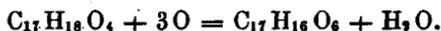


stitution der neuen Verbindung, die wir als Anhydro-diphenyl-*l*-arabit bezeichnen, gibt ihr Verhalten gegen die gebräuchlichen Aldehyd- und Keton-Reagenzien und bei der Oxydation Aufschluß.

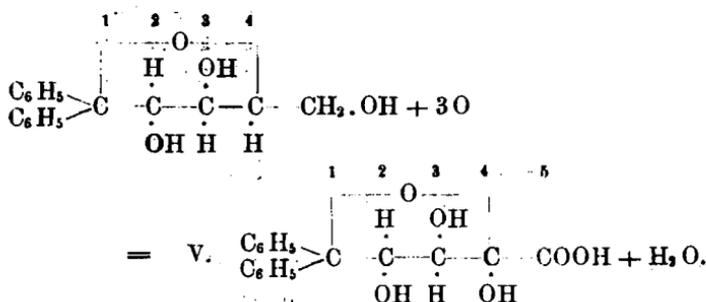
Bekanntlich geht 1.1-Diphenyl-äthylenglykol beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in Diphenyl-äthylenoxyd über, das sich aber bei stärkerer Einwirkung von Säuren in Diphenyl-acetaldehyd umlagert¹⁾. Da unsere Anhydroverbindung weder mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid oder Hydroxylamin reagierte, so kann die Wasserabspaltung nicht unter Umlagerung in eine Ketose oder Aldose stattgefunden haben, sondern es müssen sich zwei von den fünf im Diphenylarabit vorhandenen Hydroxylen unter Bildung eines 3-, 4-, 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes mit ätherartig gebundenem Sauerstoff als Glied des Ringes anhydriert haben. Welche von den fünf Hydroxylgruppen an der Ringbildung beteiligt sind, darüber gibt die Oxydation der Anhydro-Verbindung mit Kaliumpermanganat Aufschluß. Sie verläuft nach der Gleichung:



Das Oxydationsprodukt ist eine ausgesprochene Säure, die Soda-Lösung zersetzt und beständige Salze liefert. Sie enthält daher eine Carboxyl-Gruppe, welche, da das ursprüngliche Kohlenstoffskelett des Diphenylarabits bei der Oxydation erhalten bleibt, nur durch Umwandlung des endständigen primären Methylols in Carboxyl zustande kommen kann. Dieses endständige Methylol kann daher auch nicht an der Anhydridbildung beteiligt sein. Berücksichtigt man ferner, daß aus dem ursprünglichen Diphenylarabit durch Oxydation mit Kaliumpermanganat leicht und quantitativ Benzophenon abgespalten wird, während dieses nicht oder nur in ganz geringfügiger Menge infolge tiefergreifender Spaltung bei der Oxydation des Diphenyl-anhydroarabits mit dem gleichen Oxydationsmittel auftritt, vielmehr hierbei das ursprüngliche Kohlenstoffskelett der Verbindung erhalten bleibt, so läßt sich daraus schließen, daß an der Wasserabspaltung und Ringbildung beim Übergang des Arabits in die Anhydroverbindung der tertiäre, die beiden Phenylreste tragende Carbinol beteiligt ist. Dadurch, daß das Sauerstoffatom seines Hydroxyls zum Glied eines heterocyclischen Ringes wird, erhöht sich die Beständigkeit des ganzen Moleküls und verhindert damit auch die Spaltung in Benzophenon und einen aliphatischen Komplex. Während der Diphenylarabit schon in der Kälte durch Kaliumpermanganat gespalten wird, greift dieses die Anhydroverbindung erst

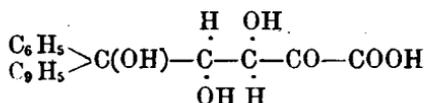
¹⁾ B. 39, 1753 [1906].

aber nicht statt. Das Sauerstoffatom tritt daher an das vierte Kohlenstoffatom:

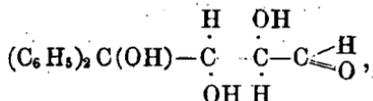


Die Säure kann als 1.1-Diphenyl-2.3.4-trioxy-tetrahydrofuran-4-carbonsäure bezeichnet werden. Sie erinnert in ihrer Konfiguration an die der Glykose neben der Aldehydformel zugeschriebene sogenannte äthylenoxyd-artige Form, in der ebenfalls ein trihydroxylierter Tetrahydrofuran-Ring angenommen wird¹⁾.

Durch Umlagerung könnte aus dieser Säure eine α -Ketonsäure,



entstehen, die von der 1.1-Diphenyl-threose,



durch Ersatz des Aldehydwasserstoffs durch Carboxyl abgeleitet werden kann.

Für die Umlagerungsfähigkeit der durch Oxydation entstandenen Säure in die α -Ketonsäure spricht ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin, mit dem sie ein dunkelrotes, öliges Hydrazon oder Osazon bildet, das wir leider aus Mangel an dem schwer zugänglichen Material noch nicht näher untersuchen konnten.

Bei der verhältnismäßig großen Beständigkeit der primär durch Oxydation entstandenen Säure ist anzunehmen, daß die Umlagerung erst unter dem Einfluß des Phenylhydrazins stattfindet, ebenso wie auch die einfachen Zuckerarten in ihren isomeren Modifikationen als Oxyhydrofuran-Derivate sich unter Umlagerung mit Hydrazinen zu Hydrazonen und Osazonen kondensieren.

¹⁾ Behrend, A. 331, 359 [1904].

Triacetyl-*l*-arabonsäurelacton (Formel I.)

Die für die Versuche erforderliche Arabinose stellten wir uns durch Hydrolyse von Kirschgummi mit 4-prozentiger Schwefelsäure dar.

Wir erhielten so über 20% vom Gewicht des angewandten Gummis an krystallisierter *l*-Arabinose $[\alpha]_D^{18} = +103.6^\circ$. Durch Oxydation des Zuckers mit Brom nach Kiliani gelangten wir mit einer Ausbeute von 90% der theoretischen Menge zur *l*-Arabonsäure, die durch Erwärmen auf dem Wasserbade in das bei 86–90° schmelzende Lacton übergeführt wurde, das in wäßriger Lösung $[\alpha]_D = -67.4^\circ$ zeigte¹⁾.

Die Acetylierung geschah durch zweistündiges Erhitzen des Lactons mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade und Abdestillieren des überschüssigen Anhydrids im luftverdünnten Raum. Das zurückbleibende Aceto-lacton bildete einen durchsichtigen, schwach gelblichen Gummi, der durch wiederholtes Lösen in wenig Benzol und Eindunsten im evakuierten Exsiccator über Ätznatron und Schwefelsäure von geringen Mengen anhängenden Anhydrids und freier Essigsäure befreit wurde. Die Ausbeute betrug 95% der Theorie.

Nach halbjährigem Aufbewahren einer Probe begannen sich aus dem Gummi kleine farblose Prismen auszuschcheiden. Durch Zusatz von wenig Benzol und Verreiben der Kryställchen in dem zähen Gummi erstarrte dieser bald zu einer harten, krystallinisch-faserigen Masse, die durch Anreiben und Decken mit etwas Äther von geringen öligen Beimengungen getrennt wurde. Die ätherische Mutterlauge lieferte nach Überschichten mit Petroläther und Impfen noch eine kleine Quantität des krystallisierten Aceto-lactons. In der Folge gelang es ohne Mühe, durch Impfen mit den Krystallen das Aceto-lacton aus seiner Lösung in Benzol-Petroläther in großen, wasserklaren, flächenreichen, gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen zu erhalten, die bei 52–54° schmolzen und sich leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Äther, sehr wenig in Wasser, gar nicht in Petroläther lösten.

0.4009 g Sbst.: 0.7073 g CO₂, 0.1884 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₆. Ber. C 48.17, H 5.11.

Gef. > 48.12, > 5.25.

Die Verbindung erwies sich wie das Lacton selbst als optisch-aktiv und zwar linksdrehend.

1.3505 g Sbst. wurden in 71.316 g Benzol gelöst. $p = 1.8584$, $l = 200$ mm, $d = 0.89$, $\alpha = -2^\circ$ (Mittel von 3 Ablesungen). $[\alpha]_D^{18.5} = -60.45^\circ$.

Ein von einer anderen Darstellung herrührendes Präparat wurde nach halbjähriger Aufbewahrung polarisiert.

¹⁾ Tollens, B. 43, 1647 [1910].

0.2453 g Sbst., in 22.868 g C_6H_6 gelöst. $p = 1.0612$, $l = 200$ mm, $d = 0.8866$, $\alpha = -1.14^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen). $[\alpha]_D^{17.5} = -60.5^\circ$.

1.1-Diphenyl-*l*-arabit (Formel II).

Die Darstellung geschah in der bei den Diphenyl-Hexiten angegebenen Art (l. c.). Es empfiehlt sich, das in Benzol gelöste Aceto-lacton nur in ganz kleinen Anteilen möglichst langsam unter Schütteln zur ätherischen Lösung des Phenylmagnesiumbromids zu geben, von dem statt der theoretischen Menge von 8 Molekülen deren 11 auf ein Molekül des Aceto-lactons in Anwendung kamen.

So wurden z. B. bei einem Versuche 4.8 Tle. Mg und 31.4 Tle. C_6H_5Br in 80 g Äther auf einander einwirken gelassen und dann 5.5 Tle. Aceto-lacton, in 20 Tln. C_6H_6 gelöst, zugegeben. Nachdem dieses eingetragen, wird 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann die Mischung noch 12 Stunden stehen gelassen. Nach erfolgter Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und verdünnter Schwefelsäure scheidet sich der größte Teil des Diphenylarabits als weißes krystallinisches Pulver aus.

Geringe Mengen davon können noch einerseits aus der eingeengten Benzol-ätherischen Mutterlauge durch Zusatz von Petroläther und andererseits aus der wäßrigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Essigäther gewonnen werden.

Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde der Arabit in kleinen, weißen, flachen, konzentrisch gruppierten, bei 171° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich schwer in kaltem, mäßig in heißem Wasser, kaltem Essigester und Aceton, leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol, gar nicht in Petroläther lösen. Die Ausbeute an durch Umkrystallisieren gereinigter Substanz beträgt 15—16% der Theorie.

0.1097 g Sbst.: 0.2692 g CO_2 , 0.0669 g H_2O .

$C_{17}H_{20}O_5$. Ber. C 67.10, H 6.57.

Gef. » 66.93, » 6.82.

Die Substanz zeigt starke Rechtsdrehung:

I. 0.163 g Sbst. wurden in 40.1048 g H_2O gelöst. $p = 0.4075$, $l = 200$ mm, $d = 1.0035$, $\alpha = +0.7^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = +85.6^\circ$.

II. 0.2503 g Sbst. wurden in 50.1042 g H_2O gelöst. $p = 0.5006$, $l = 200$ mm, $d = 1.004$, $\alpha = +0.86^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen). $[\alpha]_D^{19} = +85.54^\circ$.

2.3.4.5-Tetrabenzoyl-1.1-diphenyl-arabit (Formel III).

Erhitzen des Diphenylarabits mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid auf 120 — 130° , Behandlung mit Petroläther und verdünntem Ammoniak lieferte einen amorphen, glasigen Rückstand, der nur schwierig zur Krystallisation gebracht werden konnte. Ein besseres

Resultat ergab die Benzoylierung mit Benzoylchlorid und Natronlauge.

1 Tl. Diphenylarabit wurde in der 20-fachen Menge Aceton gelöst, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und abwechselnd unter Schütteln Benzoylchlorid und Natronlauge zugegeben. Die Benzoyl-Verbindung schied sich in weißen, zähen Klümpchen aus, die beim Behandeln mit ammoniakhaltigem Wasser langsam erstarrten. Die Masse wurde dann noch mit Petroläther verrieben und der Rückstand, ein weißes, krystallinisches Pulver, aus Benzol-Petroläther und absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Weiß, seidenglänzende, bei 181—182° schmelzende Nadeln, die sich nicht in Wasser und Petroläther, schwer in Äther und Alkohol, leichter in Essigäther, Eisessig, Chloroform, Benzol und Pyridin, sehr leicht in Aceton lösen. Die Ausbeute an reiner Benzoyl-Verbindung betrug 75 % der Theorie.

0.1108 g Sbst 0.3049 g CO₂, 0.0512 g H₂O.
 C₁₅H₂₀O₂. Ber. C 75.00, H 5.00
 Gef. • 75.05, • 5.16.

Die Substanz erwies sich als optisch-inaktiv.

Sie ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig. Von Kaliumpermanganat wird sie, in wäßrigem Aceton gelöst, fast gar nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im Einschmelzrohr auf 140° blieb ein Teil der Substanz unangegriffen, daneben konnten nur Benzoesäure und Benzophenon isoliert werden, während der aliphatische Komplex weitgehend oxydiert wurde.

Oxydationsversuche.

Die Oxydation des Diphenylarabits geschah in Acetonlösung mit wäßrigem Kaliumpermanganat, das schon bei Zimmertemperatur unter Braunsteinabscheidung einwirkte. Die Oxydation vollzieht sich unter Abspaltung von Benzophenon, das durch sein in flachen Nadeln krystallisierendes, bei 137° schmelzendes Phenylhydrazon identifiziert wurde.

Bei Anwendung der 2 resp. 3 Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. des Arabits entsprechenden Menge Permanganat enthielt die wäßrige Lösung nach Entfernung des Benzophenons Produkte, welche ammoniakalische Silberlösung sofort reduzierten. Auch bei vorsichtigem Einengen der Lösung trat Verharzung ein. Daneben fand sich in minimaler Menge ein krystallinisches Kaliumsalz, das aber, nachdem es durch wenig Wasser wieder in Lösung gebracht und von den amorphen Produkten getrennt worden war, beim Verdunsten der Lösung wieder Zersetzung erfuhr, so daß eine Isolierung des reinen Salzes oder der freien Säure nicht möglich war.

Bei Anwendung einer etwas mehr als 4 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Permanganat erhielten wir beim Eindunsten der vom Benzophenon befreiten Lösung einen von etwas Harz durchsetzten, krystallinischen Rückstand

eines Kaliumsalzes, dessen wäßrige Lösung mit Bleiacetat einen weißen, amorphen Niederschlag gab, der, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, nach dem Eindunsten des Filtrats eine kleine Menge mit etwas amorpher Substanz verunreinigter, derber Krystalle lieferte. Ihr Schmelzpunkt lag bei 136—137°, also nahe dem der Mesoweinsäure. Der Schmelzpunkt der Säure und das Verhalten ihres Kaliumsalzes gegen Bleiacetat und gegen Essigsäure, die keine Ausscheidung eines schwer löslichen sauren Kaliumsalzes bewirkte, sprechen für das Vorhandensein von Mesoweinsäure. Ihre sichere Identifizierung war uns aber bei der Schworzugänglichkeit des Ausgangsmaterials bisher nicht möglich.

Anhydro-1,1-diphenylarabit (Formel IV) (1,1-Diphenyl-2,3-dioxy-4-methylol-tetrahydrofuran).

Als zum Zwecke der Oxydation 0.5 g Diphenylarabit mit einer Lösung von 0.4 g Salpetersäure in 25 g Wasser am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht wurde, löste sich der Pentit, und die Flüssigkeit wurde milchig trüb. Nach dem Ausschütteln der zuerst für Benzophenon gehaltenen Trübung mit Äther schieden sich beim Verdunsten des Lösungsmittels neben Öltröpfchen farblose, durchsichtige Tafeln aus, die durch Waschen mit Äther-Petroläther (1 : 3) von der kleinen Menge nach Benzophenon riechenden Öls befreit wurden. Die wäßrige Mutterlauge lieferte nach dem Neutralisieren der Salpetersäure mit Ammoniak und Einengen ebenfalls eine reichliche Krystallisation derselben Substanz, die durch Abspaltung eines Moleküls Wasser aus dem Diphenylarabit entstanden ist.

Die Anhydro-Verbindung bildet sich ferner, ebenfalls mit guter Ausbeute, beim kurzen Kochen des Diphenylarabits mit Wasser, das auf 10 g 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure oder 3—4 Tropfen rauchender Salzsäure enthält. Nach dem Erkalten erstarrt die trübe Flüssigkeit krystallinisch. Durch Neutralisation mit Ammoniak und Einengen können aus dem Filtrat weitere Krystallisationen erhalten werden. Durch Äther läßt sich die Substanz der wäßrigen Lösung nur mittels oftmaligen Ausschüttelns entziehen.

Der Anhydro-diphenylarabit krystallisiert aus Wasser, in dem er in der Kälte schwer löslich ist, in wasserklaren, großen, dünnen Tafeln, die kein Krystallwasser enthalten, bei 172—174° schmelzen und sich leicht in Aceton und Pyridin, mäßig in kaltem Alkohol, Eisessig, siedendem Essigester, schwer in Äther, heißem Benzol und Chloroform, so gut wie gar nicht in Petroläther lösen. Von Alkalien wird die Substanz nicht gelöst. Ihre wäßrige Lösung reagiert neutral.

Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Semicarbazid und ammoniakalische Silberlösung wirken auf die Anhydro-Verbindung nicht ein.

0.1686 g Sbst.: 0.4402 g CO₂, 0.0978 g H₂O. — 0.0841 g Sbst.: 0.219 g CO₂, 0.0486 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₄. Ber. C 71.33, H 6.29.
Gef. » 71.21, 71.02, » 6.44, 6.42.

Im Gegensatz zum rechtsdrehenden Diphenylarabit erwies sich seine Anhydro-Verbindung stark linksdrehend:

0.2923 g Sbst. in 21.0177 g Aceton gelöst.

$p = 1.37$, $l = 200$ mm, $d = 0.7952$.

$\alpha = -2.5^\circ$ (Mittel aus 3 Ableesungen). $[\alpha]_D^{18} = -114.8^\circ$.

Oxydation des Anhydro-1.1-diphenyl-arabits.

Die Anhydro-Verbindung wird durch Kaliumpermanganat in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur auch bei mehrstündigem Stehen nicht angegriffen, im Gegensatz zum leicht oxydierbaren Diphenylarabit. Die Einwirkung geht erst in der Wärme vor sich.

Zur Oxydation wurde 1 Tl. Anhydro-diphenylarabit in 100 Tln. Wasser heiß gelöst und eine heiße Lösung von 1.25 Tln. Kaliumpermanganat (entsprechend 3½ Atomen Sauerstoff) in 30 Tln. Wasser portionsweise zugegeben. Nach einstündigem Erwärmen wurde vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Dem nach Benzophenon riechenden Filtrat konnte durch Ausschütteln mit Äther eine ganz geringe Menge dieses Ketons entzogen werden, das durch sein Phenylhydrazon identifiziert wurde. Das farblose Filtrat wurde stark eingeeengt. Aus der konzentrierten Lösung schied sich beim Stehen in der Kälte eine kleine Quantität unangegriffenen Diphenylarabits ab, der durch Filtration beseitigt wurde. Beim Ansäuern mit Salzsäure trübte sich die Lösung milchig; das Oxydationsprodukt fiel in halbfeisten, weißen Massen aus, die nach kurzem Stehen und Reiben mit dem Glasstabe krystallinisch erstarrten. Zur Reinigung wurde die Substanz in wenig verdünnter Sodalösung aufgenommen, wobei eine trübe Flüssigkeit entstand. Durch Filtration und Ausschütteln mit Äther wurde das in Soda unlösliche Nebenprodukt, wahrscheinlich ein Lacton, entfernt. Die nun klare Lösung lieferte beim Ansäuern die

1.1-Diphenyl-2.3.4-trioxy-tetrahydrofuran-4-carbonsäure (Diphenyl-aldoerythrose-carbonsäure) (Formel V)

als bald krystallinisch erstarrende, weiße Masse. Durch Krystallisation aus wäßrigem Alkohol wurde die Säure in derben, kurzen, zu Warzen gruppierten Nadelchen erhalten, die sich leicht in Alkohol und Aceton, schwer in heißem Wasser lösen. Die Verbindung beginnt bei 111° zu sintern und ist bei 117° geschmolzen. Der unscharfe Schmelzpunkt und die Analysen von zwei verschiedenen Darstellungen weisen darauf hin, daß die Substanz noch nicht ganz rein ist. Sie enthält kein Krystallwasser.

0.1799 g Sbst.: 0.4208 g CO₂, 0.092 g H₂O. — 0.1542 g Sbst.: 0.3687 g CO₂, 0.0789 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₆. Ber. C 64.55, H 5.06.
Gef. » 63.80, 65.21, » 5.68, 5.68.

Die Säure zeigt in alkoholischer Lösung im Gegensatz zur stark links drehenden Anhydro-Verbindung eine noch stärkere Rechtsdrehung. Für die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens wurden 2 Präparate von verschiedenen Darstellungen verwendet:

I. 0.3178 g Sbst., in 26.7672 g abs. Alkohol gelöst. $p = 1.1869$, $l = 200$ mm, $d = 0.7982$.

$\alpha = +3.78^\circ$ (Mittel aus 4 Ablesungen). $[\alpha]_D^{14} = +199.5^\circ$.

II. 0.2039 g Sbst., in 15.61 g abs. Alkohol gelöst. $p = 1.345$, $l = 200$ mm, $d = 0.8$.

$\alpha = +4.34^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen). $[\alpha]_D^{17} = +201.7^\circ$.

In der mit Ammoniak neutralisierten wäßrigen Lösung der Säure erzeugt Silbernitrat eine weiße, flockige Fällung des sich rasch unter Silberabscheidung zersetzenden Silbersalzes, Zinkchlorid gibt eine weiße, amorphe Fällung. Das Calcium- und Barium-Salz sind wasserlöslich. Beim Einengen seiner wäßrigen Lösung wurde das Calciumsalz in einem Falle amorph, aus Säure einer anderen Darstellung dagegen in kleinen weißen Nadeln erhalten.

Wird die Säure kurze Zeit mit Phenylhydrazin in geringem Überschuß erwärmt und vom unangegriffenen Hydrazin durch verdünnte Essigsäure befreit, der Rückstand in Sodalösung aufgenommen, angesäuert und das sich ausscheidende Produkt mit Äther ausgeschüttelt, so resultiert nach dem Verdunsten des Äthers eine dunkelrote, stickstoffhaltige, in Petroläther lösliche Säure, die vermutlich ein Osazon oder Hydrazon darstellt. Die Löslichkeit des Produkts in Natriumcarbonat spricht dafür, daß im Molekül des Kondensationsprodukts die Carboxyl-Gruppe noch als solche enthalten ist. Zu einer näheren Untersuchung reichte vorläufig das schwer zugängliche Material nicht aus.

1.1-Di-*p*-tolyl-*l*-arabit, (CH₃C₆H₄)₂C(OH).[CH(OH)]₃.CH₂OH, wurde wie der Diphenylarabit dargestellt.

Auf in 80 Tln. Äther aus 4 Tln. Magnesium und 35 Tln. *p*-Bromtoluol erzeugtes *p*-Bromtolylmagnesiumbromid ließen wir 5 Tle. Aceto-lacton (s. oben), in 20 Tln. Benzol gelöst, unter Eiskühlung einwirken.

Nach 15-stündigem Stehen wurde eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und das Reaktionsprodukt mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der *p*-Ditolylarabit schied sich fast vollständig als weißes, krystallinisches Pulver ab.

Die Substanz ist in siedendem Wasser noch weniger als der Diphenylarabit löslich und krystallisiert daraus in kleinen, drusen-

förmig gruppierten, glasglänzenden, farblosen, flachen Prismen mit schiefen Endflächen. Die Krystalle, obwohl nicht unzersetzlich flüchtig, besitzen schwachen, angenehm aromatischen Geruch und schmelzen bei 186—187°. Die Substanz ist sehr schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser, wenig in kaltem Alkohol und siedendem Benzol, leicht in Aceton und siedendem Alkohol, fast gar nicht in Chloroform löslich.

Die Ausbeute beträgt ebenfalls nur 15 % der theoretischen Menge.

0.0795 g Sbst.: 0.2 g CO₂, 0.0537 g H₂O.

C₁₉H₂₄O₅. Ber. C 68.67, H 7.23.

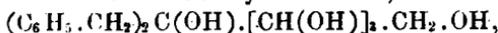
Gef. » 68.61, » 7.55.

Zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens wurden 0.1827 g Ditolylarabit in 33.088 g absolutem Alkohol gelöst.

$p = 0.5491$. $l = 200$ mm. $d = 0.7917$.

$\alpha = +0.62^\circ$ (Mittel von 3 Ablesungen). $[\alpha]_D^{18} = +71.62^\circ$.

1.1-Dibenzyl-*l*-arabit,



wurde aus Benzylmagnesiumchlorid (4.8 Tle. Magnesium, 25.3 Tle. Benzylchlorid in 80 Tln. Äther) und Triacet-arabonsäurelacton (4.5 Tle. Acetolacton in 20 Tln. Benzol gelöst) dargestellt. Die Isolierung des Pentits geschah, wie schon angegeben. Er krystallisiert aus heißem Wasser in flachen, durchsichtigen, farblosen Nadeln, bei langsamer Ausscheidung in nierenförmigen, aus kurzen Nadeln bestehenden Aggregaten und schmilzt bei 156—157°. Die Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist ungefähr dieselbe wie die des *p*-Ditolylarabits, ebenso die Ausbeute.

0.1279 g Sbst.: 0.321 g CO₂, 0.0882 g H₂O. — 0.1717 g Sbst.: 0.4308 g CO₂, 0.116 g H₂O.

C₁₉H₂₄O₅. Ber. C 68.67, H 7.23.

Gef. » 68.45, 68.43, » 7.71, 7.56.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens geschah in wäßriger und absolut-alkoholischer Lösung.

I. 0.1397 g Sbst. wurden in 51.946 g Wasser heiß gelöst und auf Zimmertemperatur abgekühlt.

$p = 0.2689$. $l = 200$ mm. $d = 1.003$.

$\alpha = +0.17^\circ$ (Mittel aus 4 Ablesungen). $[\alpha]_D^{19} = +31.5^\circ$.

II. 0.211 g Sbst. wurden in 33.064 g absolutem Alkohol gelöst.

$p = 0.6381$. $l = 200$ mm. $d = 0.796$.

$\alpha = +0.32^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen). $[\alpha]_D^{17.5} = +31.5^\circ$.

In der folgenden Tabelle sind spezifisches und molekulares Drehungsvermögen der vorstehend beschriebenen, sich von der *l*-Arabinose bzw. -vom *l*-Arabit ableitenden Verbindungen zusammengestellt:

| | <i>l</i> -Arabinose | <i>l</i> -Arabit | <i>l</i> -Arabonsäure-lacton | Triacetyl- <i>l</i> -arabonsäure-lacton | <i>l</i> -Diphenyl-arabit | <i>l</i> - <i>p</i> -Ditolyl-arabit | <i>l</i> -Dibenzyl-arabit | Diphenyl- <i>l</i> -anhydro-arabit | Diphenylaldehythrosecarbonsäure |
|--|---------------------|------------------|------------------------------|---|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| $[\alpha]_D$. . . | +103.6° | ± 0° | -67.3° | - 60.5° | + 85.6° | + 71.6° | + 31.5° | -114.8° | +199.5° |
| $[M] = \frac{P \cdot [\alpha]_D}{100}$ | +155.4 | - | -99.5 | - 168.2 | +259.9 | +237.7 | +104.6 | -328.3 | +630.4 |

Bemerkenswert erscheint die starke Erhöhung des optischen Drehungsvermögens der drei substituierten *l*-Arabite im Vergleich zum *l*-Arabit selbst, der sich in rein wäßriger Lösung so gut wie inaktiv¹⁾, in wäßriger Boraxlösung als schwach linksdrehend²⁾ erweist. Von den drei substituierten Arabiten zeigt das Diphenyl-Derivat die stärkste Rotation; wenig schwächer ist die des *p*-Tolyl-Derivates, während der Dibenzylarabit, in welchem die beiden Phenyl-Gruppen durch zwei Methylen Reste mit dem endständigen Kohlenstoffatom des Arabits verkettet sind, eine um mehr als die Hälfte geringere optische Aktivität aufweist.

Hervorzuheben ist ferner die starke Steigerung des optischen Drehungsvermögens im entgegengesetzten Sinne beim Übergang des Diphenylarabits in seine Anhydro-Verbindung und die fast um das Doppelte erhöhte optische Aktivität in abermals entgegengesetzter Richtung bei der aus dem Anhydroarabit durch Oxydation entstehenden Diphenyl-aldehythrosecarbonsäure.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

¹⁾ B. 20, 1234 [1887].

²⁾ B. 24, 538 [1891].