

49. E. Votoček und C. Krauz: Über Epirhodeose.

(Eingegangen am 18. Januar 1911.)

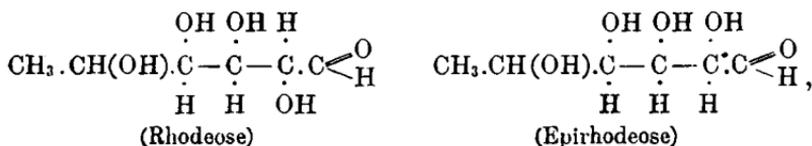
Wie bekannt, läßt die Theorie bei den Methylpentosen:



in Anbetracht der darin anwesenden 4 asymmetrischen Kohlenstoffatome 16 Stereoisomere voraussehen. Von dieser theoretischen Zahl sind bereits 7 Isomere dargestellt worden. Es sind dies folgende Zuckerarten: Rhamnose, Isorhamnose (Epirhamnose), Chinovose, Fucose, Rhodeose und Isorhodeose¹⁾. Mit der weiteren Bearbeitung des Gebietes beschäftigt, stellten wir nun das bisher fehlende Epimere der Rhodeose dar, indem wir das einbasische Oxydationsprodukt, die Rhodeonsäure,



mittels Pyridin umlagerten und das Lacton der auf diese Weise erhaltenen Epirhodeonsäure mit Natriumamalgam reduzierten. Der neue Zucker, die Epirhodeose, der sich bisher nur in Form eines Sirups isolieren ließ, lieferte ein von dem Rhodeosederivate verschiedenes Methylphenylhydrazon (Schmp. 175°); das Phenylsazon ist dagegen, wie dies bei der erwarteten Epimerie der beiden Zuckerarten vorauszusehen war, identisch mit dem Rhodeose-phenylsazon. Während Rhodeose bei der Oxydation mit Salpetersäure (spez. Gewicht = 1.2) in *l*-Trioxylglutarsäure übergeführt wird²⁾, lieferte uns die Epirhodeose eine Trioxylglutarsäure, welche sich aus wäßriger Lösung in Form eines Lactons, C₅H₈O₆, ausschied. Sie ist also sowohl von den beiden Trioxylglutarsäuren (*d*- und *l*-) als auch von der Xylotrioxylglutarsäure verschieden und gleicht im Punkte der Lactonbildung der vierten und letzten von der Theorie vorausgesehenen Säure dieser Reihe — der Ribotrioxylglutarsäure. Daß sich bei der Oxydation der Epirhodeose Ribotrioxylglutarsäure bilde, postuliert auch die Theorie gemäß den Beziehungen:

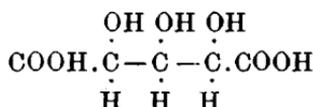


und wir halten das von uns erhaltene Lacton für ein Ribotrioxylglutarsäurelacton, müssen jedoch bemerken, daß unser Präparat deutlich

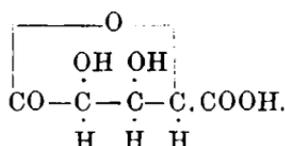
¹⁾ Siehe den vorangehenden Aufsatz über Epimerie.

²⁾ B. 43, 473 [1910].

(etwa $[\alpha]_D = +2\frac{1}{2}^\circ$ entsprechend) rechts drehte und überdies einen ziemlich höheren Schmelzpunkt zeigte als das von Fischer und Piloty¹⁾ seinerzeit beschriebene, vollständig inaktive Lacton, nämlich 184° , während Fischer und Pilotys Lacton bereits bei 170 – 171° schmolz. Es kann dies entweder davon herrühren, daß unserem Lacton eine kleine Menge eines optisch-aktiven Nebenprodukts der Oxydation beigemischt ist oder die Drehung ist für das Lacton selbst charakteristisch. Die Ribotrioxylglutarsäure:



ist freilich ein vollständig symmetrisches Gebilde, nicht aber ein einfaches Lacton der erwähnten Säure, z. B.:



Das von Fischer und Piloty beschriebene Ribotrioxylglutarsäurelacton ist offenbar ein äquimolekulares und daher optisch-inaktives Gemenge von *d*- und *l*-Lacton, gerade wie das Schleimsäurelacton, bei welchem durch E. Fischer und Hertz²⁾ die erwähnte Zusammensetzung bewiesen worden ist. Unser Ribolacton würde dagegen entweder vollständig aus dem rechtsdrehenden oder aus einem nicht äquimolekularen Gemenge des rechts- und linksdrehenden Lactons bestehen. Es ist freilich schwer zu erklären, warum sich in unserem Falle das eine Lacton im Überschuß hätte bilden sollen.

Welche von den beiden oben erwähnten Eventualitäten der Tatsache entspricht, ist einstweilen schwer zu entscheiden, denn man müßte mit viel größeren Mengen des Lactons arbeiten, was uns in Anbetracht der Kostspieligkeit des Ausgangsmaterials, der krystallisierten Rhodeose, vorläufig nicht möglich war.

Experimentelles.

Umlagerung der Rhodeonsäure in Epirhodeonsäure.

Die nötige Rhodeonsäure stellten wir uns auf bekannte Weise (Oxydation mit Bromwasser) aus lediglich über ihr Methylphenylhydrazon gereinigter Rhodeose dar. Behufs der Umlagerung erhitzten wir wäßrige Lösungen von Rhodeonsäure und Pyridin (nach E. Fischers Vorschriften) entweder in zu-

¹⁾ B. 24, 4223 [1891].

²⁾ B. 25, 1247 [1892].

geschmolzenen Röhren oder in einem Autoklaven während 3 Stunden auf 150—160°. Das braungefärbte Reaktionsprodukt wurde mit Barytwasser alkalisiert und durch Wasserdampf-Destillation von Pyridin befreit. Das nicht gebundene Barium wurde mit Kohlensäure beseitigt, das Filtrat mit Tierkohle entfärbt und daraus das Bariumsalz des nicht umgelagerten Anteiles (der Rhodeonsäure) abgeschieden. In der alkoholisch-wäßrigen Mutterlauge blieb das epirhodeonsaure Barium. Diese Trennungsoperation mittels Alkohol wurde mehrmals wiederholt. Auf diese Weise wurde das epirhodeonsaure Barium in Form von weißen, filzartigen Krystallen erhalten, welche lufttrocken 5.06 % Wasser ($1\frac{1}{2}$ H₂O) enthielten. In dieser lufttrocknen Substanz fanden wir 26.14 % Ba, was, auf das wasserfreie Salz umgerechnet, 27.51 % Ba entspricht, während die Theorie für $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$ 27.67 % Ba verlangt. Das epirhodeonsaure Barium unterschied sich vom rhodeonsauren Salz in erster Linie durch viel größere Löslichkeit. In Übereinstimmung mit Tollens' ¹⁾ Angaben für das fuconsaure Barium (0.53 % bei 15°) fanden wir, daß vom rhodeonsauren Barium in 100 ccm bei 15° gesättigter Lösung (Wasser) nur 0.5537 g, vom epirhodeonsauren Salze dagegen 1.162 g enthalten sind.

Die wäßrige Lösung des epirhodeonsauren Bariums zeigte keine wahrnehmbare Drehung.

Reduktion zu Epirhodeose.

Das reine Episalz wurde durch verdünnte Schwefelsäure vom Barium befreit, die Lösung der so freigemachten Säure zum Sirup eingedampft und im Exsiccator über Nacht stehen gelassen, wobei sich das Lacton krystallinisch ausschied. Dasselbe wurde auf bekannte Weise mittels Natriumamalgam reduziert. Die erhaltene sirupöse Epirhodeose war rechtsdrehend. Das Phenylhydrazon des Zuckers schied sich nur ölig aus und wurde daher auf Osazon verarbeitet. Dasselbe fing bei 170° an zu schmelzen und zersetzte sich unter Gasentwicklung bei 177—180°. Das Methylphenylhydrazon der Epirhodeose wurde krystallinisch erhalten, als der Zucker mit äquivalenter Menge von Methylphenylbase in wäßrig-alkoholischer Lösung im Exsiccator stehen gelassen wurde. Es schmolz, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 175°.

Die Oxydation der Epirhodeose wurde durch 14-stündiges Erwärmen mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) bei 50—55° im Thermostaten bewerkstelligt. Zur Entfernung des größten Teiles der zurückgebliebenen Salpetersäure (sowie der gebildeten Oxalsäure) benutzten wir Nitron in schwach essigsaurer Lösung und erhielten bei der weiteren Verarbeitung etwa 3.7 g Calciumsalz. Daraus machten wir die Trioxy-glutarsäure durch die äquivalente Menge Oxalsäure frei und dampften deren Lösung bis zur Sirupdicke ein, wobei sich bald fast farblose Krystalle abschieden. Auf Ton gereinigt und aus heißem Essigäther umkrystallisiert, schmolz das Produkt bei 184—185°; es drehte in 4.8-prozentiger kalter wäßriger Lösung etwa $[\alpha]_D = +12^\circ$, als jedoch die Lösung zum Sieden gebracht wurde, zeigte sie nach dem Erkalten nur etwa $[\alpha]_D = +2.5^\circ$.

¹⁾ B. 37, 309 [1904].

Das Produkt war sowohl nach der Analyse, als auch nach dem Verhalten bei der Titrierung mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lösung, ein Lacton der Zusammensetzung $C_8H_6O_6$:

Ber. C 37.04, H 3.74.

Gef. » 37.20, » 4.15.

0.0896 g Sbst., in eiskaltem Wasser gelöst, verbrauchten 5.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (Indicator Phenolphthalein), in der Wärme noch weitere 6.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Im ganzen wurden also 12.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH verbraucht, während sich aus der angewandten Lactonmenge 12.17 ccm berechnen.

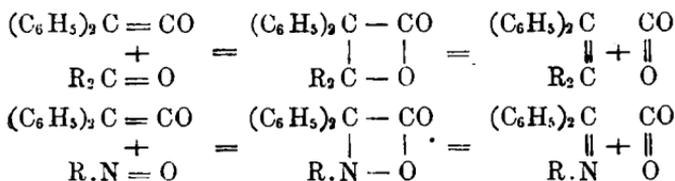
Organisches Labor. der K. K. Böhm. Techn. Hochschule in Prag.

50. H. Staudinger und S. Jelagin: Über Ketene. XV.¹⁾: Einwirkung von Diphenylketen auf Nitrosoverbindungen.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 30. Januar 1911.)²⁾

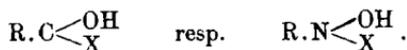
Es ist bekannt, daß die N:O-Gruppe der Nitrosoverbindungen in ähnlicher Weise mit Anilin, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Körpern mit reaktionsfähiger Äthylengruppe usw. in Reaktion treten kann, wie die C:O-Gruppe in Aldehyden und Ketonen³⁾. Allgemein kann man daraus schließen, daß sie eine ähnliche Reaktionsfähigkeit wie diese besitzt. So sollten, geradeso wie aus gewissen carbonylhaltigen Verbindungen und Diphenylketen β -Lactone, resp. deren Zersetzungsprodukte, ungesättigte Verbindungen und Kohlensäure entstehen⁴⁾, sich aus Nitrosoverbindungen und Diphenylketen analoge Vierringe bilden, die sich in Schiffsche Basen und Kohlensäure spalten sollten:



¹⁾ Vorige Abhandlung s. B. 42, 4908 [1909].

²⁾ S. Jelagin, Diplomarbeit Karlsruhe, 1910.

³⁾ Es ist anzunehmen, daß die primären Additionsprodukte in beiden Fällen analog gebaut sind, und zwar sind es Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung



Die Endprodukte sind dagegen häufig infolge sekundärer Reaktion verschieden konstituiert.

⁴⁾ B. 41, 1347 [1908].