

5 Min. wird erkalten gelassen, wobei das Kondensationsprodukt in farblosen Nadeln oder Prismen auskrystallisiert. Es schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Xylol unscharf unt. Zers., Gelbfärbung und Gasentwicklung bei 273—282°. Konz. Schwefelsäure wird keine charakteristische Färbung erteilt.

23.20 mg Sbst.: 69.12 mg CO₂, 9.36 mg H₂O.

C₃₂H₁₄O₃ (326.11). Ber. C 80.95, H 4.33. Gef. C 81.25, H 4.52.

endo-9.10-[α , β -Bernsteinsäure-anhydrid]-1.2-benzanthracen
(Anhydrid von XX).

Wird in derselben Weise wie das Isomere dargestellt, nur geht die Kondensation etwas langsamer vor sich. Nach dem Umkrystallisieren aus Xylol erhält man farblose Nadeln, die bei 242° schmelzen.

26.78 mg Sbst.: 79.46 mg CO₂, 10.00 mg H₂O.

C₃₃H₁₄O₃ (326.11). Ber. C 80.95, H 4.33. Gef. C 80.92, H 4.18.

101. Hans Heinrich Schlubach und Horst Elsner: Über die Konstitution der Anhydro-fructose von J. C. Irvine und J. W. Stevenson.

[Aus d. Chem. Staats-Institut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 12. Februar 1932.)

Im Jahre 1929 gelang es J. C. Irvine und J. W. Stevenson¹⁾, ausgehend vom Inulin, eine krystallisierte Anhydro-fructose zu isolieren. Sie behandelten Triacetyl-inulin in Chloroform-Lösung mit rauchender Salpetersäure, trennten von dem hierbei entstehenden Triacetyl-fructose-dinitrat durch Umsetzung mit Methanol ab und erhielten eine krystallisierte Triacetyl-anhydro-fructose, aus der durch Verseifung mit Dimethylamin die zugehörige freie Anhydro-fructose, ebenfalls in krystallisiertem Zustande, gewonnen werden konnte.

Als die auffallendste Eigenschaft dieses Anhydro-zuckers hoben sie seine große Beständigkeit gegenüber der hydrolysierenden Wirkung von Säuren hervor. Sie hielten es aus diesem Grunde für ausgeschlossen, daß das neue Anhydrid ein Derivat der *h*-Fructose sein könne, da doch alle vorher bekannt gewordenen Abkömmlinge dieser Hexose sich durch eine ganz ungewöhnliche Empfindlichkeit gegenüber Säuren auszeichneten, und nahmen an, daß es sich um ein Derivat der *n*-Fructose oder einer isomeren, bisher noch unbekannten Ketose handle. Weiter folgerten sie aus der Tatsache, daß sich der Anhydro-zucker nicht nur auf dem oben angegebenen Wege, sondern auch nach verschiedenen anderen Abbaumethoden stets in der gleichen, etwa 20 % betragenden Ausbeute bildet, daß das Inulin nicht einheitlich aus *h*-Fructose-Resten zusammengesetzt ist, sondern daß in ihm zu etwa 1/4 eine andersartige Komponente enthalten ist.

Eine eingehende Untersuchung über die Einheitlichkeit des Inulins, über die an anderer Stelle berichtet werden wird, hat uns zu der Überzeugung geführt, daß das Inulin nur aus *h*-Fructose-Komplexen aufgebaut ist. Ferner war von uns beobachtet worden, daß ein synthetisch erhaltenes Fructose-

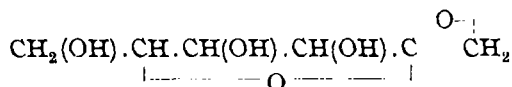
¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2197 [1929].

anhydrid, das Laevan²⁾, sich ebenfalls durch eine bedeutende Resistenz gegen Säure-Hydrolyse auszeichnet, trotzdem es mit Sicherheit als ein Derivat der *h*-Fructose erkannt wurde. Angesichts dieser gegensätzlichen Beobachtungen schien es uns ein dringendes Bedürfnis zu sein, die Konstitution der Anhydro-fructose von Irvine und Stevenson aufzuklären.

Wir haben deshalb eine größere Menge der Triacetylverbindung hergestellt und diese direkt ohne vorangehende Verseifung zuerst mit Methylsulfat und Alkali, dann mit Jodmethyl und Silberoxyd in der üblichen Weise permethyliert. Wir erhielten, ganz ähnlich wie dies die englischen Forscher beobachtet haben, zunächst einen dickflüssigen, hochsiedenden Sirup, der ein anscheinend dimeres Polymerisationsprodukt des gebildeten Trimethylhexose-anhydrids darstellt. Die Methylierung unseres synthetischen Laevans hatte zu einem ganz ähnlichen Produkt geführt. Durch Depolymerisation mit alkohol. Oxalsäure und nachfolgende Hydrolyse mit Salzsäure wurde eine Trimethylhexose in guter Ausbeute erhalten. Ein Vergleich mit der von W. N. Haworth und A. Learner³⁾ aus Trimethyl-inulin erhaltenen 3,4,6-Trimethyl-fructose(2,5), sowie mit der von uns aus dem Laevan erhaltenen gleichen Verbindung ließ eine große Ähnlichkeit der Eigenschaften erkennen:

	Aus Anhydro-fructose:	Aus Inulin:	Aus Laevan:
$[\alpha]_D^{20}$	+26.5°	+27.7°	+23.0°
n_D^{20}	1.4685	1.4675	1.4680
Sdp.	115° 0.1 mm	113° 0.2 mm	—

Wir haben daher die charakteristische, von W. N. Haworth und A. Learner aufgefundene Osazon-Reaktion auf die aus der Anhydro-fructose gewonnene Trimethylverbindung angewandt und gefunden, daß sie genau die beiden eigenartigen Formen eines Osazons gibt, wie sie aus der 3,4,6-Trimethyl-fructose(2,5) so leicht erhalten werden können. Damit ist die Konstitution der Anhydro-fructose bewiesen. Denn da sich die drei Methylgruppen an Stelle der ursprünglichen Acetyle am 3., 4. und 6. Kohlenstoffatom befinden, können außer der reduzierenden Gruppe nur die am 1. und 5. Kohlenstoffatom befindlichen Hydroxylgruppen an der Anhydrierung beteiligt sein. Neben dem (2,5)-Ring kann daher nur eine (1,2)-Anhydrobrücke vorhanden sein, und die Anhydro-fructose muß demnach die folgende Konstitution haben:



Aus diesem Befund ergibt sich, daß die Folgerungen, die von J. C. Irvine und J. W. Stevenson hinsichtlich der Uneinheitlichkeit des Inulins gezogen sind, nicht zutreffend sind. Wenn sich bei den verschiedenen Methoden des Abbaues die Anhydro-fructose stets in einer gleichbleibenden Ausbeute von etwa 20% bildet, so läßt sich ein zwingender Grund hierfür nicht erkennen; die Annahme liegt aber nahe, daß das so empfindliche Molekül des Inulins bei den in Betracht kommenden, doch recht energischen Eingriffen zu einem bestimmten Teil der Zerstörung anheimfallen muß.

²⁾ B. 61, 2358 [1928].³⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 619.

Nach der obigen Konstitution sollte die Anhydro-fructose mit dem von uns hergestellten synthetischen Laevan identisch oder wenigstens stereoisomer sein. Die beiden Verbindungen weichen in ihren Drehungen ($+30^\circ$ und -11°) beträchtlich von einander ab. Ob diese Verschiedenheit darauf beruht, daß die beiden Verbindungen im Verhältnis eines stereoisomeren Paares stehen, oder aber, daß unser synthetisches Laevan durch einen kleinen Gehalt an tiefdrehender Monoaceton-fructose verunreinigt ist, bedarf noch einer eingehenden Untersuchung.

Da nach dem von uns erbrachten Konstitutions-Beweis die Triacetyl-anhydro-fructose ein Derivat der *h*-Fructose ist, so haben wir in ihr außer dem Octaacetyl-rohrzucker das einzige einfache, bisher bekannte krystallisierte Derivat dieser Hexose in Händen. Sie erscheint daher besonders geeignet, um als Ausgangspunkt für die Gewinnung anderer einfacher krystallisierter Derivate der *h*-Fructose zu dienen.

Beschreibung der Versuche.

Inulin von der Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -35.6^\circ$ wurde genau nach der Vorschrift von J. C. Irvine und J. W. Stevenson in die Triacetyl-anhydro-fructose umgewandelt. Der Schmp. wurde bei 122° gefunden, die Drehung mit $[\alpha]_D^{10} = -1^\circ$ (Chloroform, $c = 2.03$) gemessen. 22.5 g der Triacetylverbindung wurden in einer Lösung von 60 g Natriumhydroxyd in 90 ccm Wasser aufgenommen und 10-mal mit je 10 ccm Dimethylsulfat und 25 ccm 35-proz. Natronlauge tropfenweise versetzt. Hierbei wurde die Temperatur langsam auf 60° gesteigert. Unter Eiskühlung wurde sodann mit 20-proz. Schwefelsäure neutralisiert, das Filtrat 10-mal, der Krystallbrei 2-mal mit Chloroform ausgezogen. Ausbeute: 13.4 g.

$n_D^{20} = 1.4680$; $[\alpha]_D^{20} = +15^\circ$ (in Chloroform, $c = 1.09$).

13.3 g Methylprodukt wurden 2-mal in der üblichen Weise mit je 40 ccm Jodmethyl und 50 g Silberoxyd nachmethyliert. Ausbeute: 11.7 g. Bei der Destillation im Hochvakuum ging eine geringe Menge (0.2 g) als Vorlauf über, die Hauptmenge (9.13 g) als ein dickflüssiger, gelber Sirup bei etwa $172^\circ/0.1$ mm.

$n_D^{18} = 1.4716$; $[\alpha]_D^{18} = +19.5^\circ$ (in Chloroform, $c = 1.283$).

0.1300 g Sbst.: 0.4315 g AgJ. — $[C_6H_{10}O_5]_x$. Ber. OCH_3 45.6. Gef. OCH_3 43.9.

Die Spaltung wurde nach der von W. N. Haworth und A. Learner beim Trimethyl-inulin benutzten Methode durchgeführt: 8.8 g des Sirups wurden in 300 ccm 70-proz. Äthanol gelöst und 15 Stdn. mit 9 g Oxalsäure am Rückfluß gekocht. Darauf wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert, zentrifugiert, im Vakuum eingedampft und mit 200 ccm *n*-Salzsäure 2 Stdn. bei 95° nachgespalten. Nach Neutralisation mit Bicarbonat wurde 10-mal mit Äther und 5-mal mit Chloroform ausgezogen. Gesamtmenge: 5.5 g. Bei der Spaltung wurde ein Teil der Substanz zersetzt, denn die Lösung färbte sich stark dunkel. Der aus Äther erhaltene Anteil (4.5 g) wurde im Hochvakuum destilliert:

I. Sdp._{0.1} 114° 3.0 g; II. Sdp._{0.1} über 120° 1.4 g.

Fraktion II wurde zusammen mit dem Chloroform-Auszug (1.0 g) noch einmal genau wie oben beschrieben gespalten. Hierbei wurden noch 0.6 g

Äther-lösliches erhalten und zusammen mit der Fraktion I noch einmal destilliert:

Sdp._{0.1} 115°; $n_D^{20} = 1.4685$; $[\alpha]_D^{20} = +26.5^\circ$ (Chloroform, $c = 2.073$). OCH_3 : 39.44%.

0.5 g Trimethyl-fructose wurden mit 1 g frisch destilliertem Phenylhydrazin und 20 ccm 20-proz. Essigsäure $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Der ausgeschiedene braune Sirup wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug regelmäßig über 0.8 g.

Die niedrigschmelzende Modifikation des Osazons entsteht, wenn man den Sirup in Äthanol löst, mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt und bei Zimmer-Temperatur stehen läßt. Sie bildet bräunliche Krystallnadeln, die auf Ton von anhaftendem Öl befreit und durch wiederholte Umkrystallisation rein gewonnen wurden. Schmp. 78–80°. Mischprobe: keine Depression.

Die höher schmelzende Modifikation entsteht beim Umkrystallisieren aus absol. Alkohol oder beim Schmelzen im Hochvakuum mit nachfolgender Krystallisation aus Äther. Diese Krystalle sind rein hellgelb. Schmp. 123–125°. Mischprobe: keine Depression.

0.1129 g Sbst.: 0.1863 g AgJ. — $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. OCH_3 23.3. Gef. OCH_3 21.81.

Der Schmelzpunkt wurde, wie an anderer Stelle noch ausgeführt wird, stets niedriger als der von W. N. Haworth und A. Learner angegebene gefunden.

102. F. Adickes: Ester-Alkoholat-Verbindungen und Acetessig-ester-Kondensation. (V. Mitteil. über die Anlagerung von Alkali-Alkoholaten an Säure-ester¹⁾.)

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

(Eingegangen am 4. Februar 1932.)

Wie an andern Ort im einzelnen gezeigt wird, hat es sich bei der Untersuchung von nunmehr 45 Äthylestern der allerverschiedensten Konstitutionen herausgestellt, daß nur der Ameisensäure-ester, Oxalsäure-ester, Trifluor-essigsäure-ester²⁾ und die α -Ketosäure-ester mit alkoholfreiem Natriumäthylat in ätherischer Suspension stabile Anlagerungsverbindungen bilden. Bei diesen Estern liegt also das zweifellos³⁾ immer anzunehmende Gleichgewicht $\text{R.C}(:\text{O}).\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaOC}_2\text{H}_5 = \text{R.C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ vollkommen auf Seiten der Verbindung.

¹⁾ Frühere Mitteilungen: B. 58, 1992 [1925], 59, 2522 [1926], 60, 272 [1927], 63, 3012 [1930]. ²⁾ Swarts, Bull. Soc. chim. Belgique 35, 412 [1926].

³⁾ Daß das Gleichgewicht bei allen Estern besteht, nur eben ganz auf Seiten von Alkohol und Ester liegt, wird durch die schon bei der Berührung der ätherischen Esterlösung mit dem suspendierten unlöslichen Alkoholat schnell stattfindenden Umesterungsreaktionen so gut wie bewiesen, die nur durch die Annahme der Anlagerung des einen und Abspaltung des anderen Alkoholates leicht verständlich werden, B. 63, 3017, 3026 [1930]. Dort wurde auch auf die Umesterung bei zugleich Methyl und Äthyl enthaltenden Oxalester-Alkoholat-Verbindungen eingegangen.