

der erhitzten Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser wieder unverändert ausfällt. Die Mol.-Gew.-Bestimmung in Campher deutet auf ein Acetyl-derivat hin.

Meinem Assistenten Hrn. Walther Meyer statue ich für seine geschickte Mitwirkung bei dieser Arbeit meinen besten Dank ab.

356. Karl Freudenberg und Ralph M. Hixon: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, IV.¹⁾: Versuche mit Galaktose und Mannose.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 31. Juli 1923.)

Unlängst wurde gezeigt²⁾, daß ein Hydroxyl aus der Kette der Glucose durch den Hydrazinrest ersetzt werden kann, wenn der Toluol-sulfonsäure-ester der Diaceton-glucose (I) mit Hydrazin verkocht wird. Da die so entstehende Diaceton-hydrazino-glucose (II) bei der Ab-spaltung der Acetonreste ein Pyrazolderivat (III) liefert³⁾, wurde des weiteren geschlossen, daß der Hydrazinrest am Kohlenstoffatom 3 haftet und daß in der Diaceton-glucose (I) demnach das 3-Hydroxyl frei ist. Bis dahin konnte als freies Hydroxyl außer dem genannten hauptsächlich das in 6-Stellung befindliche in Betracht kommen; bei der Niederschrift der oben erwähnten Arbeit war uns noch nicht bekannt, daß unmittelbar zuvor P. A. Levene und G. M. Meyer⁴⁾ auf gänzlich anderem Wege gleichfalls zur Formel I gelangt waren, da sie zeigen konnten, daß die 6-Stellung in der Diaceton-glucose besetzt ist.

Diese erfreuliche Übereinstimmung bestärkt uns in der Auffassung, daß die eingangs geschilderte Reaktionsfolge zur Konstitutionsbestimmung bei derartigen Zucker-Derivaten geeignet ist. Wir haben deshalb die bisher unbekannten Diacetonverbindungen der Galaktose und Mannose derselben Umwandlung zu unterwerfen gesucht. Aber die Reaktion verläuft hier anders.

Die Diaceton-galaktose — als zähflüssiges, im Vakuum destillierbares Öl erinnert sie an die unlängst beschriebene Diaceton-xylose⁵⁾ — setzt sich in Gegenwart von Pyridin glatt mit Toluol-sulfochlorid um. In der entstehenden Toluolsulfo-diaceton-galaktose (IV) sei in Anlehnung an die entsprechende Glucose-Verbindung, sonst aber durchaus willkürlich für den Rest der Diaceton-galaktose die Formel IV' angenommen.

Hydrazin wirkt auf diese Verbindung viel leichter ein als auf das Glucose-Derivat; aber das entstandene primäre Hydrazin (V)⁶⁾ will nicht krystallisieren. Auch seine nachweislich entstehenden Kondensationsprodukte mit Benzaldehyd, *m*-Nitro-benzaldehyd, Piperonal und Aceton haben unschöne Eigenschaften; um so bessere aber zeigt das Additionsprodukt mit Phenylisocyanat⁷⁾. Dieses Reagens lagert sich 2-mal an unter Bildung des Dianilids einer substituierten Hydrazin-dicarbonsäure (VI).

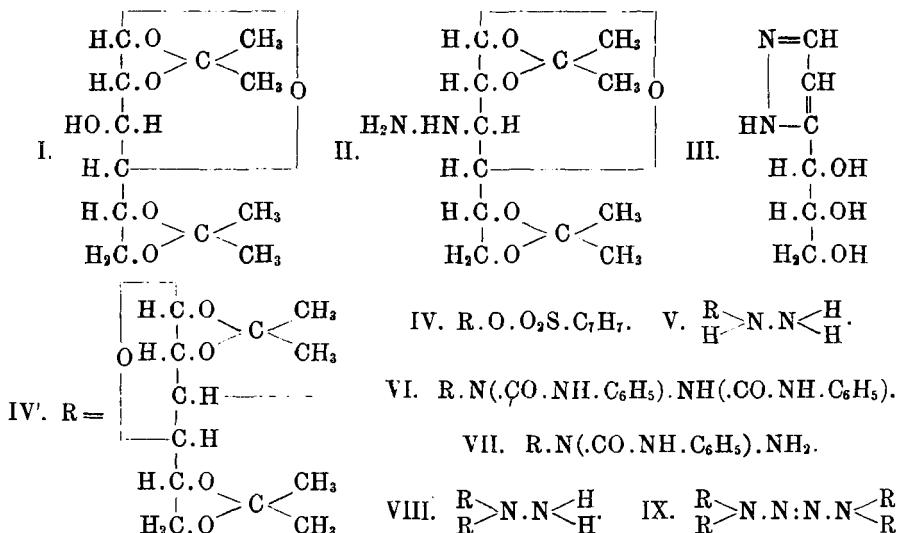
¹⁾ III. Mitteilung: B. 56, 1243 [1923]. ²⁾ B. 55, 3233 [1922].

³⁾ B. 56, 1243 [1923]. Zur Berichtigung eines Druckfehlers auf S. 1246 sei mitgeteilt, daß die spez. Drehung $+5.6^{\circ}$ beträgt. Das Präparat ist nach einer Feststellung der Chem. Fabrik E. Merck physiologisch unwirksam.

⁴⁾ Journ. biol. chem. 54, 805 [1922]. ⁵⁾ B. 55, 3239 [1922].

⁶⁾ für diese Formel und die folgenden gilt das über Formel IV Gesagte.

⁷⁾ Diese Reaktion hat Hr. A. Doser ausgeführt.



Die Reaktion steht im Einklang mit der von Th. Curtius und A. Burkhardt⁸⁾ festgestellten Wechselwirkung zwischen Phenylisocyanat und Hydrazin, die zum Dianilid der Hydrazin-dicarbonsäure führt. Das Anilid VII der Monocarbonsäure wird nicht beobachtet; bemerkenswert ist, daß E. Fischer⁹⁾ zwischen Äthyl-hydrazin und dem Isocyanat nur einmalige Addition nach Art der Formel VII beobachtet hat.

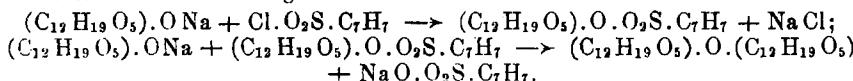
Das so charakterisierte primäre Hydrazin (V) ist in Wasser spiegelnd löslich und entsteht als Hauptprodukt (schätzungsweise 60%) bei der Umsetzung der Toluolsulfo-Verbindung (IV) mit Hydrazin. Daneben bildet sich mit etwa 30% Ausbeute ein schön krystallisierendes Nebenprodukt, das in Wasser sehr schwer, in Säuren spielend löslich ist und als sekundäres Hydrazin der Formel VIII erkannt wurde. Die Verbindung ist als *asymm. Di-(diaceton-galaktosyl)-hydrazin* zu bezeichnen. Durch Oxydation entsteht glatt das krystalline Tetrazen IX, *Tetra-(diaceton-galaktosyl)-tetrazen*, in dem also 4 Diaceton-galaktose-Reste die Stickstoffkette flankieren. So eigenartig diese Reaktionsfolge auch sein mag, einen Einblick in die Konstitution der Diaceton-galaktose gewährt sie nicht. Als einziges kann ausgesagt werden, daß sich in dieser Zucker-Verbindung das erste Aceton in 1.2-Stellung befindet, weil Fehlingsche Lösung von ihr nicht reduziert wird. Die bei der Glucose geglückte Überführung des primären Hydrazins in ein Pyrazol will bei der Galaktose nicht gelingen. Vielleicht kann die Konstitution aus der Methylverbindung erschlossen werden; wir haben bereits festgestellt, daß die Monomethyl-diaceton-galaktose leicht entsteht.

Mannose reagiert mit Aceton leichter als alle bisher untersuchten Zucker. Die nahezu quantitativ entstehende Diaceton-mannose (X?) krystallisiert prachtvoll; auch sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Der Versuch, ihre Konstitution wie bei der Glucose zu ermitteln, scheiterte bereits an der Toluolsulfo-Verbindung, die nicht gefaßt werden konnte.

Die Wechselwirkung zwischen *Diaceton-mannose* und *Toluol-sulfochlorid* verläuft sehr merkwürdig. In Gegenwart von Pyridin findet Reaktion statt, aber

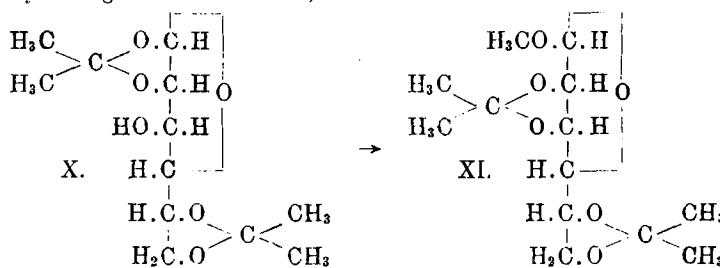
⁸⁾ J. pr. [2] 58, 220 [1898]. ⁹⁾ A. 199, 295 [1879].

die offenbar sehr reaktionsfähige Toluolsulfo-Verbindung scheint mit dem Pyridin sofort unter Bildung eines quartären Ammoniumsalzes zu reagieren. Wenn Diaceton-mannose-Natrium (siehe unten) in Petroläther mit Toluol-sulfochlorid umgesetzt wird, reagiert die entstehende Toluolsulfo-Verbindung sofort mit noch vorhandenem Natriumsalz. Werden 2 Mol. Natriumsalz mit 1 Mol. Toluol-sulfochlorid umgesetzt, so wird genau 1 Mol. Natriumchlorid und 1 Mol. toluol-sulfonsaures Natrium erhalten. Wir deuten die Reaktion folgendermaßen:



Tatsächlich wird nach Entfernung des in geringem Überschuß zugesetzten Diaceton-mannose-Natriums¹⁰⁾ ein schwefel-, chlor- und natrium-freies Produkt erhalten. Ob ihm jedoch die von obiger Gleichung geforderte Formel eines Äthers aus 2 Mol. Diaceton-mannose zukommt, konnten wir noch nicht entscheiden, weil das Produkt amorph ist.

Umso besser gelingt die Darstellung einer Monomethyl-diaceton-mannose. Aber auch sie zeigt ein ganz unerwartetes Verhalten. Wenn die Acetonreste wie üblich mit sehr verd. Säuren abgespalten werden, so wird auch das Methyl abgelöst. Stets wurde, selbst bei möglichst geringer Einwirkung, reine Mannose erhalten. Das ätherartig gebundene Methyl wird also ebenso leicht abgespalten wie etwa das Methyl in den Methyl-glucosiden. Man könnte vermuten, daß die Methyl-diaceton-mannose ein Diaceton-methylmannosid (etwa der Formel XI) sei. Da aber in der Diaceton-mannose (X?), die Fehlingsche Lösung nicht reduziert, das Carbonyl bestimmt durch das eine Aceton besetzt ist, könnte die Verbindung XI nur durch Umlagerung während der — übrigens sehr gelind verlaufenden — Methylierung entstanden sein, etwa nach dem Schema:



Wer diese Deutung ablehnt, muß sich mit dem Gedanken vertraut machen, daß die Methyläther der Zuckerarten keineswegs immer so beständig sind, wie es bisher angenommen wurde.

Die Diaceton-hexosen bilden mit Natrium in indifferenten Lösungsmitteln leicht lösliche Alkoholate, die sich mit Jodmethyl glatt zu den Monomethyl-diaceton-hexosen umsetzen. Wir konnten auf diese Weise leicht die bereits von J. C. Irvine¹¹⁾ und seinen Mitarbeitern beschriebenen Monomethyl-derivate der Glucose und Fructose bereiten. Diese liefern nach den englischen Autoren dasselbe mono-methylierte Osazon. Daraus ergibt sich, daß auch für die Diaceton-fructose eine Formel mit freiem 3-Hydroxyl verlangt werden muß. Unlängst wurde gezeigt¹²⁾, daß die 3 Heterocyclen der Diaceton-fructose nur dann spannungsfrei sind, wenn die Sauerstoff-Brücke der Fructose, die dieser Verbindung zugrunde liegt, von 2 nach 6 reicht.

¹⁰⁾ Die Petroläther-Lösung wird mit festem Natriumbicarbonat geschüttelt; dieses geht in Soda über und setzt Diaceton-mannose, die auskristallisiert, in Freiheit.

¹¹⁾ Soc. 95, 1220 [1909], 103, 564 [1913]. ¹²⁾ B. 56, 1243 [1923].

Daß solche 1,5-Ringe in den Zuckern vorkommen können, haben B. Helferich und Th. Malcomes¹³⁾ durch das Studium ihrer vereinfachten Zuckertypen erwiesen. Kurz danach konnten M. Bergmann und A. Miekeley¹⁴⁾ — dies sei hier nachgetragen, weil es damals leider versäumt wurde — im Methyl-cyclo-acetal des δ-Aceto-butylalkohols ein 1,5-Glucosid von der Empfindlichkeit des Rohrzuckers beschreiben und den bisher diskutierten Formeln der Rohrzucker-Fructose eine solche mit 6-gliedrigem Heterocyclo-Beigesellen. Inzwischen haben W. N. Haworth und W. H. Linnel¹⁵⁾ den Beweis für einen solchen Ring in der Fructose des Rohrzuckers erbracht. Die von K. Freudenberg und A. Doser aufgestellte Formel der Diaceton-fructose gewinnt durch diese Ergebnisse an Interesse. Wegen der Wichtigkeit der hier berührten Probleme schien es uns gut, den Beweis der Identität der Osazone aus Monomethyl-glucose und -fructose zu erhärten, denn darauf stützt sich die Ableitung einer Formel für die Diaceton-fructose. Die Nachprüfung hat die Bestätigung der Beobachtungen von J. C. Irvine ergeben.

Beschreibung der Versuche.

Diaceton-galaktose.

200 g feingepulverte Galaktose werden bei Zimmertemperatur mit 21 roeknem Aceton, das 20 g Chlorwasserstoff enthält, 36 Stdn. mit Glasperlen geschüttelt. Die hellgelbe Lösung wird filtriert, dabei bleibt die größte Menge der Galaktose unverändert zurück. Diese wird noch 2-mal in der gleichen Weise behandelt. Die Acetonlösungen werden sogleich mit Blei-carbonat von der Salzsäure befreit, wieder filtriert, mit etwas frischem Blei-carbonat versetzt und bei Unterdruck eingedampft. Die verschiedenen Portionen werden vereinigt; sie enthalten 40 g umgesetzte Galaktose. Der Sirup enthält viel gebundenes Chlor und zersetzt sich bei der Destillation. Deshalb wird mit Äther verdünnt, vom Blei-carbonat filtriert, mit wäßriger 50-proz. Kalilauge geschüttelt, bis die Ätherschicht chlorfrei ist und schließlich mit Kaliumcarbonat getrocknet. Der Äther wird an der Pumpe abgedampft, zuletzt bei 70°. Die Diaceton-galaktose geht unter 0.2—0.5 mm Druck bei 131—139° ohne Zersetzung als sehr zähes farbloses Öl über. Die Ausbeute beträgt 40 g oder 70% der in Lösung gegangenen Galaktose.

Zur Analyse wurde noch einmal destilliert.

0.1164 g Sbst.: 0.2352 g CO₂, 0.0838 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₆ (260.16). Ber. C 55.35, H 7.75. Gef. C 55.11, H 8.05.

$$[\alpha]_{Hg \text{ gelb}} \text{ in Acetylen-tetrachlorid: } \frac{-8.750 \times 2.10}{1 \times 1.56 \times 0.1934} = -60.90.$$

Löslichkeit und äußere Beschaffenheit erinnern an Diaceton-xylose. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

Neuerdings haben O. Svanberg und K. Sjöberg¹⁶⁾ bei der Bereitung der Diaceton-xylose mit Erfolg Schwefelsäure statt Chlorwasserstoff verwendet. Auch die Diaceton-galaktose bildet sich sehr glatt unter dem Einfluß von Aceton-Schwefelsäure. Ihr. A. Doser hat folgende Vorschrift ausgearbeitet: 80 g Galaktose werden mit 31 Aceton, das 84 ccm konz. Schwefelsäure enthält, unter Zusatz von Glasperlen 48 Stdn. geschüttelt. 3 g unveränderte Galaktose werden von der tiefbraunen Flüssigkeit abfiltriert; alsdann wird ein dicker Brei von gelöschtem Kalk einge-tragen und 2 Tage geschüttelt. Die jetzt hellgelbe Mischung wird auf 1/5 eingedampft und filtriert; das Aceton wird alsdann bei Unterdruck nach Zugabe von wenig Calciumcarbonat verdampft. Der Sirup wird in Äther gelöst, mit Kalium-

¹³⁾ B. 55, 702 [1922].

¹⁴⁾ B. 55, 1392 [1922]; vergl. ferner B. 54, 2187 [1921] und A. 432, 319 [1923].

¹⁵⁾ Soc. 123, 294 [1923]. ¹⁶⁾ B. 56, 863 [1923].

carbonat getrocknet, filtriert, wieder eingengt (68 g) und ist in diesem Zustande zur unten beschriebenen Umsetzung geeignet.

Toluolsulfo-diaceton-galaktose (IV).

20 g rohe, nicht destillierte Diaceton-galaktose werden mit Pyridin und Toluol-sulfochlorid nach dem früher beschriebenen Verfahren¹⁷⁾ behandelt. Die Temperatur steigt auf 60°; nach 3—4 Stdn. ist die Reaktion beendet. Die Aufarbeitung schließt sich genau der für die entsprechende Glucose-Verbindung gegebenen Vorschrift an. Zuletzt wird 2-mal aus der 2-fachen Menge heißem Methyl- oder Äthylalkohol umgelöst; gegebenenfalls ist Tierkohle anzuwenden. Die Ausbeute beträgt bei Verwendung destillierter Diaceton-galaktose 95% d. Th.; aus Rohsirup werden 83% gewonnen (der Sirup als reine Diaceton-galaktose gerechnet). Die Verbindung schmilzt bei 91—92°. Die Lösungsverhältnisse und der bittere Geschmack entsprechen der Glucose-Verbindung. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

0.1275 g Sbst.: 0.2576 g CO₂, 0.0746 g H₂O.

C₁₉H₂₆O₈S (414.28). Ber. C 55.04, H 6.33. Gef. C 55.10, H 6.54.

$$[\alpha]_{Hg\text{ gelb}} \text{ in Acetylen-tetrachlorid: } \frac{-9.00 \times 2.169}{1 \times 1.56 \times 0.1986} = -64.70.$$

Dianilid der

[Diaceton-galaktosyl]-hydrazin-dicarbonsäure (VI).

10 g Toluolsulfo-diaceton-galaktose werden in 25 g entwässertem Hydrazin 20 Stdn. auf 50—70° erhitzt. Die feste Toluolsulfo-Verbindung geht allmählich in eine harzige hellgelbe Masse über. Jetzt wird 4-mal mit 15 ccm trocknem Äther ausgezogen, dieser 2-mal mit 5 ccm 50-proz. Kalilauge gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und bei Unterdruck über Schwefelsäure verdunstet. Der farblose Sirup zeigt langsame Gasentwicklung. Er wird sofort mit 4 ccm Wasser angerührt. Dabei scheidet sich das sekundäre Hydrazin mit Ausgangsmaterial vermischt ab; es wird abfiltriert. Die wässrige Lösung, die große Mengen der nicht krystallisierenden Diaceton-hydrazino-galaktose enthält, wird unter Kühlung mit dem gleichen Volumen 50-proz. Kalilauge versetzt; dabei scheidet sich ein Öl aus, das in Äther aufgenommen wird. Nach Trocknen des Äthers mit Kaliumcarbonat wird tropfenweise mit 3.5 g Phenylisocyanat versetzt¹⁸⁾. Noch während des Zutropfens scheiden sich farblose Krystalle ab; nach einem Stehen tritt starke Gelbfärbung und weitere Krystallisation ein. Nach 12 Stdn. wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Pyridin umkrystallisiert. Die Substanz ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Am besten eignet sich zum Umkrystallisieren das Gemisch der Methylcyclohexanole oder Pyridin. Nadelförmige Krystalle, die bei 227° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute ist sehr gut.

Die Analysen verschiedener Krystallisationen gaben keine ganz scharfen Werte.

0.1636, 0.1540, 0.1895, 0.1375 g Sbst.: 0.3642, 0.3448, 0.4200, 0.3039 g CO₂, 0.0906, 0.0933, 0.1103, 0.0806 g H₂O. — 0.1738, 0.1603 g Sbst.: 17.7, 16.5 ccm N (32, 27°, 752, 749 mm, 50-proz. KOH).

C₂₆H₃₂O₇N₄ (512.29).

Ber. C 60.90, H 6.30, N 10.94.

Gef. » 60.71, 61.06, 60.46, 60.38, » 6.20, 6.78, 6.51, 6.56, » 11.26, 11.54.

¹⁷⁾ B. 55, 935 [1922].

¹⁸⁾ Diesen Versuch hat Hr. A. Doser ausgeführt.

Die Reaktionsmasse aus Toluolsulfo-diaceton-galaktose und Hydrazin wurde zuerst wie bei der Glucose (Freudenberg und Brauns) aufgearbeitet. Aus Äther krystallisierte die Hauptmenge des unten beschriebenen sekundären Hydrazins, in den Mutterlaugen hinterblieb zur Hauptsache das primäre Hydrazin als Sirup. Als dieser in Gegenwart von Natriumcarbonat der Dampf-Destillation unterworfen wurde, ging kein flüchtiger Anteil über; der Sirup verwandelte sich jedoch in eine harzige Masse, die geringe Mengen einer krystallinischen Substanz enthielt. Sie konnte mit Alkohol abgespült und aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert werden. Sie schmilzt bei 152—153° und enthält Stickstoff, aber keinen Schwefel. Der Stoff ist leicht löslich in den übrigen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Auch aus der wäßrigen Lösung des primären Hydrazins konnte diese Substanz in ganz geringer Menge isoliert werden.

asymm. Di-[diaceton-galaktosyl]-hydrazin (VIII).
(Mitbearbeitet von Hrn. A. Doser).

Die vom primären Hydrazin befreite Krystallmasse wird noch mehrmals mit wenig Wasser angerieben, bis sie fest zurückbleibt. Zur Abtrennung der unveränderten Toluolsulfo-Verbindung wird das sekundäre Hydrazin mit verd. Essigsäure herausgelöst und sofort mit Kalilauge ausgefällt. Das getrocknete Produkt wird in Benzol gelöst, abfiltriert und nach dem Verdunsten des Benzols (Vakuum) 2-mal aus etwa 2 Tln. warmem Alkohol umkrystallisiert (Nadeln). Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt bis zu 1.5 g (27% d. Th.). 10% Toluolsulfo-Verbindung bleiben unverändert.

Das sekundäre Hydrazin schmilzt bei 129—130°; es ist in absolutem Alkohol leichter löslich als in wäßrigem; Äther und Aceton lösen es ziemlich leicht, in Wasser ist es so gut wie unlöslich, leicht löslich dagegen in verd. Säuren. In Wasser reduziert es Fehlingsche Lösung nicht, auch nicht in der Wärme. Der Grund ist wohl in der geringen Löslichkeit zu suchen. In Gegenwart von 20-proz. Alkohol reduziert es in der Hitze langsam.

Die Substanz nimmt an der Luft Wasser oder Kohlendioxyd auf, die bei 100° im Vakuum abgegeben werden.

0.1787 g Sbst.: 0.3651 g CO₂, 0.1233 g H₂O. — 0.1780 g Sbst.: 8.60 ccm N (15°, 752 mm, 50-proz. KOH).

C₂₄H₄₀O₁₀N₂ (516.34). Ber. C 55.78, H 7.81, N 5.42. Gef. C 55.74, H 7.72, N 5.66.

$$[\alpha]_{\text{Hg gelb}}^{15} \text{ in Acetylen-tetrachlorid} = \frac{-3.360 \times 1.360}{0.5 \times 1.57 \times 0.0758} = -77^{\circ}.$$

Tetra-[diaceton-galaktosyl]-tetrazen (IX).

1 g sekundäres Hydrazin wird in 25 ccm trocknem Aceton mit fein gepulvertem Kaliumpermanganat in kleinen Mengen versetzt, bis die Rotfärbung 2 Stdn. bestehen bleibt. Das Filtrat wird bei Unterdruck eingedampft, der krystallinische Rückstand in Äther gelöst und von den Resten des Braunsteins abfiltriert. Nach Verjagen des Äthers wird mit 1-proz. Salzsäure gewaschen (zur Entfernung des sekundären Hydrazins) und 2-mal aus 10 Tln. heißem 95-proz. Alkohol umkrystallisiert (mikroskopische Prismen). Die Verbindung hält hartnäckig das Lösungsmittel fest und schmilzt nach dessen Entfernung (80°, 15 mm) bei 103—104°. Sie ist in Äther, Ligroin und den übrigen organischen Lösungsmitteln außer wäßrigem Alkohol leicht löslich. In Wasser und verd. Säuren löst sie sich nicht.

0.2007, 0.1150 g Sbst.: 0.4106, 0.2363 g CO₂, 0.1359, 0.0780 g H₂O. — 0.1670 g Sbst.: 8.20 ccm N (16.5°, 742 mm, 50-proz. KOH).

C₄₈H₇₆O₂₀N₄ (1028.6). Ber. C 56.00, H 7.45, N 5.45. Gef. C 55.80, 56.06, H 7.56, 7.59, N 5.65.

$$[\alpha]_{\text{Hg gelb}}^{15} \text{ in Acetylen-tetrachlorid} = \frac{-3.96^0 \times 1.787}{1 \times 1.57 \times 0.0591} = -76.3^0.$$

Diaceton-mannose.

Mannose wird mit der 15-fachen Menge Aceton, das 1% Chlorwasserstoff enthält, 10—12 Stdn. geschüttelt, bis aller Zucker gelöst ist. Die freie Salzsäure wird mit Bleicarbonat entfernt und die Lösung bei Unterdruck eingeengt. Dabei krystallisiert die Diacetonverbindung in Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind, aus. Sie wird aus der 12-fachen Gewichtsmenge Petroläther umkrystallisiert. Die Ausbeute an farblosem Material beträgt 84—90% d. Th. Die Diaceton-mannose schmilzt bei 118°. Sie löst sich in 8 Tln. Äther, in Benzol und Wasser und verhält sich auch anderen Lösungsmitteln gegenüber wie die entsprechende Glucose-Verbindung. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

0.1624, 0.1250 g Sbst.: 0.3300, 0.2537 g CO₂, 0.1170, 0.0886 g H₂O.
 $C_{12}H_{20}O_6$ (260.16). Ber. C 55.35, H 7.75. Gef. C 55.42, 55.35, H 8.06, 7.93.

$$[\alpha]_{\text{Hg gelb}}^{19} \text{ in Acetylen-tetrachlorid} = \frac{+2.00^0 \times 2.224}{1 \times 1.55 \times 0.2004} = +14.3^0.$$

Methylverbindungen.

Die Diacetonverbindungen der Glucose, Galaktose, Mannose und Fructose lassen sich ohne Verlust in die entsprechenden Methylverbindungen überführen, wenn ihre Natriumsalze mit Methyljodid umgesetzt werden. Diese Salze bilden sich rasch unter Wasserstoff-Entwicklung, wenn die Lösung der Diacetonverbindungen in einer indifferenten Flüssigkeit mit Natrium versetzt wird. Die Natriumsalze lösen sich in Petroläther, Äther und Benzol leichter als die freien Diaceton-zucker. An der Luft bilden sie die Hydroxylverbindungen zurück. Auch trocknes Natriumbicarbonat bewirkt Zersetzung des Natriumsalzes; steht z. B. eine Lösung von Diaceton-mannose-Natrium in Petroläther über Natriumbicarbonat, so scheidet sich alsbald Diaceton-mannose ab. Bei der Verdunstung des Lösungsmittels bleiben die Natriumsalze als harzige, hellgelbe Massen zurück. Die Lösung des Diaceton-fructose-Natriums bräunt sich beim längeren Stehen sowie beim Erwärmen, während die übrigen Salze beständiger sind. Deshalb empfiehlt es sich, das Natriumsalz der Diaceton-fructose in 5 Tln. trockenem Benzol zu bereiten, weil in diesem Lösungsmittel die Reaktion dank der größeren Löslichkeit der Diaceton-fructose schneller abläuft; bei den anderen Diaceton-zuckern sind 3 Tle. Äther vorzuziehen; die Diaceton-mannose löst sich darin in dem Maße, wie das Natriumsalz entsteht.

Vor der Methylierung ist das Lösungsmittel weitgehend bei Unterdruck zu verjagen. 10 g Diaceton-hexose werden in einer 100 ccm fassenden Druckflasche mit 30 ccm trockenem Äther (bei Fructose 50 ccm Benzol) übergossen und unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit über Natrium-Stückchen aufbewahrt, die im Überschuß zugesetzt werden. Die Wasserstoff-Entwicklung ist in 3—4 Stdn. beendet. Das überschüssige Natrium wird bis auf einige Dezigramme mit einem ausgezogenen Glasstäbe herausgenommen; alsdann wird bei Unterdruck bis zur Sirup-Konsistenz eingedunstet, mit 11 g Jodmethyl (2 Mol.) versetzt und verschlossen 24—28 Stdn. bei 30—40° aufbewahrt. Die mit Äther verdünnte Lösung wird vom Natriumjodid filtriert, das Salz mit Äther gründlich ausgewaschen und die Ätherlösung wieder verdunstet. Im Falle der Diaceton-fructose wird das Methylderivat sofort krystallinisch erhalten; entsprechend Irvin's Angabe

wird es mit wenig Wasser gewaschen und aus Ligroin umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 85—90% d. Th. (Schmp. 115°). Bei Glucose, Mannose und Galaktose hinterbleibt ein Sirup, der im Vakuum der Volmer-Pumpe destilliert wird. Die Diaceton-methyl-hexosen werden mit einer Ausbeute von 70% d. Th. gewonnen.

Diaceton-methyl-galaktose.

Die Verbindung siedet unter 0.2—0.5 mm bei 109—115° und ist noch dickflüssiger als die Mannose-Verbindung. Bis jetzt (3 Monate) ist sie noch nicht krystallisiert.

Zur Analyse wurde 2-mal fraktioniert.

0.1364 g Sbst.: 0.2854 g CO₂, 0.1011 g H₂O.

C₁₃H₂₂O₆ (274.18). Ber. C 56.90, H 8.09. Gef. C 57.06, H 8.29.

$$[\alpha]_{\text{Hg gelb}}^{19} \text{ in Acetylen-tetrachlorid} = \frac{-10.55^\circ \times 2.351}{1 \times 1.56 \times 0.2516} = -63.20^\circ$$

Diaceton-methyl-mannose.

Die Verbindung siedet unter 0.2—0.5 mm bei 118—124° als farblose Flüssigkeit von der Konsistenz des Glycerins. Nach einem Monat kristallisierte sie vollständig. Die Verbindung lässt sich nicht umkristallisieren und schmilzt bei 37°.

Zur Analyse diente eine 2-mal fraktionierte Probe:

0.1221 g Sbst.: 0.2541 g CO₂, 0.0900 g H₂O.

C₁₂H₂₂O₆ (274.18). Ber. C 56.90, H 8.09. Gef. C 56.76, H 8.25.

$$[\alpha]_{\text{Hg gelb}}^{19} \text{ in Acetylen-tetrachlorid} = \frac{-6.09^\circ \times 2.186}{1 \times 1.55 \times 0.2083} = -41.00^\circ$$

3-Methyl-glucose und 3-Methyl-fructose.

Zur Abspaltung der Acetongruppen verwandten wir statt der von Irvine und Hogg benutzten verd. Salzsäure schwache Schwefelsäure. 10 g Diaceton-methyl-glucose werden in 200 ccm 50-proz. Methylalkohol, die 2.2 g Schwefelsäure enthielten, gelöst und am Rückflußkühler gekocht. Nach 1 Stde. ist die volle Reduktionskraft gegenüber Fehlingscher Lösung erreicht; die Flüssigkeit wird noch 1 Stde gekocht, heiß mit Bariumcarbonat neutralisiert und filtriert. Jetzt wird bei Unterdruck verdampft, der Sirup in Methylalkohol gelöst, wieder eingedampft und der Krystallisation überlassen. Nach einiger Zeit wird abgesaugt und mit Methylalkohol und Äther gewaschen. Die Ausbeute ist sehr gut. An der Fructose verläuft die Reaktion ebenso.

Das Osazon wurde nach der allgemeinen Vorschrift E. Fischers bereitet und 2-mal aus absol. Methylalkohol umkristallisiert. Es schmilzt bei 178° ohne Zersetzung¹⁹⁾; der Mischschmelzpunkt der aus Methyl-fructose und Methyl-glucose bereiteten Osazone ist derselbe.

Osazon aus 3-Methyl-glucose: $[\alpha]_{\text{Hg gelb}}^{16}$ in Pyridin =

$$-\frac{7.17^\circ \times 1.083}{0.5 \times 0.99 \times 0.0907} = -173^\circ (\pm 4^\circ).$$

Osazon aus 3-Methyl-fructose:

$$-\frac{5.56^\circ \times 1.066}{0.5 \times 0.99 \times 0.0715} = -168^\circ (\pm 4^\circ).$$

Die Ablesung war wegen der starken Farbe ungenau.

¹⁹⁾ Wir finden demnach den Schmelzpunkt höher als J. C. Irvine und J. P. Scott, Soc. 103, 573 [1913].

Wird Diaceton-methyl-mannose ebenso hydrolysiert, so entsteht keine Spur einer Methyl-mannose, sondern Mannose selbst, die durch den Schmelzpunkt, die Analyse, Gärprobe und das Osazon gekennzeichnet wurde. Auch als 20-mal schwächere Schwefelsäure verwendet wurde — dabei mußte bis zum Eintritt der vollen Reduktionskraft 10 Stdn. gekocht werden —, war das Ergebnis das gleiche.

Hrn. H. Fickentscher sprechen wir für seine wertvolle Hilfe unsern besten Dank aus.

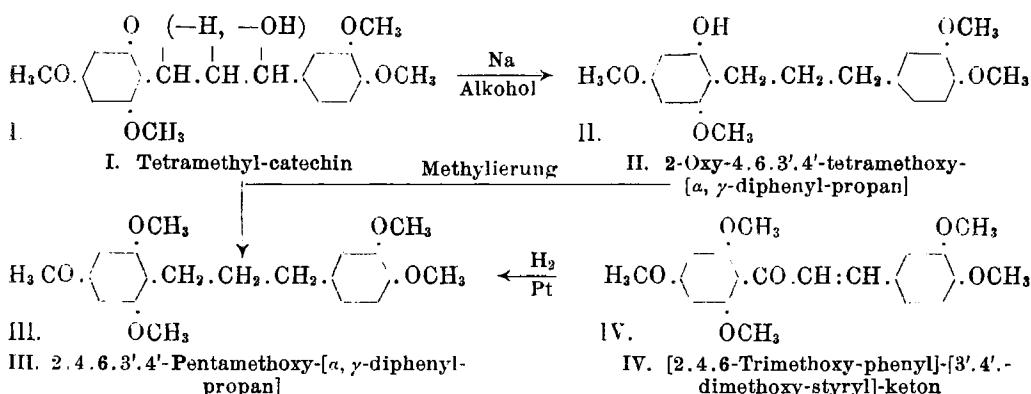
Karlsruhe i. B. und Jowa (Ver. St. A.).

357. Karl Freudenberg und Ernst Cohn: Das Kohlenstoffgerüst des Catechins (14. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 31. Juli 1923.)

Das weit verbreitete Catechin ist nebst seinen Stereoisomeren die Stammform einer umfangreichen Gerbstoffklasse; soll diese erforscht werden, so ist zunächst die Konstitution des Catechins aufzuklären. Pflanzenchemische Betrachtungen halten zu der Vermutung geführt¹⁾, daß diese ganze Gerbstoffklasse mitsamt dem Catechin den Flavonen und Anthocyanidinen nahestehen müsse und somit vom α, γ -Diphenyl-propan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, abzuleiten sei; den Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme erbrachte die Synthese eines Abbauproduktes des Catechins, das St. v. Kostanecki und V. Lampe²⁾ durch Reduktion des Tetramethyl-catechins und nachherige Methylierung erhalten hatten. Ihre Reaktionsfolge läßt sich unter Berücksichtigung neuerer Ergebnisse³⁾ folgendermaßen deuten:



Das Pentamethoxy-[diphenyl-propan] (III) konnte synthetisch durch Hydrierung des aus Trimethyl-phloracetophenon und Veratrumaldehyd zugänglichen Chalkons (IV) gewonnen werden⁴⁾.

¹⁾ B. 53, 1416 [1920]. ²⁾ B. 40, 720 [1907].

³⁾ Neu bezüglich der Formulierung von I; B. 55, 1734 [1922], 56, 1185 [1923].

⁴⁾ B. 53, 1416 [1920].