

Acetonederivate der Monosaccharide. I. Diaceton-d-gulose.

Von Koichi IWADARE.

(Eingegangen am 12. März 1943.)

Innerhalb der letzten Jahrzehnte haben viele Untersuchungen über die Acetonzucker gemacht worden, welche durch Schütteln der Monosaccharide mit Aceton in Gegenwart starker Säuren oder anderer Dehydrierungsmittel hergestellt wurden. Dadurch sind die folgenden Tatsachen im allgemeinen festgestellt: Sind die alkoholischen Hydroxylgruppen an Kohlenstoffatome gebunden, welche durch Einbau in ein Ringsystem wie die Zuckerarten festliegen, so kann die Kondensation mit Aceton zu fünfgliedrigen Acetalringen nur dann erfolgen, wenn zwei benachbarte Hydroxylgruppen auf der gleichen Seite der Ringebene liegen, d.h., wenn sie die gleiche Konfiguration besitzen. Die Bildung sechsgliedriger Acetalringe könnte nur dann erfolgen, wenn die in Frage kommenden Hydroxyle auf verschiedenen Seiten der Ringebene liegen, sich also in *trans*-Stellung befinden. Über die Bildung siebengliedriger Acetalringe ist bisher nichts bekannt. Die Verlagerung der Laktol-Sauerstoffbrücke kann durch die Säure hervorgerufen werden, und das macht die Konstitutionsfrage der Monosaccharide sehr kompliziert.

Aber es scheint mir, dass die Acetonzucker noch eine andere Eigenschaft haben: Durch die Acetonierung der Aldosen, deren benachbarten Kohlenstoffatome, C₂ und C₃, *cis*-Hydroxylgruppen besitzen, gewinnt man 2,3-Acetonaldosen, die eine freie Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom, C₁, haben und also durch Kaliumpermanganat oder Jod oxydiert werden.

Zum Beispiel, durch die Acetonierung der *d*-Mannose⁽¹⁾ und *l*-Rhamnose⁽²⁾ gewinnt man 2,3,5,6-Diaceton-*d*-mannose (I) und 2,3-Aceton-*l*-rhamnose (II). Durch die Acetonierung der *d*-Talose⁽³⁾ gewinnt man ein Gemisch von 2,3,5,6-Diaceton-*d*-talose (III) und 1,2,5,6-Diaceton-*d*-talose (IV). Es interessierte also, die Acetonierung der *d*-Gulose zu untersuchen, die *cis*-Hydroxylgruppe am C₂ und C₃ besitzt. Für die Diaceton-*d*-gulose sind rein formal nach den oben erwähnten Regeln fünf Konstitutionsmöglichkeiten gegeben. Nämlich 2,3,5,6-, 1,2,5,6- und 1,2,3,5-Diaceton-*d*-gulofuranose (V, VI und VII) und 2,3,4,6- und 1,2,4,6-Diaceton-*d*-gulopyranose (VIII und IX).

d-Gulosesyrup wurde mit Aceton in Gegenwart von wenig Schwefelsäure geschüttelt. Die Lösung wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, dann filtriert und eingedampft. Der erhaltene Syrup wurde mit warmem Benzin erschöpfend extrahiert. Durch Kühlung des Benzin-Extraktes kristallisierte rohe Diaceton-*d*-gulose. Durch Eindampfen der filtrierten Benzinlösung und nachfolgende Vakuum-Destillation wurde Diaceton-*d*-gulose als Syrup erhalten. Kristallisierte und sirupöse Diaceton-*d*-gulosen stellten ein Gemisch von mindestens 2 Komponenten dar. Mit Sicherheit enthielt das Gemisch eine gewisse Menge Diacetonverbindung, die eine freie Hydroxylgruppe in 1-Stellung haben. Dies ergab sich einerseits aus der Jodtitration nach Willstätter und Schudel⁽⁴⁾ und andererseits durch Oxydation mit alkalischen Permanganat. Die rohe kristallisierte Diacetonverbindung verbrauchte ca. 90% und die sirupöse Verbindung ca. 23% der für Formel (V) berechneten Menge Jod. Im ganzen verbrauchte ca. 73% der für reduzierende Diaceton-*d*-gulose berechneten Menge Jod. Durch mehrere Umkristallisierungen der rohen kristallisierten Diacetonverbindung aus Äther-Petroleum Äther (1:3) und aus Äther wurde reine Diaceton-*d*-gulose erhalten. Sie kristallisierte in farblosen dicken Platten, die bei 117–117.5° schmelzen und eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{27} = -0.8^\circ$ (in Aceton) zeigen. $[\alpha]_D^{28} = +6.3^\circ$ in Wasser (nach 3 Minuten) $+6.1^\circ$ (in Gleichgewicht).

Bei der Oxydation der oben erhaltenen Diaceton-*d*-gulose mit alkalischen Permanganat wurde eine Säure erhalten, die als gut kristallisiertes Lakton isoliert wurde. Dies Lakton kristallisierte in feinen Nadeln, die bei 153–153.5° schmelzen und eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{27} = -66.0^\circ$ (in Aceton) zeigen. Da derselbe Körper auch durch Acetonierung von *d*-Gulonsäurelakton (X) gewonnen wurde, für welches γ -Laktonstruktur nachgewiesen ist, kommt ihm die Formel (XI) zu.

(1) Ohle und v. Vargha, *Ber.*, **61** (1928), 1208; **62** (1929), 2425; Freudenberg, Dürr und Hochstetter, *Ber.*, **61** (1928), 1740.

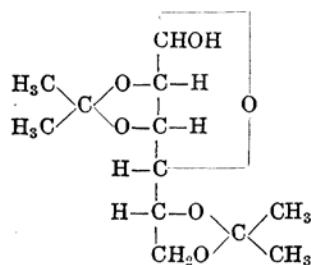
(2) Freudenberg und Wolf, *Ber.*, **59** (1926), 836.

(3) Bosshard, *Helv. Chim. Acta*, **18** (1935), 488. Bei der Oxydation des Gemisches von 2,3,5,6- und 1,2,5,6-Diaceton-*d*-talose schrieb er: „Der Syrup ergab bei der Titration mit Jod nach Willstätter-Schudel folgende Werte. 100 mg Subst. verbrauchten 2.05 ccm Jodlösung. Ber. auf (III): 11.11 ccm Jodlösung für 100 mg = 100%. Gef. 2.05 ccm = 18.5%.“ Aber meiner Rechnung nach verbrauchen 100 mg (III) nur 7.69 ccm N/10 I₂-lösung. $2.05 \div 7.69 \times 100 = 26.7\%$. Daher enthält dies Syrup 26.7% (III).

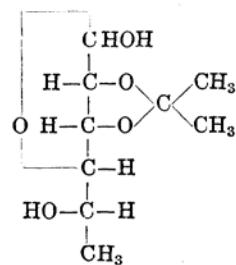
(4) In der Ausführungsform von Auerbach und Bodländer, *Z. angew. Chem.*, **36** (1923), 602.

Bei der Oxydation der sirupösen Diacetonverbindung mit alkalischen Permanganat wurde neben viel unveränderter Diacetonverbindung in ganz geringer Ausbeute ein Lakton erhalten, die mit dem durch Acetonierung von *d*-Gulonsäurelakton gewonnenen Lakton identisch ist. Die vom Oxydationsversuch zurückgewonnene Diacetonverbindung zeigte gegenüber der alkalischen Jodlösung kein Reduktionsvermögen mehr. Der in rohen Gemisch enthaltene Körper(V) ist somit entfernt. Der Sirup liess sich bei 146–150/10–11 mm destillieren. $[\alpha]_D^S = -19.1$.

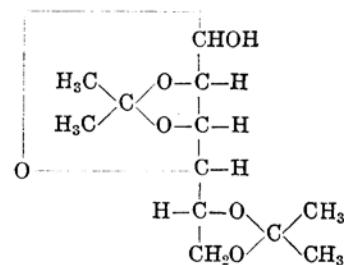
Durch Acetonierung des *d*-Gulonsäurelaktons wurde neben der Diacetonverbindung in einer geringen Ausbeute Monoacetonverbindung erhalten, die bei 167.5–168.5° schmelzen und eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^7 = -21.9^\circ$ (in Aceton) zeigen. Diese Verbindung wurde leicht mit Bleitetraacetat oxydiert, aber dabei wurde kein Formaldehyd erhalten,



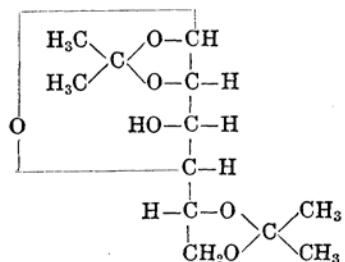
(I)



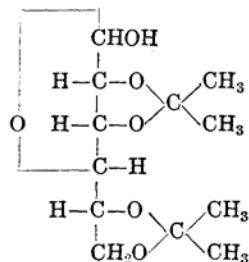
(II)



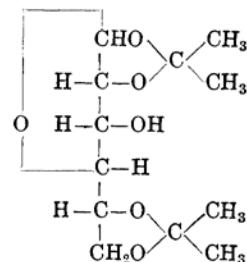
(III)



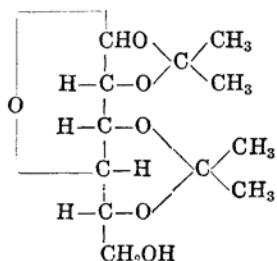
(IV)



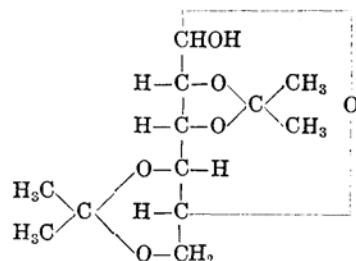
(V)



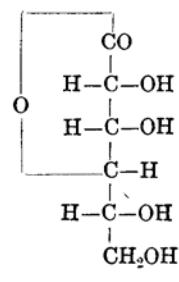
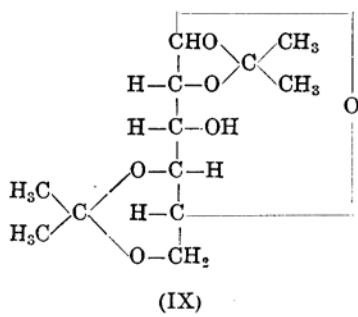
(VI)



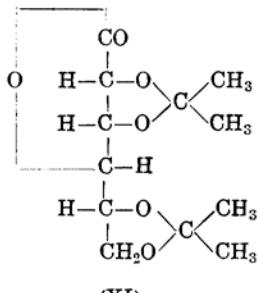
(VII)



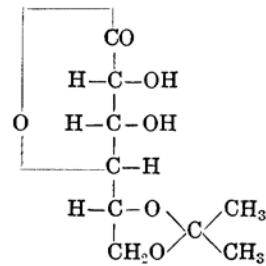
(VIII)



(X)



(XI)



(XII)

das die Existenz der primären Alkoholgruppe beweist. Daher soll diese Monoacetonverbindung vielleicht 5,6-Monoaceton-d-gulonsäurelakton (XII) sein.

Beschreibung der Versuche.

d-Gulose. 150 g Calciumchlorid und 120 g Natriumcyanid wurden in 3,5 l Wasser gelöst, filtriert und mit 300 g *d*-Xylose versetzt. Die Mischung blieb 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen und wurde mit 150 g Calciumhydroxyd gerührt. Das basische *d*-Gulonsäurecalciumsalz, welche nach einiger Zeit niederschlag, wurde filtriert und mit Oxalsäure genau zerlegt. Durch Verdampfung der filtrierten Lösung kristallisierte *d*-Gulonsäurelakton. Ausbeute. 140 g. Durch Reduktion des *d*-Gulonsäurelaktons mit Natriumamalgam wurde *d*-Gulose als Syrup erhalten.

Diaceton-d-gulose. 30 g *d*-Gulose wurden mit 850 ccm Aceton unter Zusatz von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure während 5,5 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde das Gemisch filtriert und das Filtrat wurde mit überschüssigem Natriumcarbonat bis zur neutralen Reaktion auf Lackmus geschüttelt und wieder filtriert. Nach dem Abdestillieren des Acetons wurde der Rückstand wiederholt mit heissem Benzin extrahiert. Durch Kühlung des Benzin-Extraktes kristallisierte rohe Diaceton-*d*-gulose. Ausbeute, 20 g. Diese Diacetonverbindung verbraucht ca. 90% der für Formel (V) berechneten Menge Jod, d.h., 18 g reduzierende und 2 g nicht reduzierende Verbindungen. Durch Abdestillieren der Benzin-Mutterlauge hinterliess sich die sirupöse Diaceton-*d*-gulose, die unter verminderter Druck (10–11 mm) bei 140–150° destilliert

wurde. Ausbeute, 6.6 g. Diese sirupöse Diacetonverbindung verbraucht ca. 23% der für Formel(V) berechneten Menge Jod, d.h., 1.5 g reduzierende und 5.1 g nicht reduzierende Verbindungen. Im ganzen wurden 19.5 g reduzierende und 7.1 g nicht reduzierende Diaceton-d-gulose erhalten.

Die rohe kristallisierte Diaceton-d-gulose wurde mehrmals aus Äther-Petroleum Äther (1:3) und dann aus Äther umkristallisiert. Farblose dicke Platten. Smp. 117–117.5°. $[\alpha]_D^7 = -0.8^\circ$ (in Aceton). $[\alpha]_D^8 = +6.3^\circ$ (im Wasser nach 3 Minuten) $+6.1^\circ$ (nach 3 Tagen im Gleichgewicht). (Gefunden: C 55.36, H 7.82. Berechnet für $C_{12}H_{26}O_6$: C 55.37, H 7.74%).

Die sirupöse Diaceton-d-gulose wurde mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert (siehe unten). Die vom Oxydationsversuch zurückgewonnene Diacetonverbindung wurde unter verminderter Druck destilliert. Sie liess sich bei 146–150°/10–11 mm destillieren. $[\alpha]_D^8 = -19.1^\circ$ in Aceton. Aber nach der Analyse war sie nicht ganz rein.

Oxydation der Diaceton-d-gulose. 5 g Umkristallisierte Diaceton-d-gulose wurden in eine Lösung von 2.3 g Kalilauge in 50 ccm Wasser eingetragen und dazu langsam unter Schütteln und schwachem Kühlen eine Lösung von 4.6 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser gegeben. Die Oxydation ging sehr schnell von statthen, so dass sie nach einer Stunde beendet war. Die Lösung wurde dann auf 50° erwärmt, vom Braunstein filtriert, auf Phenolphthalein durch Einleiten von Kohlendioxyd neutralisiert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mehrmals mit Äther ausgezogen, um alle unveränderte Diaceton-d-gulose herauszulösen. Der mit Äther erschöpfte Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die alkoholischen Auszüge hinterliessen nach dem Eindampfen das Kaliumsalz der bei der Oxydation entstandenen Säure in Form eines nicht kristallisierenden Syrup. Aus diesem wurde die freie Säure durch Zerlegen mit Salzsäure in Gegenwart von Eis und Aufnehmen in Äther dargestellt. Aus dem Äther wurde ein Syrup gewonnen, welcher sofort in farblosen Nadeln kristallisierte. Die Kristalle wurden aus äther umkristallisiert. Schmelzpunkt, 153–153.5°. $[\alpha]_D^7 = -66.0$ (in Aceton). (Gefunden: C 56.23, H 6.76. Berechnet für $C_{12}H_{18}O_6$: C 55.80, H 7.03%. Acetonbestimmung: Gefunden: 44.5. Berechnet: 45.0%).

4 g Sirupöse Diaceton-d-gulosegemisch wurden auf dieselbe Weise oxydiert. Der Rückstand wurde mehrmals mit Äther ausgezogen. Der Äther hinterliess nach dem Destillation 3 g nicht mehr reduzierende Diaceton-d-gulose, welche oben beschrieben worden ist. Die sirupöse Diaceton-d-gulosegemisch enthält 23%ige reduzierende Diaceton-d-gulose. Die Tatsache, dass 3 g nicht reduzierende Diaceton-d-gulose aus dem Gemisch entstand, beweist das Nichtvorhandensein von 1,2,3,5-Diaceton-d-gulose (VII), weil diese mit Kaliumpermanganat unter dieselben Bedingungen oxydiert werden möge. Aus dem mit Äther erschöpfte Rückstand wurde auf dieselbe Weise ein Lakton erhalten, welche mit dem obenerwähnten identisch' ist.

Monoaceton- und Diaceton-d-gulonsäurelakton aus d-Gulonsäurelakton. 6 g d-Gulonsäurelakton wurde mit 400 ccm Aceton, welches 1 g Salzsäuregas enthält, fünf Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die

Acetonlösung wurde mit Silbercarbonat solange geschüttelt, bis sie Kongoerpapier nicht mehr bläute, filtriert und vom Aceton durch Destillieren befreit. Das zurückbleibende Öl erstarre sofort. Ausbeute 3.5 g. Die rohe Kristalle wurde mehrmals mit heissem Benzin extrahiert und die zurückbleibende Kristalle im Aceton gelöst und filtriert. Durch Zusatz von Benzin schieden sich farblosen Nadeln aus. Das so erhaltene Monoaceton-*d*-gulonsäurelakton (XII) schmilzt bei 167.5–168.5° und zeigt eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{25} = -21.9^\circ$ (in Aceton). (Gefunden: C 49.55, H 6.48. Berechnet für $C_9H_{14}O_6$: C 49.54, H 6.47%). Acetonbestimmung; Gefunden: 26.0. Berechnet: 26.6%). Aus dem heissen Benzinextrakt kristallisierte Diaceton-*d*-gulonsäurelakton in farblosen Nadeln, die bei 152.5–153.5° schmelzen und eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{25} = -64.1^\circ$ (in Aceton). Diese Werte stimmen sehr gut mit den des Diaceton-*d*-gulonsäurelaktons überein, welches durch Oxydation von kristallisierter Diaceton-*d*-gulose erhalten wurde. Der Schmelzpunkt zeigte keine Depression mit dem Diaceton-*d*-gulonsäurelakton aus obiger Oxydation. Beide Körper sind also identisch. In Aceton, Alkohol und Benzin ist die Substanz leicht löslich, in Wasser dagegen ziemlich schwer. (Gefunden: C 55.81, H 6.98. Berechnet für $C_{12}H_{18}O_6$: C 55.80, H 7.03%).

Zusammenfassung.

Durch Acetonierung von *d*-Gulose wurden zwei Diaceton-*d*-gulose erhalten. Nämlich 2,3,5,6-Diaceton-*d*-gulose (Smp. 117–117.5°, $[\alpha]_D^{25} = +6.3^\circ$ im Wasser) und sirupöse 1,2,5,6-Diaceton-*d*-gulose (oder 1,2,4,6-Diaceton-*d*-gulose). Durch Oxydation von 2,3,5,6-Diaceton-*d*-gulose wurde Diaceton-*d*-gulonsäurelakton erhalten, welches mit der durch Acetonierung von *d*-Gulonsäurelakton dargestellten Verbindung identisch ist (Smp. 153–153.5°, $[\alpha]_D^{25} = -66.0^\circ$ in Aceton). Monoaceton-*d*-gulonsäurelakton wurde auch durch Acetonierung von *d*-Gulonsäurelakton erhalten. Smp. 167.5–168.5°. $[\alpha]_D^{25} = -21.9^\circ$ (in Aceton).

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. B. Kubota für seine freundlichen Ratschläge bei der vorliegenden Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

*Chemisches Institut der Naturwissenschaftlichen Fakultät,
Kaiserliche Universität zu Tokio.*