

Der Lösungsprozeß beider Fermentgruppen schließt hier eine Rückführung in lösliche Kohlehydrate in sich ein, die erst als solche von der Pilzhyphe aufgenommen werden können. Daher kann man alle diese holz-zerstörenden Pilze auf Zucker-Lösungen leicht kultivieren und zur üppigsten Entwicklung bringen.

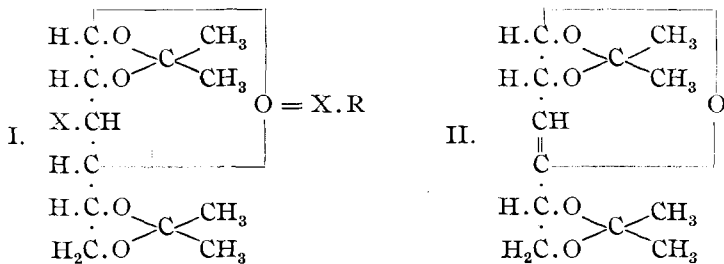
Wenn nun die Cellulose als derjenige Naturstoff der aliphatischen Reihe betrachtet werden darf, der biologischen Einflüssen gegenüber die größte Resistenz aufweist und dem Lignin dieselbe Stellung in der aromatischen Reihe zukommt, so zeigen die im Vorstehenden niedergelegten Ergebnisse, daß sich unter den Organismen solche spezialisiert haben, die imstande sind, nur den einen — die Cellulose — oder aber beide Stoffe zur Auflösung und zum Abbau zu bringen<sup>17)</sup>.

#### 42. Karl Freudenberg und Anton Wolf: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, X.<sup>1)</sup>: 3-Thio-glucose.

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

(Eingegangen am 13. Dezember 1926.)

Aus Diaceton-glucose (I; X = OH) konnte in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> auf dem Wege über den Toluol-*p*-sulfonsäure-ester mittels Hydrazins neben anderen Produkten eine ungesättigte Verbindung (II) gewonnen werden; um dieses nur spärlich auftretende Produkt leichter zugänglich zu machen, versuchten wir, der Diaceton-glucose nach dem Verfahren von L. Tschugajeff<sup>3)</sup> Wasser zu entziehen. Zu dem Zweck wurde das Xanthogenat (I; X = O.CS.S.Na) und aus diesem der Methylester (X = O.CS.S.CH<sub>3</sub>) hergestellt. Dieser sollte beim Erhitzen in Kohlenoxy-sulfid, Methylmercaptan und die gewünschte ungesättigte Verbindung zerfallen; aber die Reaktion nahm einen unerwarteten Verlauf. Es entstand eine Verbindung von der gleichen Zusammensetzung, die mit Ammoniak in Methylmercaptan, Harnstoff und ein Derivat der Diaceton-glucose zerfiel, das als die Diaceton-Verbindung der 3-Thio-glucose (I; X = SH) anzusprechen ist. Die Umlagerung war somit nach folgendem Schema vor sich gegangen, in welchem R den Rest der Diaceton-glucose bedeutet: R.O.CS.S.CH<sub>3</sub> → R.S.CO.S.CH<sub>3</sub>.



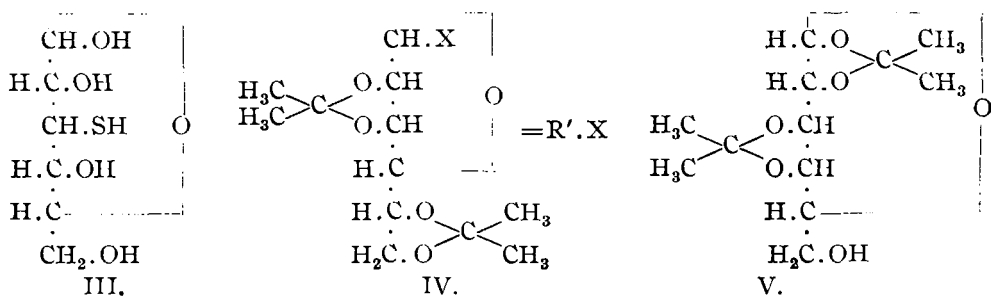
<sup>17)</sup> Eine ausführlichere Veröffentlichung erfolgt in den „Hauschwamm-Forschungen“ (Verlag Gustav Fischer, Jena).

<sup>1)</sup> IX.: B. 59, 836 [1926].    <sup>2)</sup> mit F. Brauns, B. 55, 3233 [1922].

<sup>3)</sup> B. 32, 3332 [1899].

Die sehr oxydable Diaceton-3-thio-glucose krystallisiert nicht; dagegen bildet sie ein sehr schön krystallines Disulfid R.S.S.R, sowie ein gleichfalls krystallisiertes Methylderivat R.S.CH<sub>3</sub>. Diese drei Verbindungen verlieren beim Erwärmen mit verd. Säuren die Aceton-Gruppen und liefern die entsprechenden wasser-löslichen, reduzierenden, geschwefelten Zucker-Derivate. Diese ließen sich nicht zur Krystallisation bringen und lieferten auch keine brauchbaren Osazone. Dagegen ließ sich die 3-Methyl-thio-glucose in ein krystallines Tetraacetat überführen und das freie, amorphe Disulfid in die krystalline Tetra-aceton-Verbindung zurückverwandeln.

Die freie 3-Thio-glucose ist höchst wahrscheinlich nach III zu formulieren. Die Konfiguration der CH(SH)-Gruppe kennen wir nicht und können hierzu nur aussagen, daß die Verbindung einheitlich ist; denn anderenfalls müßten 3 Disulfide statt des einen entstehen.



Diaceton-mannose (IV; X = OH) liefert gleichfalls ein Methyl-xanthogenat (IV; X = O.CS.S.CH<sub>3</sub>). Daneben entsteht ein Thio-carbonat R'.O.CS.O.R'. Dieses bildet sich reichlicher, wenn der Xanthogensäure-methylester mit Diaceton-mannose-natrium (IV; X = ONa) umgesetzt wird.

Auch Diaceton-galaktose (V) läßt sich in das Methylxanthogenat verwandeln. Hier wie an den Mannose-Derivaten mißlangen alle Versuche, die Reaktion im Sinne von Tschugajeff durchzuführen oder einen Reaktionsverlauf wie bei der Glucose zu erzwingen. Diese Reaktion bedeutet ein neues, aber offenbar nur in ganz vereinzelt Fällen anwendbares Verfahren zur Bereitung von Mercaptanen.

Die 1-Thio-glucose mit leicht beweglichem Schwefel hat F. Wrede<sup>4)</sup> synthetisiert; ein solches Zucker-Derivat findet sich außerdem im Sinigrin<sup>5)</sup>. Ein methylierter, in der Kette geschwefelter<sup>6)</sup> Zucker, wahrscheinlich das Derivat einer Keto-pentose<sup>7)</sup>, findet sich an Adenin gebunden in der Hefe<sup>8)</sup>.

<sup>4)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **119**, 46 [1922]; Dtsch. mediz. Wchschr. **50**, 1611 [1924].

<sup>5)</sup> Fr. Wrede, Ztschr. physiol. Chem. **126**, 210 [1923]; Dtsch. mediz. Wchschr. **51**, 148 [1925].

<sup>6)</sup> N. Suzuki, S. Odake, T. Mori, Journ. agric. chem. Soc. Japan **1**, Nr. 2 [1924]; Biochem. Ztschr. **154**, 278 [1924].

<sup>7)</sup> P. A. Levene und H. Sobotka, Journ. biol. Chem. **65**, 551 [1925].

<sup>8)</sup> J. A. Mandel und E. K. Dunham, Journ. biol. Chem. **11**, 85 [1912]; N. Suzuki, Journ. Tokio chem. Soc. **34**, 1134 [1914]; P. A. Levene, Journ. biol. Chem. **59**, 465 [1924].

In der Diaceton-mannose ist das 1-Hydroxyl frei. Es wurde mit Oxalylchlorid umgesetzt. Der neutrale Oxalsäure-ester der Diaceton-mannose wurde der Zersetzungs-Destillation unterworfen in der Hoffnung, daß unter Abgabe von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd das Derivat eines Disaccharids entstände. Es konnte jedoch nur in geringer Ausbeute das Carbonat der Diaceton-mannose ( $R'.O.CO.O.R'$ ) gefaßt werden.

Bessere Aussichten für Synthesen mit Mannose bietet ein Diaceton-mannose-1-chlorhydrin (IV;  $X = Cl$ ), das aus Diaceton-mannose mit Phosphorpentachlorid in derselben Weise gewonnen wurde, wie das von J. B. Allison und R. M. Hixon<sup>9)</sup> beschriebene Diaceton-glucose-3-chlorhydrin. Das Mannose-Derivat ist im Gegensatz zu dem entsprechenden Chlorid der Glucose recht reaktionsfähig.

### Beschreibung der Versuche.

#### Diaceton-glucose-3-xanthogensäure-methylester.

50 g Diaceton-glucose werden in 200 ccm absol. Äther mit einem Überschuß von Natrium-Griß versetzt. Nach dem Aufhören der Wasserstoff-Entwicklung wird 6 Stdn. gekocht, vom unverbrauchten Natrium abgossen und zu der gelbbraunen Lösung Schwefelkohlenstoff im Überschuß gegeben. Die Reaktionsmasse muß gekühlt werden. Das Xanthogenat setzt sich als gelber, zäher Brei ab. Die ätherische Flüssigkeit wird zum größten Teil abgossen und der Sirup mit etwas mehr als der berechneten Menge Methyljodid versetzt. Beim Umschütteln geht das Xanthogenat in Lösung, und Natriumjodid scheidet sich ab. Die Flüssigkeit bleibt noch 12 Stdn. bei 25° stehen, wird dann mit Äther verdünnt und vom Jodnatrium abfiltriert. Das gelbe, ätherische Filtrat wird bei Unterdruck eingengt; der gelbe, übelriechende Sirup krystallisiert in langen, prismatischen Nadeln. Die Masse wird unter 1 mm Druck destilliert und geht zwischen 156–162° als gelbliches Öl über, das alsbald wieder erstarrt (35 g). Zur Analyse wurde 2-mal aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 61°.

5.275 mg Sbst.: 9.330 mg  $CO_2$ , 3.030 mg  $H_2O$ . — 14.240 mg Sbst.: 18.855 mg  $BaSO_4$ .

$C_{14}H_{22}O_6S_2$  (350.37). Ber. C 47.92, H 6.33, S 18.30. Gef. C 48.23, H 6.43, S 18.18.

$[\alpha]_{578}^{16}$  (in Acetylen-tetrachlorid) =  $-0.78^\circ \times 2.981/1.0 \times 0.1152 \times 1.574 = -12.82^\circ$ .

$[\alpha]_{633}^{16} = -11.51^\circ$ ;  $[\alpha]_{546}^{16} = -14.55^\circ$ .

#### Diaceton-glucosyl-dithiolkohensäure-methylester.

5 g Xanthogen-ester werden unter gewöhnlichem Druck im Metallbade destilliert. Bei 290–300° Außen-Temperatur geht ein gelbes Öl über, das in der Vorlage größtenteils sofort krystallin erstarrt. Gleichzeitig wird Methylmercaptan frei, und im Kolben hinterbleiben ungefähr 20% des Materials als kohligter Rückstand. Die Krystalle sind mit einem äußerst übelriechenden Öl durchsetzt, das durch Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol entfernt wird. Farblose, prismatische Nadeln. Schmp. 142°. Ausbeute 1.8 g = 30%.

Zur Analyse wurde 3-mal aus Methylalkohol umkrystallisiert.

<sup>9)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 48, 406 [1926].

I. 6.030 mg Sbst.: 10.530 mg CO<sub>2</sub>, 3.550 mg H<sub>2</sub>O. — II. 5.240 mg Sbst.: 9.260 mg CO<sub>2</sub>, 2.980 mg H<sub>2</sub>O. — 7.8 mg Sbst. in 50.2 mg Campher: Δ = 17.6°. — 5.525 mg Sbst.: 7.201 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (350.37). Ber. C 47.92, H 6.33, S 18.30, M.-G. 350.4.  
Gef. „ 47.60, 48.19, „ 6.58, 6.36, „ 17.90, „ 353.

[α]<sub>578</sub><sup>16</sup> (in Acetylen-tetrachlorid) = -3.22° × 2.955/1.0 × 0.1009 × 1.574 = -59.91°.

[α]<sub>633</sub><sup>16</sup> = -52.84°; [α]<sub>546</sub><sup>16</sup> = -67.73°.

### Diaceton-3-thioglucose.

Damit bei der Einwirkung von Ammoniak kein Disulfid entsteht, muß der Luft-Sauerstoff ferngehalten werden. Eine kleine Druckflasche wird mit 5 g des vorstehenden Produktes beschickt und durch ein mit Glashahn versehenes, aufgesetztes Rohr evakuiert. Nach Einlassen von 20 ccm absol. Methylalkohol, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt ist, bleibt die Masse etwa 20 Stdn. stehen. Während dieser Zeit lösen sich die Krystalle unter Gelbfärbung. Die Flüssigkeit wird im Vakuum eingengt, wobei viel Methylmercaptan abgeht. Der zurückbleibende, gelbe Sirup wird — wiederum im Vakuum — mit Äther übergossen. Während der größte Teil in Lösung geht, scheiden sich gleichzeitig farblose Nadeln ab, die rasch abgenutzt werden und sich als Harnstoff erweisen. Schmp. 132°. Die Ausbeute an Harnstoff entspricht der Berechnung. Das Filtrat wird erneut unter Luft-Abschluß eingengt. Der gelbe Sirup krystallisiert nicht, er ist in allen Lösungsmitteln, außer Wasser und Petroläther, leicht löslich. Er löst sich in Natronlauge und fällt auf Zugabe von Essigsäure wieder aus. Mit alkohol. Quecksilberchlorid liefert das weiter unten beschriebene Natriumsalz farblose Krystalle. In Gegenwart von Spuren von Alkali wird das Mercaptan an der Luft zum Disulfid oxydiert; mit Wasserstoffsperoxyd tritt die Reaktion fast augenblicklich ein.

### Diaceton-3-methylthio-glucose.

5 g Diaceton-thioglucose werden in ätherischer Lösung mit Natrium-Griß versetzt. Unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung scheidet sich ein weißer Niederschlag ab. Die ätherische Lösung wird aufgekocht und von überschüssigem Natrium und dem Niederschlag abgegossen. Alsdann wird mit Äther nachgewaschen und erneut darin aufgeschlämmt. Der suspendierte Niederschlag wird vom Natrium abgegossen, rasch abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Das amorphe, weiße Pulver (2 g) wird mit Jodmethyl übergossen; dabei tritt zuerst Lösung ein und danach Absonderung von Jodnatrium. Nach 12 Stdn. wird mit reinem Äther verdünnt, filtriert und im Vakuum eingengt. Der nahezu farblose Sirup krystallisiert in derben Krystallplatten. Sie werden zwischen gehärtetem Filtrierpapier scharf abgepreßt. Ausbeute 1.6 g. Schmp. 43°.

Fehlings Lösung wird nicht reduziert. Die Krystalle lösen sich in allen organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther; sie können aus wenig Alkohol durch vorsichtigen Zusatz von Wasser umgefällt werden.

0.2464 g Sbst.: 0.4859 g CO<sub>2</sub>, 0.1737 g H<sub>2</sub>O. — 9.025 mg Sbst.: 6.984 mg BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>S (290.24). Ber. C 53.75, H 7.64, S 11.05. Gef. C 53.78, H 7.88, S 10.63.

[α]<sub>578</sub><sup>22</sup> (in Acetylen-tetrachlorid) = -1.96° × 3.330/1.0 × 1.56 × 0.1580 = -26.5°.

## 3-Methyl-thioglucose.

1 g der Diaceton-Verbindung wird mit 20 ccm 0.1-proz. Schwefelsäure 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Bereits nach  $\frac{1}{2}$  Stde. ist das Öl gelöst. Zum Schluß wird die Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd genau entfernt und das Filtrat im Vakuum eingengt. Der Sirup ist nicht zur Krystallisation zu bringen. Fehlings Lösung wird stark reduziert. Das Osazon verschmiert. Der Zucker schmeckt süß, aber mit einem Beigeschmack nach Mercaptan.

## Tetra-acetyl-Verbindung.

0.5 g werden in der Mischung von 2.5 ccm Essigsäure-anhydrid und 1.5 ccm Pyridin gelöst und nach 2 Stdn. in Eiswasser gegossen. Das ölige Reaktionsprodukt wird bald fest und läßt sich aus Methylalkohol unkrystallisieren. Farblose Nadeln. Schmp.  $94^{\circ}$ . Ausbeute 0.6 g.

6.280 mg Subst.: 3.937 mg  $\text{BaSO}_4$ . —  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{S}$  (378.24). Ber. S 8.5. Gef. S 8.61.

$[\alpha]_{578}^{21}$  (in Acetylen-tetrachlorid) =  $+ 1.36^{\circ} \times 3.150/1.0 \times 0.1164 \times 1.56 = + 24.65^{\circ}$ .

## Di-diacetonglucosyl-disulfid.

Wenn die Verseifung des Diaceton-glucose-dithiolkohlensäure-esters bei Luft-Zutritt vorgenommen wird, so läßt sich nach Entfernung des Harnstoffs der Rückstand aus dem ätherischen Filtrat zur Krystallisation bringen, wenn er mit Methylalkohol angerieben wird. Die Ausbeute wird verbessert durch Zugabe von Wasserstoffsperoxyd und einer Spur Ammoniak. Sie ist sehr gut. Aus Methylalkohol werden schöne Nadeln erhalten. Schmp.  $163^{\circ}$ . Das Disulfid entsteht auch, wenn Jod zur alkohol. Lösung des oben beschriebenen Natriumsalzes der Diaceton-thioglucose gegeben wird.

4.725 mg Subst.: 9.055 mg  $\text{CO}_2$ , 2.950 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 7.542 mg Subst.: 6.487 mg  $\text{BaSO}_4$ . — 10.4 mg Subst. in 170 mg Campher:  $\Delta = 4.5^{\circ}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_{10}\text{S}_2$  (552.42). Ber. C 52.16, H 6.93, S 11.61, M.-G. 552.

Gef. „ 52.15, „ 6.99, „ 11.82, „ 544.

$[\alpha]_{578}^{21}$  (in Acetylen-tetrachlorid) =  $- 11.65^{\circ} \times 3.094/1.0 \times 1.56 \times 0.070 = - 330.1^{\circ}$ .

## Di-glucosyl-disulfid.

2 g der vorstehenden Verbindung werden in 30 ccm Aceton gelöst und mit 100 ccm einer 0.3-proz. Schwefelsäure 1 Stde. gekocht. Die zuerst trübe Flüssigkeit bleibt jetzt klar; das Aceton wird abdestilliert und die Lösung noch 2 weitere Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Jetzt wird die Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd genau ausgefällt, das Filtrat im Vakuum eingengt und mit Alkohol verrieben. Der Zucker ist ein weißes, amorphes Pulver, das an der Luft zerfließt. Fehlings Lösung wird reduziert.

8.260 mg Subst.: 9.315 mg  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{S}_2$  (390.36). Ber. S 16.42. Gef. S 15.83.

$[\alpha]_{578}^{20}$  (in Wasser) =  $+ 0.31^{\circ} \times 2.378/0.25 \times 0.1056 \times 1.026 = + 29.85^{\circ}$ .

Mutarotation wurde nicht beobachtet. Der Zucker schmeckt süß mit unangenehmem Beigeschmack. Versuche, ein Acetylderivat und ein Osazon herzustellen, führten zu amorphen Produkten; dagegen wurde mit Aceton-Schwefelsäure fast quantitativ die krystalline Tetra-aceton-Verbindung zurückgebildet.

Diaceton-mannose-xanthogensäure-methylester.

Die Darstellung schließt sich eng der des entsprechenden Glucose-Derivates an. Farblose Nadeln, die durch Verreiben mit eiskaltem Methylalkohol gereinigt werden. Schmp. 80—81°.

5.826 mg Sbst.: 7.630 mg BaSO<sub>4</sub>. — 8.6 mg Sbst. in 101.3 mg Campher: Δ = 9.5°.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (350.37). Ber. S 18.30, M.-G. 350. Gef. S 17.99, M.-G. 357.

[α]<sub>578</sub><sup>16</sup> (in Acetylen-tetrachlorid) = + 1.84° × 3.064/0.25 × 0.2068 × 1.574 = + 69.30°.

[α]<sub>638</sub><sup>16</sup> = + 58.37°; [α]<sub>546</sub><sup>16</sup> = + 79.09°.

Di-diaceton-mannosyl-thiocarbonat.

Wenn bei der Gewinnung des vorstehenden Xanthogensäure-esters die Reaktionsmasse längere Zeit stehen bleibt, scheidet sich neben Jodnatrium in sehr geringer Menge eine in Wasser unlösliche Substanz aus, die sich aus heißem Methylalkohol umkrystallisieren läßt. Zweckmäßig löst man in wenig Chloroform und fällt dann mit Methylalkohol. Farblose, prismatische Nadeln. Schmp. 158—159°.

6.581 mg Sbst.: 12.770 mg CO<sub>2</sub>, 4.155 mg H<sub>2</sub>O. — 5.991 mg Sbst.: 2.524 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>12</sub>S (562.49). Ber. C 53.36, H 6.81, S 5.70. Gef. C 52.94, H 7.06, S 5.78.

In etwas besserer Ausbeute wird das Produkt erhalten, wenn Diaceton-mannose-xanthogensäure-ester zu einer konz. ätherischen Lösung von Diaceton-mannose-natrium gegeben wird und die Mischung 24 Stdn. stehen bleibt.

Oxalsäure-ester der Diaceton-mannose.

Eine eiskalte Lösung von 1.25 g Pyridin in 75 ccm trockenem Chloroform wird mit 1 g Oxalylchlorid versetzt; die ausfallende gelbe Additionsverbindung<sup>10)</sup> löst sich auf Zugabe von 4.13 g Diaceton-mannose (2 Mol.). Nach 1 Stde. wird mit viel Wasser, sehr verd. Schwefelsäure, Natriumbicarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Die Chloroform-Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Sirup krystallisiert beim Verreiben mit Wasser.

Zur Reinigung wird in Aceton gelöst und vorsichtig mit Wasser ausgefällt. Haarfeine, farblose Nadeln. Schmp. 138°. Ausbeute 2 g.

I. 0.1088 g Sbst.: 0.2158 g CO<sub>2</sub>, 0.0670 g H<sub>2</sub>O. — II. 4.830 mg Sbst.: 8.760 mg CO<sub>2</sub>, 2.725 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>14</sub> (574.13). Ber. C 54.34, H 6.67. Gef. C 54.11, 54.55, H 6.89, 6.96.

[α]<sub>578</sub><sup>19</sup> (in Acetylen-tetrachlorid) = + 3.57° × 4.924/0.1336 × 1.00 × 1.578 = + 83.44°;

dsgl. = + 2.312° × 3.170/0.056 × 1.00 × 1.578 = + 82.94°.

Kohlensäure-ester der Diaceton-mannose.

Der Oxalsäure-ester wird unter 1 mm Druck in einem kleinen Kölbchen destilliert. Nach Entfernung eines Vorlaufes destilliert sehr langsam zwischen 185° und 200° (Außen-Temperatur 240—260°) ein braungelbes Öl, das in ätherischer Lösung Krystalle in geringer Ausbeute abscheidet. Sie werden mit wenig Methylalkohol verrieben und aus Chloroform umkrystallisiert. Schöne, farblose Nadeln. Schmp. 186—187°.

5.220 mg Sbst.: 10.845 mg CO<sub>2</sub>, 3.570 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>35</sub>H<sub>38</sub>O<sub>12</sub> (530.43). Ber. C 56.50, H 7.22. Gef. C 56.66, H 7.65.

<sup>10)</sup> Purvis und Tasker, Proceed. chem. Soc. London **24**, 271 [1908]; Staudinger, B. **42**, 3488 [1909]; K. Freudenberg und D. Peters, B. **52**, 1463 [1919].

## Diaceton-galaktose-xanthogensäure-methylester.

Der Ester wird wie die entsprechenden Glucose- und Mannose-Derivate hergestellt. Er krystallisiert nicht und destilliert als gelbes Öl unter 1 mm Druck bei 162—163°.

7.132 mg Sbst.: 9.467 mg BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (350.37). Ber. S 18.30. Gef. S 18.23.

$[\alpha]_{578}^{16}$  (in Acetylen-tetrachlorid) = -67.37°.

$[\alpha]_{633}^{16}$  = -57.15°;  $[\alpha]_{546}^{16}$  = -80.36°.

## Diaceton-mannose.

Die Darstellung der Diaceton-mannose<sup>11)</sup> wurde abgeändert: 20 g Mannose werden in der 30-fachen Menge Aceton, das mit 14 ccm konz. Schwefelsäure versetzt ist, mehrere Stunden geschüttelt. Nach 3—4 Stdn. ist alles gelöst. Die hellgelbe Lösung wird mit calcinierter Soda neutralisiert, das Filtrat mit Tierkohle und einigen Gramm Soda 1 Stde. am Rückfluß gekocht und zunächst bei gewöhnlichem, dann unter vermindertem Druck eingedampft. Die Diaceton-mannose wird in wenig Äther gelöst und mit Petroläther gefällt. Ausbeute 20 g; aus der Mutterlauge werden weitere 6—7 g gewonnen (92% der Theorie).

## Diaceton-mannose-1-chlorhydrin.

4 g Diaceton-mannose und 4 g Phosphorpentachlorid werden in 100 ccm Petroläther in der von Allison und Hixon beschriebenen Weise zur Reaktion gebracht. Sdp.<sub>1</sub> 119°. Ausbeute 55—60%.

4.071 mg Sbst.: 7.654 mg CO<sub>2</sub>, 2.365 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>Cl (278.7). Ber. C 51.69, H 6.85. Gef. C 51.28, H 6.50.

$[\alpha]_D^{21} = +23.24^{\circ}/0.25 \times 1.085 = +85.7^{\circ}$ .

Mit Dimethylamin entsteht glatt die früher beschriebene Dimethylamino-diaceton-mannose<sup>12)</sup>.

### 43. Karl Freudenberg, Alfons Noë und Erich Knopf: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, XI.<sup>1)</sup>: Synthese einer 6-Glucosido- galaktose.

<sup>1)</sup> Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.

(Eingegangen am 10. Dezember 1926.)

Nachdem die vorangehenden Arbeiten dieser Serie Beiträge zur Konstitutions-Aufklärung der Aceton-Zucker gebracht haben, ist es jetzt gelungen, in der Darstellung eines Disaccharids dem eigentlichen Ziele der Untersuchung näher zu kommen. Die Bemühungen, das freie 3-Hydroxyl der Diaceton-glucose zur Glucosid-Bindung heranzuziehen, sind bisher gescheitert; als sekundäres Hydroxyl, das in das 3-fache Ringsystem der Diaceton-glucose eingebaut ist, läßt es sich bis jetzt nicht mit Aceto-halogen-Zuckern umsetzen. Dagegen ist dies an der Diaceton-galaktose (I) gelungen. Hier ist das 6-Hydroxyl, also das primäre, außerhalb der Ringe gelegene, befähigt, die gewünschte Reaktion einzugehen. Mit Aceto-bromglucose und Silber-

<sup>11)</sup> B. 56, 2125 (1923); 58, 302 (1925). <sup>12)</sup> B. 58, 300 (1925).

<sup>1)</sup> N. Mitteilung voranstehend.