

Acetonderivate der Monosaccharide. II. Diaceton- und Monoaceton-*d*-idose.

Von Koichi IWADARE.

(Eingegangen am 29. December 1943.)

In der letzten Mitteilung wurden die Acetonverbindungen der *d*-Gulose berichtet, die durch Reduktion von *d*-Gulonsäurelaktone dargestellt wurde. Da dieses Laktone durch Cyanhydrinsynthese aus *d*-Xylose hergestellt wurde, wurde dabei ein Gemisch von *d*-Idonsäurelaktone und *d*-Gulonsäurelaktone gebildet. Und *d*-Idose wurde daher durch Reduktion von *d*-Idonsäurelaktone⁽²⁾ erhalten, das aus dem Gemisch als Brucinsalz kristallinisch isoliert und wieder befreit wurde.

d-Idosesyrup 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. Die durch Eindampfen der Benzinlösung erhaltene Syrup wurde mit Äther kristallisiert. Farblosen Platten, die bei 151–152.5° schmelzen und eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{25} = +36^\circ$ ($c=2.01$ in Aceton) zeigen. Diaceton-*d*-idose reduziert nicht die Fehling'sche Lösung. Sie wird mit Jod nach Willstätter-Schudel⁽³⁾ titriert, aber verbraucht kein Jod. Daher hat Diaceton-*d*-idose mit Sicherheit keine reduzierende Gruppe an 1-Stellung.

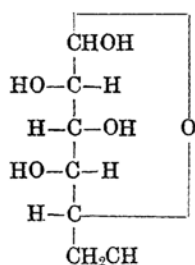
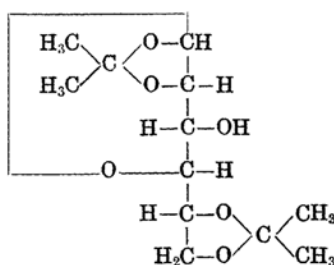
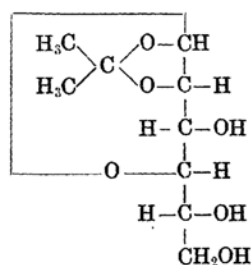
Diaceton-*d*-idose wurde mit 70% Essigsäure im Wasserbade bei 50° während zwei Stunden erwärmt, und die Acetonreste wurden partiell hydrolysiert. Die essigsäure Lösung wurde unter verminderten Druck bei 40° eingedampft und der zurückbleibende Syrup kristallisierte von selbst. Monoaceton-*d*-idose wurde aus Chloform umkristallisiert. Farblose Platten, die bei 81–82° schmelzen und eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{25} = +35^\circ$ ($c=1.33$ in Wasser) zeigen. Monoaceton-*d*-idose wurde mit Bleitetraacetat in Eisessiglösung oxydiert, und dabei wurde reichliche Menge Formaldehyd erhalten, das die Existenz der primären Alkoholgruppe beweist.

Diaceton-*d*-idose hat keine reduzierende Gruppe am C₁, und Monoaceton-*d*-idose, die durch partielle Hydrolyse der Diacetonverbindung dargestellt wird, hat die freie CHO-CH₂OH-Bindung am C₅-C₆. Daher ist es mit Sicherheit festgestellt, dass diese Acetonderivate 1,2,5,6-Diaceton-*d*-idofuranose und 1,2-Monoaceton-*d*-idofuranose sind.

(1) K. Iwadare, dies Bulletin, 18(1943), 226.

(2) E. Fischer und I. W. Fay, Ber., 28(1895), 1975.

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

*d*-IdopyranoseDiaceton-*d*-idofuranoseMonoaceton-*d*-idofuranose

Beschreibung der Versuche.

***d*-Idose.** Das Gemisch der *d*-gulonsauren und *d*-idonsauren Laktone wurde durch Cyanhydrinsynthese aus *d*-Xylose erhalten.⁽¹⁾ Und der Syrup (70g), aus dem das Lakton der *d*-Gulonsäure durch mehrwöchige Kristallisation möglichstvollständig abgetrennt worden war, wurde in 500 ccm Wasser gelöst, mit 180 g Brucin versetzt und die Mischung 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, und filtriert. Hierauf wurde im Vakuum eingedampft, gut getrocknet und mit Alkohol zum dünnen Syrup verflüssigt. Nach zweitägigen Stehen hatte sich eine reichliche Kristallmenge abgeschieden, die abgesaugt, mit heissem Alkohol gut gewaschen und aus Methanol umkristallisiert wurde. Erhalten wurden 56 g idonsaures Brucin, die bei 187.5–188° schmolzen. Zur Umwandlung in die Säure wurde das Brucinsalz (54 g) in heisser wässriger Lösung mit Bariumhydroxyd zerlegt und das ausgeschiedene Brucin nach dem Erkalten abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Dann wurde die Bariumverbindungen wieder im Wasser gelöst, durch Schwefelsäure das Metall genau ausgefällt, das Filtrat zum Syrup verdampft und 2 Stunden im Vakuum auf 90° erhitzt. Der verbleibende dicke Syrup des *d*-Idonsäurelaktone wog 11 g. Er wurde mit Natriumamalgam reduziert. Nach Abtrennung von *d*-Idonsäuresalz wurde *d*-Idose als Syrup (5 g) erhalten.

1,2,5,6-Diaceton-*d*-idofuranose. 5 g *d*-Idose wurden mit 300 ccm Aceton unter Zusatz von 12 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 gerührt und wieder filtriert. Nach dem Abdestillieren des Acetons wurde der Rückstand wiederholt mit heissem Benzin extrahiert. Die Lösung wurde abdestilliert und der verbleibende Syrup aus Äther umkristallisiert. Farblose Platten. Smp. 151–152.5°. $[\alpha]_D^{25} = +36^\circ$ ($c=2.01$) in Aceton. (Gefunden: C 55.73, H 7.85. Berechnet für $C_{12}H_{20}O_6$: C 55.37, H 7.74%). Diaceton-*d*-idose reduziert nicht die Fehlingsche Lösung, aber reduziert sie stark nach der Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure. Die Diacetonverbindung wird nicht mit Jod in Natriumcarbonat-Natriumbicarbonat Pufferlösung oxydiert.

1,2-Monoaceton-*d*-idofuranose.⁽⁴⁾ Diaceton-*d*-idose (0.5 g) wurde in 1 ccm 70% Essigsäure gelöst und im Wasserbade bei 50° während zwei Stunden erwärmt. Danach wurde die essigsäure Lösung unter verminder-ten Druck bei 40° eingedampft und der zurückbleibende Syrup kristalli-sierte von selbst in farblosen Platten. Umkristallisiert aus Chloroform. Smp. 81–82°. $[\alpha]_D^{25} = +35^\circ$ ($c=1.33$) im Wasser. (Gefunden: C 49.47, H 7.05. Berechnet für $C_9H_{16}O_6$: C 49.09, H 7.27).

Monoaceton-*d*-idose (0.1 g) wurde mit 10 ccm 0.09N Bleitetraacetat-Eisessig Lösung versetzt und auf dem Wasserbade bei 60° während einer Stunde erwärmt. Danach wurde das Gemisch unter vermindertem Druck mit Wasserdampf destilliert und der Destillat mit alkalischer Lösung von Dimedon versetzt. Erhaltenes Formaldimedon wog 0.077 g. Das betrug 62% der theoretischen Ausbeute.

Zusammenfassung.

Durch Acetonierung von *d*-Idose wurde 1,2,5,6-Diaceton-*d*-idofuranose (Smp. 151–152.5°, $[\alpha]_D^{25} = +36^\circ$ in Aceton) erhalten. Und durch die partielle Spaltung der Acetonreste wurde 1,2-Monoaceton-*d*-idofuranose (Smp. 81–82°, $[\alpha]_D^{25} = +35^\circ$ im Wasser) dargestellt.

Zum Schluss möchte ich Herrn Professor B. Kubota für seine freund-lichen Ratschläge bei der vorliegenden Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

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

(4) H. Ohle, *Ber.*, **62**(1929), 2435.