

disulfonsauren Kaliums und Spalten des hierbei entstehenden α -methyl-hydroxylamin-disulfonsauren Kaliums zu gewinnen¹¹⁾.

Die Methyläther des Mannosoxims, Galaktosoxims und Arabinosoxims krystallisieren gut, während das Glucose-methoxim nur als Sirup erhalten wurde. Die Verbindungen lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, sind dagegen in Äther und Aceton kaum löslich. Fehlingsche Lösung reduzieren sie erst beim Erwärmen. Wie die Zucker-oxime, werden auch deren Methyläther durch Alkalien unter Abspaltung von Blausäure zersetzt.

Mannose-methoxim: Eine konz. wäßrige Lösung von 5.0 g Mannose wird mit 1.6 g α -Methyl-hydroxylamin versetzt, die Flüssigkeit einige Tage sich selbst überlassen und dann auf dem Wasserbade eingedampft. Der zunächst verbleibende Sirup erstarrt sehr bald zu Krystallen, die nach dem Abpressen auf Ton am besten aus wenig Alkohol umgelöst werden; Schmp. 117—118^o.

0.1391 g Sbst.: 0.2041 g CO₂, 0.0940 g H₂O. — 0.2801 g Sbst.: 16.3 ccm N (21^o, 763 mm).

C₇H₁₃O₆N. Ber. C 40.10, H 7.23, N 6.70. Gef. C 40.12, H 7.56, N 6.62.

Das auf analogem Wege dargestellte Galaktose-methoxim schmilzt bei 153^o, das Arabinose-methoxim bei 120—121^o.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung der Arbeit durch Mittel und Apparate zu großem Danke verpflichtet.

319. B. Helferich und S. Winkler: Die Synthese von α - und β -Phenol-*d*-mannosid.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 15. September 1933.)

Zu Versuchen über die Wirksamkeit des Emulsins hat es sich in einer Reihe von Arbeiten bewährt, bei den verschiedenen Glykosiden das gleiche, leicht fermentativ abspaltbare Aglucon: Phenol zu wählen. Vor einiger Zeit ist eine neue, für viele Fälle bequeme Methode zur Darstellung von Phenol-glykosiden veröffentlicht worden¹⁾. In der folgenden Arbeit wird am Beispiel von zwei Phenol-*d*-mannosiden gezeigt, daß diese neue Methode, Umsatz der Pentacetyl-mannose mit Phenol und saurem Katalysator, auch auf die Mannose übertragbar ist. Unter den bisher ausgearbeiteten Bedingungen entsteht in sehr kleiner Ausbeute die β -Verbindung, in besserer Ausbeute die α -Verbindung.

Für Unterstützung bei dieser Arbeit sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, ganz besonders aber auch der Rockefeller Foundation zu ergebenstem Dank verpflichtet.

¹¹⁾ W. Traube, Zander u. Ohlendorf, B. **53**, 1482 [1920].

¹⁾ B. Helferich u. E. Schmitz-Hillebrecht, B. **66**, 378 [1933].

Beschreibung der Versuche.Tetracetyl-phenol- β -*d*-mannosid.

18 g β -Pentacetyl-*d*-mannose²⁾ werden mit 11 g Phenol und 1.1 g wasserfreiem Zinkchlorid 8 Stdn. unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die dunkle Schmelze wird in 120 ccm Benzol aufgenommen, mit Wasser, einigemal mit *n*-Natronlauge, dann mehrfach mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Der sirupöse Rückstand wird mit 22 ccm Methanol verrieben. Es krystallisiert im Laufe von einigen Stunden bei Zimmer-Temperatur eine kleine Menge der β -Verbindung, noch verunreinigt mit α -Verbindung, aus, während die Hauptmenge der α -Verbindung aus der Mutterlauge gewonnen werden kann (s. unt.). Der auskrystallisierte Anteil, in der Hauptsache die β -Verbindung, wird abgenutscht, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und aus 12 ccm Methanol umgelöst. Ausbeute 0.34 g. Schmp. 169—170°. Die Substanz zeigt die Löslichkeit der Acetylzucker.

$$[\alpha]_D^{10} = -4.78^\circ \times 4.4218 / 0.1145 \times 2 \times 1.472 = -62.74^\circ.$$

3.55 mg Sbst.: 7.383 mg CO₂, 1.814 mg H₂O.

C₂₀H₂₄O₁₀ (424.19). Ber. C 56.58, H 5.70. Gef. C 56.72, H 5.72.

Phenol- β -*d*-mannosid: 0.5 g der Tetracetylverbindung werden in Methanol mit wenig Natriummethylat durch Kochen entacetyliert. Der nach dem Verdampfen des Methanols krystallisierende Rückstand wird aus 5 ccm gewöhnl. Alkohol umgelöst. Schmp. 175—176.5°. Die Substanz ist in Wasser, Methanol und heißem Alkohol leicht löslich; sie reduziert erst nach der Hydrolyse mit Säuren.

$$[\alpha]_D^{20} = -2.37^\circ \times 2.0698 / 0.0678 \times 1 \times 1.01 = -71.6^\circ \text{ (in Wasser).}$$

3.870 mg Sbst.: 8.018 mg CO₂, 2.173 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₆ (256.13). Ber. C 56.22, H 6.28. Gef. C 56.32, H 6.24.

Tetracetyl-phenol- α -*d*-mannosid.

Die von der Tetracetyl- β -verbindung abgesaugte Methanol-Lösung (s. o.) wird durch Abkühlen auf 0° weiter zur Krystallisation gebracht, die ausgeschiedenen Krystalle bei etwa 35° mit 24 ccm Methanol angerührt, die Lösung von einer kleinen Menge der langsamer löslichen β -Verbindung abfiltriert und bei -8° erneut zur Krystallisation gebracht. Dieses Verfahren wird nochmals wiederholt. Ausbeute 3.2 g. Schmp. 79—80°. Die Substanz zeigt die Löslichkeiten der Acetylzucker. Aus den Mutterlauge kann man durch ähnliche Behandlung weitere Anteile der α -Verbindung gewinnen.

$$[\alpha]_D^{20} = +2.26^\circ \times 4.5259 / 0.0467 \times 2 \times 1.472 = +73.9^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

3.836 mg Sbst.: 7.980 mg CO₂, 1.977 mg H₂O.

C₂₀H₂₄O₁₀ (424.19). Ber. C 56.58, H 5.70. Gef. C 56.73, H 5.77.

Eine etwas bessere Ausbeute (30% d. Th.) an dieser α -Verbindung erhält man nach Versuchen von Frl. Strassburger durch Erhitzen etwa gleicher Tle. von Pentacetyl-mannose und Phenol mit 0.05 Tln. *p*-Toluolsulfonsäure 45 Min. bei 100° (Wasserbad) und Aufarbeiten in der üblichen

²⁾ Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1281 [1915].

Weise¹⁾ (Benzol). Durch Umkrystallisieren des zunächst entstandenen Sirups aus etwa 7 Tln. absol. Methanol wird der Hauptteil, durch vorsichtiges Fällen mit Wasser eine weitere Portion, des Tetracetyl-phenol- α -*d*-mannosids gewonnen; 2-maliges Umlösen aus Methanol genügt zur Reinigung der Substanz.

Phenol- α -*d*-mannosid: Nach der wie bei der β -Verbindung durchgeführten Entacetylierung wird das α -Mannosid aus absol. Methanol (0.5 g aus 7 ccm) umkrystallisiert. Schmp. der (über Chlorcalcium bei etwa 78⁰ und 2 mm Druck 24 Stdn.) getrockneten Substanz: 132–133⁰.

Drehung der trocknen Substanz: $[\alpha]_D^{23} = +4.02^{\circ} \times 3.0586/0.0538 \times 2 \times 1.006 = +113.5^{\circ}$ (in Wasser).

3.315 mg Sbst.: 6.840 mg CO₂, 1.911 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₆ (256.13). Ber. C 56.22, H 6.28. Gef. C 56.27, H 6.45.

Das Mannosid ist in Alkohol und heißem Wasser leicht löslich, es reduziert erst nach der Hydrolyse. Aus wenig Wasser umkrystallisiert, nimmt die trockne Substanz Krystallwasser auf.

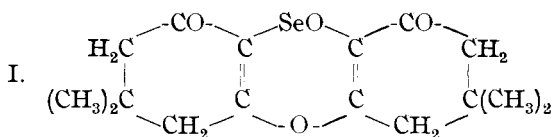
320. Hellmuth Stamm und Kurt Goßrau:

Einwirkung von Selendioxyd und von Selenoxychlorid auf Methon.

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

(Eingegangen am 15. September 1933.)

Methon (1,1-Dimethyl-hydroresorcin)¹⁾ reagiert in wäßriger oder in alkohol. Lösung schon bei Zimmer-Temperatur leicht mit Selendioxyd. Dabei bildet sich eine gelbe Verbindung C₁₆H₂₀O₄Se, die ihrer Zusammensetzung nach aus 2 Mol. Methon, C₈H₁₂O₂, und 1 Mol. SeO₂ unter Abspaltung von 2 Mol. H₂O entstanden sein muß, etwa im Sinne der Formel I. Die



Verbindung — wir nennen sie Anhydro-dimethon-selenoxyd — enthält den unveränderten Methon-Ring; denn sie gibt bei der Einwirkung von Brom 4,4-Dibrom-methon²⁾, auch läßt sich nach der Spaltung mit verd. Salzsäure Methon in Form seines bekannten Formaldehyd-Reaktionsproduktes³⁾ abscheiden, und mit Salpetersäure entsteht 4-Nitromethon⁴⁾.

Der Strukturformel entsprechend, gibt unsere Selen-Verbindung keine FeCl₃-Reaktion, und es gelang nicht, sie zu acetylieren oder mit Formaldehyd

¹⁾ D. Vorländer hat für das von ihm zuerst beschriebene 1,1-Dimethyl-hydroresorcin (vergl. Habilitationsschrift, Halle 1896) zur Abkürzung den Namen Methon vorgeschlagen (siehe z. B. Ztschr. angew. Chem. **42**, 46 [1929]).

²⁾ vergl. Vorländer u. Kohlmann, A. **322**, 257 [1902]; Norris u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London **119**, 1202 [1921].

³⁾ Zu dieser Reaktion: Vorländer u. Erig, A. **294**, 316 [1897]; Vorländer u. v. Schilling, B. **34**, 1650 [1901]; Vorländer, Ztschr. analyt. Chem. **77**, 241, 321 [1929].

⁴⁾ Haas, Journ. chem. Soc. London **91**, 1439, 1441 [1907].