

Es dürfte ein Gemisch vorgelegen haben. Die Farbreaktion nach *Keller-Kilian*<sup>1)</sup> war positiv (blau).

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule (Leitung *W. Manser*), Zürich, ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

---

## 21. *l*-Idose aus *d*-Glucose, sowie ein neuer Weg zur *l*-Idomethylose<sup>2)</sup>

von **A. S. Meyer** und **T. Reichstein**.

(19. XII. 45.)

*Ohle* und Mitarbeiter<sup>3)</sup> glaubten, eine Reaktionsfolge gefunden zu haben, nach der es möglich sei, von der *d*-Glucose zur *l*-Idose zu gelangen; wie aber jüngst gezeigt wurde<sup>4)</sup>, beruhten ihre Schlussfolgerungen auf einem Irrtum. *Hess* und *Neumann*<sup>5)</sup> führten *d*-Glucose in methylierte Derivate der *l*-Idose über, und es scheint ihnen gelungen zu sein, daraus den freien Zucker in unreiner Form zu bereiten. Diese Befunde würden eine Nachprüfung rechtfertigen. Einen Weg von der *d*-Glucose zu methylierten Derivaten der *d*-Idose beschreiben *Lake* und *Peat*<sup>6)</sup>. Kürzlich ist mitgeteilt worden, wie man von der *d*-Galaktose in relativ guten Ausbeuten zu Derivaten<sup>7)</sup>, sowie zur freien *d*-Idose<sup>8)</sup> gelangen kann, die auf diese Weise erstmals in reinem Zustand<sup>9)</sup><sup>10)</sup> gewonnen wurde. Für die Bereitung von *l*-Idose hat dieses Verfahren jedoch wenig Interesse, da die als Ausgangsmaterial benötigte *l*-Galaktose zu schwer zugänglich ist. Das einzige praktisch brauchbare, aber sehr mühselige Verfahren zur Bereitung von *l*-Idose war bisher die Reduktion des *l*-Idonsäurelactons mit Na-Amalgam<sup>11)</sup><sup>12)</sup>. Wir fanden nun, dass es auf zwei etwas verschiedenen Wegen gelingt, ausgehend von *d*-Glucose in brauchbaren Ausbeuten, die sich sicherlich noch steigern lassen, *l*-Idose herzustellen. Von einem Zwischenprodukt aus kann man auch zur kürzlich beschriebenen *l*-Idomethylose<sup>13)</sup> gelangen.

<sup>1)</sup> *C. C. Keller*, Ber. dtsch. Pharm. Ges. **5**, 277 (1895); *H. Kiliani*, Arch. Pharm. **234**, 273 (1896); **251**, 567 (1913).

<sup>2)</sup> Auszug aus Diss. *A. S. Meyer*, die demnächst erscheint.

<sup>3)</sup> *H. Ohle*, *L. v. Vargha*, B. **62**, 2435 (1929).

<sup>4)</sup> *E. Seebeck*, *A. S. Meyer*, *T. Reichstein*, Helv. **27**, 1142 (1944).

<sup>5)</sup> *K. Hess*, *F. Neumann*, B. **68**, 1360 (1935).

<sup>6)</sup> *W. H. S. Lake*, *S. Peat*, Soc. **1939**, 1069.

<sup>7)</sup> *L. F. Wiggins*, Soc. **1944**, 522.

<sup>8)</sup> *E. Sorkin*, *T. Reichstein*, Helv. **28**, 1 (1945).

<sup>9)</sup> *E. Sorkin*, *T. Reichstein*, Helv. **28**, 662 (1945).

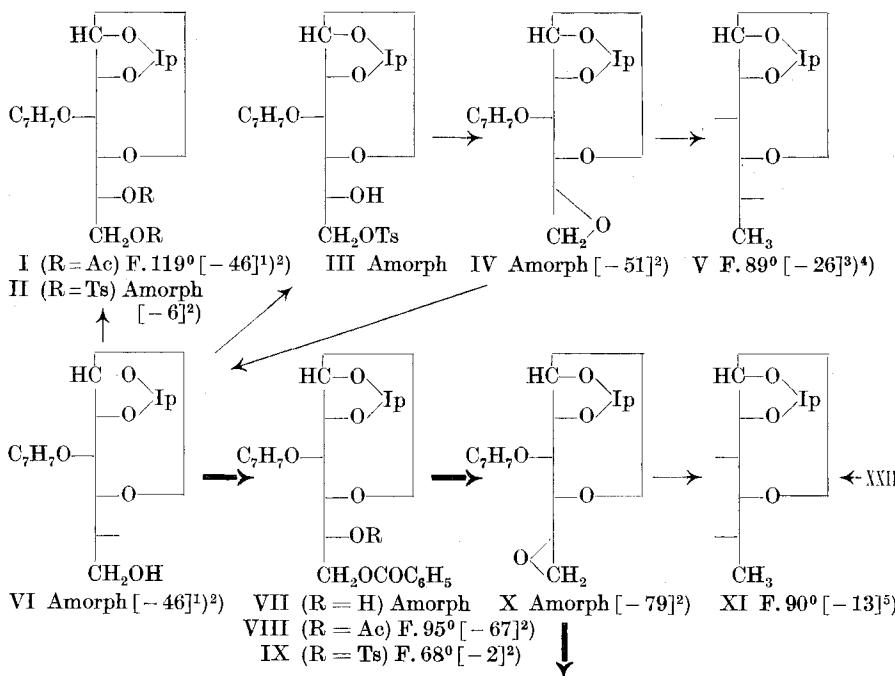
<sup>10)</sup> *E. Sorkin*, *T. Reichstein*, Helv. **28**, 940 (1945).

<sup>11)</sup> *E. Fischer*, *I. W. Fay*, B. **28**, 1975 (1895).

<sup>12)</sup> *W. A. v. Ekenstein*, *J. J. Blanksma*, R. **27**, 1 (1908).

<sup>13)</sup> *A. S. Meyer*, *T. Reichstein*, Helv. **29**, 139 (1946).

Die erste Variante geht von dem nach *Freudenberg* u. Mitarb.<sup>1)</sup> leicht zugänglichen 1,2-Isopropyliden-*d*-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (VI) aus, der zwar nicht krystallisiert, sich aber über das kryst. Diacetat (I)<sup>1)</sup> gut reinigen lässt. In einem Vorversuch wurde festgestellt, dass sich die Benzylgruppe in Diaceton-glucose-3-benzyläther durch Hydrierung mit *Raney-Nickel* unter Druck leicht quantitativ entfernen lässt. Partielle Benzoylierung von (VI) führt zum amorphen 6-Benzoat (VII), das ein kryst. Acetat (VIII) und ein ebenfalls kryst. Tosylat (IX) lieferte. Die Umsetzung von (IX) mit 2,3 Mol NaOCH<sub>3</sub> bei 0° gab unter Konfigurationswechsel am tosylierten C-Atom 5 den amorphen 1,2-Isopropyliden-5,6-anhydro-*l*-idose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (X), dessen Konstitution sich aus dem Resultat der Hydrierung mit *Raney-Nickel* unter Druck ergab, wobei in fast quantitativer Ausbeute 1,2-Isopropyliden-*l*-idomethylose- $\langle 1,4 \rangle$  (XI)<sup>2)</sup> gebildet wurde. Zum Vergleich wurde auch das isomere, ebenfalls amorphe 5,6-Anhydro-*d*-glucose-Derivat (IV) bereitet, das durch partielle Tosylierung von (VI) und Behandlung des rohen 6-Tosylats (III) mit NaOCH<sub>3</sub> entstand. Die Druckhydrierung führte erwartungsgemäss zu 1,2-Isopropyliden-*d*-chinovose- $\langle 1,4 \rangle$  (V)<sup>3)</sup><sup>4)</sup>. Als weiterer Vorversuch wurde (IV)



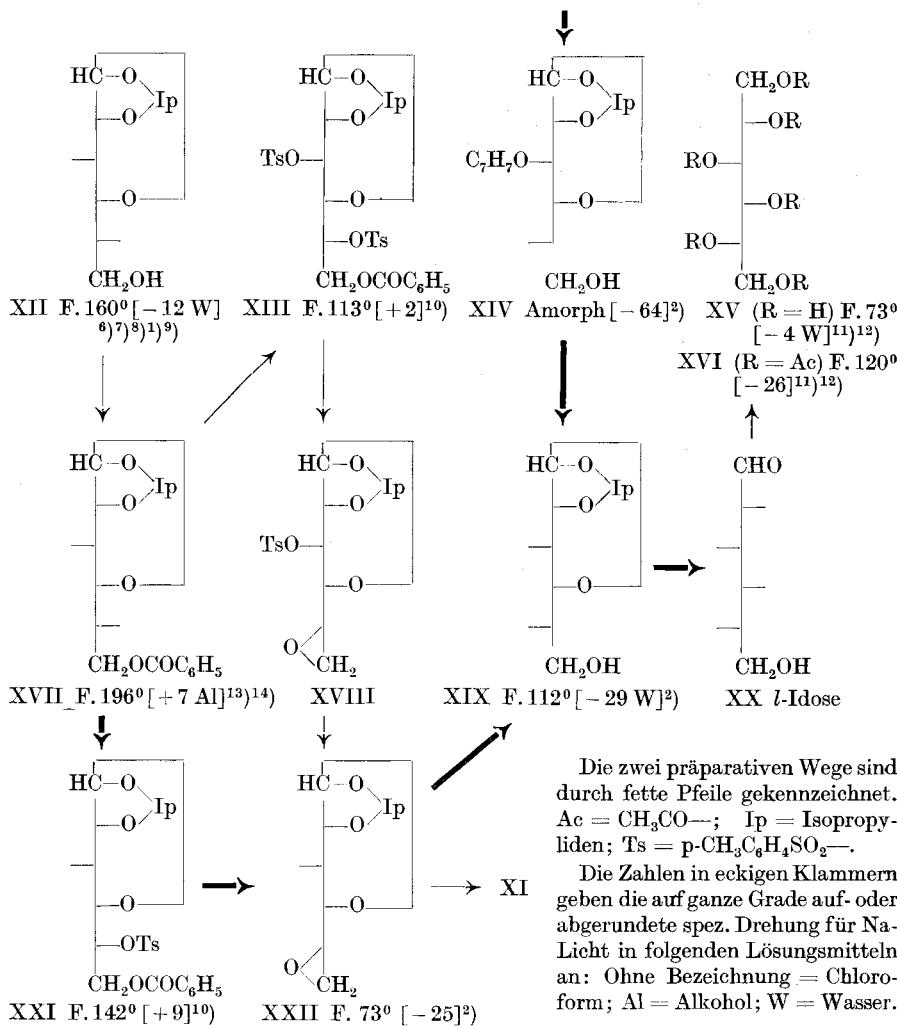
Fussnoten der Formeln siehe folgende Seite.

<sup>1)</sup> *K. Freudenberg, W. Dür, H. v. Hochstetter, B. 61*, 1735 (1928).

<sup>2)</sup> *A. S. Meyer, T. Reichstein, Helv. 29*, 139 (1946).

<sup>3)</sup> *K. Freudenberg, H. Eich, C. Knoevenagel, W. Westphal, B. 73*, 441 (1940).

<sup>4)</sup> *E. Fischer, T. Reichstein, Helv. 27*, 1332 (1944).



Die zwei präparativen Wege sind durch fette Pfeile gekennzeichnet.  $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{CO}-$ ;  $\text{Ip} = \text{Isopropyliden}$ ;  $\text{Ts} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2-$ .

Die Zahlen in eckigen Klammern geben die auf ganze Grade auf- oder abgerundete spez. Drehung für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: Ohne Bezeichnung = Chloroform; Al = Alkohol; W = Wasser.

<sup>1)</sup> *K. Freudenberg, W. Dürr, H. v. Hochstetter, B. 61, 1735 (1928).*

<sup>2)</sup> Vgl. Exper. Teil dieser Arbeit.

<sup>3)</sup> K. Freudenberg, H. Eich, C. Knoevenagel, W. Westphal, B. 73, 441 (1940).

<sup>4)</sup> E. Vischer, T. Reichstein, Helv. **27**, 1332 (1944).

<sup>5)</sup> A. S. Meyer, T. Reichstein, Helv. **29**, 139 (1946).

<sup>6)</sup> *E. Fischer*, B. **28**, 2496 (1895).

<sup>7)</sup> *E. Fischer, C. Rund, B. 49, 88 (1916).*

<sup>8)</sup> *K. Freudenberg, H. v. Hose, B. 61, 1741 (1918).*

<sup>9)</sup> *H. W. Coles, L. D. Goodhue, R. M. Hixon, Am. Soc.* **51**, 519 (1929).

<sup>10)</sup> *H. Ohle, E. Dickhäuser, B. 58, 2593 (1925).*

<sup>11)</sup> *G. Bertrand*, Bl. [3] 33, 166 (1905).

<sup>12)</sup> *G. Bertrand, A. Lanzenberg, Bl. [3] 35, 1073 (1906)*

<sup>13)</sup> E. Fischer, H. Noth, B. 51, 321 (1918).

<sup>14)</sup> *H. Ohle*, B. **57**, 403 (1924).

mit NaOH in wässrigem Dioxan längere Zeit gekocht, wobei sich in guter Ausbeute Monoaceton-glucose-3-benzyläther(VI) bildete, der durch sein kryst. Diacetat(I) charakterisiert wurde. Genau wie bei der nicht benzylierten 1,2-Isopropyliden-5,6-anhydro-*d*-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ <sup>1)</sup> tritt also bei der Öffnung des Äthylenoxydringes<sup>3)</sup> auch in diesem Falle kein Konfigurationswechsel an C<sub>5</sub> ein. In ganz gleicher Weise liess sich (X) in 1,2-Isopropyliden-*l*-idose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther(XIV) überführen, der nur amorph erhalten wurde und dessen Diacetat bisher auch nicht krystallisierte. Druckhydrierung von (XIV) mit *Raney*-Nickel führte jedoch zur gut krystallisierten 1,2-Isopropyliden-*l*-idose- $\langle 1,4 \rangle$ (XIX), die sich durch saure Hydrolyse leicht in freie *l*-Idose(XX) überführen liess. Die Abspaltung des Acetons konnte unter so milden Bedingungen durchgeführt werden, dass eine Anhydrisierung von (XX) nicht eintrat. Auf die Isolierung des freien Zuckers in reiner Form musste aus Zeitmangel verzichtet werden<sup>4)</sup>. Zum Konstitutionsbeweis wurde der rohe Sirup durch Druckhydrierung in *l*-Idit (XV) übergeführt, dieser als Hexacetat (XVI) charakterisiert und mit authentischem Material verglichen. Den benötigten *l*-Idit bereiteten wir durch Druckhydrierung von *l*-Sorbose<sup>5)</sup>, wobei die Hauptmenge des gleichzeitig entstehenden Sorbits als schwerlösliche Pyridinverbindung<sup>6)</sup> abgetrennt wurde.

Bei der zweiten Variante gingen wir von 1,2-Isopropyliden-6-benzoyl-5-tosyl-*d*-glucose- $\langle 1,4 \rangle$  (XXI)<sup>7)</sup> aus, deren präparative Bereitung allerdings noch etwas verbessert werden sollte, da wir bei Befolgung der Literaturvorschrift<sup>7)</sup> neben relativ wenig (XXI) eine merkliche Menge Ditosylat (XIII)<sup>7)</sup> erhielten. (XXI) gab mit NaOCH<sub>3</sub>, die kryst., aber schwer zu reinigende 1,2-Isopropyliden-5,6-anhydro-*l*-idose- $\langle 1,4 \rangle$  (XXII), die beim Kochen mit Alkali wieder (XIX) lieferte. Die Bildung eines 3,6-Anhydrids<sup>8)</sup> wie bei der analogen Glucose-Verbindung<sup>9)</sup> wurde hier nicht beobachtet. Schliesslich liess sich auch das leicht erhältliche Ditosylat (XIII)<sup>7)</sup> in *l*-Idose überführen. Mit NaOCH<sub>3</sub> ging es in (XVIII) über, das nicht gereinigt, sondern direkt durch reduktive Detosylierung in (XXII) verwandelt

<sup>1)</sup> *H. Ohle, L. v. Vargha*, B. **62**, 2435 (1929).

<sup>2)</sup> *E. Seebeck, A. S. Meyer, T. Reichstein*, Helv. **27**, 1142 (1944).

<sup>3)</sup> Eine Diskussion dieser Reaktion findet sich in der vollinhaltlichen Diss. *A. S. Meyer*, S. 55, Basel 1945.

<sup>4)</sup> Eine geeignete Methode dafür ist für die *d*-Form beschrieben worden: *E. Sorkin, T. Reichstein*, Helv. **28**, 662, 940 (1945).

<sup>5)</sup> *W. G. M. Jones, L. F. Wiggins*, Soc. **1944**, 363.

<sup>6)</sup> *H. H. Strain*, Am. Soc. **56**, 1756 (1934).

<sup>7)</sup> *H. Ohle, E. Dickhäuser*, B. **58**, 2593 (1925).

<sup>8)</sup> Einen Stoff vom Smp. 105°, den sie als 3,6-Anhydro-1,2-isopropyliden-*l*-idose- $\langle 1,4 \rangle$  ansprechen, erhielten *H. Ohle, R. Lichtenstein*, B. **63**, 2905 (1930) durch Umsetzung von (XXI) mit NH<sub>3</sub> und anschliessende Einwirkung von HNO<sub>2</sub>.

<sup>9)</sup> *E. Seebeck, A. S. Meyer, T. Reichstein*, Helv. **27**, 1142 (1944).

wurde. Das auf diesem Wege gewonnene Präparat war lediglich etwas schwerer zu reinigen.

Welche der beiden Hauptvarianten (im Formelschema durch fette Pfeile gekennzeichnet) sich für die präparative Bereitung von (XX) besser eignet, ist durch die ausgeführten Versuche nicht restlos abgeklärt. Die Zwischenprodukte der nicht benzylierten Reihe besitzen den Vorteil leichter zu krystallisieren. Möglicherweise könnte eine dritte Variante, bei der statt einer Benzylgruppe in die 3-Stellung eine Acetyl- oder Benzoylgruppe eingeführt wird, noch praktischer sein<sup>1)</sup>. Versuche aus dem Ditosylat (II) ein 5,6-Oxyd zu erhalten, gaben bisher kein brauchbares Resultat.

Wir danken der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co.* für die freundliche Überlassung von Diaceton-glucose.

### Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze  $\pm 2^\circ$ . Substanzproben für Drehung und Analyse wurden, wenn nichts anderes erwähnt, im Hochvakuum bei  $60^\circ$  getrocknet, Tosylderivate bei  $40^\circ$ .

1,2:5,6-Diisopropyliden-*d*-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther<sup>2)</sup>.

In geringer Abänderung der ursprünglichen Vorschrift<sup>2)</sup>, 45 g frisch im Hochvakuum destillierte Diaceton-glucose, Smp.  $107-109^\circ$ , Sdp.  $0,2$  mm  $126-128^\circ$ , in  $100 \text{ cm}^3$  abs. Äther suspendiert u. ca. 9 g Na-Draht eingepresst. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. trat Lösung der Krystalle ein, worauf noch 16 Std. unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Ausschluss stehen gelassen wurde. Nicht verbrauchter Na-Draht herausgezogen,  $22 \text{ cm}^3$  frisch dest. Benzylbromid zugegeben, Äther langsam abdestilliert und Rückstand noch 5 Std. auf  $70^\circ$  erhitzt. Aufarbeitung nach<sup>2)</sup>. Rohprodukt in Petroläther aufgenommen, Lösung 10mal mit viel dest. Wasser gewaschen. Aus Waschwasser durch Einengen und Ausschütteln mit Äther 9,5 g kryst. Ausgangsmaterial. Aus Petroläther 46,4 g (77%) Benzylderivat, farbloser Sirup, Sdp.  $0,05$  mm  $146-149^\circ$ .

Druckhydrierung mit *Raney-Nickel*<sup>3)</sup>.

1 g 1,2:5,6-Diisopropyliden-*d*-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther mit *Raney-Nickel*<sup>4)</sup> aus 0,5 g Ni-Al-Legierung<sup>5)</sup> in ca.  $40 \text{ cm}^3$  Methanol im Rotierauteklen bei 100 Atm. Anfangsdruck 16 Std. bei  $100^\circ$  hydriert. Übliche Aufarbeitung und Umkrystallisieren aus Benzin gab 0,4 g Diaceton-glucose, Smp.  $107-108^\circ$  (Mischprobe).

1,2-Isopropyliden-*d*-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (VI)<sup>6)</sup> u. Diacetat (I)<sup>6)</sup>.

46,4 g obiger Diacetonverbindung in  $138 \text{ cm}^3$  Eisessig u.  $82 \text{ cm}^3$  Wasser 5 Std. auf  $34^\circ$  erwärmt. Mit gepulvertem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  neutralisiert, im Vakuum eingedampft, Rückstand mit viel Aceton ausgezogen, filtriert, Filtrat eingedampft. Rückstand in abs. Äther auf-

<sup>1)</sup> 3-Acyl-Derivate der Monoaceton-glucose neigen allerdings sehr zu Acyl-Verschiebungen, vgl. *H. Ohle*, B. **57**, 403 (1924), sowie weitere Literatur bei *L. v. Vargha*, B. **67**, 1223 (1934). Die 5-Tosyl-6-acetyl-1,2-isopropyliden-glucose- $\langle 1,5 \rangle$  von *H. Ohle*, *E. Euler*, *R. Lichtenstein*, B. **62**, 2885 (1929) dürfte sich dagegen ähnlich wie (XXI) verhalten.

<sup>2)</sup> *K. Freudenberg*, *H. v. Hochstetter*, *H. Engels*, B. **58**, 666 (1925).

<sup>3)</sup> Hydrierung mit Pt in Eisessig führte zu Monoaceton-glucose, in Alkohol wurde Hydrierung des Benzolkerns beobachtet<sup>6)</sup>.

<sup>4)</sup> Am. P. 1 628 190, vgl. *L. W. Covert*, *H. Adkins*, Am. Soc. **54**, 4116 (1932).

<sup>5)</sup> Wir danken Herrn *M. Raney*, Chattanooga, USA., für dieses Material.

<sup>6)</sup> *K. Freudenberg*, *W. Dürr*, *H. v. Hochstetter*, B. **61**, 1735 (1928).

genommen, filtriert, eingedampft, im Vakuum getrocknet, zur Acetylierung mit 30 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin u. 36 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 16 Std. bei 20° stehen gelassen. Ausfällen mit Wasser u. Umkristallisieren aus Methanol gab 41,2 g (= 78%) farblose Prismen, Smp. 119—120°,  $[\alpha]_D^{18} = -46,4^\circ \pm 0,6^\circ$  (c = 4,982 in CHCl<sub>3</sub>). Freudenberg u. Mitarb.<sup>1)</sup> fanden Smp. 119—119,5°;  $[\alpha] = -53^\circ$  (in Acetylentetrachlorid). Der Stoff wurde zuerst in einer labilen, leichter löslichen Modifikation erhalten, Smp. 92—93°.

3,620 mg Subst. gaben 8,064 mg CO<sub>2</sub> und 2,180 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> (394,21) Ber. C 60,89 H 6,65%

Gef. „ 60,78 „ 6,74%

Nach mehreren Tagen hatten sich die Krystalle in die stabile Form umgelagert.

#### Versuch zur Druckhydrierung in Essigester.

1,1 g Diacetat (I) in ca. 15 cm<sup>3</sup> Essigester mit Raney-Nickel aus 0,5 g Ni-Al-Legierung 5 Std. bei 70° und 130 Atm. Anfangsdruck hydriert gaben lediglich Ausgangsmaterial zurück.

Verseifung. 30 g Diacetat (I) vom Smp. 119—120° mit 39 g Ba(OH)<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O in 500 cm<sup>3</sup> Methanol 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Mit CO<sub>2</sub> neutralisiert, heiß filtriert, Filtrat im Vakuum eingedampft. Rückst. in trockenem Äther gelöst, filtriert, Filtrat eingedampft. Erhalten 23,4 g gereinigtes (VI) als farblosen Sirup.  $[\alpha]_D^{15} = -45,9^\circ \pm 0,6^\circ$  (c = 4,122 in CHCl<sub>3</sub>).

41,2 mg  $\pm$  0,2 mg Subst. zu 0,9994 cm<sup>3</sup>; l = 1 dm;  $[\alpha]_D^{15} = -1,89^\circ \pm 0,02^\circ$

#### 6-Tosyl-1,2-isopropyliden-d-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (III).

18 g über das Diacetat (I) gereinigter 1,2-Isopropyliden-d-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (VI) in 40 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin gelöst, bei 0° langsam mit 13,0 g (= 1,1 Mol) gereinigtem Tosylchlorid in 75 cm<sup>3</sup> völlig alkoholfreiem CHCl<sub>3</sub> versetzt und unter H<sub>2</sub>O-Ausschluss 16 Std. bei 20° stehen gelassen. Nach Zusatz von 2 cm<sup>3</sup> Wasser wurde 2 Std. stehen gelassen, im Vakuum eingedampft, mit Wasser u. Äther zerlegt, die Ätherlösung neutral gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und bei 45°, zuletzt im Vakuum eingedampft. Als Rückstand blieben 29,3 g (= 96%) rohes Tosylat (III) als leicht gelblicher Sirup.

#### 5,6-Ditosyl-1,2-isopropyliden-d-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (II).

22,2 g über das Diacetat (I) gereinigter 1,2-Isopropyliden-d-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (VI) in 50 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin mit 44 g reinem Tosylchlorid in 120 cm<sup>3</sup> alkoholfreiem Chloroform unter H<sub>2</sub>O-Ausschluss 5 Tage bei 35° stehen gelassen. Aufarbeitung wie bei (III) gab 37 g (= 75%) gelblichen Sirup,  $[\alpha]_D^{19} = -6,0^\circ \pm 0,3^\circ$  (c = 7,031 in CHCl<sub>3</sub>).

175,9 mg  $\pm$  0,2 mg Subst. zu 2,5012 cm<sup>3</sup>; l = 1 dm;  $[\alpha]_D^{19} = -0,42^\circ \pm 0,02^\circ$

9,080 mg Subst. verbr. 5,650 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH (S-Best. nach Prell)

C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub> (618,69) Ber. S 10,36; Gef. S 9,97%

#### 6-Benzoyl-1,2-isopropyliden-d-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (VII).

10,6 g über das Diacetat (I) gereinigter 1,2-Isopropyliden-d-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (VI) in abs. Pyridin gelöst, bei 0° unter H<sub>2</sub>O-Ausschluss langsam mit 4,4 cm<sup>3</sup> (= 1,1 Mol) Benzoylchlorid in 4,4 cm<sup>3</sup> völlig alkoholfreiem CHCl<sub>3</sub> versetzt und 16 Std. bei 18° stehen gelassen. Mit 100 cm<sup>3</sup> 2-n. HCl versetzt und mit 700 cm<sup>3</sup> Äther ausgeschüttelt. Ätherlösung mit 2-n. HCl, NaOH u. H<sub>2</sub>O gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Rückstand 14 g (= 99%) leicht gelblicher Sirup, der auch nach Chromatographie nicht krystallisierte.

<sup>1)</sup> K. Freudenberg, W. Dürr, H. v. Hochstetter, B. 61, 1735 (1928).

6-Benzoyl-5-acetyl-1,2-isopropyliden-d-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyl-äther (VIII).

0,3 g Benzoat (VII) mit 0,5 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 0,4 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 16 Std. bei 18° stehen gelassen. Übliche Aufarbeitung gab Krystalle, aus Methanol 0,19 g Nadeln Smp. 95—96°,  $[\alpha]_D^{16} = -67,1^0 \pm 2^0$  (c = 1,222 in CHCl<sub>3</sub>).

12,21 mg Subst. zu 0,9987 cm<sup>3</sup>; l = 1 dm;  $\alpha_D^{16} = -0,82^0 \pm 0,02^0$

3,712 mg Subst. gaben 8,937 mg CO<sub>2</sub> und 2,046 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub> (456,46) Ber. C 65,77 H 6,18%

Gef. „ 65,70 „ 6,17%

6-Benzoyl-5-tosyl-1,2-isopropyliden-d-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (IX).

14 g Benzoat (VII) in 35 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin mit 16 g (= 2,7 Mol) reinem Tosylchlorid in 60 cm<sup>3</sup> alkoholfreiem CHCl<sub>3</sub> 3 Tage bei 37° stehen gelassen. Aufarbeitung wie bei (III) gab 18,4 g (96%) rohen Sirup. Aus Methanol bei 0° langsam 7,4 g Krystalle, Smp. 64—67°. Nach Chromatographic an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus den mit Benzol-Petroläther (1 : 1) eluierbaren Anteilen aus Methanol und aus Äther-Petroläther feine verfilzte Nadeln, Smp. 68—70°,  $[\alpha]_D^{19} = -2,2^0 \pm 0,8^0$  (c = 3,122 in CHCl<sub>3</sub>).

31,2 mg ± 0,2 mg Subst. zu 0,9994 cm<sup>3</sup>; l = 1 dm;  $\alpha_D^{19} = -0,07^0 \pm 0,02^0$

3,730 mg Subst. gaben 8,651 mg CO<sub>2</sub> und 1,943 mg H<sub>2</sub>O

8,437 mg Subst. verbr. 2,899 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH (S-Best. nach Pregl)

C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>O<sub>9</sub>S (568,56) Ber. C 63,37 H 5,66 S 5,64%

Gef. „ 63,29 „ 5,83 „ 5,51%

Durch Chromatographie der Mutterlauge liessen sich noch mehr Krystalle gewinnen.

5,6-Anhydro-1,2-isopropyliden-d-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (IV).

24,5 g 6-Tosyl-1,2-isopropyliden-d-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (III) (Sirup) in 60 cm<sup>3</sup> trockenem CHCl<sub>3</sub>) gelöst, unter H<sub>2</sub>O-Ausschluss auf -15° abgekühlt, mit der gekühlten Lösung von 2,7 g (= 2,3 Mol) Natrium in 40 cm<sup>3</sup> abs. Methanol gut durchgeschüttelt und 10 Minuten bei -10° stehen gelassen; erstarrt gallertig. Mit 20 cm<sup>3</sup> gesättigter KHCO<sub>3</sub>-Lösung versetzt, im Vakuum bei 0° vom Methanol befreit, 5mal mit CHCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt. CHCl<sub>3</sub>-Auszüge mit KHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingedampft. Rückstand (24 g) bei 0,07 mm fraktioniert. 1,8 g Vorlauf, Sdp. 98—100°, erwies sich als p-Toluolsulfosäure-methylester, Smp. 32°. Bei 132—133° destillierten 8,8 g (= 58%) gesuchtes Produkt (IV) als fast farbloses Öl. Rest blieb als Kolbenrückstand. Die Hauptfraktion zeigte nach Redestillation  $[\alpha]_D^{19} = -51,2^0 \pm 0,5^0$  (c = 4,770 in CHCl<sub>3</sub>).

119,3 mg ± 0,2 mg Subst. zu 2,5012 cm<sup>3</sup>; l = 1 dm;  $\alpha_D^{19} = -2,44^0 \pm 0,02^0$

3,940 mg Subst. gaben 9,463 mg CO<sub>2</sub> und 2,462 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (292,16) Ber. C 65,72 H 6,90%

Gef. „ 65,54 „ 6,94%

Versuch zur Bereitung eines 5,6-Anhydrids aus (II).

5,6-Ditosyl-1,2-isopropyliden-d-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (II) (Sirup) in CHCl<sub>3</sub> wurde zunächst mit 6 Mol NaOCH<sub>3</sub>-Lösung bei -15° vermischt und 2½ Std. bei 0° stehen gelassen. Aufarbeitung wie bei (IV) gab offenbar quantitativ das Ausgangsmaterial zurück, denn es liess sich kein Gewichtsverlust feststellen. Hierauf wurden energischere

<sup>1)</sup> Für diese und die folgenden analogen Umsetzungen mit NaOCH<sub>3</sub> wäre ein gegen Alkali beständigeres Lösungsmittel (z. B. Dioxan od. Benzol-Methanol) wahrscheinlich vorteilhafter gewesen. Das beschriebene Verfahren wurde von H. Ohle, L. v. Vargha, B. 62, 2435 (1929) u. a. für ähnliche Zwecke empfohlen.

Bedingungen angewandt und zum Schluss in Benzol-Methanol, also ohne  $\text{CHCl}_3$ , 15 Std. auf  $70^\circ$  erwärmt, worauf nach der Aufarbeitung nur noch 50% des Ausgangsgewichtes in der  $\text{CHCl}_3$ -Äther-Phase verblieben. Sie stellten einen dunkel-orangen Sirup dar, aus dem sich im Hochvakuum keine Fraktion mit dem oben für (IV) gefundenen Sdp. herausdestillieren liess.

5,6-Anhydro-1,2-isopropyliden-*l*-idose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (X).

4,9 g 6-Benzoyl-5-tosyl-1,2-isopropyliden-*d*-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (IX) (Rohkrystalle vom Smp.  $61-64^\circ$ ) in  $9 \text{ cm}^3$  abs.  $\text{CHCl}_3$  gelöst, bei  $-15^\circ$  mit der Lösung von 0,45 g (= 2,3 Mol) Na in  $8 \text{ cm}^3$  Methanol versetzt, gut durchgeschüttelt, zunächst 10 Minuten bei  $-15^\circ$  (blieb noch flüssig), dann 16 Std. bei  $0^\circ$  stehen gelassen. Nach ca. 15 Minuten bildete sich orange Gallerte, die dann dunkler und dicker wurde. Aufarbeitung wie bei (IV). Vom Rohprodukt wurde ein Vorlauf (Benzoesäure-methylester) im *Claisen*-Kolben bei 0,05 mm und  $70^\circ$  Badtemperatur abgetrennt. Rest durch Destillation im Molekularkolben (sonst Zersetzung) vorgereinigt, es blieb ein merklicher undestillierbarer Rückstand. Destillat gab bei Redestillation im *Claisen*-Kolben 1,4 g (= 56%) annähernd reines (X) als blassgelblichen dicken Sirup, der sich S-frei erwies. Sdp.  $0,05 \text{ mm} = 137-139^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -78,7^\circ \pm 0,5^\circ$  ( $c = 6,453$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

64,5 mg  $\pm$  0,2 mg Subst. zu  $0,9994 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ dm}$ ;  $\alpha_D^{20} = -5,08^\circ \pm 0,02^\circ$

3,881 mg Subst. gaben 9,247 mg  $\text{CO}_2$  und 2,393 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5$  (292,32)      Ber. C 65,73    H 6,90%  
Gef. „, 65,02 „, 6,90%

5,6-Anhydro-1,2-isopropyliden-*l*-idose- $\langle 1,4 \rangle$  (XXII).

a) Aus (XXI).

2,9 g 6-Benzoyl-5-tosyl-1,2-isopropyliden-*d*-glucose- $\langle 1,4 \rangle$  (XXI)<sup>1</sup> vom Smp. 142 bis  $144^\circ$  in  $7 \text{ cm}^3$  Chloroform bei  $-15^\circ$  mit der Lösung von 0,25 g (= 2,3 Mol) Na in  $3,4 \text{ cm}^3$  abs. Methanol versetzt und  $\frac{1}{2}$  Std. bei  $-15^\circ$ , dann noch  $2\frac{1}{2}$  Std. bei  $0^\circ$  stehen gelassen. Gibt grüne halbfüssige, dann feste braune Gallerte. Aufarbeitung wie bei (IV), dann Abdestillieren eines Vorlaufs (Benzoesäure-methylester) im Hochvakuum. Rest im Molekularkolben bei 0,04 mm und  $65-70^\circ$  Badtemperatur sublimiert (es blieb ein merklicher Kolbenrückstand) gab 0,75 g (= 61%) feine Nadeln, Smp.  $68-72^\circ$ . Mit wenig abs. Äther rasch gewaschen, Smp.  $73-75^\circ$ . Liess sich schlecht umkristallisieren. Getrocknet bei 0,1 mm und  $40^\circ$ .  $[\alpha]_D^{12} = -25,2^\circ \pm 1^\circ$  ( $c = 2,304$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

23,03 mg Subst. zu  $0,9994 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ dm}$ ;  $\alpha_D^{12} = -0,58^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse 2 Tage im Vakuum bei  $20^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet, im Schweinchen eingewogen.

3,684 mg Subst. gaben 7,214 mg  $\text{CO}_2$  und 2,260 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$  (202,20)      Ber. C 53,46    H 6,98%  
Gef. „, 53,44 „, 6,86%

b) Aus (XIII).

3,9 g 6-Benzoyl-3,5-ditosyl-1,2-isopropyliden-*d*-glucose- $\langle 1,4 \rangle$  (XIII)<sup>2</sup> vom Smp.  $112^\circ$  in  $8 \text{ cm}^3$   $\text{CHCl}_3$  wie oben mit der Lösung von 0,4 g (= 2,3 Mol) Na in  $5 \text{ cm}^3$  Methanol umgesetzt. Das Rohprodukt (1,05 g) wurde in  $40 \text{ cm}^3$  80-proz. Methanol gelöst und unter ständigem Durchleiten von  $\text{CO}_2$  mit 12 g gepulvertem 4-proz. Na-Amalgam portionsweise

<sup>1)</sup> H. Ohle, E. Dickhäuser, B. 58, 2593 (1925). Bei der Bereitung dieses Stoffes aus 6 g des 6-Monobenzoats (vgl. H. Ohle, B. 57, 403 (1924)) erhielten wir nur 1,8 g reines 5-Monotosylat, daneben noch etwas 3,5-Ditosylat (XIII) vom Smp.  $112^\circ$ . Die Mutterlaugen liessen sich chromatographisch über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  trennen und gaben noch etwas der selben zwei Stoffe.

<sup>2)</sup> H. Ohle, E. Dickhäuser, B. 58, 2593 (1925).

versetzt und 15 Std. reagieren gelassen. Aufarbeitung wie bei a) gab 0,44 g rohes (XXII). Im Molekularkolben sublimierten 0,2 g, Rückstand war noch S-haltig. Kryst. Sublimat zeigte nach Verreiben mit wenig Äther Smp. 66—72°, Mischprobe ebenso.

1,2-Isopropyliden-*d*-chinovose- $\langle 1,4 \rangle$  (V) aus (IV).

1,8 g 5,6-Anhydro-1,2-isopropyliden-*d*-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (IV) in wenig Methanol mit *Raney*-Nickel aus 1 g Ni-Al-Legierung im Hochdruck-Rotieraufkлавen bei 100 Atm. H<sub>2</sub>-Anfangsdruck 5 Std. bei 70° hydriert. Nach Erkalten filtriert, Filtrat eingedampft. Rückstand (1,2 g) aus Benzol-Petroläther kryst., Smp. 88—90°. Mischprobe mit Vergleichs-Präparat nach *Wischer* u. *Reichstein*<sup>1)</sup> ebenso.

1,2-Isopropyliden-*l*-idomethylose- $\langle 1,4 \rangle$  (XI).

a) Aus X.

0,41 g 5,6-Anhydro-1,2-isopropyliden-*l*-idose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (X) (annähernd reiner Sirup) analog hydriert. Krystallines Rohprodukt (0,3 g) an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographisch gereinigt. Die mit abs. Benzol und Benzol-Äther (1:1) eluierbaren Anteile gaben aus Äther-Petroläther farblose Nadeln, Smp. 88—90°. Mischprobe mit analysenreinem authentischem Material<sup>2)</sup> ebenso.

b) Aus XXII.

190 mg 5,6-Anhydro-1,2-isopropyliden-*l*-idose- $\langle 1,4 \rangle$  (XXII) vom Smp. 68—72° wie oben hydriert. Aus Äther-Petroläther 140 mg Nadeln, Smp. 84—88°,  $[\alpha]_D^{19} = -10^\circ \pm 1^\circ$  (c = 3,4 in CHCl<sub>3</sub>). Mischprobe mit analysenreinem Präparat<sup>2)</sup> vom Smp. 90—91° schmolz bei 87—91°.

1,2-Isopropyliden-*d*-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (VI) aus (IV).

1,3 g 5,6-Anhydro-1,2-isopropyliden-*d*-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (IV) in 8 cm<sup>3</sup> frisch über Na destilliertem Dioxan gelöst, mit 4,8 cm<sup>3</sup> 13-proz. NaOH versetzt (Schichten-trennung) und 28 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen zunächst mit CO<sub>2</sub>, dann mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert (bis Phenolphthalein farblos, aber Lackmus blau), Dioxan im Vakuum entfernt, Rückstand mit viel Äther ausgeschüttelt. Mit wenig H<sub>2</sub>O gewaschene und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete Ätherlösung gab beim Eindampfen 1,3 g Sirup (VI),  $[\alpha]_D^{20} = -42^\circ \pm 0,6^\circ$  (c = 6 in CHCl<sub>3</sub>). Durch Acetylierung Acetat(I), Smp. 117—119° (Mischprobe).

1,2-Isopropyliden-*l*-idose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (XIV).

0,96 g 5,6-Anhydro-1,2-isopropyliden-*l*-idose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (X) (Sirup) wurden wie bei (VI) aus (IV) beschrieben mit NaOH in wässrigem Dioxan gekocht und gaben 0,96 g rohen Äther (XIV) als gelblichen Sirup. Zur Reinigung wurde wie oben acetyliert. Das Acetat wurde nach Destillation im Molekularkolben bei 0,05 mm u. 120—130° Badtemperatur als farbloser Sirup (0,87 g) erhalten, der nicht krystallisierte. Verseifung mit Ba(OH)<sub>2</sub> in Methanol wie bei (I) gab 0,6 g farbloses Produkt (XIV).  $[\alpha]_D^{18} = -64,5^\circ \pm 1^\circ$  (c = 2,311 in CHCl<sub>3</sub>).

23,1 mg  $\pm$  0,2 mg Subst. zu 0,9994 cm<sup>3</sup>; l = 1 dm;  $[\alpha]_D^{18} = -1,49^\circ \pm 0,02^\circ$

1,2-Isopropyliden-*l*-idose- $\langle 1,4 \rangle$  (XIX).

a) Aus XIV.

0,51 g obiger 1,2-Isopropyliden-*l*-idose- $\langle 1,4 \rangle$ -3-benzyläther (XIV) (Sirup) mit *Raney*-Nickel in wenig Methanol 6 Std. bei 90° hydriert (Anfangsdruck 130 Atm.). Filtriert, Filtrat eingedampft, mit Aceton-Äther aufgenommen, nochmals filtriert und ein-

<sup>1)</sup> *Helv.* **27**, 1332 (1944).

<sup>2)</sup> *A. S. Meyer, T. Reichstein, Helv.* **29**, 139 (1946).

gedampft. Farbloser Sirup (0,37 g), gab aus wenig Aceton-Äther bei  $-10^{\circ}$  70 mg Krystalle, Smp. 108—111 $^{\circ}$ . Mutterlauge im Molekularkolben bei 0,01 mm und 75 $^{\circ}$  Badtemperatur destilliert (kein Rückstand) lieferte noch 10 mg Krystalle. Vereinigte Krystalle im Hochvakuum sublimiert. Aus sehr wenig Aceton und abs. Äther farblose, hygroskopische Blättchen, Smp. 112—114 $^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{14} = -28,7^{\circ} \pm 2^{\circ}$  (c = 1,361 in Wasser).

13,60 mg Subst. zu 0,9994 cm<sup>3</sup>; l = 1 dm;  $\alpha_D^{14} = -0,39^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse 3 Tage bei 20 $^{\circ}$  über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet, im Schweinchen eingewogen.

3,812 mg Subst. gaben 6,859 mg CO<sub>2</sub> und 2,527 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (220,22) Ber. C 49,08 H 7,32%

Gef. „ 49,10 „ 7,42%

Aus der Mutterlauge liess sich auch durch Animpfen keine 1,2-Isopropyliden-*d*-glucose (XII) abscheiden.

b) Aus XXII.

0,73 g 5,6-Anhydro-1,2-isopropyliden-*l*-idose- $\langle 1,4 \rangle$  (XXII) vom Smp. 68—72 $^{\circ}$  wurden 1/4 Std. mit 7,3 cm<sup>3</sup> 0,5-n. NaOH auf dem siedenden Wasserbad erhitzt (Dunkelfärbung). Mit CO<sub>2</sub>, dann mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf Phenolphthalein neutralisiert, im Vakuum eingedampft, mit Aceton-Äther aufgenommen, filtrierte Lösung eingedampft. Rückstand (0,70 g) gab aus Chloroform-abs. Äther 0,43 g Krystalle. Sublimiert, dann aus Chloroform-Äther umkristallisiert, Smp. 112—113 $^{\circ}$ , Mischprobe ebenso. Reduziert Fehling'sche Lösung nicht.

Rohe *l*-Idose (XX) aus (XIX).

108 mg 1,2-Isopropyliden-*l*-idose- $\langle 1,4 \rangle$  (XIX) vom Smp. 112—113 $^{\circ}$  mit 2 cm<sup>3</sup> 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 45 $^{\circ}$  erwärmt. Schon nach 1 Std. wurde Fehling'sche Lösung stark reduziert. Eine wesentliche Änderung der optischen Drehung trat nicht ein. Nach total 2 1/2 Std. mit reinem feuchten BaCO<sub>3</sub> bei 50 $^{\circ}$  neutralisiert, durch ein mit BaCO<sub>3</sub> gedichtetes Filter genutscht, Filtrat im Vakuum eingedampft. Rückstand in abs. Alkohol aufgenommen, von wenig Flocken filtriert, Filtrat im Vakuum eingedampft. Getrockneter Sirup in wenig abs. Alkohol gelöst, mit 5 Teilen Aceton versetzt, nochmals filtriert, mit Alkohol-Aceton (1 : 5) nachgewaschen. Filtrat, im Vakuum eingedampft u. gut getrocknet, gab 90 mg rohe *l*-Idose (XX), die noch Spuren (XIX) enthielt (Sublimationsprobe).

*l*-Idit (XV) aus (XX).

45 mg obiger *l*-Idose-Sirup in wenig Wasser mit Raney-Nickel aus 50 mg Ni-Al-Legierung bei 120 Atm. Anfangsdruck 5 Std. bei 95 $^{\circ}$  hydriert. Filtration u. Eindampfen gab 40 mg farblosen Sirup, der Fehling'sche Lösung nicht mehr reduzierte.

Hexa-acetat (XVI). Die 40 mg Hydrierungsprodukt mit je 1 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und Acetanhydrid 16 Std. bei 40 $^{\circ}$  u. noch 1 Std. bei 55 $^{\circ}$  stehen gelassen. Im Vakuum eingedampft, in CHCl<sub>3</sub> gelöst, mit verd. HCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet, eingedampft. 90 mg Rohprodukt. Aus Äther-Petroläther 40 mg Blättchen, Smp. 119,5 bis 120,5 $^{\circ}$ .  $[\alpha]_D^{19} = -26,1^{\circ} \pm 2^{\circ}$  (c = 0,919 in CHCl<sub>3</sub>).

9,32 mg Subst. zu 1,0141 cm<sup>3</sup>; l = 1 dm;  $\alpha_D^{19} = -0,24^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Mischprobe mit authentischem Material aus *l*-Sorbose ebenso. Idit-hexa-acetat schmilzt nach Bertrand<sup>1)</sup> bei 121,5 $^{\circ}$  und zeigt  $[\alpha]_D^{18} = -25,7^{\circ}$  (in CHCl<sub>3</sub>).

*l*-Sorbit- und *l*-Idit-hexa-acetat (XVI) aus *l*-Sorbose<sup>2)</sup>.

5 g reine *l*-Sorbose vom Smp. 166—167 $^{\circ}$  in 20 cm<sup>3</sup> dest. Wasser heiss gelöst, durch ein mit wenig gewaschener Kohle gedichtetes Filter genutscht, mit Raney-Nickel aus

<sup>1)</sup> G. Bertrand, Bl. [3] 33, 166 (1905).

<sup>2)</sup> Vgl. W. G. M. Jones, L. F. Wiggins, Soc. 1944, 363.

1,5 g Ni-Al-Legierung versetzt und mit  $H_2O$  auf 30 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Wie oben hydriert. Getrocknetes Rohprodukt (5 g) in wenig abs. Pyridin gelöst, mit Sorbit-Pyridin-Verbindung<sup>1)</sup> angeimpft, 2 Std., zuletzt bei 0° krystallisiert gelassen. Abgenutscht, mit wenig abs. Pyridin gewaschen, 3,26 g Krystalle entspr. 2,227 g Sorbit. Das Filtrat mit 15 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid versetzt, wie oben erwärmt u. aufgearbeitet gab 6,5 g rohes *l*-Idit-hexaacetat. 3mal aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, 4,6 g farblose Blättchen, Smp. 119,5—120,5°<sup>2)</sup><sup>3)</sup>. *l*-Sorbit-hexaacetat schmilzt bei 96,5—97,5°<sup>4)</sup>.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

---

## 22. Zur Kenntnis des Abbaues der Aminosäuren im tierischen Organismus

9. Weitere Mitteilungen über Effektoren der *d*-Aminosäure-oxydase  
von **S. Edlbacher, O. Wiss und A. Walser.**

(20. XII. 45.)

In früheren Mitteilungen wurde gezeigt<sup>5)</sup><sup>6)</sup>, dass der aus Apoferment und Coferment bestehende Symplex der *d*-Aminosäure-oxydase mit den verschiedensten Aminosäuren und Proteinen in Komplexe übergehen kann, wobei jedesmal eine neue Variante der *d*-Aminosäure-oxydase entsteht. Seit den grundlegenden Arbeiten von *O. Warburg* spielt die Blausäure als Hemmkörper zur Charakterisierung von Enzymen eine entscheidende Rolle. Nach *O. Warburg*<sup>7)</sup> hemmt die Blausäure die Cytochromoxydase durch Bildung einer Komplexverbindung mit dem dreiwertigen Hämineisen.

Weiterhin hat *H. A. Krebs*<sup>8)</sup> die von ihm entdeckte *d*-Aminosäure-oxydase unter anderm durch ihr Verhalten gegenüber Blausäure von der *l*-Aminosäure-oxydase abtrennen können. Es zeigte sich nämlich, dass die *l*-Aminosäure-oxydase durch Cyanion weitgehend gehemmt wird, während die *d*-Aminosäure-oxydase nicht beeinflusst wird.

Die Charakterisierung der *l*-Aminosäure-oxydase geschah jedoch lediglich am Beispiel des *l*-Asparaginsäure- und des *l*-Valin-Abbaues an Rattennierenschnitten. In ausführlichen Untersuchungen haben deshalb *Edlbacher* und *Grauer*<sup>9)</sup> die Hemmbarkeit des oxydativen

<sup>1)</sup> *H. H. Strain*, Am. Soc. **56**, 1756 (1934).

<sup>2)</sup> *G. Bertrand*, Bl. [3] **33**, 166 (1905).

<sup>3)</sup> *G. Bertrand, A. Lanzenberg*, Bl. [3] **35**, 1073 (1906).

<sup>4)</sup> *C. Vincent, Delachanal*, C. r. **108**, 355; **109**, 676 (1889).

<sup>5)</sup> *Helv.* **28**, 797 (1945). <sup>7)</sup> *Bioch. Z.* **189**, 354 (1927).

<sup>6)</sup> *Helv.* **28**, 1111 (1945). <sup>8)</sup> *Biochem. J.* **29**, 1620 (1935).

<sup>9)</sup> *Helv.* **27**, 928 und 1511 (1944).