

**385. Heinz Ohle und Ladislaus v. Vargha: Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Abkömmlinge, XV. Mitteil.: 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose und der 5-Methyläther der Glucofuranose (Glucose-(1.4)-5-methyläther).**

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

(Eingegangen am 5. August 1929.)

Wie in der IX. Mitteilung dieser Reihe<sup>1)</sup> gezeigt wurde, führt die Umsetzung der 6-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-glucose (I) mit methylalkoholischem Ammoniak zum Monoaceton-glucosyl-6-amin. Für die Bildung dieser Substanz kommen, wie wir seinerzeit bereits ausgeführt haben, 2 Reaktionswege in Betracht: 1. Direkter Austausch der Gruppe O.SO<sub>2</sub>.C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> gegen NH<sub>2</sub>, 2. Abspaltung von Toluol-sulfonsäure unter Bildung der 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose und Öffnung der Äthylenoxyd-Brücke durch Addition von NH<sub>3</sub>. Unsere Bemühungen, diese neue Anhydro-Verbindung durch Verseifung der 6-Toluolsulfo-monoaceton-glucose mit alkohol. Kalilauge zu gewinnen, hatten damals nicht zum Ziele geführt. Inzwischen ist uns ihre Darstellung durch Anwendung der Verseifungsmethode von Zemplén<sup>2)</sup> gelungen. Die 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose (II) zeigt den Schmp. 133.5<sup>0</sup> und  $[\alpha]_D^{20} = -26.5^0$ , ist also verschieden von der früher beschriebenen Monoaceton-3.6-anhydro-glucose<sup>3)</sup> vom Schmp. 56–57<sup>0</sup> und  $[\alpha]_D^{20} = +29.33^0$ . Dagegen ist sie offenbar identisch mit der Anhydro-monoaceton-hexose, die Freudenberg, Toepffer und Andersen<sup>4)</sup> aus dem Iso-diaceton-glucosyl-6-bromid erhalten haben. Aus dieser Identität folgt auch die in der XIV. Mitteilung<sup>5)</sup> von uns geäußerte Auffassung über die Konstitution dieses Bromhydrins.

Für die angenommene Struktur unserer Anhydro-monoaceton-glucose spricht in erster Linie ihre große Reaktionsfähigkeit im Gegensatz zu dem 3.6-Isomeren. Bereits Freudenberg, Toepffer und Andersen konnten die 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose durch einfache Acetylierung unter Aufspaltung des Äthylenoxyd-Ringes in Triacetyl-monoaceton-glucose überführen. Unsere Versuche, die freie OH-Gruppe in Stellung 3 zu verestern oder zu methylieren, ohne den Oxyd-Ring dabei in Mitleidenschaft zu ziehen, sind bisher erfolglos geblieben.

Die außerordentliche Labilität dieses Ringsystems tritt insbesondere bei der Hydrolyse mit Säuren in Erscheinung. Selbst 80-proz. Essigsäure führt schon bei Zimmer-Temperatur bis zur Glucose. Auch unter dem Einfluß von Alkalien wird die Sauerstoff-Brücke geöffnet, aber hier erfolgt die Wasser-Addition nicht in einheitlicher Weise. Zwar ließen sich erhebliche Mengen (ca. 50%) Monoaceton-glucose (III) isolieren, jedoch entstanden dabei auch andere Produkte, über deren Natur wir zur Zeit zum Teil noch ungenügend unterrichtet sind. Das eine Nebenprodukt der Reaktion ist offenbar Monoaceton-*d*-idose (VI), die ihre Entstehung einer Waldenschen Umkehrung verdankt. Wir haben damit ein neues Beispiel dafür aufgefunden, daß die Addition an einer Äthylenoxyd-Brücke nicht nur in *cis*-Stellung, sondern auch in *trans*-Stellung erfolgen kann<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> B. **61**, 1203 [1928].

<sup>2)</sup> B. **59**, 1254 [1926].

<sup>3)</sup> B. **61**, 1211 [1928].

<sup>4)</sup> B. **61**, 1751 [1928].

<sup>5)</sup> vergl. die voranstehende Mitteilung.

<sup>6)</sup> vergl. dazu auch die Befunde von Kuhn und Ebel, B. **58**, 919 [1925], sowie Kuhn und Zell, B. **59**, 2514 [1926], über die Spaltung der Äthylenoxyd-dicarbonensäure.

Daß es sich bei diesem Nebenprodukt in der Tat um ein Aceton-Derivat der Idose handelt, konnten wir in folgender Weise erhärten: Das nach Abtrennung der Monoaceton-glucose verbleibende Reaktionsgemisch wurde mit Pyridin und Acetanhydrid erschöpfend acetyliert. Durch Hochvakuum-Destillation gelang es, eine leicht siedende Fraktion abzutrennen, die auch auf Animpfen mit Triacetyl-monoaceton-glucose nicht zur Krystallisation zu bringen war und sich von dieser auch durch eine erheblich größere Rechtsdrehung unterschied. Dieser Sirup stellt allerdings noch nicht die reine Monoaceton-triacetyl-idose dar, sondern enthält noch geringe Mengen der entsprechenden Glucose-Verbindung.

Die Hydrolyse dieses Acetats mit Natronlauge, weiterhin mit verd. Schwefelsäure lieferte uns eine wäßrige Lösung der freien Zucker, aus der sich für das Gemisch eine spezif. Drehung von  $+52.7^{\circ}$  berechnet. Die Literatur-Angaben über *d*-Idose sind recht spärlich. E. Fischer und I. W. Fay<sup>7)</sup> erwähnen sie nur kurz ohne Angabe eines Drehungswertes oder sonstiger charakteristischer Konstanten. van Ekenstein und Blanksma<sup>8)</sup> beschreiben die *l*-Idose als einen Sirup, der die spezif. Drehung  $+7.5^{\circ}$  besitzt. Demnach sollte die *d*-Idose ungefähr um denselben Betrag nach links drehen. Aus unseren Beobachtungen ergibt sich aber zweifellos, daß die *d*-Idose eine erhebliche Rechtsdrehung zeigen muß, die sich nicht sehr weit von derjenigen der *d*-Glucose entfernen kann. Offenbar haben die letztgenannten Forscher ein sehr stark verunreinigtes Präparat in Händen gehabt.

Die Charakterisierung unseres Zuckers als *d*-Idose ließ sich einwandfrei über das Phenylosazon durchführen. Wir erhielten zunächst ein Osazon-Gemisch, aus dem wir einerseits Glucosazon, andererseits *d*-Idosazon vom Schmp.  $166-167^{\circ}$  abtrennen konnten. Für das mit diesem identische *d*-Sorbosazon gibt E. Fischer<sup>9)</sup> den Schmp.  $164-165^{\circ}$  an. Es dürfte daher kaum zweifelhaft sein, daß hier die *d*-Idose vorliegt, da *d*-Gulose und *d*-Sorbose auf Grund der Genese dieses Zuckers nicht in Frage kommen. Damit ist auch gleichzeitig bewiesen, daß unsere Anhydro-Verbindung 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose darstellt, denn nur diese kann unter unseren Bedingungen die Epimerisation zu einem Idose-Derivat erleiden.

In analoger Weise haben wir den Trimethyläther der Monoaceton-idose dargestellt, der zwar vermutlich auch noch nicht ganz rein sein wird, jedoch für den Vergleich mit dem Trimethyläther der Monoaceton-glucose für die weitere Untersuchung von Bedeutung ist. Der Übersichtlichkeit halber sind die Konstanten dieser Verbindungen in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Vergleich der Derivate der Monoaceton-glucose und der Monoaceton-idose.

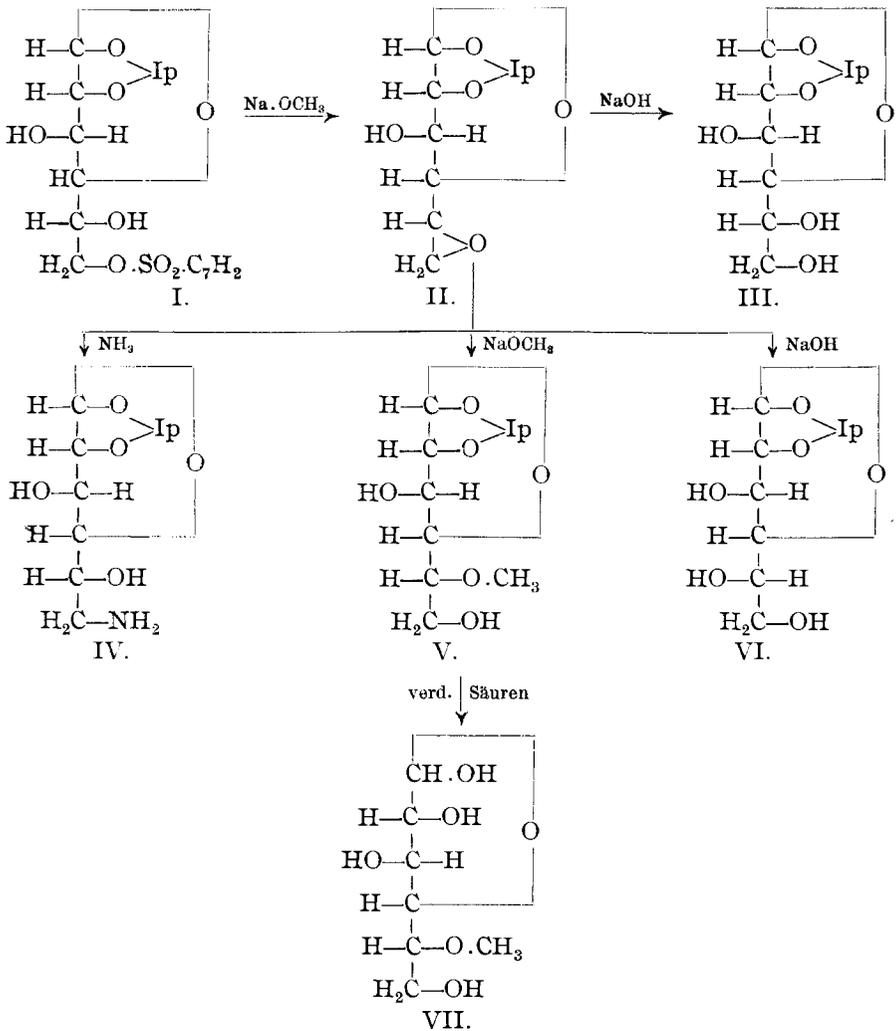
Derivat	Monoaceton-glucose			Monoaceton-idose		
	Schmp.	Sdp.	$[\alpha]_D$	Schmp.	Sdp.	$[\alpha]_D$
Triacetat . . . . .	$75^{\circ}$	—	$+24.6^{\circ}$	—	$130^{\circ}$ bis $135^{\circ}/0.03$	$+58.3^{\circ}$
Trimethyläther . . . . .	—	$96^{\circ}/0.05$ mm	$-27.1^{\circ}$	—	$92^{\circ}$ bis $93^{\circ}/0.07$ mm	$+66.2^{\circ}$

7) B. 28, 1975 [1895].

8) C. 1908, II 1583.

9) B. 17, 579 [1884], 20, 821 [1887].

Die Monoaceton-idose ist, wie bereits bemerkt, nicht das einzige Nebenprodukt bei der alkalischen Spaltung der 5,6-Anhydro-monoaceton-glucose. Daneben entsteht noch ein Dihexose-äther bzw. ein Gemisch von solchen, die durch Zusammentritt zweier



Monoaceton-glucose-Komplexe gebildet werden. Sowohl das Acetat, als auch der Tetramethyläther ist im Hochvakuum destillierbar, jedoch war es bisher nicht möglich, ein kristallisiertes Produkt daraus zu gewinnen. In Anbetracht der Überlegung, daß in diesem Produkt nicht weniger als 10 verschiedene Verbindungen vorliegen können, haben wir die weitere Untersuchung desselben vorläufig zurückgestellt.

Auch Ammoniak wird, wie zu erwarten, leicht an den Äthylenoxyd-Ring der 5,6-Anhydro-monoaceton-glucose addiert. Unter den von uns innegehaltenen Versuchs-Bedingungen scheint diese Reaktion im Gegensatz zur Alkali-Einwirkung ziemlich einheitlich zu verlaufen, nämlich unter Bildung des Monoaceton-glucosyl-6-amins (IV), das wir nach Hydrolyse als

*p*-toluol-sulfonsaures Salz des Glucosyl-6-amin-Phenyl-hydrazons identifizierten<sup>10)</sup>. Wir glauben daher auch annehmen zu dürfen, daß bei der Einwirkung von methylalkoholischem Ammoniak auf die 6-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-glucose sich wenigstens die Hauptreaktion auf dem zweiten eingangs erwähnten Wege, also unter intermediärer Bildung der 5,6-Anhydro-monoaceton-glucose, abspielt.

Zu einem besonders interessanten Resultat führte die Addition von Natriummethylat. Sie verläuft scheinbar völlig einheitlich und führte zu einem gut krystallisierten Monomethyläther, für den folgende vier Struktur-Möglichkeiten in Frage kommen: 5- oder 6-Methyläther der Monoaceton-glucose und 5- oder 6-Methyläther der Monoaceton-idose. Die beiden letzten Möglichkeiten ließen sich durch erschöpfende Methylierung ausscheiden. Dabeientstand der Trimethyläther der Monoaceton-glucose, dessen Konstanten aufs beste mit den Angaben von Irvine und Scott<sup>11)</sup> übereinstimmten (vergl. Tabelle I und II). Zur weiteren Sicherstellung dieses Befundes haben wir diese Verbindung zur Trimethyl-glucose hydrolysiert, für die wir allerdings etwas abweichende Konstanten fanden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß wir zum Unterschied von Irvine und Scott mit 50-proz. Essigsäure gespalten hatten. Da offenbar bei der Vakuum-Destillation die Essigsäure nicht vollständig entfernt worden war, ist bei der Nachbehandlung mit Äthylalkohol bereits ein geringer Teil glucosidifiziert worden. Infolgedessen wichen auch die Konstanten bei der daraus hergestellten Pentamethyl-glucose erheblich von den Standardwerten der englischen Forscher ab. Der daraus bereitete 2,3,5,6-Tetramethyläther der Gluco-furanose zeigte dagegen wieder völlige Übereinstimmung mit dem Irvineschen Präparat. In Tabelle II sind diese Daten zusammengestellt.

Die Hydrolyse unseres Monoaceton-glucose-methyläthers (V) mit 50-proz. Essigsäure führte nun zu einem gut krystallisierenden Monomethyläther der Glucose, der schon aus diesem Grunde nicht mit dem

Tabelle II.

Vergleich der Methyläther der Gluco-furanose.

Angaben von Derivat	Irvine u. Scott		Ohle u. Vargha	
	Sdp.	$[\alpha]_D$	Sdp.	$[\alpha]_D$
Monoaceton-tri- methyl- . . . .	138—139°/12mm	—27.2°(CH <sub>3</sub> ,OH)	138—140°/12mm	—27.1°(CH <sub>3</sub> ,OH)
Trimethyl- . . . .	—	—8.32° (Wasser)		+ 2.6° (Wasser)
Pentamethyl- ..	115-116°/0.5mm	—14.6° (Wasser)	107-112°/0.2mm	+14.03° (Wasser)
Tetramethyl- ..	122°/0.05 mm	—7.21° (Wasser)	120°/0.03 mm	—7.28° (Wasser)

6-Methyläther der Glucose identisch sein konnte<sup>12)</sup>. Auch sein Osazon war von dem des 6-Methyläthers durchaus verschieden. Es liegt also zweifellos der 5-Methyläther der Glucose-furanose vor. Nunmehr sind sämtliche

<sup>10)</sup> Dies ist indessen nicht die einzige Reaktions-Möglichkeit dieser Anhydro-Verbindung. Über die Umsetzung mit Aminen wird später eingehend berichtet werden.

<sup>11)</sup> Journ. chem. Soc. London **103**, 574 [1913]; vergl. auch Irvine, Fyfe und Hogg, *ibid.* **107**, 534 [1915].

<sup>12)</sup> vergl. Helferich und Becker, A. **440**, 13 [1924], sowie die voranstehende Arbeit.

Tabelle III.  
Vergleich der Monomethyläther der *d*-Glucose.

Derivat	Freie Zucker		Osazone	
	Schmp.	$[\alpha]_D$	Schmp.	$[\alpha]_D$
2-Methyläther <sup>a)</sup> .	—	—	—	—
3-Methyläther ( $\alpha$ )	157—158 <sup>o</sup>	+96.7 <sup>o</sup> →+55.5 <sup>o</sup> (W.)	164—165 <sup>o</sup>	—75.4 <sup>o</sup> →—38.6 <sup>o</sup> (A.)
3-Methyläther ( $\beta$ )	130—132 <sup>o</sup>	+31.9 <sup>o</sup> →+55.1 <sup>o</sup> „	„	„
4-Methyläther( $\beta$ ) <sup>b)</sup>	156—157 <sup>o</sup>	+18.57 <sup>o</sup> →+61.9 <sup>o</sup> „	198 <sup>o</sup>	—50.3 <sup>o</sup> →—34.84 <sup>o</sup> Pyridin + Wasser
6-Methyläther ( $\alpha$ + $\beta$ )	—	+80.1 <sup>o</sup> →+66.3 <sup>o</sup> „	177 <sup>o</sup>	—70.3 <sup>o</sup> →—46.9 <sup>o</sup> (A.)
5-Methyläther ( $\alpha$ )	143—144 <sup>o</sup>	+101.2 <sup>o</sup> →+59.9 <sup>o</sup> „	185 <sup>o</sup>	—101.9→—86.6 <sup>o</sup> (Pyr.)
Glucose ( $\alpha$ ) . . . . .	146 <sup>o</sup>	+111.2 <sup>o</sup> →+52.5 <sup>o</sup> „	210 <sup>o</sup>	„

a) Ist amorph und kann kein Osazon geben; vergl. Brigl u. Schinle, B. 62, 1716 [1929].

b) vergl. Pacsu, B. 58, 1416 [1925].

Monomethyläther der Glucose bekannt, deren Konstanten wir zum Vergleich in Tabelle III zusammengestellt haben.

In dem neuen Methyläther der Glucose besitzen wir mithin das erste krystallisierende Derivat der Glucose-furanose (Glucose-(1.4) bzw.  $\gamma$ -Glucose), in dem nur eine einzige OH-Gruppe verschlossen ist. Ihr Studium verdient daher besonderes Interesse. Sie verhält sich ganz wie eine normale Hexose. Ebenso wie Gluco-pyranose liegt sie in der  $\alpha$ -Form vor, denn sie zeigt abklingende Mutarotation, die allerdings wesentlich schneller vor sich geht, als bei der Glucose. Die Anfangsdrehung wie die Gleichgewichtsdrehung liegen sehr nahe bei den entsprechenden Werten der normalen Glucose. Sie reduziert kräftig Fehlingsche Lösung in der Wärme und ammoniakalische Silberlösung, rötet aber nicht fuchsin-schweflige Säure<sup>13)</sup>, zeigt also gar keine Neigung, leicht in die Aldehydform überzugehen.

Diese Tatsachen mahnen zur größten Vorsicht bei der Beurteilung der Vorgänge, die sich während der Mutarotation der freien reduzierenden Zucker, speziell der Glucose, abspielen. Die Untersuchungen von Riiber<sup>14)</sup> haben im Zusammenhang mit den Arbeiten von Haworth und anderen Forschern zu der Auffassung geführt, daß in wäßriger Lösung nur ein wechselseitiger Übergang der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen der Gluco-pyranose stattfindet. Die hier gemachten Beobachtungen werfen erneut die Frage auf, ob die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen der Gluco-furanose nicht doch in den wäßrigen Gleichgewichtslösungen vorhanden sind. Denn diese „ $\gamma$ -Formen“ werden sich vermutlich von den normalen Ring-Isomeren in ihren Eigenschaften so wenig unterscheiden, daß sie mit Hilfe der Methodik von Riiber vielleicht nicht nachgewiesen werden können. Wir hoffen, daß uns die weitere Untersuchung dieser und ähnlicher Verbindungen neue Fingerzeige zur Klärung dieser Frage gibt.

<sup>13)</sup> vergl. dazu Fischer und Zach, in E. Fischer, Kohlenhydrate II, 361.

<sup>14)</sup> B. 55, 3132 [1922], 56, 2185 [1923], 57, 1599 [1924].

Es ist anzunehmen, daß außer Natriummethylat auch andere Alkoholate und Phenolate an die 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose in analoger Weise addiert werden. Damit ist auch gleichzeitig ein neuer Weg zur Synthese von Disacchariden gewiesen, nämlich durch Addition der Natrium-Verbindungen der 2.3.4.6- bzw. 2 3 5 6-Tetracetyl-hexosen und entsprechend gebauter anderer Zucker-Derivate. Auch dieses Verfahren führt zu Disacchariden mit bekannter Konstitution, und zwar zu solchen, die abweichend von den natürlich vorkommenden Disacchariden einen oder gar zwei furoid gebaute Monose-Komplexe enthalten.

Aber auch andere Substanzen werden mit Leichtigkeit von der 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose addiert, z. B.  $H_2S$ , Natrium-bisulfit, Phosphate usw. Mit der Untersuchung dieser Reaktionen sind wir noch beschäftigt und werden darüber in anderem Zusammenhang berichten.

Schließlich haben wir das Zemplénsche Verfahren noch auf andere Toluolsulfo-Derivate angewendet. Es zeigte sich indessen, daß seine Brauchbarkeit in diesen Fällen recht beschränkt ist. Denn die Abspaltung der Toluolsulfo-Gruppe scheint nur dann zu gelingen, wenn sie sehr locker gebunden ist, und infolgedessen eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von Anhydro-Verbindungen gegeben ist, wie in dem hier beschriebenen Beispiel oder bei der 5.6-Di-toluolsulfo-monoaceton-glucose, die bei dieser Behandlung glatt in 5-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-3.6-anhydro-glucose übergeht. Das Zemplénsche Verfahren bietet allerdings auch in diesem Falle keinen besonderen Vorteil, da sich die Abspaltung der Toluolsulfonsäure auch mit alkohol. Kalilauge ohne Schwierigkeit durchführen läßt. Das Verfahren versagt völlig bei der Anwendung auf 3-*p*-Toluolsulfo-diaceton-glucose, 6-*p*-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose, 3.5.6-Tri-*p*-toluolsulfo-monoaceton-glucose und 5-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-3.6-anhydro-glucose. Es scheint nur dann praktische Bedeutung zu besitzen, wenn die entstehenden Anhydro-Verbindungen sehr empfindlich sind und von Alkali leicht verändert werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten und dem Ungarischen Kultusministerium für ein Stipendium, das Hrn. Dr. von Vargha die Teilnahme an diesen Untersuchungen ermöglichte.

### Beschreibung der Versuche.

#### 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose.

10 g 6-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-glucose löst man, evtl. unter schwachem Erwärmen, in 24 ccm absol. Chloroform und mischt möglichst schnell, bevor die Substanz wieder auskristallisiert, mit einer stark gekühlten Lösung von 0.75 g Natrium in 15 ccm absol. Methanol, schüttelt gut durch und läßt die alsbald gallert-artig erstarrende Masse 5—10 Min. in Kältemischung stehen. Das Reaktionsprodukt wird dann mit 15 ccm Wasser unter intensivem Schütteln verflüssigt und die Chloroform-Schicht im Scheidetrichter abgetrennt. Der wäßrig-alkohol. Portion werden durch 3-maliges Ausschütteln mit der gleichen Menge Chloroform die noch darin gelösten Anteile der 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose entzogen und die vereinigten Chloroform-Extrakte nach Trocknung mit  $Na_2SO_4$  im Vakuum eingedampft. Die bereits krystallinisch zurückbleibende Substanz wird aus heißem Benzol umkrystallisiert, aus dem sich 4 g schon analysenreines

Material in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 133.5° abscheiden, entsprechend 80% d. Th. Die Substanz löst sich leicht in Wasser, ist aber unlöslich in Benzin und Petroläther, während die übrigen organischen Lösungsmittel sie mehr oder weniger leicht aufnehmen.

$$[\alpha]_D^{20} = -26.5^{\circ} \text{ (Wasser; } c = 4.000\text{).}$$

0.1706 g Sbst.: 0.3347 g CO<sub>2</sub>, 0.1067 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (202.1). Ber. C 53.44, H 6.99. Gef. C 53.52, H 7.00.

#### 5-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-3,6-anhydro-glucose.

5.28 g 5,6-Di-*p*-toluolsulfo-monoaceton-glucose werden in 15 ccm absol. Chloroform gelöst, schnell mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in 10 ccm absol. Methanol unter kräftigem Umschütteln versetzt und die entstandene Gallerte 5–10 Min. in Kältemischung aufbewahrt. Aufarbeitung wie beim vorstehenden Präparat. Es resultieren 2.8 g 5-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-3,6-anhydro-glucose vom Schmp. 132°.

Hydrolyse der 5,6-Anhydro-monoaceton-glucose mit Säuren.

2 g Substanz werden, in 20 ccm *n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst, bei 37° aufbewahrt und der Verlauf der Spaltung polarimetrisch verfolgt.

Anfangsdrehung	.....—2.47°	nach 25 Stdn.	.....+3.04°
nach 6 Stdn.	.....+0.18°	nach 70 Stdn.	.....+4.18° konstant.
nach 22 Stdn.	.....+2.88°		

Unter der Annahme, daß Glucose entstanden ist, berechnet man aus dem Endwert  $[\alpha]_D = +51.6^{\circ}$  in guter Übereinstimmung mit der spezif. Drehung der Glucose. Die mit BaCO<sub>3</sub> neutralisierte Lösung hinterließ beim Eindampfen im Vakuum einen Rückstand, der bei Behandlung mit Phenylhydrazin und Essigsäure auf dem Wasserbade lediglich Glucosazon lieferte.

2 g 5,6-Anhydro-monoaceton-glucose wurden in 20 ccm 80-proz. Essigsäure bei 37° gespalten. Die Drehung zeigte folgenden Gang:

Zeit in Stdn.	$\alpha_D$	Zeit in Stdn.	$\alpha_D$
0	—3.20°	97	+1.35°
2	—2.85°	121	+1.75°
5	—2.75°	145	+2.16°
21	—1.36°	169	+2.72°
45	—0.30°	193	+2.75° konstant.
69	+0.26°		

Der Eintritt der Drehungskonstanz bei einem weit unterhalb der Gleichgewichts-Drehung der Glucose liegenden Wert bedeutet nicht, daß hier die 5,6-Anhydro-glucose entstanden ist. Vielmehr hat sich offenbar ein Gleichgewichts-Zustand herausgebildet. Dampft man nämlich die Lösung im Vakuum ein und trennt den Rückstand durch Auskochen mit Benzol, so lassen sich noch erhebliche Mengen des Ausgangsmaterials vom Schmp. 133° isolieren, während der in Benzol unlösliche Anteil durch Überführung in Glucosazon als Glucose erkannt wird.

Hydrolyse der 5,6-Anhydro-monoaceton-glucose mit Natronlauge.

10 g der Anhydro-Verbindung wurden in 100 ccm *n*-NaOH auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Drehung konstant geworden ist. Dies

ist bereits nach 30 Min. der Fall. Anfangsdrehung:  $-2.43^{\circ}$ . Enddrehung:  $-0.60^{\circ}$  (1-dm-Rohr). Die mit verdünnter  $H_2SO_4$  neutralisierte Flüssigkeit wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit heißem Essigester extrahiert. Aus dieser Lösung krystallisierte beim Erkalten der größte Teil der Monoaceton-glucose aus. Die Mutterlaugen hinterließen beim Eindampfen im Vakuum einen Sirup, der beim Aufnehmen mit Äther noch geringe Mengen derselben Substanz ausschied. Gesamtausbeute 5 g Monoaceton-glucose vom Schmp.  $157^{\circ}$ . Der beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende Sirup war nicht zur Krystallisation zu bringen.

#### Triacetyl-monoaceton-*d*-idose.

Dieser Sirup wurde mit 50 ccm Pyridin und 12 g Essigsäure-anhydrid 3 Tage im Brutraum aufbewahrt und dann wie üblich weitergearbeitet. Das resultierende sirupöse Produkt ließ sich durch Destillation im Hochvakuum in 2 Fraktionen trennen. Die erste destilliert unter 0.05 mm bei  $130-135^{\circ}$  als farbloser, ziemlich leicht beweglicher Sirup über, der mit Ausnahme von Wasser in sämtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist und auf Animpfen mit Triacetyl-monoaceton-glucose nicht zur Krystallisation zu bewegen ist. Ausbeute 2 g. Er stellt das rohe Triacetat der Monoaceton-*d*-idose dar, auf dessen Reinigung wir aber vorerst verzichtet haben.

$$[\alpha]_D^{20} = +58.3^{\circ} \text{ (Chloroform; } c = 2.144).$$

$$0.1329 \text{ g Subst.: } 0.2546 \text{ g } CO_2, 0.0744 \text{ g } H_2O.$$

$$C_{15}H_{22}O_9 \text{ (346.2). Ber. C } 51.99, H \text{ } 6.41. \text{ Gef. C } 52.26, H \text{ } 6.26.$$

Die zweite Fraktion siedet unter 0.05 mm bei  $205-210^{\circ}$  und erstarrt schnell zu einer spröden, glasigen Masse. Ausbeute 3 g. Sie ist in organischen Lösungsmitteln durchweg gut löslich, in Wasser unlöslich.  $[\alpha]_D^{20} = +8.9^{\circ}$  (Chloroform;  $c = 2.02$ ). Es liegt offenbar das Acetat eines diacetonierten Di-hexose-äthers oder ein Gemisch von Isomeren desselben, vielleicht auch das acetylierte Dimere der 5,6-Anhydro-monoaceton-glucose vor. Wir haben die Substanz noch nicht weiter untersucht.

#### Trimethyl-monoaceton-*d*-idose.

2 g des gleichen Sirups, der zur Darstellung der Triacetyl-monoaceton-idose gedient hatte, wurden 3-mal mit je 10 ccm  $CH_3J$  und 4 g  $Ag_2O$  methyliert. Das Reaktionsprodukt konnte auch hier durch Hochvakuum-Destillation in 2 Fraktionen zerlegt werden, von denen die erste unter 0.07 mm bei  $92-93^{\circ}$  als leicht bewegliches Öl, etwa von der Beschaffenheit des Glykols, übergeht. Sie stellt den rohen Trimethyläther der Monoaceton-*d*-idose dar.  $[\alpha]_D^{20} = +66.2^{\circ}$  (Methylalkohol;  $c = 3.960$ ). Da der Trimethyläther der Monoaceton-glucose  $[\alpha]_D^{20} = -27.1^{\circ}$  zeigt, dürfte unser Präparat nur geringe Mengen des isomeren Glucose-Derivates enthalten.

$$5.015 \text{ mg Subst.: } 10.100 \text{ mg } CO_2, 3.46 \text{ mg } H_2O.$$

$$C_{12}H_{22}O_8 \text{ (262.2). Ber. C } 54.92, H \text{ } 8.46. \text{ Gef. C } 54.93, H \text{ } 7.72.$$

Die zweite Fraktion stellt den Methyläther des Kondensationsproduktes aus 2 Mol. 5,6-Anhydro-monoaceton-glucose dar und geht unter 0.01 mm bei  $186^{\circ}$  als zäher Sirup über.

$$[\alpha]_D^{20} = -24.1^{\circ} \text{ (Methylalkohol; } c = 2.196).$$

*d*-Idose und *d*-Idosazon.

Eine Lösung von 1.2 g Triacetyl-monoaceton-*d*-idose in 7 ccm Alkohol wird mit 15.6 ccm *n*-NaOH  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Die mit *n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisierte und auf 50 ccm aufgefüllte Lösung ergab für die rohe Monoaceton-*d*-idose bei der Polarisation  $[\alpha]_D^{20} = +22.8^{\circ}$  (*c* = 1.53). Von einer Isolierung der Monoaceton-*d*-idose wurde Abstand genommen. Zur Überführung in *d*-Idose wurde die zur Polarisation verwendete Lösung nach Zusatz von 5.5 ccm *n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, mit NaOH genau neutralisiert, im Vakuum eingengt und mit Wasser auf 10 ccm aufgefüllt. Aus der Drehung ergibt sich  $[\alpha]_D^{20} = +52.7^{\circ}$  (*c* = 6.2). Da es uns hier nicht auf die Reindarstellung der *d*-Idose, sondern lediglich auf ihren Nachweis ankam, haben wir diese Lösung sogleich mit Phenylhydrazin und Essigsäure 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei scheidet sich zunächst das Osazon ölig aus, und gegen Ende der Reaktion beginnt auch die Abscheidung von winzigen, gelben Krystallnadelchen. Wir brachten das Öl durch Zusatz von Alkohol wieder in Lösung. Beim Erkalten und langsamen Verdunsten des Alkohols schieden sich 0.6 g Osazon ab, das durch 2-malige fraktionierte Krystallisation aus 50-proz. Alkohol in einen schwer löslichen und einen leichter löslichen Anteil zerlegt wurde. Der erste besteht aus *d*-Glucosazon vom Schmp. 203<sup>o</sup>, die leicht lösliche Fraktion, feine, citronengelbe, zu Flocken zusammengeballte Nadelchen, erwies sich als Idosazon vom Schmp. 168<sup>o</sup>. Ausbeute 0.3 g.

0.1076 g Sbst.: 14.9 ccm N (21<sup>o</sup>, 754 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (358.2). Ber. N 15.64. Gef. N 15.73.

Damit ist der Weg gewiesen, der diesen seltenen Zucker einer ausgiebigeren Untersuchung zugänglich macht.

## 5-Methyläther der Monoaceton-glucose.

In eine Lösung von 2.28 g Na (2 Atome) in 100 ccm absol. Methanol wurden 10 g 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose eingetragen und 2 Tage bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Die mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisierte und vom Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> filtrierte Flüssigkeit wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand durch Aufnehmen mit Äther von Sulfat-Resten befreit und nach Vertreiben des Lösungsmittels im Hochvakuum destilliert. Er geht unter 0.1 mm bei 140–150<sup>o</sup> Badtemperatur unzersetzt und farblos über und krystallisiert nunmehr beim Anreiben mit Äther. Aus Äther-Petroläther schieden sich 8 g feiner, langer Nadeln ab, die nach vorherigem Sintern bei 71–72<sup>o</sup> schmolzen.

$[\alpha]_D^{20} = -6.42^{\circ}$  (Chloroform; *c* = 3.112).

0.1175 g Sbst.: 0.2213 g CO<sub>2</sub>, 0.0789 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (234.14). Ber. C 51.25, H 7.74. Gef. C 51.20, H 7.48.

Zur Umwandlung in den Trimethyläther der Monoaceton-glucose wurden 8 g des 5-Methyläthers in 24 ccm Jodmethyl mit 16 g Ag<sub>2</sub>O über Nacht gekocht. Es resultierten 7 g des Trimethyläthers vom Siedepunkt 96<sup>o</sup> (0.05 mm) bzw. 138–140<sup>o</sup> (12 mm) und  $[\alpha]_D^{20} = -27.1^{\circ}$  (CH<sub>3</sub>.OH; *c* = 3.434).

Diese 7 g ergaben nach 2-stdg. Erhitzen mit 70 ccm 50-proz. Essigsäure bei 100<sup>o</sup>, Eindampfen der Lösung im Vakuum und Trocknen mit absol. Alkohol 5 g Trimethyl-glucose.  $[\alpha]_D^{20} = +2.6^{\circ}$  (Wasser; *c* = 4.534). Daraus

entstanden durch 3-malige Methylierung mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  5 g Penta-methyl-gluco-furanose vom Siedepunkt  $107-110^\circ$  (0.2 mm) und  $[\alpha]_D^{20} = +14.6^\circ$  (Wasser;  $c = 2.120$ ). Diese wurden in 100 ccm  $n_{10}\text{-HCl}$  2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und nach Neutralisieren mit  $n\text{-NaOH}$  im Vakuum eingedampft. Der mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknete ätherische Auszug des Rückstandes hinterließ beim Eindunsten einen farblosen Sirup, der bei der Hochvakuum-Destillation 3 g 2.3.5.6-Tetramethyl-gluco-furanose vom Siedepunkt  $120^\circ$  (0.03 mm) lieferte.  $[\alpha]_D^{20} = -7.28^\circ$  (Wasser;  $c = 2.334$ ).

#### 5-Methyläther der $\alpha$ -Gluco-furanose.

2 g des 5-Methyläthers der Monoaceton-glucose wurden in 20 ccm 50-proz. Essigsäure 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Vertreiben der Essigsäure im Vakuum wurde ein farbloser Sirup erhalten, der aus heißem absol. Alkohol in schönen weißen Nadeln krystallisierte. Nach Umkrystallisieren aus dem gleichen Solvens wurden 1.2 g 5-Methyl-glucose vom Schmp.  $143-144^\circ$  gewonnen. Sie ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Essigester, Benzol, Benzin und Petroläther. Sie zeigt in wäßriger Lösung Mutarotation, die bereits nach 3 Stdn. beendet ist. Anfangswert (3 Min. nach dem Auflösen):  $[\alpha]_D^{20} = +101.2^\circ$ , Gleichgewichtsdrehung:  $[\alpha]_D^{20} = +59.92^\circ$ .

0.1432 g Sbst.: 0.2280 g  $\text{CO}_2$ , 0.0914 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — Methoxyl-Bestimmung: 0.1627 g Sbst.: 0.1984 g AgJ.  
 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$  (194.1). Ber. C 43.27, H 7.11,  $\text{OCH}_3$  15.96. Gef. C 43.43, H 7.14,  $\text{OCH}_3$  16.10.

Der 5-Methyläther der Gluco-furanose reduziert in der Wärme kräftig Fehlingsche Lösung, jedoch nicht so stark wie die normale Glucose.

Sein Reduktionsvermögen wurde nach Bertrand bestimmt. 20 ccm Lösung, enthaltend 49.9 mg des Methyläthers, gaben folgende Werte: 1. 12.45 ccm  $\text{KMnO}_4 = 79.18$  mg Cu; 2. 12.40 ccm  $\text{KMnO}_4 = 78.86$  mg Cu, entspr. 41 mg Glucose.

Das Reduktionsvermögen beträgt also etwa 82% desjenigen der Glucose. Dieser Befund scheint nicht dafür zu sprechen, daß die Furanosen leichter zu Verbindungen der  $\text{C}_3$ -Reihe aufgespalten werden als die normalen Pyranosen. Mit der biochemischen Auswertung dieses Befundes sind wir beschäftigt.

#### Phenyl-osazon des 5-Methyläthers der Gluco-furanose.

0.5 g des 5-Methyläthers in 5 ccm Wasser wurden mit 1.2 g Phenylhydrazin und der erforderlichen Menge Essigsäure  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach einigen Minuten begann die Ausscheidung von citronengelben Nadeln des Osazons, das in heißem Wasser praktisch unlöslich ist. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol schmilzt es scharf bei  $180^\circ$  unt. Zers. Es zeigt, in Pyridin gelöst, ansteigende Mutarotation, die jedoch infolge zunehmender Dunkelfärbung nicht bis zum Gleichgewichtswert verfolgt werden konnte.

Anfangsdrehung  $[\alpha]_D^{20} = -101.9^\circ$ , nach 150 Min.  $-86.6^\circ$  ( $c = 3.002$ ).

0.1294 g Sbst.: 16.8 ccm N ( $22^\circ$ , 761 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$  (372.2). Ber. N 15.06. Gef. N 14.90.