsichtig mit Methanol bis zur Trübung versetzt und angeimpft. Das Brucin-3-[α -D-glucosido]-D-arabonot kristallisierte sehr langsam im Verlauf mehrerer Tage in Warzen. Das mit Alkohol-Methanol 1:1 gewaschene Brucinsalz wog 7,2 g. Aus den Mutterlaugen liessen sich nochmals 3,2 g Brucinsalz gewinnen. Das erneut umkristallisierte Präparat vom Smp. 152—154° (u. Zers.) wurde zur Analyse 48 Std. bei 20° im Hochvakuum getrocknet.

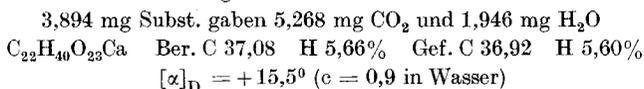


3-[β -D-Glucosido]-D-arabonsäure (X). *Oxydation von Cellobiose (VII)*. 9,4 g Cellobiose in 100 cm³ Wasser wurden, wie im oben beschriebenen Ansatz mit Maltose, zu 11 g krist. Bariumhydroxyd in 150 cm³ Wasser gegeben und mit Sauerstoff oxydiert. Nach 20 Std. waren 800 cm³ Sauerstoff (ber. 670 cm³ O₂) aufgenommen. Die Aufarbeitung der Disaccharid-säure X erfolgte analog jener von IX. Die in Form einer gelblichen, zähflüssigen Masse anfallende rohe Säure X wog 8,3 g.

Brucinsalz. Aus 8,3 g roher Säure X wurden 7,6 g Brucinsalz erhalten. Das aus Wasser-Alkohol kristallisierte Präparat vom Smp. 149—150° (u. Zers.) wurde zur Analyse 48 Std. bei 20° im Hochvakuum getrocknet.

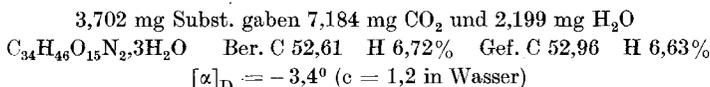


Calciumsalz. 2,4 g Brucinsalz vom Smp. 149—150° (u. Zers.) wurden in 30 cm³ Wasser gelöst und nach Zugabe von 0,2 g Calciumhydroxyd unter Umschütteln leicht erwärmt. Das ausgefallene Brucin wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit Chloroform entfernt. Aus der im Vakuum eingeeengten Lösung kristallisierte das Calciumsalz nach Zugabe von Alkohol. Das aus Wasser-Alkohol umkristallisierte Analysenpräparat wurde 48 Std. bei 20° im Hochvakuum getrocknet.

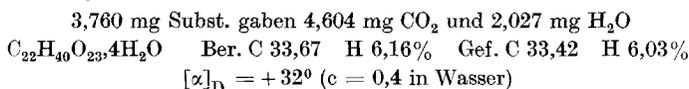


3-[β -D-Galactosido]-D-arabonsäure (XI). *Oxydation von Lactose (VIII)*. Die Oxydation von 18 g Lactose und die Aufarbeitung der Oxydationsprodukte erfolgte wie der Abbau von Maltose (VI) zur Säure IX. Die rohe, gelbliche, zähflüssige Säure XI wog 16,5 g.

Brucinsalz. Aus 8,2 g roher Säure XI wurden 10,1 g Brucinsalz vom Smp. 144—145° (u. Zers.) erhalten. Das aus Wasser-Methanol umkristallisierte Präparat wurde zur Analyse 48 Std. bei 20° im Hochvakuum getrocknet.



Calciumsalz. 2,7 g Brucinsalz vom Smp. 144—145° (u. Zers.) führten zu 0,71 g Calciumsalz, das aus Wasser-Methanol umkristallisiert und zur Analyse 48 Std. bei 20° im Hochvakuum getrocknet wurde.



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

Zusammenfassung.

D-Galactose, β -Pentaacetyl-glucose und D-Glucosamin-hydrochlorid wurden in alkalischer Lösung mit molekularem Sauerstoff nach *Spengler & Pfannenstiel* zu D-Lyxonsäure, bzw. D-Arabonsäure abgebaut und die beiden Pentonsäuren als Derivate charakterisiert. Erstmals wurde gezeigt, dass der Abbau auch an reduzierenden Disacchariden wie Maltose, Cellobiose, Lactose durchführbar ist und die noch unbekannte 3-[α -D-Glucosido]-D-arabonsäure, die 3-[β -D-Glucosido]- und 3-[β -D-Galactosido]-D-arabonsäuren leicht zugänglich macht. Die Isolierung der Hexosido-pentonsäuren erfolgte über die ebenfalls bisher noch unbekanntenen, gut kristallisierten Brucinsalze.

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

80. Zur Kenntnis der Zucker-osazone

2. Mitteilung¹).

Über das 3,6- und das 5,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol

von E. Hardegger und E. Schreier.

(26. I. 52.)

In der Konstitutionsermittlung des *Diels*'schen „Anhydro-glucose-phenylosazons“ als 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosazon kommen dem 3,6-Anhydro-D-psicose-phenylosotriazol und dem 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosotriazol (VII) Schlüsselstellungen zu¹).

Für die Sicherstellung der Konstitution dieser 3,6-Anhydro-triazole war es von Bedeutung, dass beide aus D-Fructose-phenylosotriazol (I) unter Versuchsbedingungen hergestellt werden können, die jede Veränderung des Phenylosotriazol-Systems ausschliessen. Die Umwandlung des Fructose-triazols I in das 3,6-Anhydro-psicose-triazol wurde bereits beschrieben¹). Für die Herstellung des 3,6-Anhydro-fructose-triazols VII aus I war es naheliegend, einen Weg über das voraussichtlich leicht zugängliche 6-Tosyl-triazol X zu versuchen. Das Tosylat X schien auch für die Darstellung des 5,6-Anhydro-triazols XII geeignet, dessen Eigenschaften uns im Vergleich mit jenen der 3,6-Anhydro-triazole interessierten.

Die Einwirkung von 1,5 Mol Tosylchlorid in Pyridin bei 20° auf D-Fructose-phenylosotriazol (I) gab erwartungsgemäss als Hauptprodukt in 40 bis 45-proz. Ausbeute das 6-Tosyl-D-fructose-phenylosotriazol (X). Als kristallisierte Nebenprodukte wurden in geringer

¹) Vgl. 1. Mitteilung, E. Hardegger & E. Schreier, Helv. **35**, 232 (1952).