

Oxydation der 2.4-Dimethyl-*d*-arabinose mit Salpetersäure.

2 g 2.4-Dimethyl-*d*-arabinose werden in 25 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 gelöst und 20 Stdn. auf 60° erwärmt; das Reaktionsprodukt wird dann, wie es oben bei der Oxydation der 1.2.4-Trimethyl-fructose beschrieben ist, weiter behandelt. Das Endprodukt wird zunächst 10 Stdn. unter 8 mm, dann 4 Stdn. unter 0.24 mm Druck bei 70° getrocknet. Erhalten 1.08 g eines nahezu farblosen, etwas gelblichen Sirups, der ziemlich schnell krystallisierte. Das Produkt ist die

α, α' -Dimethoxy- β -oxy-glutarsäure (VI).

Titration: 0.1002 g Sbst. verbrauchten direkt gegen Phenol-phthalein 7.4 ccm n_{10} -NaOH (Faktor = 1.0298). Nach Zusatz von weiteren 2.7 ccm n_{10} -Natronlauge und 20 Min. langem Erwärmen sind zur Neutralisation 0.2 ccm n_{10} -Schwefelsäure nötig (Faktor = 1.0192). 0.1 g verbrauchen demnach insgesamt 10.2 ccm n_{10} -NaOH. Ber. für 0.1 g Dimethoxy-oxy-glutarsäure 9.61 ccm n_{10} -NaOH, ber. für 0.1 g Dimethoxy-oxy-glutarsäure-anhydrid 10.48 ccm n_{10} -NaOH.

Methoxyl-Bestimmung: 0.1070 g Sbst.: 0.2290 g AgJ.

Ber. für $C_7H_{12}O_7$: CH_3O 29.8, für $C_7H_{10}O_6$: CH_3O 32.5. Gef. CH_3O 28.3.

Optische Bestimmung:

$[\alpha]_D^{25} = -1.86 \times 8.3548 / 0.4334 \times 0.8059 = -44.5^\circ$ in Alkohol.

Die Drehung bleibt nach 24 Stdn. konstant.

Obige Untersuchungen wurden mit Mitteln der Ungarischen naturwissenschaftlichen Stiftung ausgeführt.

356. Hans Pringsheim und Arthur Beiser: Über eine stabile γ -Glucose (Nachtrag).

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

(Eingegangen am 26. August 1926.)

Die Wiederholung der Versuche zur Darstellung der kürzlich beschriebenen¹⁾ γ -Glucose-(1.6) bestätigte unsere Ergebnisse. Eine Abweichung fanden wir nur in Bezug auf die spez. Drehung, die zu 80—85° nach rechts angegeben worden war. Dieser Wert ist zu niedrig. Wenn man jedes Eindampfen in wäßriger Lösung bei Wasserbad-Temperatur vermeidet und das Lösungsmittel möglichst schonend durch Vakuum-Destillation entfernt, dann erhält man regelmäßig Drehwerte von +105—107°. Wir konnten zeigen, daß dieser Wert bei mehrfachem Eindampfen der γ -Glucose auf dem Wasserbade bis zu +62.6° zurückgehen kann; der Rückgang erfolgt ohne Zunahme der Reduktionskraft, also ohne Bildung normaler Gleichgewichts-Glucose. Worauf er in solchem Falle zurückzuführen ist, ist noch unklar. Durchaus möglich wäre eine erst bei höherer Temperatur einsetzende, bei gewöhnlicher Temperatur durch die besondere Lage der Sauerstoff-Brücke behinderte Mutarotation. Die Annahme findet dadurch eine gewisse Stütze, daß es uns gelungen ist, zwei Acetate der Glucose-(1.6)

¹⁾ H. Pringsheim und S. Kolodny, B. 59, 1135 [1926].

zu gewinnen, die in der Drehung um 30° voneinander abweichen und auch um 13° im Schmelzpunkt verschieden sind. Das α -Acetat erhielten wir früher durch Acetylieren mit Pyridin, jetzt mit Natriumacetat, das β -Acetat mit Chlorzink.

Der Versuch, zu einer Aceto-bromglucose-(1.6) zu gelangen, hat bisher nicht zum Ziele geführt; mit Bromwasserstoff-Eisessig erhielten wir nach 2 Stdn. einen Körper mit der Hälfte des theoretischen Brom-Gehaltes, während bei längerer Einwirkung Zersetzung eintrat; mit Acetylbromid war der Brom-Gehalt auch nach 10 Stdn. immer noch um 4% zu niedrig.

Da es uns bisher nicht gelungen ist, den Zucker oder eines seiner Derivate krystallisiert zu erhalten, haben wir 4.5 g der γ -Glucose einer Fraktionierung mit Alkohol unterworfen und bei den Fraktionen von 0.25, 0.75, 1.5 und 2 g immer wieder die gleiche Drehung gefunden. Wir sehen darin einen gewissen Beweis für die Einheitlichkeit. Mit Emulsin trat keine Spaltung ein, so daß keine β -glucosidischen Disaccharide als Beimengung in Frage kamen.

Die Darstellung aus Lävoglucosan durch konz. Salzsäure und die Entfernung der Salzsäure blieb ungeändert. Die von der gewöhnlichen Glucose durch Hefe-Gärung befreite Lösung von γ -Glucose in Wasser wurde im Vakuum bis zum Sirup eingeeengt, der sich beim Eingießen in absol. Alkohol in ein weißes Pulver verwandelte. Der Niederschlag wurde über Nacht stehen gelassen, dann zentrifugiert, mit frischem absol. Alkohol verrieben, zentrifugiert und im Exsiccator getrocknet.

0.1075 g Sbst.: 0.1580 g CO_2 , 0.0626 g H_2O . — 0.0948 g Sbst. in 10 ccm Wasser: $\Delta = 0.081$.
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. C 40.0, H 6.7, Mol.-Gew. 180.13. Gef. C 40.1, H 6.51, Mol.-Gew. 172.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +0.86^{\circ} \times 5/0.0405 \times 1 = +106.1^{\circ} \text{ (Wasser).}$$

Reduktions-Bestimmung nach Bertrand: 0.0194 g Sbst.: Gef. 7.25 mg Cu = 17% vom Reduktions-Vermögen der Glucose.

Löst man die Substanz in Wasser, engt die Lösung auf dem Wasserbade ein und wiederholt diesen Vorgang noch einmal, so erhält man beim Ausfällen mit Alkohol eine Substanz von folgender Drehung und Reduktionskraft:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +0.44^{\circ} \times 5/0.0556 \times 1 = +79.1^{\circ} \text{ (Wasser).}$$

Reduktions-Bestimmung: 0.0324 g Sbst.: Gef. 10.2 mg Cu = 15% vom Reduktions-Vermögen der Glucose.

Nach viermaligem Lösen in Wasser, Einengen auf dem Wasserbade und Ausfällen mit Alkohol erhält man eine Substanz von folgender Drehung und Reduktionskraft.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +0.61^{\circ} \times 5/0.0487 \times 1 = +62.6^{\circ} \text{ (Wasser).}$$

Reduktions-Bestimmung: 0.0202 g Sbst.: Gef. 6.4 mg Kupfer = 18% vom Reduktions-Vermögen der Glucose.

0.5 g Sbst. wurden mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid und wenig entwässertem Natriumacetat kurz aufgeköcht, die Lösung in Eiswasser gegossen, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, dann in Chloroform gelöst und mit Petroläther ausgefällt. Schmp. 105° .

0.1191 g Sbst.: 0.2144 g CO_2 , 0.0627 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$ (390.26). Ber. C 49.2, H 5.67. Gef. C 49.15, H 5.9.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +0.80^{\circ} \times 5/0.062 \times 1 = +86.5^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

0.5 g Sbst. wurden mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid und einer Spur Chlorzink kurz aufgeköcht. Nach dem Eingießen in Eiswasser, Waschen und Trocknen wurde die Substanz in Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt. Schmp. 120—121°.

0.1136 g Sbst.: 0.2052 g CO₂, 0.0603 g H₂O.

C₆H₈O₆ (CO·CH₃)₂ (390.26). Ber. C 49.23, H 5.67. Gef. C 49.28, H 5.94.

$$[\alpha]_D^{20} = +1.02^{\circ} \times 5/0.0429 \times 1 = +118.9^{\circ} \text{ (Chloroform),}$$

$$[\alpha]_D^{20} = +1.26^{\circ} \times 5/0.0539 \times 1 = +116.8^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

Fraktionierte Fällung der γ -Glucose.

Zu dem Zweck wurden 12 g Lävoglucosan verarbeitet und dabei 4.5 g γ -Glucose erhalten. Der Zucker wurde in 50 ccm Wasser gelöst und dazu zunächst 100 ccm gewöhnlicher Alkohol gegeben. Der Niederschlag wurde zentrifugiert und im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

1. Fraktion. Ausbeute 0.25 g.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.44^{\circ} \times 5/0.0417 \times 0.5 = +105.5^{\circ} \text{ (Wasser).}$$

Zu der Lösung wurden 50 ccm absol. Alkohol gegeben, der Niederschlag abzentrifugiert und im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

2. Fraktion. Ausbeute 0.75 g.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.47^{\circ} \times 5/0.0442 \times 0.5 = +106.3^{\circ} \text{ (Wasser).}$$

Die zurückbleibende Lösung wurde mit 50 ccm absol. Alkohol versetzt, der Niederschlag zentrifugiert und getrocknet.

3. Fraktion. Ausbeute 1.5 g.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.47^{\circ} \times 5/0.0438 \times 0.5 = +107.3^{\circ} \text{ (Wasser).}$$

Zuletzt wurden 100 ccm absol. Alkohol hinzugegeben.

4. Fraktion. Ausbeute 2 g.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.43^{\circ} \times 5/0.0402 \times 0.5 = +106.9^{\circ} \text{ (Wasser).}$$

357. C. Weygand und H. Forkel: Beryllium- und Aluminium-Salz des 5.5-Dimethyl-cyclohexandions-(1.3). (I. Mitteilung über die Salzbildung von 1.3-Diketonen).

[Aus d. Laborat. für angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. August 1926.)

Die Eigenschaften der Metallsalze von 1.3-Diketonen, im besonderen derjenigen mit Beryllium und Aluminium: niedriger Schmelzpunkt, Löslichkeit in indifferenten Mitteln, Destillierbarkeit, mangelnde Leitfähigkeit und schließlich ihr komplexchemisches Verhalten haben bekanntlich dazu geführt, sie als „innere Komplexsalze“ nach der allgemeinen Formel I aufzufassen (A. Werner, A. Hantzsch, Th. Ley). Die „Konjugation“ des Metall-Atoms setzt aber eine räumliche Nachbarschaft der beiden mit ihm in Beziehung tretenden Affinitätszentren voraus, weshalb man diese