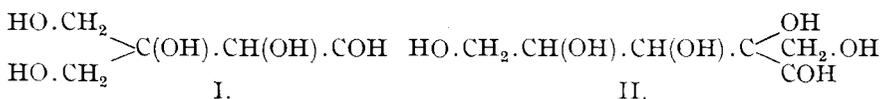


75. Paul Schorigin und N. N. Makarowa-Semljanskaja: Über Iso-saccharinose.

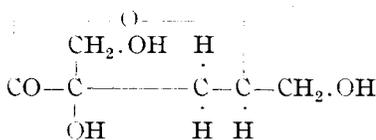
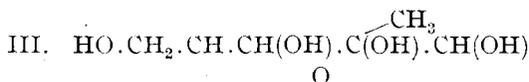
[Aus d. Chem. Laborat. d. Promakademie zu Moskau.]
(Eingegangen am 17. Januar 1933.)

Unsere Kenntnis von den Monosacchariden mit verzweigter Kette ist bekanntlich noch recht ungenügend, und auch in der Natur hat man bisher nur sehr wenige Repräsentanten dieser Klasse aufgefunden, z. B. die Apiose¹⁾ (I) und Hamamelose²⁾ (II); synthetisch dargestellt wurde die Saccharinose³⁾ (III). Wir haben uns deshalb die Aufgabe gestellt, einige neue

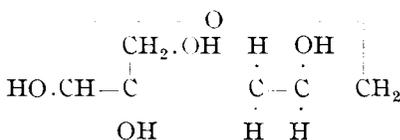


I.

II.



IV.



V.

Monosen dieser Art darzustellen und wandten uns zuerst zur Reduktion des Iso-saccharins, des Lactons der Iso-saccharinsäure. Nach Angaben von Scheibler⁴⁾ und E. Fischer⁵⁾ läßt sich das isomere Saccharin durch Na-Amalgam zu einer Aldose reduzieren, was neuerdings von Votoček³⁾ bestätigt und näher untersucht wurde. Wir haben das Iso-saccharin (*α-d*-Iso-saccharin nach der Bezeichnung von Kiliani⁶⁾ und Nef⁷⁾) (IV) nach der Vorschrift von Kiliani⁸⁾ dargestellt: Schmp. 94°, $[\alpha]_D^{20} = +63.2^\circ$; nach Kiliani Schmp.: 92°, $[\alpha]_D^{20} = +62.3^\circ$, nach Nef: Schmp. 96°, $[\alpha]_D = +61.9^\circ$. Durch Reduktion des Iso-saccharins mit Hilfe von Na-Amalgam in der Kälte nach der bekannten Methode von E. Fischer haben wir die entsprechende Monose, die Iso-saccharinose (V), als Sirup erhalten, der bisher keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Nach langem Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator enthielt dieser Sirup 70.36 % Iso-saccharinose (jodometrisch bestimmt nach Willstätter und Schudel) und 1.3 % Asche; $[\alpha]_D^{15} = -14.54^\circ$ (in Wasser), nach der Umrechnung auf reinen Zucker $[\alpha]_D = -20.66^\circ$. Die Substanz schmeckt schwach süß, löst sich spielend leicht in Wasser und ist auch in wasserhaltigem Alkohol löslich, aber unlöslich in Äther; sie reduziert die Fehlingsche Lösung beim Erwärmen. Mit Phenylhydrazin gibt sie keine definierbaren Produkte, wohl aber ein gut krystallisierendes Hydrazon mit *p*-Nitrophenylhydrazin: gelbe rhombische Prismen (aus Alkohol), Schmp. 168–169°. Entsprechend ihrer Struktur (V), gibt Iso-saccharinose kein Osazon.

1) Vongerichten, A. **318**, 121 [1901], **321**, 71 [1902].

2) O. Schmidt, A. **476**, 250 [1929]. 3) Votoček, C. **1930**, I 3173.

4) B. **16**, 3011 [1883]. 5) B. **22**, 2204 [1889]. 6) B. **18**, 631, 2514 [1885].

7) A. **376**, 1 [1910]. 8) B. **42**, 3903 [1909].

Beim Acetylieren nach der bekannten Methode von E. Fischer haben wir zwei schön krystallisierende Produkte von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_8$ einer Triacetyl-isosaccharinose, erhalten; da aber der theoretische Gehalt an C und H des Triacetats $C_{12}H_{18}O_8$ (C 49.63, H 6.26) und des Tetraacetats $C_{14}H_{20}O_9$ (C 50.58, H 6.07) nicht sehr verschieden ist, so haben wir die Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe in unseren Produkten nach der Methode von Zerewitinoff quantitativ nachgewiesen. Die beiden Substanzen unterscheiden sich voneinander durch verschiedene Krystallform, Schmp. und Drehwerte. Das höher schmelzende Produkt (Schmp. 98°) krystallisiert in farblosen Prismen, $[\alpha]_D^{20} = +46.88^{\circ}$ (in Methanol), das niedriger schmelzende Produkt (Schmp. $85-86^{\circ}$) bildet farblose, lange Nadeln, $[\alpha]_D^{20} = -49.95^{\circ}$ (in Methanol). Der Drehungs-Unterschied ($= 96.83^{\circ}$) entspricht annähernd den Unterschieden bei den α - und β -Formen des Glucose-pentaacetats ($= 99^{\circ}$), bzw. des Triacetyl-methylrhamnosids ($= 99.3^{\circ}$)⁹⁾. Unsere beiden Substanzen sind also zweifellos nichts anderes, als die stereoisomeren α - und β -Formen der 1.2.4-Triacetyl-iso-saccharinose; frei bleibt offenbar die tertiäre Alkoholgruppe am zweiten C-Atom (V). O. Schmidt²⁾ hat ebenfalls gefunden, daß seine Hamamelose (II) beim Acetylieren nur 3 Acetylgruppen, anstatt 4, aufnimmt.

Beschreibung der Versuche.

Iso-saccharinose.

Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 40 g Iso-saccharin in 400 ccm Wasser wurden allmählich, unter gutem Rühren und Kühlen, 480 g 3-proz. Na-Amalgam zugesetzt. Durch kontinuierliches Zufügen kleiner Portionen 20-proz. Schwefelsäure wurde die Reaktion des Gemisches immer schwach sauer erhalten. Nach Verlauf von 2 Stdn., als das Amalgam zersetzt war, wurde die Lösung vom Quecksilber abgetrennt und mit überschüssiger Natrouslauge versetzt, um den Rest des Lactons zu verseifen; nach $\frac{1}{2}$ Stde. wurde die Lösung mit verd. Schwefelsäure genau neutralisiert und im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Zwecks Abscheidung von Salzen wurde die Lösung dann mit der 10-fachen Menge absol. Alkohol versetzt, abfiltriert und im Vakuum von neuem eingengt. Um die letzten Salzreste möglichst zu entfernen, wurde der erhaltene Sirup in Alkohol wieder aufgelöst, die Lösung abfiltriert, im Vakuum eingedampft und der Rückstand im Vakuum-Exsiccator 6 Tage über H_2SO_4 getrocknet. Dicker, farbloser Sirup mit schwach süßem Geschmack. Sein Gehalt an Iso-saccharinose wurde nach der jodometrischen Methode von Willstätter und Schudel zu 70.36% bestimmt:

0.4137 g Sbst.: 35.5 ccm, 0.1-n. Jodlsg., entspr. 0.2911 g Iso-saccharinose.

p-Nitrophenyl-hydrazon der Iso-saccharinose: 1 g Sirup wurde mit einer Lösung von 1 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin in 7 ccm Eisessig versetzt. Nach einigen Stdn. schieden sich gelbe Krystalle des Hydrazons aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. $168-169^{\circ}$ zeigte; wiederholtes Umlösen änderte diesen Schmelzpunkt nicht.

$C_{12}H_{17}O_8N_3$. Ber. N 14.05. Gef. N 14.01.

⁹⁾ H. Pringsheim, Zucker-Chemie [1925], Tabelle auf S. 108.

α - und β -Triacetat der Iso-saccharinose: 21 g Sirup wurden mit 10.5 g wasserfreiem Na-Acetat und 105 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt; das Gemisch wurde unter öfterem Umschütteln 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt und dann in Eiswasser gegossen, hierbei schieden sich farblose Krystalle in kleiner Menge aus; sie wurden abfiltriert (Produkt A), die Lösung mit festem NaHCO_3 neutralisiert und mit Äther 2-mal ausgezogen. Nach dem Verjagen des Äthers erstarrte der Rückstand sehr schnell krystallinisch; die auf Ton abgepreßten Krystalle wogen ca. 16 g. Durch 12-malige fraktionierte Krystallisation aus 50-proz. Alkohol ließen sich aus diesem Produkt zwei Substanzen (A und B) in reinem Zustande isolieren; die schwerer lösliche und höher schmelzende (Schmp. 98°) Substanz erwies sich als identisch mit dem obenerwähnten Produkt A. Die physikalischen Konstanten beider Substanzen sind schon oben, im theoretischen Teil, angeführt.

6.182 mg Sbst. A: 11.191 mg CO_2 , 3.643 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$. Ber. C 49.63, H 6.26. Gef. C 49.37, H 6.59.

Sbst. B (Schmp. $85-86^\circ$) ergab bei der Analyse: C 49.40, H 6.35.

Die Bestimmung der gebundenen Essigsäure in beiden Substanzen (nach der Methode von Ost) gelang infolge weitgehender Zersetzung bei der Destillation nicht (die Resultate erwiesen sich als viel zu hoch und schwankend, z. B. 83.20% und 92.05% gebundene Essigsäure, statt 62.04% im Triacetat und 72.25% im Tetraacetat).

Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinoff (in Pyridin): 0.1429 g Sbst. A: 11.2 ccm CH_4 (17° , 757 mm). — 0.1549 g Sbst. B: 13.2 ccm CH_4 (19° , 760 mm).

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_7(\text{OH})$: 5.86% (OH) = 1.00 (OH). Gef. Sbst. A: 5.51% (OH) = 0.94 (OH), Sbst. B: 5.95% (OH) = 1.01 (OH).

76. Paul Schorigin, W. Issaguljanz und I. Matschinskaja: Aldehyde vom Typus des Zimtaldehyds, II. Mitteil.: α -Phenyl- und α -Benzyl-zimtaldehyd.

(Eingegangen am 17. Januar 1933.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ hatten wir einige neue α -alkyl-substituierte Zimtaldehyde $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{R})\cdot\text{COH}(\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_3\text{H}_7)$ beschrieben und auf eine gewisse Abhängigkeit ihres Geruches von der Größe des Radikals R hingewiesen. In Fortsetzung dieser Arbeit haben wir nunmehr zwei weitere Glieder dieser Reihe, und zwar den bereits bekannten α -Phenyl-zimtaldehyd ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) und den noch nicht beschriebenen α -Benzyl-zimtaldehyd ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2$) dargestellt.

Es gelang uns, aus den Kondensationsprodukten von Benzaldehyd mit Phenyl-acetaldehyd drei Substanzen zu isolieren: 1) das normale Reaktionsprodukt: α -Phenyl-zimtaldehyd, fast geruchlose Krystalle vom Schmp. $94-95^\circ$ ²⁾. Das ebenfalls krystallinische Semicarbazon schmilzt bei $188.5-189.5^\circ$ und zeigt eine interessante Phototropie-Erscheinung: im Dunkeln aufbewahrt, nimmt es eine intensiv kanariengelbe Farbe an, die im Sonnenlicht sehr schnell ausbleicht; dieser Farbenwechsel kann beliebig

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **62**, 2033 [1930]; C. **1931**, I 2869.

²⁾ Der Schmp. des α -Phenyl-zimtaldehyds liegt nach Meerwein (Journ. prakt. Chem. [2] **97**, 281 [1918]) bei 94° .