

diesem Falle wiederum nicht zur Kontrolle der Reaktion dienen, denn das Chryszazin färbt sich ebenfalls kirschrot. Das Acetyl-glucosid besitzt eine hervorragende Krystallisations-Fähigkeit und läßt sich aus Alkohol gut umlösen. Es bildet gelbe Nadeln, die bei  $212^{\circ}$  schmelzen.

4.820 mg Sbst.: 10.360 mg  $\text{CO}_2$ , 2.05 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$  (570.2). C 58.94, H 4.56.

Ber. für  $\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{O}_{22}$  (900.3). C 55.98, H 4.92.

Gef. Takahashi . . . . . C 59.14, H 4.91.

Müller . . . . . „ 58.61, „ 4.76.

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -1.52^{\circ} \times 23.6834/1 \times 0.2556 \times 1.584 = -8.89^{\circ}$  (Acetylen-tetrachlorid).

Die Verbindung löst sich in Chloroform, Tetrachlor-methan und Aceton gut, in Essig- und Ameisensäure-ester, Eisessig, warmem Alkohol und Methanol noch ziemlich gut, ist aber in Äther und Petroläther unlöslich.

#### 446. Eugen Pacsu und Charlotte v. Kary: Über die Aceton-Verbindungen der Mercaptale einiger Mono- saccharide, II.: Neue Derivate der *d*-Mannose.

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1929.)

In einer vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> hat der eine von uns gezeigt, daß man das *d*-Glucose-dibenzylmercaptopal in Gegenwart von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure, konz. Schwefelsäure oder wasser-freiem Kupfersulfat mit Aceton leicht kondensieren kann. Die erhaltene Mono- bzw. Diaceton-Verbindung konnte durch Methylierung in das entsprechende Tri- bzw. Monomethyl-Derivat übergeführt werden. Nachdem eine Methode zur Entfernung der Mercaptan-Reste bei den nicht-substituierten Zucker-Mercaptalen ausgearbeitet worden war<sup>2)</sup>, ist es dem einen von uns geglückt, aus dem methylierten 2.3-Mono- bzw. 2.3, 5.6-Diaceton-*d*-glucose-dibenzylmercaptopal zwei neue Methylo-Zucker, die 4.5.6-Trimethyl- bzw. 4-Methyl-*d*-glucose, darzustellen und ihre Konstitution zu beweisen<sup>3)</sup>.

Als Fortsetzung dieser Arbeit haben wir nunmehr Versuche angestellt, welche die Gewinnung neuer Methyl-Derivate der *d*-Mannose bezweckten. Über die Resultate unserer diesbezüglichen Untersuchungen soll hier kurz berichtet werden: Als Ausgangsmaterial zu den Versuchen diente zuerst das *d*-Mannose-diäthylmercaptopal von P. A. Levene und G. M. Meyer<sup>4)</sup>. Bei der Acetonnylierung dieser Substanz entstand, je nachdem wasser-freies Kupfersulfat oder konz. Schwefelsäure zur Bindung des während der Kondensation abgespaltenen Wassers verwendet wurde, ihr Mono- bzw. Diaceton-Derivat. Wurde konz. Schwefelsäure zur Wasser-Abspaltung benutzt, so war das einzige Produkt der Reaktion das Diaceton-*d*-mannose-diäthylmercaptopal, während bei der Anwendung von wasser-freiem Kupfersulfat sich ein Gemisch von Mono- und Diaceton-Mercaptopal bildete. Es gelang uns, das Monoaceton-Derivat in krystallinischer Form darzustellen, das Diaceton-Mercaptopal konnte jedoch nur in Form eines dicken, nicht destillierbaren Sirups erhalten werden. Beide

<sup>1)</sup> Mitteil. I: E. Pacsu, B. 57, 849 [1924].

<sup>2)</sup> E. Pacsu, B. 58, 509 [1925].

<sup>3)</sup> E. Pacsu, B. 58, 1455 [1925].

<sup>4)</sup> Journ. biol. Chem. 69, 175 [1926].

Mercaptale wurden sowohl nach der Methode von K. Freudenberg und R. M. Hixon<sup>5)</sup>, als auch mit Hilfe von Dimethylsulfat methyliert. Dabei lieferte die Methylierung des krystallinischen Monoaceton-Mercaptals bzw. dessen Mononatrium-Salzes mit Methyljodid einen Sirup, welcher aus Monomethyl-monoaceton-*d*-mannose-diäthylmercaptal bestand. Durch die Methylierung mit Dimethylsulfat wurde ebenfalls ein dicker Sirup gewonnen, welcher aber wahrscheinlich ein Trimethyl-Derivat darstellt. Bei der Methylierung des Diaceton-Mercaptals konnte man natürlich nur ein Monomethyl-Derivat erwarten, da in dem Ausgangsmaterial nur ein freies alkoholisches Hydroxyl vorhanden ist.

Da es aber nicht möglich war, aus allen diesen methylierten Aceton-Mercaptalen nach der Entfernung der Aceton-Reste durch Hydrolyse einen krystallinischen Methyläther des Mercaptals zu gewinnen, haben wir die Versuche mit dem Diäthylmercaptal der Mannose eingestellt und zur Fortsetzung unserer Untersuchung das noch unbekanntes *d*-Mannose-dibenzylmercaptal gewählt. Die Hoffnung, daß es uns gelingen würde, ein krystallinisches Methyl-Derivat aus dieser Substanz zu gewinnen, hat sich in der Tat erfüllt. Zwar konnten wir das *d*-Mannose-dibenzylmercaptal infolge seiner Schwerlöslichkeit in Aceton, in Gegenwart von wasser-freiem Kupfersulfat nicht mit jenem zur Kondensation bringen. Die Bereitung eines Diaceton-Derivates, allerdings nur in sirupöser Form, gelang uns jedoch ohne Schwierigkeit, nachdem wir das Dibenzylmercaptal mit Aceton in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen hatten. Durch Methylierung des gewonnenen Diaceton-*d*-mannose-dibenzylmercaptals mit Dimethylsulfat und darauffolgende Abspaltung der Aceton-Reste gelangten wir dann zu einer schön krystallisierenden Verbindung, dem Monomethyl-*d*-mannose-dibenzylmercaptal. Zur Darstellung der freien Monomethyl-*d*-mannose aus dem letzteren benutzten wir die Methode des einen von uns, welche bei der analog konstruierten Verbindung der *d*-Glucose seinerzeit erfolgreich angewendet wurde<sup>3)</sup>. Nach dieser Methode kann man die Entfernung der Mercaptan-Reste aus den Zucker-Mercaptalen im Sinne der folgenden allgemeinen Reaktion verwirklichen:

$$\text{Mercaptal} + 2\text{HgCl}_2 + \text{Alkohol} = 2\text{HgCl} \cdot \text{S} \cdot \text{R} + 2\text{HCl} + \text{Alkohol-glykosid},$$

wobei R das Alkohol-Radikal des Mercaptans bedeutet.

Das bei diesem Abbau resultierende Alkohol-glykosid braucht man nicht zu isolieren, es kann sofort mit verd. Salzsäure hydrolysiert werden. Der auf diese Weise gewonnene Methyläther der *d*-Mannose stellt einen dicken Sirup dar, welcher allen Krystallisations-Versuchen bisher hartnäckig widerstand. Er besteht ohne Zweifel aus einem Gemisch seiner optisch isomeren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form von möglicherweise auch verschiedenen Ring-Strukturen. Zum Herausarbeiten einer bestimmten Form aus solchen Isomeren steht zurzeit noch keine Methode zur Verfügung. Man ist nur auf die zufällige größere Krystallisations-Tendenz der einen oder anderen Form angewiesen, welche die Trennung solcher Gemische ermöglicht.

Wenn es uns auch nicht gelang, die neue Methylo-mannose, welche übrigens bis jetzt den ersten bekannten Monomethyläther der *d*-Mannose repräsentiert, in krystallinischer Form darzustellen, so war es doch möglich,

<sup>5)</sup> B. 56, 2119 [1923].

zwei schön krystallisierende Derivate derselben, das Phenyl-hydrazon und das Phenylsazon, zu gewinnen. Besonders der Untersuchung des letzteren haben wir größere Aufmerksamkeit gewidmet, da mit Hilfe dieses Osazons die Konstitutionsfrage der neuen Methyl-mannose und der ihr zugrunde liegenden Mercaptal-Derivate gelöst werden konnte. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß die Zusammensetzung, der Schmelzpunkt und das spezif. Drehungsvermögen des so gewonnenen Osazons mit den entsprechenden Eigenschaften des 4-Methyl-*d*-glucosephenylsazons vollkommen übereinstimmen, welches der eine von uns 1925 dargestellt und hinsichtlich seiner Konstitution aufgeklärt hatte<sup>3)</sup>. Es besteht daher kein Zweifel darüber, daß unserem neuen Methyl-Zucker die Konfiguration einer 4-Methyl-*d*-mannose zukommt. Daraus folgt aber auch die Konstitution des dargestellten Diaceton-Mercaptals, welches demnach nur das 2,3, 5,6-Diaceton-*d*-mannose-dibenzylmercaptal sein kann. Das aus dieser Substanz gewonnene Methyl-Derivat kann dann nur das 2,3, 5,6-Diaceton-4-methyl-*d*-mannose-dibenzylmercaptal und die aus letzterem durch Hydrolyse gewonnene krystallinische Verbindung das 4-Methyl-*d*-mannose-dibenzylmercaptal sein. Aus Analogie-Gründen können wir weiter annehmen, daß die Kondensation des ersten Aceton-Moleküls mit dem Diäthylmercaptal, wie es bei der entsprechenden Verbindung des *d*-Glucose-dibenzylmercaptals bewiesen wurde, an den am 2. und 3. Kohlenstoff-Atom befindlichen Alkohol-Gruppen erfolgt, und daß unser krystallinisches Monoaceton-Diäthylmercaptal daher die Konfiguration eines 2,3-Monoaceton-*d*-mannose-diäthylmercaptals besitzt.

Zum Schluß bemerken wir noch, daß nach den bisherigen Erfahrungen dieser von dem einen von uns zur Gewinnung von partiell methylierten Zuckern eingeschlagene Weg besonders zur Darstellung von in 4-Stellung methylierten Aldo-hexosen, die bisher in Ermangelung einer brauchbaren Methode überhaupt nicht zugänglich waren, geeignet zu sein scheint.

Für die materielle Förderung dieser Arbeit sei dem Ungarischen Naturwissenschaftlichen Landesfonds bestens gedankt.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2,3-Monoaceton-*d*-mannose-diäthylmercaptal.

Das als Ausgangsmaterial benötigte Diäthylmercaptal wird nach P. A. Levene und G. M. Meyer<sup>4)</sup> dargestellt. Schmp. 134°. Sein spezif. Drehungsvermögen, welches bisher nicht bekannt war, wurde in Pyridin-Lösung bestimmt.

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.05^{\circ} \times 12.45) / (1 \times 0.992 \times 0.2268) = -2.76^{\circ} \text{ (in Pyridin).}$$

Zur Acetonierung werden 10 g *d*-Mannose-diäthylmercaptal in Gegenwart von 10 g wasser-freiem Kupfersulfat mit 100 cm trockenem Aceton 24 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Während dieser Zeit geht das Mercaptal allmählich in Lösung. Dann wird das Kupfersulfat abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck eingedampft. Der zurückbleibende, schwach gelb gefärbte, zähe Sirup besteht aus einer Mischung von Mono- und Diaceton-Mercaptal und einer geringen Menge von unverändertem Ausgangsmaterial. Zur Entfernung des letzteren wird der Sirup in Chloroform gelöst und über Nacht bei 5° aufbewahrt. Das ausgeschiedene

unveränderte Mercaptal wird abfiltriert, das klare Filtrat mit der doppelten Menge Petroläther (Sdp. 35—50°) versetzt und 24 Stdn. bei 0° stehen gelassen. Während dieser Zeit scheidet sich das 2.3-Monoaceton-*d*-mannose-diäthylmercaptal in Form von langen, weißen Nadeln aus. Zur weiteren Reinigung wird es in eiskaltem Chloroform gelöst, wenn nötig filtriert und durch Zugabe von Petroläther krystallisiert. Ausbeute 4.5 g. Zur Analyse wird noch einmal auf dieselbe Weise umgelöst. Die Substanz schmilzt bei 94°; sie löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Alkohol und Acetylen-tetrachlorid, schwerer in Äther, nicht aber in Petroläther.

0.2158 g Sbst.: 0.3194 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (314.25). Ber. S 20.40. Gef. S 20.33.

$[\alpha]_D^{18} = (-0.17^{\circ} \times 25.3568) / (1 \times 1.594 \times 0.2395) = -11.30^{\circ}$  (in Acetylen-tetrachlorid).

Die von dem Monoaceton-Derivat abfiltrierte Chloroform-Petroläther-Lösung hinterläßt nach dem Eindampfen im Vakuum das 2.3, 5.6-Diaceton-*d*-mannose-diäthylmercaptal als einen zähen, nicht destillierbaren Sirup, welcher sich nicht in krystallinischen Zustand überführen läßt. Es löst sich auch in Petroläther leicht auf.

Zur Methylierung des 2.3-Monoaceton-*d*-mannose-diäthylmercaptals nach der Methode von Freudenberg und Hixon<sup>5)</sup> benötigt man des Na-Alkoholats. 6 g Monoaceton-Mercaptal werden in 100—150 cc absol. Äther gelöst und in die klare Lösung dünne Platten von Natrium-Metall eingetragen. Nach 12-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur entwickelt sich kein Wasserstoff mehr. Dann wird die Lösung durch Glaswolle rasch filtriert und nach Zugabe von frischem Natrium-Metall am Rückflußkühler 2 Stdn. gekocht. Die abgekühlte Lösung wird filtriert und der Äther im Vakuum verdampft. Das zurückbleibende Na-Salz, welches eine schwach gelb gefärbte, spröde Masse darstellt, zersetzt sich an der Luft zu einem dunklen, klebrigen Harz. Es kann aber im Vakuum-Exsiccator über Phosphor-pentachlorid längere Zeit aufbewahrt werden.

0.515 g Sbst.: 0.0103 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Na (348.34). Ber. Na 6.60. Gef. Na 6.47.

Nach dem Befund der Analyse enthält die Substanz nur ein Atom Natrium.

Die Umsetzung des festen Natrium-Salzes mit Methyljodid führt zu einem nicht krystallisierbaren Sirup, wahrscheinlich dem Monomethyl-Derivat des 2.3-Monoaceton-*d*-mannose-diäthylmercaptals. Wird der Aceton-Rest in dieser Verbindung durch Hydrolyse mit Chlorwasserstoffsäure entfernt, so resultiert ein Produkt, welches wegen seiner sirupösen Beschaffenheit nicht weiter untersucht wurde. Die Methylierung des krystallinischen 2.3-Monoaceton-*d*-mannose-diäthylmercaptals mit Hilfe von Dimethylsulfat und die Abspaltung des Aceton-Restes in der entstandenen sirupösen Verbindung, welche wahrscheinlich das 4.5.6-Trimethyl-2.3-monoaceton-*d*-mannose-diäthylmercaptal darstellt, lieferte ebenfalls kein krystallinisches Produkt.

#### *d*-Mannose-dibenzylmercaptal.

9 g *d*-Mannose werden in 9 g konz. Salzsäure gelöst und zu der dicken Flüssigkeit 12 g Benzylmercaptan gegossen. Nach <sup>3</sup>/<sub>4</sub>-stdg. Schütteln auf der Maschine sind die beiden Schichten verschwunden, und es entsteht ein bräunlicher Sirup, welcher beim Reiben mit einem Glasstab allmählich dicker wird und nach 1—2 Stdn. in festen Zustand übergeht. Das Roh-

produkt wird mit Benzol durchgearbeitet, filtriert, mit Benzol nachgewaschen, gut abgepreßt und aus 70–80 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute fast quantitativ.

Zur Analyse wird das schon recht reine, geruchlose Produkt noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert.

0.2084 g Sbst.: 0.2366 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (410.35). Ber. S 15.63. Gef. S 15.60.

$[\alpha]_D^{20} = (-1.43^{\circ} \times 12.15) / (1 \times 0.985 \times 0.5356) = -32.92^{\circ}$  (in Pyridin).

Das *d*-Mannose-dibenzylmercaptal krystallisiert aus heißem Alkohol in schönen Rosetten, welche aus feinen, weißen Nadeln bestehen. Schmp. 126°. Es löst sich leicht in kaltem Pyridin und heißem Alkohol, schwerer in heißem Wasser, nicht aber in Chloroform, Aceton oder Äther.

### 2,3,5,6-Diaceton-*d*-mannose-dibenzylmercaptal.

10 g Dibenzylmercaptal werden in 100 ccm unter Kühlung mit 3 ccm konz. Schwefelsäure versetztem Aceton eingetragen und die sofort entstandene Lösung über Nacht bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Dann wird die schwach gefärbte Flüssigkeit zur Neutralisation der Schwefelsäure mit überschüssigem, wasser-freiem Natriumcarbonat geschüttelt und die filtrierte Lösung im Vakuum eingedampft. Der zurückgebliebene Sirup wird mit Petroläther aufgenommen, die Lösung von einer geringen Menge ausgeschiedener Verunreinigung abfiltriert, im Vakuum abermals eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum bei 70° getrocknet.

Wegen der sirupösen Beschaffenheit des Mercaptals ergibt die Bestimmung des spez. Drehungsvermögens nur einen angenäherten Wert.

$[\alpha]_D^{20} = (+2.83^{\circ} \times 19.2454) / (1 \times 1.589 \times 0.5174) = +66.26^{\circ}$  (in Acetylen-tetrachlorid).

### 4-Methyl-*d*-mannose-dibenzylmercaptal.

10 g sirupöses Diaceton-Mercaptal, welches an seinem 4. Kohlenstoff-Atom ein freies Hydroxyl enthält, werden mit 4 ccm 30-proz. Natronlauge versetzt und auf 60° erwärmt. Es wird dann durch Zugabe von 8 ccm Dimethylsulfat und 12 ccm 30-proz. Natronlauge, welche beide in gleichem Verhältnis zugetropft werden müssen, methyliert. Während der Operation, welche 30 Min. in Anspruch nimmt, wird die Temperatur der Flüssigkeit bei 70–75° gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wird das Produkt in Eiswasser gegossen und das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Die Äther-Lösung wird mit Wasser, dann mit verd. Ammoniak und schließlich noch einmal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Das auf diese Weise gewonnene 2,3,5,6-Diaceton-4-methyl-*d*-mannose-dibenzylmercaptal, welches einen dicken, nicht krystallisierbaren Sirup darstellt, wird sofort weiter verarbeitet. Es wird in 70 ccm wäßrigem Alkohol gelöst und die klare Lösung nach Zugabe von 3 ccm konz. Chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade 10 Min. gekocht. Auf Zugabe von Wasser entsteht zuerst eine milchige Trübung, welche aber nach 12-stdg. Stehen bei 0° allmählich verschwindet und sich in eine krystallinische Substanz verwandelt. Letztere wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 3.5 g.

0.2058 g Sbst.: 0.2281 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (424.32). Ber. S 15.11. Gef. S 15.23.

$[\alpha]_D^{20} = (-1.35^{\circ} \times 7.904) / (0.5 \times 0.985 \times 0.2032) = -106.62^{\circ}$  (in Pyridin).

Das 4-Methyl-*d*-mannose-dibenzylmercaptal krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln, welche bei 188° schmelzen. Es löst sich leicht in Pyridin und heißem Alkohol, schwerer in heißem Wasser, nicht aber in Äther oder Chloroform.

#### 4-Methyl-*d*-mannose.

Zur Darstellung dieser Substanz ist es nicht notwendig, die vorangehende Verbindung zu isolieren. Man kann den unmittelbar nach der Methylierung erhaltenen Sirup verwenden, da durch die bei der Abspaltung der Mercaptan-Reste entstehende Salzsäure gleichzeitig auch die Aceton-Reste entfernt werden. 10 g 2,3,5,6-Diaceton-4-methyl-*d*-mannose-dibenzylmercaptal werden in 200 ccm Alkohol gelöst und mit einer alkohol. Lösung von 20 g Mercurichlorid längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Man muß das Kochen öfters unterbrechen und das immer neu gebildete Quecksilbersalz, welches die Zusammensetzung von  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot HgCl$  hat, abfiltrieren. Nach einigen Stunden, wenn sich kein Quecksilbersalz mehr bildet, wird das überschüssige Mercurichlorid mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Sirup, welcher aus dem Äthyl-glykosid der 4-Methyl-*d*-mannose besteht, wird in 100 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 10 ccm konz. Chlorwasserstoffsäure auf dem kochenden Wasserbade 2 Stdn. erwärmt. Nach dieser Zeit ist die Hydrolyse des Glykosids beendet. Die Lösung wird jetzt mit Silbercarbonat neutralisiert, filtriert und zur Entfernung einer kleinen Menge von gelöstem Silbersalz mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die von dem ausgeschiedenen, aber unfiltrierbaren Silbersulfid schwarzbraun gewordene Flüssigkeit wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis auf 20 ccm eingedampft. Nach Zugabe von Tierkohle, welche eine rasche Entfärbung hervorruft, ist die Lösung leicht filtrierbar. Das wasserklare, farblose Filtrat wird unter vermindertem Druck eingedampft, dann im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die auf diese Weise erhaltene 4-Methyl-*d*-mannose stellt einen farblosen, dicken, außerordentlich zähen Sirup mit süßem Geschmack dar, welcher bisher nicht in krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte.

Wegen der sirupösen Beschaffenheit der Verbindung ist der erhaltene Wert ihres spezifischen Drehungsvermögens nur als ein angenäherter zu betrachten.

$$[\alpha]_D^{20} = (+0.22^\circ \times 12.03) / (1.001 \times 0.3583) = +7.38^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Die Substanz zeigt keine Mutarotation, offenbar weil sie aus einem Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form besteht, deren schon während des Eintrocknens eingestelltes Gleichgewicht durch das Wiederauflösen in Wasser nicht verschoben wird.

Das Hydrazon der 4-Methyl-*d*-mannose wird krystallinisch erhalten, wenn man die wäßrige Lösung von 2.3 g 4-Methyl-*d*-mannose mit 1.5 g Phenylhydrazin und 10 ccm 50-proz. Essigsäure 12 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen läßt. Die Krystalle werden abfiltriert, mit kaltem Aceton gewaschen und aus der 60-fachen Menge heißen Wassers mit Tierkohle umgelöst. Ausbeute 2.1 g kaum gefärbter Nadeln, welche bei 179° schmelzen.

0.1196 g Sbst.: 0.2395 g  $CO_2$ , 0.0762 g  $H_2O$ . — 0.1777 g Sbst.: 15.45 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{13}H_{20}O_5N_2$  (284.18). Ber. C 54.94, H 7.10, N 9.86. Gef. C 54.62, H 7.23, N 9.89.

Zur Darstellung des Osazons werden 1.4 g 4-Methyl-*d*-mannose in wenig Wasser gelöst und nach Zugabe von 2.5 g Phenylhydrazin

und 10 ccm 50-proz. Essigsäure 1 Stde. auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Die ausgefallenen Krystalle werden abfiltriert, mit eiskaltem Aceton gewaschen und aus wäßrigem Pyridin umgelöst. Die citronengelben Nadeln sind löslich in heißem Alkohol und Aceton, aber fast unlöslich in heißem Wasser.

0.1123 g Sbst.: 0.2514 g CO<sub>2</sub>, 0.0625 g H<sub>2</sub>O. — 0.1024 g Sbst.: 13.5 ccm N (17°, 755 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (372.22). Ber. C 61.29, H 6.48, N 15.05. Gef. C 61.07, H 6.22, N 15.11.

$[\alpha]_D^{20} = (-0.215^0 \times 16.97) / (1 \times 0.9207 \times 0.1123) = -35.12^0$  (Enddrehung in Pyridin-Alkohol nach 24 Stdn.).

Beim Erhitzen im Capillarrohr (je 1° in 7 Sek.) zersetzt sich das Osazon der 4-Methyl-*d*-mannose bei 198°. Das früher dargestellte Osazon der 4-Methyl-*d*-glucose besitzt ebenfalls den Zers.-Pkt. 198°. Auch eine Mischung beider Substanzen zersetzt sich ohne vorherige Depression bei 198°. Die Enddrehung des 4-Methyl-glucosazons ( $[\alpha]_D^{15} = -34.84^0$  in Pyridin-Alkohol) stimmt mit dem oben angeführten Wert für das 4-Methyl-mannosazon überein. Da außerdem beide Substanzen der Analyse nach dieselbe Zusammensetzung besitzen, und da auch in ihren Löslichkeits-Verhältnissen kein wesentlicher Unterschied besteht, betrachten wir beide Osazone als miteinander identische Verbindungen.

#### 447. Fritz Pufahl: Untersuchungen an 5.5'-substituierten Diphenensäuren, ein Beitrag zur Kenntnis des Diphenyls<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 8. Oktober 1929.)

Die von Kenner entdeckte optische Aktivität von Diphenyl-Derivaten ist zuerst von W. H. Mills<sup>2)</sup> und dann von Meisenheimer<sup>3)</sup> als eine mechanische Behinderung der freien Drehbarkeit der Benzolkerne durch der Verbindungsstelle benachbarte Substituenten aufgefaßt worden, eine Erklärung, die mit allen bis dahin gemachten Beobachtungen auf das beste übereinstimmt und jetzt wohl allgemein als zutreffend anerkannt wird. Das experimentelle Material lieferten in erster Linie substituierte Diphenensäuren, und es zeigte sich, daß, der Theorie entsprechend, 6- und 6.6'-substituierte Diphenensäuren optisch spaltbar sind, 4.4'-substituierte dagegen nicht<sup>4)</sup>. Es erschien nun zur Bestätigung oder Widerlegung der Theorie von Mills und Meisenheimer wichtig, auch die noch unbekanntenen 5.5'-substituierten Diphenensäuren auf optische Aktivität zu prüfen, und ich habe deshalb auf Veranlassung von Hrn. Dr. R. Lesser die Darstellung und Untersuchung solcher Säuren unternommen.

Als Ausgangsmaterial standen Proben von technischer 4-Nitro-2-amino-benzoesäure und 4-Acetamino-2-amino-benzoesäure zur Verfügung. Erstere wurde in die 4-Nitro-2-jod-benzoesäure und diese über den Ester mittels Cu in die 5.5'-Dinitro-diphenensäure übergeführt,

<sup>1)</sup> Siehe die gleichnamige Dissertation der Techn. Hochschule, Berlin 1929.

<sup>2)</sup> Chem. and Ind. **45**, 884 u. 905 [1926].

<sup>3)</sup> Meisenheimer und M. Höring, B. **60**, 1426 [1927].

<sup>4)</sup> Zusammenstellung der Literatur bei Meisenheimer; s. a. Kuhn und Albrecht, A. **455**, 275 [1927].