

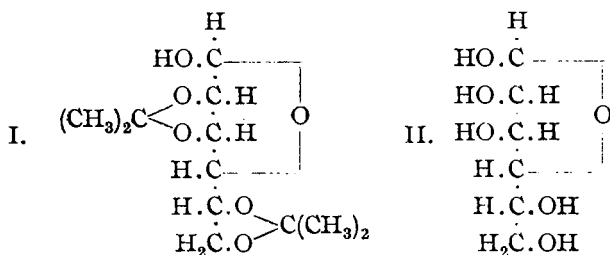
465. Heinz Ohle und Gertrud Berend:
Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Derivate,
V.: Die Konstitution der Diaceton-mannose.

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

(Eingegangen am 15. September 1925.)

Vor kurzem haben Freudenberg und Wolf¹⁾ darauf hingewiesen, daß die Diaceton-mannose Mutarotation zeigt, woraus folgt, daß das glucosidische Hydroxyl frei sein muß. Damit steht das Verhalten dieser Verbindung bei der Methylierung und Acylierung im besten Einklang. Der Diaceton-mannose schreiben jene Autoren daher die Konstitution I zu. Da aber die Verbindung trotz des freien glucosidischen Hydroxyls Fehlingsche Lösung auffallender Weise nicht reduziert, so dürfte weiteres Beweismaterial für diese Formel erwünscht sein.

Wir haben nun das in den voranstehenden Arbeiten beschriebene Oxydationsverfahren auch auf diesen Aceton-zucker übertragen. Er wird von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sehr leicht angegriffen, jedoch kommt die Oxydation praktisch zum Stillstand, sobald die 1 At. aktivem Sauerstoff äquivalente Menge Kaliumpermanganat verbraucht ist. Es resultiert in einer 80% d. Th. übersteigenden Ausbeute das Kaliumsalz der Diaceton-*d*-mannonsäure. Die freie Säure konnten wir daraus nicht isolieren, da sie außerordentlich leicht in ihr Lacton übergeht. Ebenso wenig glückte die Benzoylierung des Kaliumsalzes an der freien Hydroxylgruppe, die wir in Pyridin-Lösung versuchten. Es bildete sich auch hierbei das Lacton. Dagegen läßt sich in alkalischer Lösung die freie CH(OH)-Gruppe mit H₂O₂ in Gegenwart von Ferrosulfat in der Hitze zur CO-Gruppe oxydieren. Isoliert haben wir diese interessante Säure noch nicht, jedoch konnte ihre Entstehung nach Abspaltung der Isopropylidengruppen an der Reduktion Fehlingscher Lösung nachgewiesen werden. Zur weiteren Charakterisierung unseres Lactons haben wir die Aceton-Reste in der üblichen Weise abgespalten, was in diesem Fall sehr schnell erfolgt, und das Produkt als Mannonsäure-lacton bzw. Mannonsäure-phenylhydrazid identifiziert.



Wir erblicken in diesen Umwandlungen sowie in der außerordentlich leichten Lacton-Bildung der Diaceton-mannonsäure einen einwandfreien Beweis für die Konstitution der Diaceton-mannose. Da man nun auch durch Acetonierung der Mannose mit CuSO₄ zu der gleichen Diaceton-mannose gelangt, so folgt für diesen Zucker die furoide Konstitution

¹⁾ B. 58, 300 [1925].

gemäß II. Mit dieser Auffassung stehen wir im Gegensatz zu Haworth, der kürzlich^{1a)} für sämtliche Aldosen die amylenoxydische Struktur verallgemeinerte.

Beschreibung der Versuche.

Der Nachweis der Bildung von Diaceton-mannose bei der Acetonierung von Mannose mit wasserfreiem CuSO_4 wurde wie in der vorstehenden Arbeit geführt. Aus 1 g Mannose, 50 g CuSO_4 und 1 l Aceton wurden in 8 Tagen 0.2 g Diaceton-mannose vom Schmp. 120° gewonnen.

Zur präparativen Darstellung der Diaceton-mannose wählten wir H_2SO_4 als Katalysator und wandten folgende Mengenverhältnisse an: 25 g Mannose, 500 ccm Aceton, 5 ccm konz. H_2SO_4 . Nach 18–20-stdg. Schütteln völlige Lösung. Die Aufarbeitung geschah wiederum nach der Vorschrift von Ohle und Koller²⁾ für α -Diaceton-fructose. Ausbeute 32 g vom Schmp. 120° , also 88% der Theorie.

Oxydation der Diaceton-mannose.

22 g Diaceton-mannose werden in 2.2 l Wasser unter Turbinieren gelöst, mit 11 ccm 7.5-n. KOH (1 Mol. auf 1 Mol. Diaceton-mannose), dann mit 9.3 g KMnO_4 (entsprechend 1 At. aktivem Sauerstoff) versetzt. Die Oxydation beginnt ziemlich lebhaft und ist nach 20 Stdn. beendet. Die Aufarbeitung erfolgt in derselben Weise wie bei der β -Diaceton-fructose oder Diaceton-galaktose³⁾. Aus dem alkoholischen Auszug krystallisiert auf Zusatz von Äther das Kaliumsalz der Diaceton-d-mannonsäure, das zu weiterer Reinigung aus Aceton mit Benzol umgefällt wurde. Das Salz scheidet sich dann in Kryställchen ab, die nahezu den gleichen Brechungsindex haben wie die Flüssigkeit, so daß sie bei oberflächlicher Betrachtung den Eindruck einer Gallerte macht. Die Ausbeute betrug 20 g, also 85% d. Th. Es krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 80° im Vakuum über P_2O_5 entweicht.

Zur Analyse diente die wasserhaltige Substanz.

0.1066 g Sbst.: 0.1681 g CO_2 , 0.0639 g H_2O ⁴⁾. — 0.2272 g Sbst.: 0.0590 g K_2SO_4 . — 0.1322 g Sbst. verlieren 0.0068 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ (332.2). Ber. C 43.37, H 6.32, K 11.74, H_2O 5.4.

Gef. „ 43.00, „ 6.71, „ 11.74, „ 5.1.

Das Salz schmilzt oberhalb 210° (unt. Zers.) und zeigt $[\alpha]_D^{20} = -31.8^\circ$ (Wasser, $c = 2.52$). Es reduziert nach der Abspaltung der Aceton-Reste naturgemäß nicht mehr Fehlingsche Lösung.

Lacton der Diaceton-d-mannonsäure.

4 g des Kaliumsalzes wurden in 12.2 ccm $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ gelöst und die Lösung sofort mit viel Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand schied sich aus heißem Benzin in farblosen Nadelchen ab, die Reste von Kohlenwasserstoffen aus dem Lösungsmittel sehr zähe festhalten und daher nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur viel zu hohe Kohlenstoff-Werte liefern. Diese Reste des Lösungsmittels können nur durch Trocknen bei 100° im Vakuum entfernt werden.

^{1a)} Nature **116**, 430 [1925]. ²⁾ B. **57**, 1571 [1924].

³⁾ vergl. die voranstehenden Arbeiten.

⁴⁾ Die Substanz verbrennt außerordentlich schwer vollständig. Um richtige Werte zu erhalten, mußte 2 Stdn. im Sauerstoff-Strom geglüht werden.

0.1082 g Subst.: 0.2220 g CO₂, 0.0704 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₆ (258.2). Ber. C 55.84, H 6.97. Gef. C 55.96, H 7.28.

Das Lacton schmilzt bei 126° und zeigt in Chloroform $[\alpha]_{20}^{20} = +51^{\circ}$ (c = 1.328). Es löst sich in Wasser nur sehr langsam auf unter sofortiger Bildung von Diaceton-mannonsäure.

0.1312 g Subst. verbrauchen 9.7 ccm *n*/₂₀-NaOH.

Ber. für das Lacton: 10.1 ccm *n*/₂₀-NaOH.

Zur Benzoylierung wurden 2 g diaceton-mannonsaures Kalium in 10 ccm Pyridin gelöst und mit der berechneten Menge Benzoylchlorid zur Reaktion gebracht. Es entstand ein roter Niederschlag, der beim 3-tägigen Aufbewahren bei 38–40° allmählich verschwand. Die Flüssigkeit schied auf Zusatz von absol. Äther KCl ab und wurde nach dem Filtrieren im Vakuum eingedampft. Der krystallinische Rückstand wurde mit absol. Äther aufgenommen und daraus das Produkt mit Benzin in langen, feinen Nadeln abgeschieden, die bei 121° schmolzen. Sie gaben bei der Verbrennung die auf die Benzoyl-diaceton-mannonsäure stimmenden Werte.

0.1305 g Subst.: 0.2851 g CO₂, 0.0744 g H₂O.

C₁₆H₂₄O₈ (380.2). Ber. C 60.0, H 6.31. Gef. C 59.81, H 6.4.

Trotz der guten Übereinstimmung dieser Werte liegt nicht das Benzoyl-derivat der Diaceton-mannonsäure vor, sondern ihr Lacton. Denn bei der Verbrennung des nach dem oben beschriebenen Verfahren bereiteten und nur bei Zimmertemperatur getrockneten Lactons erhielten wir ganz ähnliche Zahlen. Tatsächlich schmolz ein Gemisch der beiden Präparate bei 125–126°. Auch die Drehung spricht für die Identität der beiden Substanzen. $[\alpha]_{D}^{20} = +53.2^{\circ}$ (Chloroform, c = 2.048).

Zur Überführung in *d*-Mannonsäure wurden 5 g des diaceton-mannonsauren Kaliums in 100 ccm *n*-H₂SO₄ gelöst und bis zur konstanten Drehung im Brutraum aufbewahrt. Die Abspaltung der Aceton-Reste scheint unter diesen Bedingungen sehr rasch vorstatten zu gehen; denn wir beobachteten bereits gleich nach der Auflösung eine Drehung von $[\alpha]_{D} = (+0.75^{\circ} \times 100)$: 4.826 = +15.5°, nach 1 Stde. +28°, nach 2 Stdn. +23.8°. Dieser Wert änderte sich nicht mehr. Die zunächst mit BaCO₃ neutralisierte Lösung wurde mit der berechneten Menge H₂SO₄ versetzt, im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Das Lacton wurde aus Alkohol umgelöst und schmolz dann bei 149–151°⁵⁾. Ausbeute 1.8 g, also 70% d. Th. $[\alpha]_{D}^{20} = +54^{\circ}$ (Wasser, c = 1.572).

0.1276 g Subst.: 0.1885 g CO₂, 0.0652 g H₂O.

C₈H₁₀O₆ (178.1). Ber. C 40.45, H 5.61. Gef. C 40.29, H 5.72.

Das daraus bereitete Phenyl-hydrazid der *d*-Mannonsäure zeigte gleichfalls den richtigen Schmp. 214° (unter Zersetzung)⁵⁾.

0.1396 g Subst.: 12.75 ccm N (27°, 735 mm). — Ber. N 9.79. Gef. N 9.70.

⁵⁾ vergl. E. Fischer und Hirschberger, B. 22, 3219 [1889].