

Zwecks Oxydation wurden 2 g Base mit etwa der 20-fachen Menge konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Reaktion angewärmt. Läßt die heftige Entwicklung brauner Dämpfe nach, so verdampft man zur Trockne. Um die Salpetersäure völlig zu entfernen, versetzt man den klebrigen, gelblichen Rückstand mit etwas Wasser und dampft nochmals ein. Beim Anreiben mit Wasser wird der Rückstand dann sofort filtrierbar. Aus Wasser umkrystallisiert, erwies er sich auf Grund von Analyse und Verhalten als identisch mit Pyridin-2.5-dicarbonensäure (Iso-cinchomeronsäure).

159. M. Gehrke und F. X. Aichner: Über das Arabinal¹⁾.

[Aus d. Hauptlaboratorium d. Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering;
VII. Mitteilung.]

(Eingegangen am 22. Februar 1927.)

Das von E. Fischer²⁾ entdeckte und von Bergmann³⁾ und Mitarbeitern in seiner Konstitution aufgeklärte Glucal hat in der Zucker-Chemie ein immer größer werdendes Interesse gefunden. Die Methode zur Darstellung solcher ungesättigten Reduktionsprodukte der Zucker-Reihe ist von den Hexosen auch auf die Methyl-pentosen übertragen worden, auf die Pentosen selbst bisher noch nicht.

Wir haben dies nachgeholt und wählten als Beispiel die Arabinose in der Absicht, auf diese Weise einen ausgiebigeren Weg zu den schwer zugänglichen, physiologisch wichtigen Ribosen zu finden. Die Hoffnung hat sich zwar nicht erfüllt, obwohl erwartungsgemäß die gesuchten Zucker erhalten wurden. Trotzdem ergaben sich einige Tatsachen, die vielleicht von Interesse sind, und die hier kurz mitgeteilt seien:

Die *l*(+)-Arabinose wurde durch Hydrolyse des Kirschgummis nach Kiliani und Köhler⁴⁾ bereitet und durch nachfolgende Vergärung von der beigemengten Galaktose gereinigt. Die *d*(—)-Arabinose konnte nach dem Verfahren von Neuberg und Wohl-gemuth⁵⁾ gewonnen werden.

Aus diesen Materialien erhielten wir die *l*(+)- und *d*(—)-Tetrabenzoyl-arabinose durch Benzoylierung in Pyridin unter Kühlung. Aus dem mit Wasser versetzten Reaktionsgemisch konnte das Benzoat mit Chloroform ausgeschüttelt und nach Behandlung mit absol. Alkohol in glänzenden, farblosen Nadeln isoliert werden. Schmp. 153°.

l(+)-Derivat: 3.683 mg Sbst.: 9.430 mg CO₂, 1.573 mg H₂O.

C₃₃H₂₆O₆ (566.21). Ber. C 69.94, H 4.63. Gef. C 69.83, H 4.78.

$[\alpha]_D^{22} = +300.8^{\circ}$ (in Chloroform).

d(—)-Derivat: 4.146 mg Sbst.: 10.610 mg CO₂, 1.779 mg H₂O.

Gef. C 69.80, H 4.80. — $[\alpha]_D^{20} = -301.1^{\circ}$ (in Chloroform).

Leicht löslich in Essigester, Chloroform, Acetylen-tetrachlorid, Aceton, Benzol, Toluol; schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff; unlöslich in Wasser und Petroläther.

¹⁾ Nähere Einzelheiten siehe in der Dissertat. Aichner: „Studien in der Pentose-reihe“, Berlin 1927.

²⁾ B. 47, 196 [1914].

³⁾ B. 53, 509 [1920], 54, 440 [1921], 55, 158 [1922]; A. 434, 99.

⁴⁾ B. 20, 345 [1887], 21, 3006 [1888]. ⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. 35, 31.

Der von Stone⁶⁾ für die Tetrabenzoyl-arabinose angegebene Schmp. 68—69° läßt vermuten, daß dieser ein unreines Produkt in den Händen hatte.

Acetyliert man die Arabinose mit Essigsäure-anhydrid und geschmolzenem Natriumacetat, so läßt sich nach Verdünnen der Reaktionslösung mit Eiswasser die Tetraacetyl-arabinose mit Chloroform ausziehen. Man erhält aus 10 g des Zuckers 20—22 g eines Sirups, der nur bei Verwendung von *l*(+)-Arabinose krystallisierte. Das *l*(+)-Arabinose-tetraacetat schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 96—97°.

3.876 mg Sbst. (bei 18° und 1.2 mm über P₂O₅ getrocknet): 6.970 mg CO₂, 2.044 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₉ (318.21). Ber. C 49.05, H 5.61. Gef. C 48.94, H 5.90.

$[\alpha]_D^{20} = +42.7^\circ$ (in Chloroform).

Das Präparat erweist sich also als identisch mit dem von Hudson⁷⁾ beschriebenen, während die Angaben von Stone und Chavanne⁸⁾ in diesem Sinne zu berichtigen sein dürften.

Unter der Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessig geht das Tetraacetat in die Aceto-bromarabinose über. Bei geeigneter Leitung der Reaktion ließen sich aus 20 g des Acetats 15 g Aceto-bromprodukt in reiner Form gewinnen. Aus Äther umkrystallisiert, zeigt die Substanz den Schmp. 139° unt. Zers. An der Luft ist selbst das reinste Präparat unbeständig und verwandelt sich in eine schwarze, ölige Masse. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Essigester, Benzol, schwerer in Äther, Methyl- und Äthylalkohol. Die *l*(+)-Aceto-bromarabinose entspricht den Angaben von Chavanne.

l(+)-Aceto-bromarabinose: 0.2100 g Sbst.: 0.1149 g AgBr.

C₁₁H₁₆O₇Br (339.08). Ber. Br 23.50. Gef. Br 23.30.

$[\alpha]_D^{20} = +283.6^\circ$ (in Chloroform).

d(-)-Aceto-bromarabinose: 0.2310 g Sbst.: 0.1267 g AgBr. — Gef. Br 23.35.

$[\alpha]_D^{22} = -283.4^\circ$ (in Chloroform).

Trägt man Aceto-bromarabinose bei -5° bis -10° und dauerndem Schwenken in eine Aufschwemmung von Zinkstaub in 50-proz. Essigsäure im Laufe von 2 Stdn. ein, so schüttelt man aus der vom Zinkstaub befreiten und mit der 5—8-fachen Menge Wasser verdünnten Reaktionsflüssigkeit mit Chloroform einen dünnen Sirup aus. War das Chloroform durch mehrmaliges Waschen von der Essigsäure befreit, so läßt sich dieser unter 0.3—0.4 mm bei 78—82° als helle Flüssigkeit von der Konsistenz des Olivenöls destillieren. Ausbeute aus 20 g Aceto-bromarabinose ca. 8—9 g. Es handelt sich, wie aus den Reaktionen hervorgeht, um Diacetyl-arabinal. Es löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch etwas in Wasser, addiert Chlor und Brom. Ein damit getränkter Fichtenspan färbt sich bei Gegenwart von Salzsäure-Dämpfen grün. Fehlingsche Lösung wird bei mäßiger Temperatur nicht reduziert, fuchsin-schweflige Säure nicht gefärbt. Beim Kochen mit Wasser tritt unter Abspaltung von 1 Mol. Essigsäure eine Umwandlung ein. Von Säuren wird die Substanz rasch unter Dunkelfärbung zersetzt.

d(+)-Diacetyl-arabinal: 0.1562 g Sbst.: 0.3072 g CO₂, 0.0844 g H₂O.

C₉H₁₂O₅ (200.15). Ber. C 53.96, H 6.10. Gef. C 53.64, H 6.05.

$[\alpha]_D^{22} = +266.2^\circ$ (in Chloroform).

⁶⁾ Amer. chem. Journ. **15**, 653.

⁷⁾ Amer. chem. Journ. **40**, 992.

⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 661.

l(-)-Diacetyl-arabinal: 4.378 mg Sbst.: 8.715 mg CO₂, 2.475 mg H₂O.

Gef. C 54.28, H 6.32. — $[\alpha]_D^{18} = -266.7^\circ$ (in Chloroform).

Verseifung: 0.500 g Diacetyl-arabinal werden bei Zimmer-Temperatur 20 Stdu. mit 20 ccm $n/2$ -Ba(OH)₂ geschüttelt. Verbraucht 9.98 ccm $n/2$ -Ba(OH)₂, für 2 Mol. Essigsäure berechnet 9.99 ccm $n/2$ -Ba(OH)₂.

Brom-Aufnahme: 0.3010 g Sbst. nehmen, in Chloroform gelöst, 0.2403 g Br auf, für Br₂ berechnet 0.2404 g Br.

Bei langsamen Zutropfen einer Lösung von Brom in Chloroform zum Diacetyl-arabinal selbst fielen schön ausgebildete Krystalle des Dibromids aus, die jedoch sehr unbeständig waren und sich beim Aufbewahren über Nacht völlig zersetzten.

Die Baryt-Verseifung des Diacetyl-arabinals liefert nach Entfernung der Bariumsalze einen acetyl-freien Körper, der unter 0.1–0.3 mm bei 73–75° als wasserklares Öl übergeht und alsbald feinkrystallinisch erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform zeigte der Körper, der als Arabinal anzusprechen ist, den Schmp. 51–52°. Ausbeute an analysenreinem Produkt ca. 4 g aus 10 g Diacetyl-arabinal.

Das krystallisierte Arabinal ist sehr hygroskopisch, von bitterem Geschmack. Es löst sich leicht in Aceton, Essigester, Eisessig, Wasser, Pyridin, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Ligroin; in Petroläther und Schwefelkohlenstoff ist es fast unlöslich. Es reduziert Fehlingsche Lösung nicht, fuchsin-schweflige Säure wird nicht gerötet. Dagegen gibt es sehr intensiv die Fichtenspan-Reaktion. Es addiert 2 Atome Halogen unter Bildung leicht zersetzlicher, gelegentlich gut krystallisierender Dichlor-, Dibrom- und Dijodprodukte.

0.930 g krystallisiertes Arabinal verbrauchen 0.4118 g Brom; für Br₂ berechnet 0.4132 g.

d(+)-Arabinal (in der Pistole bei 18° unter 0.2 mm über P₂O₅ getrocknet): 3.321 mg Sbst.: 6.290 mg CO₂, 2.08 mg H₂O.

C₅H₈O₈ (116.06). Ber. C 51.70, H 6.95. Gef. C 51.66, H 7.01.

$[\alpha]_D^{23} = +100.5^\circ$ (in Wasser).

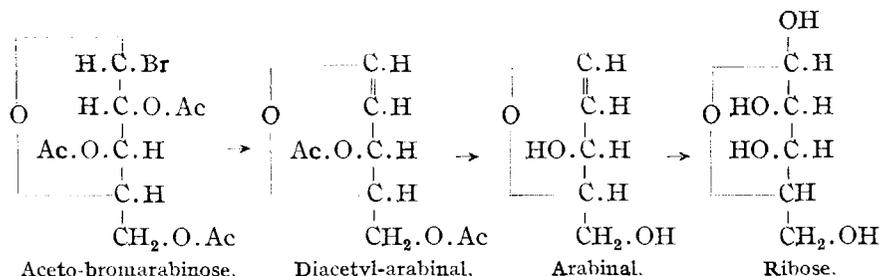
l(-)-Arabinal: 4.520 mg Sbst.: 8.605 mg CO₂, 2.930 mg H₂O.

Gef. C 51.90, H 7.25. — $[\alpha]_D^{20} = -100.9^\circ$ (in Wasser).

Behandelt man das Arabinal mit Benzopersäure in Chloroform bei 0°, so scheidet sich ein dicker, farbloser, wasser-löslicher Sirup ab, der auch nach sorgfältiger Entfernung der Benzoessäure und mehrfacher Reinigung nicht krystallisieren wollte. Das Benzyl-phenyl-hydrazon des aus *d*(+)-Arabinal erhaltenen Oxydationsproduktes erwies sich aber als identisch mit dem entsprechenden Derivat der *d*(-)-Ribose, von der wir eine Probe der Freundlichkeit des Hrn. P. A. Levene verdanken. Nach Umkrystallisation aus Essigester zeigte es den Schmp. 125°, und der Schmelzpunkt der Mischung beider Präparate blieb unverändert.

Der aus *l*(-)-Arabinal erhaltene Sirup wurde mit Brom oxydiert, die erhaltene Ribonsäure über das Calciumsalz in das Cadmiumsalz verwandelt und nach Entfernung des Cadmiums das Ribonsäure-lacton als schön krystallisierter Körper erhalten. Schmp. 79–80°, spezif. Drehung $[\alpha]_D^{20} = -17.8^\circ$ (in Wasser) in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur.

Die Reaktionsfolge verläuft also analog der von E. Fischer gefundenen und von Bergmann und Mitarbeitern aufgeklärten Reduktions- und Oxydationsfolge bei der Glucose:



Entsprechend den Abwandlungsprodukten des Triacetyl-glucals bzw. des Glucals konnten auch hier einige neue Stoffe dargestellt werden.

Diacetyl-arabinal nimmt in methylalkoholischer Lösung unter Verwendung von Palladium als Katalysator 2 Atome Wasserstoff auf unter Bildung des Diacetyl-dihydro-arabinals. Es destilliert als ölige Flüssigkeit unter 3 mm bei 122–123°, ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol. Es hat keine Reduktionskraft und reagiert nicht mit Carbonyl-Reagenzien. Es zeigt keine Fichtenspan-Reaktion und kein Halogen-Additionsvermögen.

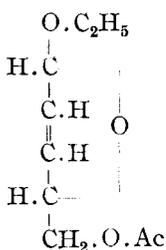
3.093 mg Sbst.: 6.065 mg CO₂, 1.925 mg H₂O.

C₉H₁₄O₅ (202.15). Ber. C 53.46, H 6.98. Gef. C 53.40, H 6.96.

$[\alpha]_D^{25} = +43.1^\circ$ (in Chloroform).

0.5 g Sbst., mit 30.0 ccm *n*/₅-Ba(OH)₂ verseift, verbrauchen 24.70 ccm *n*/₅-Ba(OH)₂; ber. 24.74 ccm.

Kocht man 10 g Diacetyl-arabinal rückfließend mit der ca. 20-fachen Wasser-Menge $\frac{1}{2}$ Stde., so entsteht eine klare, fast farblose Lösung. Beim Verdampfen des Lösungsmittels unter stark vermindertem Druck hinterbleibt ein nicht krystallisierender Sirup. Behandelt man diesen mit 0.1 g Salmiak, 7 g orthoameisensaurem Äthyl und 10 ccm wasser-freiem Alkohol $\frac{1}{2}$ Stde. bei Siedetemperatur, so destilliert nach Verjagen des Lösungsmittels unter 1 mm bei 77–79° ein klares Öl, das Cyclohalbacetal des Monacetyl-*pseudo*-arabinals, dem wir, Bergmann folgend, nebenstehende Formel erteilen. Ausbeute: 5.5 g.



3.349 mg Sbst.: 7.085 mg CO₂, 2.190 mg H₂O.

C₉H₁₄O₄ (186.11). Ber. C 58.0, H 7.58. Gef. C 57.7, H 7.32.

$[\alpha]_D^{25} = -146.8^\circ$ (in Benzol).

0.600 g Sbst. verbrauchen zur Verseifung 16.0 ccm *n*/₅-Ba(OH)₂; ber. für 1 Mol. Essigsäure 16.12 ccm *n*/₅-Ba(OH)₂.

Das Monacetyl-*pseudo*-arabinal löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser. An der Laboratoriumsluft färbt es sich weinrot und zersetzt sich unter Abscheidung schmutzigbrauner Flocken. Die grüne Fichtenspan-Reaktion geht unter der Einwirkung der Säure-Dämpfe in Dunkel über. Die Brom-Aufnahme verläuft langsamer als beim Diacetyl-arabinal. Reduktionskraft gegen Fehlingsche Lösung fehlt.

Die durch Einwirkung verd. Säuren auf das Arabinal entstehende Arabinodesose konnte wegen ihrer Unbeständigkeit nicht zur Analyse gebracht werden. Dagegen konnte das Bariumsalz der durch Oxydation

erhältlichen Arabinodesonsäure gefaßt werden. Wir lösten 2,5 g *l*(-)-Arabinal in 60 ccm $n/2$ -Schwefelsäure und extrahierten sofort 3 Stdn. bei 35° mit Äther. Dann wird die wäßrige Schicht mit Bariumcarbonat neutralisiert; die klare, farblose Lösung hinterläßt beim Einengen unter vermindertem Druck 1,32 g eines schwach gelblichen Sirups. Die grüne Farbe der Fichtenspan-Reaktion geht bald in violett über. Fehlingsche Lösung wird reduziert, fuchsin-schweflige Säure gerötet.

1 g des Sirups wird in 5 ccm Wasser mit 1 g Brom oxydiert, die entstandene Arabinodesonsäure nach Entfernung des Broms und Bromwasserstoffs mit 1,1 Mol. $n/5$ -Ba(OH)₂ 1/2 Stde. auf 80° erwärmt und nach Entfernung des überschüssigen Baryts unter vermindertem Druck eingengt. Der in absol. Alkohol gelöste Sirup scheidet beim Stehen im Eischrank das Bariumsalz in farblosen, hygroskopischen Nadeln ab.

12.432 mg Sbst.: 6.594 mg BaSO₄.

C₁₀H₁₈O₁₀Ba (435.51). Ber. Ba 31.55. Gef. Ba 31.21.

Bei der Destillation des Diacetyl-arabinals läßt sich eine zweite Fraktion erhalten, die unter 0.3–0.5 mm bei 117–119° siedet. Sie stellt eine Triacetyl-arabinose dar, welche Fehlingsche Lösung kräftig reduziert und fuchsin-schweflige Säure rötet. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, sehr schwer in Wasser.

$[\alpha]_D^{25} = +26.1^{\circ}$ (in Chloroform).

Behandelt man diesen Stoff mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat, so geht er in das beschriebene, kristallisierte Tetraacetat über.

Schließlich konnte festgestellt werden, daß bei der Herstellung der Aceto-bromarabinose stets wechselnde Mengen eines anderen gut kristallisierten Bromkörpers vom Schmp. 104–105° entstanden.

5.046 mg Sbst.: 1.650 mg AgBr. — 6.234 mg Sbst.: 10.000 mg CO₂, 2.953 mg H₂O. C₂₂H₃₀O₁₄Br (598.16). Ber. Br 13.36, C 44.14, H 5.03. Gef. Br 13.92, C 43.75, H 5.30.

Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg und Harder⁹⁾: 0.300 g Sbst. verbrauchen 15.20 ccm $n/5$ -NaOH; ber. für 6 Acetylgruppen 15.04 ccm.

$[\alpha]_D^{18} = +207.6^{\circ}$ (in Chloroform).

Das Brom läßt sich durch Behandlung mit Silberacetat abspalten. Bei der Hydrolyse mit *n*-H₂SO₄ steigt die Reduktionskraft des Körpers auf das Doppelte.

Alle diese Befunde lassen es vielleicht berechtigt erscheinen, in dem Körper ein Derivat eines Disaccharids zu erblicken, der sich vielleicht in Analogie zu der Octacetyl-chlormaltose von Freudenberg und Ivers¹⁰⁾ setzen läßt. Dieser Annahme werden auch die Ergebnisse der Elementaranalyse am besten gerecht.

Der Direktion der Firma Schering, besonders dem Leiter des Hauptlaboratoriums, Hrn. Prof. Dr. W. Schoeller, sind wir für die Bereitstellung der zu dieser Arbeit erforderlichen Mittel zu großem Dank verpflichtet.

⁹⁾ A. 443, 231. ¹⁰⁾ B. 55, 928 [1922].