

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 Subst.: 9.467 mg BaSO₄. — C₁₄H₂₂O₈S₂ (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-mannose¹¹⁾ 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.₁ 119°. Ausbeute 55—60%.

4.071 mg Subst.: 7.654 mg CO₂, 2.365 mg H₂O.

C₁₂H₁₉O₅Cl (278.7). Ber. C 51.69, H 6.85. Gef. C 51.28, H 6.50.

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

Mit Dimethylamin entsteht glatt die früher beschriebene Dimethylamino-diaceton-mannose¹²⁾.

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

¹⁾ Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.

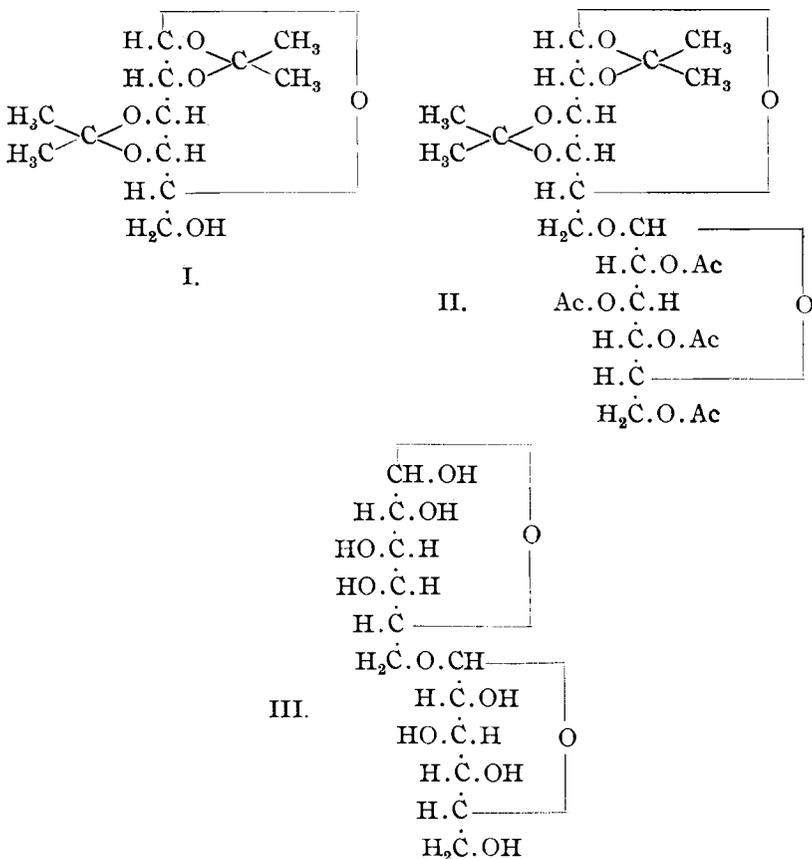
(Eingegangen am 10. Dezember 1926.)

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-

¹¹⁾ B. 56, 2125 (1923); 58, 302 (1925). ¹²⁾ B. 58, 300 (1925).

¹⁾ N. Mitteilung voranstehend.

oxyd entsteht eine krystallisierte Tetraacetyl-glucosido-diaceton-galaktose (II), aus der mit Baryt die Acetylgruppen abgespalten werden können. Das gleichfalls krystalline Zwischenprodukt, eine Glucosido-diaceton-galaktose, verliert in heißer, sehr verdünnter Schwefelsäure die Aceton-Gruppen, ohne an der Disaccharid-Bindung nennenswert hydrolysiert zu werden. Geringe Mengen von Glucose und Galaktose werden durch Gärung entfernt. Das Disaccharid krystallisiert in schönen mikroskopischen Prismen und zeigt die Mutarotation einer β -Form.



Das Disaccharid ist verschieden von einer Glucosido-galaktose unbekannter Konstitution, die E. Fischer und E. F. Armstrong aus Acetochlorglucose und Galaktose erhalten haben²⁾.

Die entsprechende Verknüpfung von Aceto-bromgalaktose mit Diaceton-galaktose ist gleichfalls gelungen (Schmp. 106°). Auch die Diaceton-mannose, deren 1-Hydroxyl frei ist, reagiert. Der Überblick über die bisher gelungenen systematischen Disaccharid-Synthesen — die der Isotrehalose von E. Fischer und K. Delbrück³⁾, der Gentiobiose und

²⁾ B. 35, 3148 [1902].

³⁾ B. 42, 2776 [1909].

analog zusammengesetzter Zucker von B. Helferich⁴⁾ — lehrt, daß bisher Disaccharid-Bindungen nur an den endständigen Hydroxylen, also in 1- oder 6-Stellung, verwirklicht werden konnten.

Am Schluß der Abhandlung werden einige Erfahrungen über die Darstellung der Aceto-bromglucose und Diaceton-galaktose mitgeteilt.

Beschreibung der Versuche.

Tetraacetyl-glucosido-diaceton-galaktose.

Die kalt bereitete Lösung von 14 g Diaceton-galaktose und 30 g Aceto-bromglucose in 130 ccm getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff wird mit 30 g Silberoxyd geschüttelt, bis alles Brom gebunden ist (3—7 Stdn.). Die filtrierte Lösung wird im Vakuum eingengt, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und erneut konzentriert. Der Sirup wird in Alkohol gelöst und in Eiswasser gegossen. Die teigige Masse wird bei wiederholtem Durchreiben mit Eiswasser fest. Sie wird aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 13 g. Die erste wäßrige Lösung enthält die unverbrauchte Diaceton-galaktose; diese läßt sich zurückgewinnen, wenn die Flüssigkeit im Vakuum eingengt und der Rückstand im Hochvakuum destilliert wird.

Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 141°.

0.1399 g Subst.: 0.2698 g CO₂, 0.0817 g H₂O. - - 19.61, 20.32 mg Subst.: 2.632, 2.733 ccm n_{20}^{20} -NaOH⁵⁾.

C₂₆H₃₈O₁₅ (590.30). Ber. C 52.85, H 6.48, CO.CH₃ 29.15.

Gef. „ 52.60, „ 6.54, „ 28.88, 28.94.

$[\alpha]_{17}^{20}$ (in Acetylen-tetrachlorid) = $-1.25^{\circ} \times 4.530 / 0.1362 \times 1.58 \times 0.50 = -52.6^{\circ}$.

Glucosido-diaceton-galaktose.

10.5 g obiger Verbindung werden in einem Gemisch von 20 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser heiß gelöst und mit der warmen Lösung von 14 g wasserhaltigem Bariumhydroxyd in 40 ccm Wasser versetzt. Die Mischung wird sofort abgekühlt und durch Zusatz von 2-n. Schwefelsäure genau vom Baryt befreit. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt, der Sirup in Aceton gelöst, die Flüssigkeit filtriert und wieder eingengt; der Rückstand krystallisiert zumeist sogleich. Die Masse wird im Exsiccator über Kali von Essigsäure befreit und ist in diesem Zustande zur weiteren Verarbeitung geeignet. Ausbeute 7.6 g.

Die Isolierung des reinen Zwischenproduktes stößt auf Schwierigkeiten. Das beste Krystallisationsmittel ist Essigäther. Die Krystalle sind jedoch stets von klebrigen Anteilen begleitet, die durch Auspressen bei 300 Atm. nur teilweise entfernt werden können. Schmp. 84—88°.

3.814 mg Subst.: 6.996 mg CO₂, 2.470 mg H₂O.

C₁₈H₃₀O₁₁ (422.24). Ber. C 51.16, H 7.16. Gef. C 50.93, H 7.25.

$[\alpha]_{17}^{20}$ (in Wasser) = $-1.27^{\circ} \times 4.063 / 0.1528 \times 1.0 \times 0.50 = -67.5^{\circ}$.

6-Glucosido-galaktose.

Die Abspaltung der Aceton-Gruppen wurde messend verfolgt, ähnlich wie dies zuvor von O. Svanberg und K. Sjöberg⁶⁾ an analogen Aceton-Verbindungen ausgeführt worden ist.

⁴⁾ B. Helferich und Mitarbeiter, A. **440**, 1 [1924], **447**, 19, 27 [1926], **450**, 219, 229 [1926]. ⁵⁾ K. Freudenberg und E. Weber, Ztschr. angew. Chem. **38**, 280 [1925].

⁶⁾ B. **56**, 1452 [1923]; vergl. auch A. Grün und R. Jimpächer, B. **59**, 695 [1926].

Wegen leichter Abänderung sei unser Verfahren mitgeteilt: 1.769 g Sbst. wurden in 75 ccm 0.1-proz. Schwefelsäure 1 Stde. gekocht, wobei durch Zugabe von Wasser das Volumen gleich gehalten wurde. Das Destillat wurde in einer Kältemischung aufgefangen und auf 500 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 20 ccm mit 10 ccm *n*-Kalilauge versetzt und unter Schütteln allmählich mit 35–40 ccm *n*/₁₀-Jodlösung versetzt. Nachdem noch 1 Min. kräftig geschüttelt und 1/2 Stde. aufbewahrt war, wurde mit 5 ccm *n*/₁₀-Salzsäure versetzt und mit Thio-sulfat und Jod zurücktitriert. Verbrauch waren 19.78 ccm *n*/₁₀-Jod. Ber. Aceton 27.49. Gef. Aceton 27.04.

Bei Verwendung von *n*/₁₀₀₀-Säure waren nach 1 Stde. 4.3 %_o, bei *n*/₅₀₀-Säure 5.6 %_o Aceton abgespalten. Die Verseifung wurde deshalb mit *n*/₅₀-Säure (0.1-proz.) in dem geschilderten Mengenverhältnis vorgenommen. Nach 1-stdg. Kochen wird abgekühlt, die Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd entfernt und das Filtrat bei Unterdruck eingengt. Der zurückbleibende Sirup krystallisiert meistens innerhalb von wenigen Tagen, wenn Impfkristalle zur Verfügung stehen.

Zur Entfernung der Monosen werden 6 g in 150 ccm Wasser gelöst und mit 3 g einer an Galaktose gewöhnten Unterhefe vergoren. Der Verlust ist sehr gering. Die filtrierte und im Vakuum zum Sirup konzentrierte Lösung krystallisiert bald aus. Der Zucker läßt sich aus wenig Wasser auf Zusatz von wenig Eisessig umkrystallisieren.

Das Disaccharid enthält Krystallwasser, das bei 110° unter 1 mm abgegeben wird.

3.686 mg Sbst.: 5.668 mg CO₂, 1.971 mg H₂O.

C₁₂H₂₂O₁₁ (342.18). Ber. C 42.07, H 6.48. Gef. C 41.94, H 5.98.

[α]_D¹⁹ (in Wasser?) = +0.20° × 4.041/0.1964 × 1.0 × 0.50 = +8.2°.

Die Drehung steigt langsam im Laufe von 3 Tagen auf +20.6° an. Dieser Endwert wird durch Zugabe eines Tropfens Ammoniak sofort erreicht.

Das Osazon fällt beim Erkalten aus der Reaktionsmasse aus und wird mit Aceton, dann mit heißem Wasser gewaschen. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 200°.

5.545 mg Sbst.: 0.519 ccm N (22°, 753 mm).

C₂₄H₃₂O₈N₄ (520.29). Ber. N 10.77. Gef. N 10.73.

Das Osazon der Glucosido-galaktose von E. Fischer und E. F. Armstrong schmilzt bei 172–174°.

Diaceton-galaktose.

Die frühere Vorschrift⁸⁾ wurde eingehalten. Nachdem die wäßrige Lösung des Rohprodukts filtriert und im Vakuum zum dünnen Sirup eingengt ist, wird mit Äther ausgeschüttelt. In den Äther geht die Diaceton-galaktose über, die alsdann destilliert wird; in der wäßrigen Schicht bleiben Mineralbestandteile und etwa gebildete Monoaceton-galaktose zurück.

Aceto-bromglucose.

100 g Pentacetyl-glucose⁹⁾ werden mit 170 ccm bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff übergossen. Die Lösung wird auf 20° erwärmt und nach 3 Stdn. in 1700 ccm Eiswasser gegossen. Die halb feste Masse wird in einer Reibschale mit Eiswasser zerrieben, filtriert und ausgewaschen. Sie wird noch naß in 500–700 ccm kaltem Methylalkohol gelöst und langsam unter Eiskühlung mit dem gleichen Volumen Wasser krystallinisch ausgefällt. Dann wird mit Wasser gewaschen und erst auf Ton, dann im Exsiccator über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

⁷⁾ bezogen auf C₁₂H₂₂O₁₁ + H₂O. ⁸⁾ B. 58, 296 [1925], 59, 103 [1926].

⁹⁾ E. Fischer, B. 49, 581 [1916].