

1-Chlor-2.3.5.6-tetracetyl-glucose aus der Pentacetyl-mono-aceton-glucose.

Über 5 g der Verbindung wurden etwa 10 ccm trockner Chlorwasserstoff im Einschmelzrohr kondensiert und nach dem Zuschmelzen 40 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Der nach dem Öffnen des Rohres und Abdampfen des Chlorwasserstoffs hinterbleibende Rückstand wurde mehrfach mit trockenem Äther aufgenommen und eingedampft. Aus der ätherischen Lösung schieden sich einige Krystalle ab, die sich aber an der Luft in der für empfindliche Halogenosen charakteristischen Weise zersetzten. Der zurückbleibende Sirup zeigte folgende Konstanten:

$[\alpha]_D^{20} = +46.5^0$  (Chloroform,  $c = 1.182$ ).

0.1478 g Subst.: 0.0558 g AgCl. — Ber. Cl 9.67, gef. 9.35.

Durch Schütteln mit Silbercarbonat in wäßrigem Aceton wurde ein chlor-freies Produkt erhalten:

$[\alpha]_D^{20} = +30.5^0$  (Chloroform,  $c = 1.055$ ).

**263. Hans Heinrich Schlubach und Joachim Vorwerk:  
Untersuchungen über *l*-Sorbose (I. Mitteil.).**

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 22. Juli 1933.)

Während uns für den Vergleich mit der Glucose eine Reihe von anderen Aldosen zur Verfügung steht, die bereits eingehender untersucht sind, beschränkt sich unsere Kenntnis der Ketosen im wesentlichen auf die *d*-Fructose und ihre Derivate. Denn die Mehrzahl der anderen, mit einiger Sicherheit überhaupt bekannt gewordenen Ketosen sind derart schwer zugänglich, daß die für eine eingehende Untersuchung erforderlichen Mengen fehlen.

Am ehesten ist bisher noch die *l*-Sorbose mit Hilfe der bakteriellen Oxydation aus Sorbit nach G. Bertrand<sup>1)</sup> zu erhalten gewesen; allein das hierzu erforderliche Ausgangsmaterial, der Sorbit, stand nicht in genügender Menge zur Verfügung. Dies hat sich geändert, seitdem dieser Hexit durch die I.-G. Farbenindustrie A.-G. technisch hergestellt und unter dem Namen Sionon in den Handel gebracht wird.

Die Oxydation des Sorbits mit Hilfe des *Bacterium xylinum* ließ sich nach der Vorschrift von G. Bertrand gut durchführen; allein wir fanden, daß bei größeren Ansätzen das Ergebnis durch Eintritt von Fremdinfektionen, besonders durch Schimmelpilze, beeinträchtigt, wenn nicht ganz aufgehoben wurde.

Diesem Nachteile konnten wir dadurch begegnen, daß wir den üblichen Gehalt der Nährlösung an Essigsäure von etwa 0.15 % auf 0.5 % steigerten. Die Wachstums-Geschwindigkeit der Kulturen wurde hierdurch nicht beeinträchtigt, die Infektions-Gefahr aber so sehr verringert, daß es sogar gelang, unsterilisierte Kulturen ohne Fremdinfektion bis zur Höchst-ausbeute an Sorbose heranzuzüchten. Ansätze, bei denen eine Fremdinfektion bereits eingetreten war, konnten wir dadurch retten, daß wir auf die betreffenden Kolonien Eisessig auftropften und sie dadurch abtöteten. Die Ausbeuten an roher Sorbose lagen, bezogen auf angesetztes Sionon, zwischen 50–75 %.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] **15**, 627 [1896].

Auf Grund dieser Erfahrungen gelang es uns, die zur Untersuchung erforderlichen Mengen von *l*-Sorbose zu gewinnen. Die Konstanten des Zuckers wurden neu bestimmt. Es wurden folgende Werte gefunden:

Schmp. 159—161°;  $[\alpha]_D^{20} = -43.2^\circ$  (Wasser,  $c = 2.3$ ).

Von einfachen Derivaten wurde bisher lediglich ein Methylsorbid von E. Fischer<sup>2)</sup> beschrieben, das wohl als das  $\beta$ -Methyl-*n*-sorbid anzusehen ist. Da Acetyl-derivate noch nicht bekannt sind, haben wir zunächst untersucht, inwieweit sich diese in Anlehnung an die bei der Fructose gemachten Erfahrungen gewinnen lassen. Die Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure unter Bedingungen, wie sie nach C. S. Hudson und D. H. Brauns<sup>3)</sup> zur Bildung der krystallisierten  $\beta$ -Pentacetyl-fructose führen, ergab bei der Sorbose nur einen braunen, sich bald zersetzenden Sirup. Ein günstigeres Ergebnis hatte die Anwendung von Chlorzink als Katalysator. Unter Einhaltung besonderer Bedingungen erhielten wir mit seiner Hilfe in guter Ausbeute eine schön krystallisierende Pentacetylverbindung der Sorbose mit folgenden Eigenschaften:

Schmp. 96.5—97.5°;  $[\alpha]_D^{18} = +2.9^\circ$  (Chloroform,  $c = 2$ )<sup>4)</sup>.

Wir haben versucht, diese Acetylverbindung in eine Halogenose umzuwandeln. Obgleich wir, wie im Versuchs-Teil näher beschrieben wird, alle in Betracht kommenden Methoden der Halogenosen-Bildung versuchten, konnten wir in keinem Falle zu einem krystallisierten Produkt gelangen. Die Acetylverbindung erwies sich auffallend indifferent gegen Halogenwasserstoff und nahm erst nach sehr langer Einwirkung zwei und mehr Atome Halogen auf. Dieses Verhalten erinnert an dasjenige der sogenannten  $\alpha$ -Pentacetyl-fructose, für welche E. Pacsu und F. V. Rich<sup>5)</sup> es kürzlich wahrscheinlich gemacht haben, daß sie die Acetylverbindung der Ketoform der Fructose ist. Auch für die analoge, von P. Brigl und R. Schinle<sup>6)</sup> gewonnene Pentabenzoyl-fructose ist die gleiche Struktur angenommen worden. Wir glauben daher, daß unsere Pentacetylverbindung die 1,3,4,5,6-Pentacetyl-keto-*l*-sorbose ist. Für diese Annahme spricht auch die Drehung der Verbindung, die für ein  $\beta$ -Derivat zu hoch, für ein  $\alpha$ -Derivat, analog wie bei der Fructose, zu tief ist.

Es scheint demnach auch bei der Sorbose die Neigung zur Bildung von Derivaten der Ketoform größer zu sein als bei der Glucose und hierin allgemein ein charakteristischer Unterschied zwischen den Ketosen und Aldosen zu liegen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Pentacetyl-*l*-sorbose.

10 g scharf getrocknete und feingepulverte Sorbose wurden in eine eisgekühlte Lösung von 1 g wasserfreiem Zinkchlorid in 200 ccm Essigsäure-anhydrid eingetragen und unter Umschütteln gelöst, was etwa 2—4 Stdn. in Anspruch nahm. Nachdem diese Lösung 25—30 Stdn. bei Zimmer-Temperatur gestanden hatte, wurden unter Rühren 250 ccm Eiswasser zugegeben. Das Rühren wurde fortgesetzt, bis nach etwa 2—3 Stdn.

<sup>2)</sup> B. **28**, 1159 [1895].      <sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1283 [1915].

<sup>4)</sup> Soeben (Compt. rend. Acad. Sciences **196**, 1733 [1933]) beschreibt G. Arragon die gleiche Verbindung, die er in ähnlicher Weise erhalten hat.

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 1697 [1932].      <sup>6)</sup> B. **66**, 325 [1933].

Klärung eingetreten war. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf auf 500 g Natriumbicarbonat gegossen, 12 Stdn. stehen gelassen, darauf 4-mal mit Chloroform ausgezogen. Die mit Calciumchlorid getrocknete Lösung wurde bei 40° im Vakuum eingeeengt und der zurückbleibende, hellgelbe Sirup mit 100 ccm Alkohol versetzt. Die Krystallisation setzte sofort ein und war nach wenigen Stunden beendet. Ausbeute 60–70 % d. Th. Schmp. 96.5–97.5°.

$[\alpha]_D^{20} = +2.9^0$  (Chloroform,  $c = 2$ ).

$C_2H_3O$  ber. 55.13, gef. 55.4;  $M$  (in Benzol) ber. 390.17, gef. 375.7.

72.9 mg Subst.: 131.8 mg  $CO_2$ , 38.5 mg  $H_2O$ . — 44.3 mg Subst.: 80.4 mg  $CO_2$ , 22.0 mg  $H_2O$ . — 199.9 mg Subst.: 361.5 mg  $CO_2$ , 103.5 mg  $H_2O$ .

$C_{16}H_{22}O_{11}$ . Ber. C 49.23, H 5.68. Gef. C 49.31, 49.50, 49.37, H 5.91, 5.56, 5.79.

Durch Verseifung mit  $n/3$ -Barytwasser konnte die Sorbose aus der Pentacetylverbindung in einer Ausbeute von 56.5 % wiedergewonnen werden.

### Versuche zur Gewinnung von Halogenosen der Sorbose.

1. 3 g Acetylverbindung wurden 19 Stdn. mit trockenem Chlorwasserstoff unter einem Druck von etwa 43 Atm. behandelt, der Chlorwasserstoff abgeblasen und der zurückbleibende Sirup mit Äther versetzt. Der sogleich in einer Ausbeute von 1.8 g (= 60 %) ausfallende Krystallbrei bestand aus unverändertem Ausgangsmaterial.

2. Über 2.5 g Acetylverbindung wurden im Einschmelzrohr etwa 10 ccm trockener Chlorwasserstoff kondensiert und das geschlossene Rohr 77 Stdn. bei Raum-Temperatur aufbewahrt. Auch nach dieser langen Einwirkungszeit wurden beim Aufarbeiten 1.3 g (= 55 %) unverändertes Ausgangsmaterial neben 1.1 g eines Sirups erhalten, dessen Chlorgehalt auf eine Dichlor-aceto-sorbitose hinwies:

0.1445 g Subst.: 0.1127 g AgCl. —  $C_{12}H_{16}O_7Cl_2$ . Ber. Cl 20.67. Gef. Cl 19.29.

3. 5 g Acetylverbindung, in 10 ccm Chloroform gelöst, wurden mit 1.1 g Aluminiumchlorid und 3.7 g Phosphorpentachlorid unter Erwärmen auf dem Wasserbade 1 Stde. digeriert, die Lösung mit bicarbonat-haltigem Eiswasser durchgeschüttelt, getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Es wurden 1.5 g (= 30 %) unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten; der nicht krystallisierte Anteil enthielt nur 2.01 % Chlor.

4. Über je 3 g scharf getrockneter Acetylverbindung wurden etwa 10 ccm trockener Bromwasserstoff kondensiert, die in der folgenden Übersicht angegebene Zeit im Einschlußrohr bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen, der Bromwasserstoff abgeblasen und mit Äther aufgearbeitet, vom auskrystallisierenden Anteil abgetrennt und der Sirup analysiert:

Einwirkungszeit in Minuten	% zurück- gewonnenes Ausgangsmaterial	Nicht krystallisierender Rückstand $[\alpha]_D$	% Br
15	92	—	—
50	42	—	—
70	—	—7.8°	16.96
150	—	—15.6°	37.79
240	—	—22.5°	44.30

5. Auf 10 g Acetylverbindung wurde 150 Min. trockener Bromwasserstoff im Einschlußrohr zur Einwirkung gebracht. Der bei der Aufarbeitung hinterbleibende Sirup hatte einen Bromgehalt von 45.88 %. Nach Behandlung mit Silbercarbonat und wäbrigem Aceton sank er auf 25.54 %. Eine Krystallisation war in keinem Falle zu erreichen. Eine andere Probe wurde mit Silbercarbonat und Methylalkohol umgesetzt. Hierbei sank der Bromgehalt auf 23.17 %. Es ergab sich dagegen ein Methoxylgehalt von 9.17 %.