

**464. Heinz Ohle und Gertrud Berend:**  
**Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Derivate,**  
**IV.: Die Konstitution der Diaceton-galaktose.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. September 1925.)

Der gute Erfolg der in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Oxydationsmethode veranlaßte uns, dieselbe auch auf andere Aceton-zucker anzuwenden. Während wir mit diesen Untersuchungen beschäftigt waren, erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von Svanberg<sup>1)</sup> über den gleichen Gegenstand. Svanberg oxydierte Diaceton-galaktose mit Kaliumpermanganat in der Hitze und konnte neben Oxalsäure die Entstehung einer anderen Säure nachweisen, die nach der Abspaltung der Aceton-Reste als Furfurol-Bildner erkannt und daher als Galakturonsäure angesprochen wurde. Svanberg schreibt der Diaceton-galaktose daher die Formel I zu.

Wir können die Ergebnisse dieses Forschers durchaus bestätigen und seine Vermutung betreffs der Natur des Oxydationsproduktes zur Gewißheit erheben. Bei der Diaceton-galaktose verläuft die Oxydation nicht so gut abgestuft wie bei der  $\beta$ -Diaceton-fructose oder Diaceton-mannose, die in der folgenden Arbeit beschrieben wird. Selbst unter den äußerst milden Bedingungen unseres Verfahrens wird noch ein nicht unerheblicher Teil des Aceton-zuckers gleich weiter bis zur Oxalsäure abgebaut. Es leuchtet daher ein, daß die zur Oxydation einer  $\text{CH}_2(\text{OH})$ -Gruppe zur  $\text{COOH}$ -Gruppe erforderliche Menge Kaliumpermanganat nicht ausreicht, um das gesamte Ausgangsmaterial zu oxydieren. Wir fanden, daß bei einem Überschuß von 50% dieser Menge die besten Ausbeuten — 50 bis 60% d. Th. — an Oxydationsprodukt entstehen. Es erwies sich als das Kaliumsalz der Diaceton-*d*-galakturonsäure, das wir über die gleichfalls gut krystallisierende freie Säure zur *d*-Galakturonsäure abbauen konnten.

Diese interessante Säure ist von Ehrlich<sup>2)</sup> und Gaertner<sup>3)</sup> beim Abbau der Pektinstoffe aufgefunden und neuerdings von Ehrlich<sup>4)</sup> in krystallisiertem Zustand isoliert worden. Als charakteristisch führen diese Autoren übereinstimmend die Schwerlöslichkeit des basischen Bleisalzes, sowie des Cinchoninsalzes an.

Wir haben die *d*-Galakturonsäure bisher nicht zur Krystallisation bringen können. Ihre Drehung wurde aus der salzsauren Lösung ihres Bariumsalzes zu  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +46.7^{\circ}$  ermittelt, ein Wert, der von der von Ehrlich gefundenen Gleichgewichtsdrehung  $+53.4^{\circ}$  nicht wesentlich abweicht. Mutarotation haben wir nicht beobachtet, was zweifellos darauf zurückzuführen ist, daß in unserem Bariumsalz ein Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form vorliegt und das molekulare Mischungsverhältnis dieser beiden Formen im Salz und in der freien Säure das gleiche ist. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht in der Kälte, wohl aber kräftig beim Erwärmen und gibt beim Erhitzen mit Phloroglucin und verd. Salzsäure eine schöne Violettfärbung.

<sup>1)</sup> Ar. f. Kemi, Min., och Geol. **9**, Nr. 16; C. **1925**, I 2374.

<sup>2)</sup> Ch. Z. **41**, 197; C. **1917**, I 856.

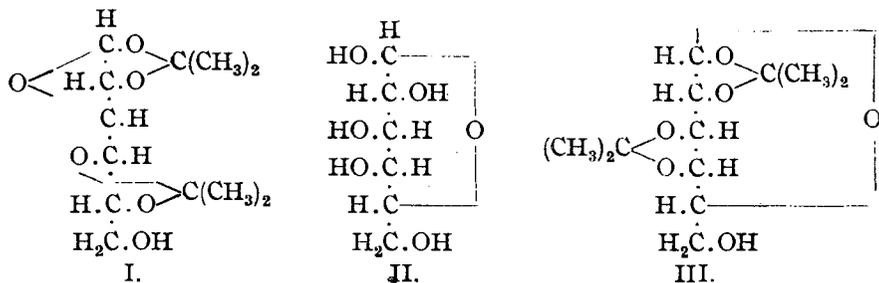
<sup>3)</sup> Ztschr. Ver. Dtsch. Zucker-Ind. **1919**, 233; C. **1919**, IV 578.

<sup>4)</sup> Dtsch. Zuckerind. **49**, 1046; C. **1924**, II 2797.

Ihre neutralen Metallsalze sind in Wasser durchweg leicht löslich. Mit basischem Bleiacetat scheidet sich aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes das schwerlösliche basische Bleisalz ab, das sich jedoch infolge Bildung von Bleioxyd matt-rosa anfärbte und daher bei der Analyse zu hohe Blei-Zahlen lieferte. Ein leicht krystallisierendes Cinchoninsalz war nicht zu erhalten, jedoch konnten wir die Säure durch ihr ziemlich schwer lösliches Brucinsalz gut charakterisieren.

Beim Versetzen der kalten wäßrigen Lösung der freien Säure mit Phenylhydrazin schied sich nach kurzer Zeit eine fast farblose Krystallkruste ab, in der wir das Phenylhydrazin-Salz des Phenylhydrazons vermuten. Beim Versuch, dasselbe aus heißem Wasser umzukrystallisieren, fiel es leider nicht wieder aus. Wurde aber diese Lösung erneut mit Phenylhydrazin und Essigsäure versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, so schied sich in schmutzig gelben Flocken das Phenylhydrazin-Salz des Osazons aus.

Das Verhalten unserer Säure und ihre Genese lassen mithin keinen Zweifel, daß wir es mit reiner *d*-Galakturonsäure zu tun haben. Für die Konstitution der Diaceton-galaktose folgt daraus, daß die endständige primäre Carbinolgruppe des Zuckers als solche vorliegen muß. Wir können somit die von Svanberg aufgestellte Formel in diesem Punkt bestätigen. Nicht einverstanden sind wir dagegen mit der Annahme einer Sauerstoff-Brücke von C<sup>1</sup> nach C<sup>3</sup>. Wie wir nämlich feststellen konnten, bildet sich Diaceton-galaktose auch aus Galaktose und Aceton in Gegenwart von wasserfreiem Kupfersulfat, also bei Abwesenheit von Mineralsäuren. Daß die Ausbeuten dabei sehr gering sind, liegt lediglich an der äußerst schwachen Löslichkeit des Zuckers in Aceton. Da bei diesem milden Verfahren keine Verschiebung der Sauerstoff-Brücke eintritt, so muß die Diaceton-galaktose dieselbe Ringstruktur besitzen wie der zugrundeliegende Zucker selbst. Nach den Untersuchungen von Haworth, Ruell und Westgarth<sup>5)</sup> kommt aber der Galaktose mit größter Wahrscheinlichkeit eine amylenoxydische Struktur gemäß Formel II zu. Wir glauben daher, daß Formel III nach unseren bisherigen Kenntnissen der beste Ausdruck für die Konstitution der Diaceton-galaktose darstellt.



### Beschreibung der Versuche.

Nachweis der Bildung von Diaceton-galaktose aus Galaktose, Aceton und wasserfreiem Kupfersulfat.

1 g Galaktose (Kahlbaum), 50 g CuSO<sub>4</sub> und 1 l Aceton wurden 8 Tage auf der Maschine geschüttelt, filtriert, Aceton abdestilliert, zuletzt im Vakuum,

<sup>5)</sup> Soc. 125, 2468 [1923].

Rückstand mit Äther aufgenommen, mit Wasser durchgeschüttelt, ätherische Schicht getrocknet, Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl (ca. 0.2 g) im Hochvakuum über  $P_2O_5$  getrocknet. Es reduzierte nicht mehr Fehlingsche Lösung, zeigt  $[\alpha]_D^{20} = -54.7^0$  (Chloroform,  $c = 3.565$ ) und gab stimmende Analysenzahlen.

0.1720 g Sbst.: 0.3446 g  $CO_2$ , 0.1228 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{20}O_4$  (260.2). Ber. C 55.38, H 7.70. Gef. C 54.96, H 8.03.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Öl in die gut krystallisierende *p*-Toluolsulfo-Verbindung (0.12 g) übergeführt. Sie schmolz bei  $90^0$ . Freudenberg und Hixon<sup>6)</sup> geben  $91-92^0$  an.

Die Darstellung der Diaceton-galaktose geschieht am vorteilhaftesten mit  $H_2SO_4$  als Katalysator und zwar in folgenden Mengenverhältnissen: 20 g Galaktose, 1 l Aceton, 10 ccm konz.  $H_2SO_4$ . Nach 20-stdg. Schütteln ist die gesamte Zuckermenge gelöst. Die Aufarbeitung wurde nach dem von Ohle und Koller<sup>7)</sup> bei der Darstellung von  $\alpha$ -Diaceton-fructose beschriebenen Vorgang durchgeführt. Ausbeute 50–60% d. Th. Zu den folgenden Umsetzungen wurde das Öl stets im Hochvakuum destilliert. Wir haben auch Ansätze mit höherer Schwefelsäure-Konzentration ausgeführt in der Hoffnung, auf eine isomere Diaceton-galaktose zu stoßen, haben aber bis zu einer Konzentration von 6 ccm  $H_2SO_4$  auf 100 ccm Aceton noch keine Anzeichen dafür gefunden.

#### Acetyl-diaceton-galaktose.

2 g Diaceton-galaktose in 20 g Pyridin wurden mit der berechneten Menge Acetanhydrid 3 Tage bei  $38-40^0$  aufbewahrt, mit Wasser und Äther aufgenommen, die ätherische Schicht nacheinander mit verd.  $H_2SO_4$ ,  $Na_2CO_3$ -Lösung und Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der mit absol. Äther aufgenommene Sirup krystallisierte auf Zusatz von Benzin. Hat man Impfkristalle zur Verfügung, so scheidet sich die Verbindung schon beim Verdünnen der Pyridin-Lösung mit Wasser krystallinisch aus und schmilzt nach einmaligem Umlösen aus Benzin bei  $108^0$ . Sie ist unlöslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Benzin und Petroläther, sonst jedoch leicht löslich.  $[\alpha]_D^{20} = -48.08^0$  (Chloroform,  $c = 4.832$ ).

0.1932 g Sbst.: 0.3944 g  $CO_2$ , 0.1271 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{22}O_7$  (302.2). Ber. C 55.59, H 7.35. Gef. C 55.67, H 7.36.

#### Oxydation der Diaceton-galaktose.

In einer 6-l-Flasche mit weiter Öffnung löst man 45 g Diaceton-galaktose unter Turbinieren in 4 l Wasser, fügt 47 ccm 7.5-n. KOH (2 Mol. auf 1 Mol. Diaceton-Verbindung) und 58 g fein gepulvertes Permanganat (entsprechend 3 At. aktivem O) auf einmal hinzu. Nach 24 Stdn. war die Oxydation beendet. Es wurde vom Mangan-Schlamm filtriert, das Filtrat mit  $CO_2$  neutralisiert, im Vakuum eingedampft, der Rückstand zur Entfernung nicht umgesetzter Substanzreste mit Äther extrahiert, dann das Oxydationsprodukt mit kaltem Alkohol herausgelöst und in dem in Alkohol unlöslichen Teil die Oxalsäure als schwerlösliches Phenyl-hydrazin-Salz nachgewiesen. Aus der, wenn nötig, eingeeengten, alkoholischen Lösung scheidet sich auf Zusatz von viel gewöhnlichem Äther allmählich das

<sup>6)</sup> B. 56, 2123 [1923].    <sup>7)</sup> B. 57, 1571 [1924].

Kaliumsalz der Diaceton-*d*-galakturonsäure

in feinen, langen Nadeln aus. Ausbeute 37 g = 65% d. Th. Das Salz enthält  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, das im Vakuum bei 80° über  $P_2O_5$  entweicht, ist sehr hygroskopisch und daher in Wasser spielend leicht löslich, zeigt aber keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich oberhalb 200°.  $[\alpha]_D^{20} = -61.09^\circ$  (Wasser,  $c = 2.046$ ). Zur Analyse wurde das Salz nochmals aus Alkohol mit Äther umgefällt und nur bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet.

0.1338 g Sbst.: 0.2193 g  $CO_2$ , 0.0697 g  $H_2O$ . — 0.2012 g Sbst.: 0.0556 g  $K_2SO_4$ . — 0.1140 g Sbst. verlieren bei 80° 0.0028 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{17}O_7K + \frac{1}{2} H_2O$  (321.2). Ber. C 44.86, H 5.60, K 12.40,  $\frac{1}{2} H_2O$  2.80.  
Gef. „ 44.70, „ 5.83, „ 12.40, „ 2.46.

Diaceton-*d*-galakturonsäure.

Zur Darstellung der freien Säure wurden 16.5 g des Kaliumsalzes in der berechneten Menge (50 ccm) *n*- $H_2SO_4$  gelöst, die Lösung mit viel Äther ausgeschüttelt, der Äther zur Entfernung von Schwefelsäure-Resten mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der krystallinische Rückstand wurde mit absol. Äther aufgenommen, aus dem beim allmählichen Verdunsten die Säure in schönen, glasklaren Krystallen herauskam. Nochmals in der gleichen Weise gereinigt, zeigt sie den Schmp. 157°.

0.3136 g Sbst. verbrauchen 22.7 ccm  $n/20$ -NaOH (Phenol-phthalein als Indicator).  
Ber. 22.89 ccm.

*d*-Galakturonsäure.

Zur Darstellung der Galakturonsäure kann man entweder direkt vom Kaliumsalz der Aceton-Verbindung oder besser von der freien Diaceton-galakturonsäure ausgehen. 8.92 g Kaliumsalz wurden in 150 ccm *n*- $H_2SO_4$  gelöst und bis zum Konstantwerden der Drehung bei 38–40° aufbewahrt, was nach ca. 20 Stdn. erreicht war. Die End-Drehung betrug dann  $[\alpha]_D^{20} = (+1.67^\circ \times 150) : 8.92 = +28.1^\circ$ , auf Galakturonsäure bezogen  $+46.47^\circ$ . Zur Neutralisation der Schwefelsäure diente  $BaCO_3$ . Dieses hält aber beträchtliche Mengen der Säure zurück, wahrscheinlich als schwerlösliches basisches Salz, die durch Auskochen des Niederschlages mit Wasser herausgelöst werden müssen. Dabei gehen aber erhebliche Mengen von Barium mit in Lösung, von denen das Kaliumsalz nur durch Austitrieren mit Kaliumsulfat-Lösung befreit werden kann. Oder man isoliert aus der stark eingeeengten Lösung die Galakturonsäure als basisches Bleisalz, das sich auf Zusatz von basischem Bleiacetat in weißen, käsigen Flocken ausscheidet, sich aber allmählich unter Abscheidung von Bleioxyd matt-rosa färbt. Die Blei-Zahl fiel daher zu hoch aus.

0.1168 g Sbst.: 0.0892 g  $PbSO_4$ .

$C_6H_{10}O_8Pb$  (417). Ber. Pb 49.64. Gef. Pb 52.17.

Bequemer ist die Aufarbeitung, wenn man von der freien Diaceton-galakturonsäure ausgeht. Nach vollzogener Aceton-Abspaltung wird mit Barytwasser neutralisiert, filtriert, der Niederschlag mit Wasser ausgekocht, bis er keine reduzierende Substanz mehr abgibt, die gesammelten Filtrate im Vakuum stark eingeeengt und unter Rühren in viel Methylalkohol eingetropf, wobei das Bariumsalz der Galakturonsäure als krystallinisches Pulver ausfällt. Da es sehr hygroskopisch ist, läßt man absitzen, dekantiert und wäscht zunächst durch Dekantieren mit Methylalkohol den größten

Teil des Wassers heraus, saugt auf einer Glasnutsche ab, wobei der Niederschlag stets mit Flüssigkeit bedeckt bleiben muß, und wäscht schließlich mit Methylalkohol nach, wobei die Nutsche durch einen mit Chlorcalcium-Rohr versehenen Gummistopfen vor dem Eindringen von Feuchtigkeit nach Möglichkeit zu schützen ist. Ausbeute aus 7.3 g Diaceton-galakturonsäure: 5.5 g Ba-Salz. Im Exsiccator getrocknet, enthält es 2 Mol. Krystallwasser, die es bei 100° im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> abgibt.

0.1456 g Sbst. verlieren bei 100° 0.0095 g H<sub>2</sub>O. — 0.2090 g Sbst. (bei gew. Temp. getr.): 0.0860 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. H<sub>2</sub>O 6.44, Ba 24.5. Gef. H<sub>2</sub>O 6.52, Ba 24.22.

0.1354 g Sbst.: 0.1384 g CO<sub>2</sub>, 0.0448 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>14</sub>Ba (523.2). Ber. C 27.57, H 3.44. Gef. C 27.80, H 3.7.

Das Salz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich schon bei ca. 180°.  $[\alpha]_D^{20} = +25.1^\circ$  (Wasser,  $c = 1.394$ ). Die Drehung der freien Säure wurde durch Auflösen des Bariumsalzes in der berechneten Menge HCl bestimmt.  $[\alpha]_D^{20} = +46.7^\circ$  ( $c = 1.038$ ), ein Wert, der ausgezeichnet mit dem weiter oben angegebenen übereinstimmt.

Die zu den optischen Bestimmungen verwendeten Lösungen wurden möglichst schnell bei 0° bereitet, doch ließ sich trotzdem keine Mutarotation feststellen.

Zur Darstellung weiterer Derivate der *d*-Galakturonsäure wurden 5 g des Bariumsalzes in wenig Wasser gelöst, das Barium mit der berechneten Menge *n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgefällt und die filtrierte Lösung auf 100 ccm aufgefüllt. Je 10 ccm dieser Lösung (enthaltend ca. 0.35 g Galakturonsäure) wurden zu den folgenden Versuchen verwendet.

Negativ verliefen bis jetzt die Bemühungen, das Cinchonin- oder Strychninsalz, ferner Derivate mit Semicarbazid, Thiosemicarbazid und Phenyl-benzylhydrazin zu gewinnen.

Dagegen krystallisierte das Brucinsalz leicht aus, insbesondere nach Verdünnen mit Aceton. Nochmals aus Wasser mit Aceton abgeschieden, zeigt es den Schmp. 189° (unter Zersetzung) und  $[\alpha]_D^{20} = -7.5^\circ$  (Wasser,  $c = 1.328$ ). Es krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 80° im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> abgegeben wird.

0.1356 g Sbst. (bei gew. Temp. getr.): 0.2871 g CO<sub>2</sub>, 0.0785 g H<sub>2</sub>O. — 0.1170 g Sbst. verlieren 0.0029 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (606). Ber. C 57.42, H 6.27, H<sub>2</sub>O 2.97.

Gef. „ 57.74, „ 6.48, „ 2.50.

Die Lösung der Säure wurde so lange tropfenweise mit Phenylhydrazin versetzt, als sich die Base noch auflöste. Nach kurzer Zeit war der Boden des Gefäßes mit einer hellgelben Krystallkruste bedeckt, wahrscheinlich das Phenylhydrazin-Salz des Phenylhydrazons, das beim Umkrystallisieren aus siedendem Wasser nicht mehr erhalten werden konnte. Diese Lösung schied beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und verd. Essigsäure auf dem Wasserbade das Phenylhydrazin-Salz des Phenyl-osazons der *d*-Galakturonsäure in schmutziggelben Flocken aus. Nach 1 Stde. wurde die Reaktion unterbrochen, mit Eis gekühlt, abgesaugt und aus sehr wenig Alkohol umgelöst, woraus sich das Salz in braunen Kryställchen abschied, die bei 140° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute war recht schlecht und wurde durch die Reinigung noch wesentlich vermindert.

5.033 mg Sbst.: 0.7742 ccm N (bei 24°, 760 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>. Ber. N 17.53. Gef. N 17.68.