

Zur Analyse wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisiert und dann bei 150° getrocknet.

0.2148 g Subst.: 0.2143 g BaSO₄.

C₁₈H₉O₈S₂Na₂. Ber. S 13.9. Gef. S 13.7.

Wir möchten an dieser Stelle der I.-G. Farbenindustrie, Frankfurt a. M., unseren besten Dank sagen für die liebenswürdige Überlassung der 2.3-Amino-naphthoesäure, die uns als Ausgangsmaterial diente.

261. Max Gehrke und Franz Obst: Die Identität der Saccharale epimerer Zucker¹⁾.

[Aus d. Hauptlaborat. d. Schering-Kahlbaum A.-G.]

(Eingegangen am 6. Mai 1931.)

Als „Epimere“ pflegt man in der Zucker-Chemie solche Körper zu bezeichnen, die sich hinsichtlich ihrer Konfiguration nur durch eine Verschiedenheit am Kohlenstoffatom 2 unterscheiden. Wird bei epimeren Zuckern zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 eine Doppelbindung eingeführt, so geht der konfigurative Unterschied zwischen beiden Stoffen verloren. Daraus folgt, daß das *d*-Glucal mit dem *d*-Mannal und das *d*-Xylal mit dem *d*-Lyxal, ebenso auch ihre funktionellen Derivate identisch sein müssen. Diese naheliegende Folgerung, die bisher noch nicht experimentell bewiesen war, konnte nunmehr sichergestellt werden.

Die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 erreicht man nach E. Fischer und Zach²⁾ durch Reduktion der Aceto-bromzucker mit Zinkstaub in 50-proz. Essigsäure. Aus den so erhaltenen Acetylverbindungen lassen sich die freien Saccharale durch Verseifung darstellen, die durch Hydrierung in die Hydro-saccharale übergeführt werden können. Die Identität des Triacetyl-glucals mit dem Triacetyl-mannal läßt aber noch weitere Schlüsse zu. Da derselbe Körper aus 2 verschiedenen Acetobromderivaten entsteht, so kann man bei der Aceto-bromglucose wie bei der Aceto-brommannose die gleiche Lage des Sauerstoffringes annehmen. Für das Glucal hat M. Bergmann³⁾ einen 1.5-Sauerstoffring bewiesen, so daß man also beim Triacetylglucal den gleichen 1.5-Ring erwarten muß. Auch bei der Aceto-bromglucose und -mannose ist eine Pyran-Struktur als wahrscheinlich anzunehmen. Die Gleichheit der Ringstruktur dürfte dann auch bei der Aceto-bromxylose und -lyxose zu finden sein, die bei der Reduktion die gleichen ungesättigten Acetylkörper liefern, wobei allerdings die Frage nach der Lage des Ringes noch offen bleiben muß.

Die Darstellung der Saccharale wurde im allgemeinen nach der von E. Fischer und Zach angegebenen Methode ausgeführt. Die Reduktion der Aceto-bromxylose⁴⁾ führte zum Triacetyl-xylal. Der resultierende Sirup erstarrt nach Hochvakuum-Destillation zu Krystallen. Mit Baryt in Methanol verseift, liefert es das *d*(-)-Xylal, das nach Hoch-

¹⁾ Aus der Dissertation von F. Obst, Berlin 1931.

²⁾ E. Fischer und Zach, B. 47, 196 [1914].

³⁾ M. Bergmann und Freudenberg, B. 62, 2783 [1929].

⁴⁾ Hudson und Johnsen, Journ. Amer. chem. Soc. 37, 2748.

vakuüm-Destillation ebenfalls krystallisiert. Seiner Konstitution entspräche in Analogie zu den bisher bekannten Saccharalen die Formel II. Der Körper ist in reinem Zustande nicht hygroskopisch, zersetzt sich aber bei längerem Stehen an der Laboratoriums-Luft, da er gegen Säuren sehr empfindlich ist. Seine physikalischen Eigenschaften stimmen mit denen, die Levene⁵⁾ für das *d*(-)-Xylal fand und vor Abschluß dieser Arbeit veröffentlichte, gut überein.

An die Doppelbindung läßt sich katalytisch Wasserstoff anlagern, und man erhält das Dihydro-xylal⁶⁾, das auch durch Verseifung des Diacetyl-dihydro-xylals entsteht. Das Diacetyl-dihydro-xylal ist ein im Hochvakuum destillierbares Öl, das Dihydro-xylal ist krystallisiert erhältlich. Im Gegensatz zum Dihydro-glucal ist es nicht hygroskopisch.

Durch Oxydation mit Benzopersäure⁶⁾ geht das Xylal in die der Xylose epimere Lyxose über, die als Benzyl-phenyl-hydrason identifiziert werden konnte; ähnlich wie das Arabinal in die epimere Ribose⁷⁾ übergeht. Die zur Herstellung des Lyxals benötigte Lyxose wurde durch Abbau von *d*(-)-Galaktose gewonnen. Man führt diese nach Wohl⁸⁾ in ihr Oxim über, das mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat in Pentaacetyl-galaktonsäurenitril umgesetzt wird. Dieses wird nach Zemplén mit Natriummethylat verseift und die Lyxose über ihr Benzyl-phenyl-hydrason isoliert. Über das Tetraacetat gelangt man zur Aceto-bromlyxose⁹⁾, die der Reduktion unterworfen wird. Durch Hochvakuum-Destillation des resultierenden Sirups erhält man Krystalle von den Eigenschaften des Diacetyl-xylals, mit dem sie identisch sind. Die Identität besteht auch für das Lyxal selbst und seine Hydrierungsprodukte.

In der Hexose-Reihe wurde die Identität des Glucals und Mannals experimentell gesichert. Das Glucal ist durch die Untersuchungen E. Fischers und seiner Schüler hinreichend bekannt. Das Triacetyl-mannal wurde aus Aceto-brommannose¹⁰⁾ auf dem üblichen Wege gewonnen. Seine physikalischen Daten stimmen mit denen des Triacetyl-glucals überein, mit dem es identisch ist. Das durch Verseifung erhaltene Mannal gleicht dem Glucal. Die Verseifung wurde hier nach der von Helferich¹¹⁾ modifizierten Zemplénschen Methode mit Natriummethylat ausgeführt. Sie arbeitet schneller und besser als die mit Methanol-Ammoniak. Die durch Wasserstoff-Anlagerung aus Triacetyl-mannal und Mannal erhaltenen Körper sind von den entsprechenden Glucalverbindungen nicht verschieden. Zum gleichen Ergebnis kommt auch Levene⁹⁾, der nach Abschluß vorliegender Arbeit seine Resultate veröffentlichte.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Saccharale epimerer Zucker identisch sind, ebenso auch ihre funktionellen Derivate. Aus

⁵⁾ Levene und Mori, Journ. biol. Chem. 83, 809.

⁶⁾ M. Bergmann und Schotte, B. 54, 440 [1921].

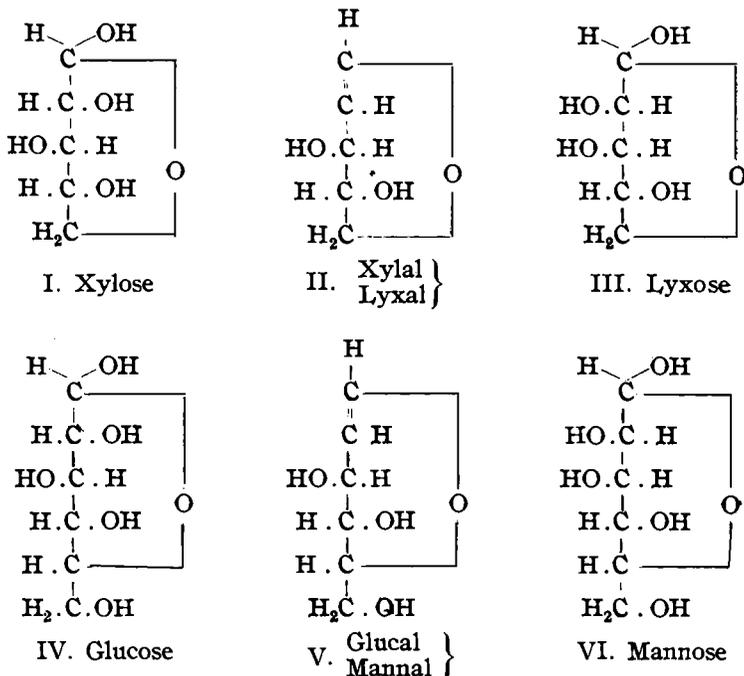
⁷⁾ Gehrke und Aichner, B. 60, 918 [1927]. — Die spez. Drehung des *l*(-)-Arabinals von Gehrke und Aichner ist infolge eines Rechenfehlers gemäß Meisenheimer und Jung, B. 60, 1462 [1927], zu korrigieren. ⁸⁾ Wohl, B. 30, 3101 [1897].

⁹⁾ Levene, Journ. biol. Chem. 78, 528.

¹⁰⁾ Levene, Journ. biol. Chem. 90, 89.

¹¹⁾ Helferich und Himmen, B. 61, 1835 [1928].

dieser Feststellung darf man schließen, daß die Epimeren-Paare Sauerstoff-Brücken gleicher Spannweite haben.



Beschreibung der Versuche.

$d(-)$ -Diacetyl-xylal = $d(-)$ -Diacetyl-lyxal.

100 g Aceto-bromxylose werden in kleinen Portionen in 1 l einer gut gekühlten Mischung von 50-proz. Essigsäure und 200 g Zinkstaub unter Rühren eingetragen. Nach 2-stdg. Rühren bei -10° trennt man die Lösung vom Zinkstaub, verdünnt auf 3–4 l mit Eiswasser und zieht 3-mal mit je 1 l Chloroform aus. Die Auszüge werden mit Wasser, Bicarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, das Chloroform nach dem Trocknen im Vakuum abgedampft. Der hinterbleibende Sirup wird im Hochvakuum destilliert, wo unter 0.2–0.3 mm bei $79-82^\circ$ ein wasserklares, leicht bewegliches Öl übergeht. Ausbeute 36.4 g. Nach 2-maligem Destillieren erstarrt das $d(-)$ -Diacetyl-xylal beim Reiben in der Kältemischung. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester Schmp. $39-40^\circ$. Es ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, löslich, schwer dagegen in Wasser. Es gibt bei der Fichtenspan-Reaktion Grünfärbung, addiert Brom, reduziert Fehlingsche Lösung nur schwach nach Erwärmen. Fuchsin-schweflige Säure wird nicht gerötet. Bei Säure-Zusatz tritt Zersetzung unter Dunkelfärbung ein.

In der gleichen Weise läßt sich Tetraacetyl-lyxose über die Aceto-bromlyxose verarbeiten.

3.760 mg Diacetyl-xylal: 7.455 mg CO_2 , 2.030 mg H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ (200.1). Ber. C 53.96, H 6.10. Gef. C 54.08, H 6.04.

200 mg verbrauchen 157.5 mg Brom; ber. 159.84 mg.

$$[\alpha]_D = (-18.5^{\circ}.100) : (1.6.0) = -314.1^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

3.685 mg Diacetyl-lyxal: 7.200 mg CO₂, 2.020 mg H₂O.

Gef. C 54.17, H 6.23.

221 mg verbrauchen 174.3 mg Brom; ber. 176.5 mg.

$$[\alpha]_D = (-22.80^{\circ}.100) : (1.7.25) = -314.2^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

d(-)-Xylal = *d*(-)-Lyxal.

20 g *d*(-)-Diacetyl-xylal werden in 500 ccm mit Baryt gesättigtem Methanol 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Man verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und leitet nach Zusatz von etwas Tierkohle CO₂ ein. Dabei erwärmt man auf 50–60°, saugt vom Bariumcarbonat ab und dampft das Filtrat unter vermindertem Druck ein. Der Rückstand wird wiederholt mit Methanol ausgezogen und der nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibende Sirup bei 0.2–0.3 mm fraktioniert. Bei 91–92° geht ein farbloses, sehr dickflüssiges Öl in einer Ausbeute von 9.5 g über. Beim Reiben im Kältebad krystallisiert das Xylal und bildet nach dem Umlösen aus Essigester oder Chlor-essigester weiße, zu derben Gebilden verwachsene Nadeln. Schmp. 49–50°. Von Säuren wird es unter Dunkelfärbung, Flockenbildung und Auftreten eines typischen Geruches zersetzt, mit Alkalien färbt es sich gelb. In Wasser, Alkohol, Aceton löst es sich leicht, schwerer in Essigester und Chlor-essigester, unlöslich ist es in Ligroin und Petroläther. Es zeigt die Fichtenspan-Reaktion, aber keine reduzierenden Eigenschaften und addiert Brom. Analog wird *d*(-)-Diacetyl-lyxal zu *d*(-)-Lyxal verarbeitet.

3.510 mg Xylal: 6.645 mg CO₂, 2.235 mg H₂O.

C₅H₈O₃ (116.06). Ber. C 51.7, H 6.95. Gef. C 51.63, H. 7.10.

156 mg verbrauchen 211.6 mg Brom; ber. 215 mg.

$$[\alpha]_D = (-12.70^{\circ}.100) : (1.5.0) = -254.0^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

4.290 mg Lyxal: 8.100 mg CO₂, 2.690 mg H₂O.

Gef. C 51.50, H 7.01.

243 mg verbrauchen 331.9 mg Brom; ber. 335 mg.

$$[\alpha]_D = (-15.3^{\circ}.100) : (1.6.1) = -254.6^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

d(-)-Diacetyl-dihydro-xylal = *d*(-)-Diacetyl-dihydro-lyxal.

5 g Diacetyl-xylal werden in 100 ccm Methanol mit Palladium-Asbest als Katalysator bei Zimmer-Temperatur hydriert. 1 Mol. Wasserstoff wird in 2–3 Stdn. aufgenommen. Man filtriert vom Katalysator ab und destilliert nach Entfernen des Lösungsmittels den Rückstand bei 0.2 bis 0.3 mm. Man erhält bei 82–83° ein wasserklares, nicht krystallisierendes Öl. Das Diacetyl-dihydro-xylal addiert weder Brom, noch zeigt es reduzierende Eigenschaften. In organischen Lösungsmitteln ist es leicht, in Wasser schwer löslich.

3.580 mg Diacetyl-dihydro-xylal: 7.030 mg CO₂, 2.145 mg H₂O.

C₆H₁₄O₃ (202.1). Ber. C 53.46, H 6.98. Gef. C 53.56, H 6.70.

$$[\alpha]_D = (-2.26^{\circ}.100) : (1.5.9) = -38.3^{\circ} \text{ (in Äthanol).}$$

3.810 mg Diacetyl-dihydro-lyxal: 7.465 mg CO₂, 2.420 mg H₂O.

Gef. C 53.44, H 7.10.

$$[\alpha]_D = (-2.52^{\circ}.100) : (1.6.5) = -38.8^{\circ} \text{ (in Äthanol).}$$

$d(-)$ -Dihydro-xylal = $d(-)$ -Dihydro-lyxal.

5 g Diacetyl-dihydro-xylal werden in 300 ccm mit Baryt gesättigtem Methanol 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Die weitere Darstellung ist die gleiche wie beim Xylal. Unter 0.2–0.3 mm geht bei 97–99° ein farbloses, dickflüssiges Öl über, das beim Stehen fest wird. Aus Chlor-essigester umkrystallisiert, zeigt der Körper den Schmp. 67–68°. Er ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Pyridin, schwerer in Essigester, Chlor-essigester, Äther und Benzol.

Derselbe Stoff ist durch Hydrierung von Xylal in Methanol erhältlich. Beide Präparate gemischt, zeigen unveränderten Schmelzpunkt.

3.540 mg Dihydro-xylal: 6.570 mg CO₂, 2.645 mg H₂O.

C₅H₁₀O₃ (118.07). Ber. C 50.8, H 8.55. Gef. C 50.62, H 8.36.

$[\alpha]_D = (-3.28^{\circ}.100) : (1.7.3) = -44.9^{\circ}$ (in Wasser).

3.760 mg Dihydro-lyxal: 6.990 mg CO₂, 2.820 mg H₂O.

Gef. C 50.70, H 8.39.

$[\alpha]_D = (-1.11^{\circ}.100) : (1.3.6) = -44.7^{\circ}$ (in Wasser).

Oxydation des $d(-)$ -Xylals zur $d(-)$ -Lyxose.

2 g Xylal in 10 ccm Essigester werden mit 1.1 Mol Benzopersäure in Essigester bei 0° versetzt. Nach wenigen Minuten macht sich eine Trübung bemerkbar, bald scheidet sich ein sirup-artiger Niederschlag aus. Man läßt 24 Stdn. bei 0° stehen, gibt 40 ccm Wasser hinzu und schüttelt bis zur Lösung der öligen Abscheidung. Die wäßrige Lösung wird zur Entfernung der Benzoesäure mit Äther geschüttelt. Den nach Abdampfen des Wassers im Vakuum erhaltenen Rückstand nimmt man mit Äthanol auf und versetzt mit der berechneten Menge Benzyl-phenyl-hydrazin, gelöst in wenig Äthanol. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade und 12-stdg. Stehen gießt man in Wasser. Die sich ölig abscheidende Fällung wird nach einiger Zeit krystallin. Man saugt ab und löst zuerst aus Benzol, dann aus Äthanol um. Schmp. 125°. Der Misch-Schmp. mit einem aus $d(-)$ -Lyxose hergestellten Präparat blieb unverändert.

3.675 mg Sbst.: 0.237 ccm N (0.268 ccm, 21°, 759 mm).

C₁₈H₂₂O₄N₂ (330). Ber. N 8.48. Gef. N 8.45.

$d(-)$ -Lyxose.

200 g Pentaacetyl-galaktensäurenitril, in 750 ccm Chloroform, werden in Kältemischung mit einer Natriummethylat-Lösung (40 g Na in 600 ccm Methanol) 15 Min. aufbewahrt. Die sich abscheidende Additionsverbindung wird durch Zugabe von 600 ccm Wasser zersetzt und 150 ccm Eisessig hinzugefügt. Die wäßrige Lösung wird abgetrennt, im Vakuum zum Sirup eingedampft und über das Benzyl-phenyl-hydrazon auf Lyxose verarbeitet.

$d(-)$ -Triacetyl-mannal = $d(-)$ -Triacetyl-glucal.

Man läßt 100 g Aceto-brommannose-Sirup, in wenig Eisessig gelöst, zu einer in Kältemischung befindlichen Suspension von 200 g Zinkstaub in 1 l 50-proz. Essigsäure unter stetem Rühren eintropfen. Nach 2 Stdn. trennt man vom Zinkstaub, verdünnt mit Eiswasser auf das 2–3-fache und schüttelt mit je 1 l Chloroform 3-mal durch. Die vereinigten Aus-

züge werden mit Wasser, Bicarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird das Chloroform abgedampft; der zurückbleibende farblose Sirup erstarrt nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei. Man löst aus wenig absol. Äthanol um. Schmp. 54–55°. Der Misch-Schmp. von Triacetyl-mannal und -glucal blieb unverändert. Man erhält alle bekannten Glucal-Reaktionen.

3.605 mg Triacetyl-mannal: 6.976 mg CO₂, 1.985 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₇ (272.1). Ber. C 52.91, H 5.93. Gef. C 52.77, H 6.15.

198 mg verbrauchen 114 mg Brom; ber. 116.2 mg.

$[\alpha]_D = (-1.03^{\circ}.100) : (1.6.65) = -15.5^{\circ}$ (in Äthanol).

$d(-)$ -Mannal = $d(-)$ -Glucal.

10 g Triacetyl-mannal werden in 25 ccm Chloroform unter Eiskochsalz-Kühlung mit 25 ccm Methylat-Lösung (2 g Na in 100 ccm absol. Methanol) verseift. Nach 30 Min. fügt man 5 g Natriumbicarbonat hinzu, dann 50 ccm Wasser und dampft das Ganze zur Trockne. Der über P₂O₅ im Hochvakuum getrocknete Rückstand wird mehrmals mit Essigester ausgezogen; die Auszüge dampft man im Vakuum ein. Aus dem hinterbleibenden Sirup bilden sich Krystalle, die aus Essigester umgelöst werden. Die weißen Nadeln besitzen die gleichen Eigenschaften wie das Glucal. Schmp. 59–60°.

3.765 mg $d(-)$ -Mannal: 6.830 mg CO₂, 2.385 mg H₂O.

C₆H₁₀O₄ (146.1). Ber. C 49.30, H 6.90. Gef. C 49.47, H 7.09.

231 mg verbrauchen 248.7 mg Brom; ber. 252.4 mg.

$[\alpha]_D = (-0.7^{\circ}.100) : (1.9.45) = -7.4^{\circ}$ (in Wasser).

$d(+)$ -Triacetyl-dihydro-mannal = $d(+)$ -Triacetyl-dihydro-glucal.

5 g Triacetyl-mannal werden in 100 ccm Methanol hydriert. Bei 0.3–0.4 mm geht ein farbloses Öl über, das auch nach mehrmaliger Destillation nicht krystallisiert. Es zeigt alle Eigenschaften des $d(+)$ -Triacetyl-dihydro-glucals.

4.270 mg Triacetyl-dihydro-mannal: 8.240 mg CO₂, 2.610 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₇ (274.1). Ber. C 52.53, H 6.62. Gef. C 52.63, H 6.84.

$[\alpha]_D = (+3.47^{\circ}.100) : (1.9.9) = +35.0^{\circ}$ (in Äthanol).

$d(+)$ -Dihydro-mannal = $d(+)$ -Dihydro-glucal.

5 g Triacetyl-dihydro-mannal werden mit Baryt-Methanol, wie oben beschrieben, verseift. Unter 0.5–0.6 mm geht bei 180–195° Badtemperatur ein Destillat über, das bald zu Krystallen erstarrt. Nach dem Umlösen aus Essigester Schmp. 86–87°. Der Misch-Schmp. mit Dihydro-glucal blieb unverändert. Derselbe Stoff ist auch durch Hydrierung von Mannal erhältlich.

4.120 mg Dihydro-mannal: 7.370 mg CO₂, 3.000 mg H₂O.

C₆H₁₂O₄ (148.1). Ber. C 48.62, H 8.17. Gef. C 48.78, H 8.15.

$[\alpha]_D = (+0.66^{\circ}.100) : (1.4.0) = +16.5^{\circ}$ (in Wasser).