

(3 Min.) von 1 Mol. Wasserstoff wurde der Versuch unterbrochen. Die Lösung wurde im Vakuum bei 40° eingengt, mit etwas Wasser aufgenommen und als Ba-Salz mit Alkohol gefällt. Anorganisches Phosphat wurde fast nicht abgespalten, die Jodoform-Reaktion verlief negativ. Nach Hydrolyse in 2-n. HCl nach 4 Stdn., wobei 81% der Substanz aufgespalten waren, wurde die Milchsäure bestimmt. Zugegeben: 1.65 mg P₂O₅; entspricht 2.09 mg Milchsäure. Gefunden: 2.2 mg = 105% d. Th.

Hrn. Prof. O. Meyerhof bin ich für wertvolle Ratschläge zu Dank verpflichtet.

124. Heinz Ohle und Felix Just: Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Derivate, XIX. Mitteil.: Der Übergang *d*-Fructose → *d*-Psicose¹⁾ (Pseudo-fructose) → *d*-Sorbitose.

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

(Eingegangen am 23. Februar 1935.)

Wie in früheren Mitteilungen dieser Reihe²⁾ gezeigt worden ist, eignen sich die *p*-Tosyl-Verbindungen³⁾ ausgezeichnet zur Herstellung von Anhydro-Derivaten der Zucker. Die große präparative und theoretische Bedeutung dieser Reaktion liegt darin, daß 1. bei der Abspaltung der Tosyl-Gruppe und 2. bei der Wiederöffnung des Anhydrorings eine Waldensche Umkehrung an einem der beteiligten asymmetrischen C-Atome eintreten kann, wodurch der Übergang von einem der leicht zugänglichen natürlichen Zucker zu den schwer erhältlichen Diastereomeren ermöglicht wird. So konnte früher die Umwandlung der *d*-Glucose in Abkömmlinge der *l*-Idose an zwei Beispielen erreicht werden. Auch von anderer Seite ist diese Methode mit Erfolg angewendet worden, so von Helferich und Müller⁴⁾ zur Gewinnung eines Anhydro-hexosids aus 4-*p*-Tosyl-β-methyl-*d*-glucosid und von Mathers und Robertson⁵⁾ zur Überführung von Glucose in Derivate der Altrose.

Wir haben nunmehr diese Methode auf die 3-*p*-Tosyl-α-monoaceton-*d*-fructose (I) angewendet und erhielten dabei die 1.2-Monoaceton-3.4-anhydro-*d*-psicose (II), deren Bildung also mit einer Waldenschen Umkehrung am C-Atom 3 verknüpft ist. Daß die Konstitution und Konfiguration richtig gewählt sind, geht aus dem unten angeführten Beweis hervor.

¹⁾ Statt der schleppenden Bezeichnung Pseudo-fructose möchten wir den Namen Psicose in Vorschlag bringen.

²⁾ vergl. XI: B. 61, 1211 [1928]; XV: B. 62, 2435 [1929]; XVII: B. 63, 2905 [1930]; XVIII: B. 66, 525 [1933].

³⁾ vergl. den Vorschlag von Hess, für Toluol-sulfonyl die Abkürzung Tosyl zu gebrauchen, A. 507, 48 [1933]. ⁴⁾ B. 63, 2142 [1930]; B. 67, 421 [1934].

⁵⁾ vergl. Journ. chem. Soc. London 1933, 696, 1076. Diese Arbeiten sind eine Fortsetzung meiner mit Spencker zu dem gleichen Zweck begonnenen Untersuchungen, vergl. B. 61, 2387 [1928]. Den Befund der engl. Autoren, daß es ein 2.3-Di-*p*-tosyl-4.6-benzyliden-α-methyl-*d*-glucosid vom Schmp. 149° und $[\alpha]_D = +13^\circ$ in Chloroform statt +66.5°, wie wir angegeben haben, gibt, habe ich inzwischen nachgeprüft und bestätigen können; vergl. dazu auch Littmann u. Hess, B. 67, 511 [1934]. Trotzdem ist die Deutung des von uns gefundenen abweichenden Drehungswertes seitens der engl. Autoren (Verwechslung des Lösungsmittels) unzutreffend. Die beiden Präparate sind isomer, sie zeigen nur zufällig den gleichen Schmp. Der Misch-Schmp. liegt etwa 25° tiefer. Ob die Isomerie sterischer Natur ist, bedingt durch das neue asymmetrische C-Atom der Benzylidengruppe, oder auf einer anderen Bindungsart der Benzylidengruppe beruht, vermag ich zur Zeit nicht zu entscheiden.

II ist viel beständiger als die gleichfalls einen Äthylenoxydring enthaltende 5.6-Anhydro-1.2-monoaceton-*d*-glucose, läßt sich acylieren und methylieren, ohne daß der Äthylenoxydring aufgeht. Mit NH_3 reagiert II erst in der Hitze, ebenso mit Phenyl-hydrazin. Auch der Acetonrest sitzt verhältnismäßig fest; er wird durch 50-proz. Essigsäure bei 75° nicht abgespalten. Erst mit siedenden n_{20} -wäßrig-alkohol. Schwefelsäure wird das reduzierende System freigelegt, doch konnte bis jetzt weder ein freier Zucker noch ein einheitliches Phenyl-hydrazin-Derivat gefaßt werden. Wir wissen daher noch nicht, ob unter diesen Bedingungen der Äthylenoxydring intakt bleibt. Diese Fragen werden weiter untersucht⁶⁾.

Von siedenden wäßrigen Alkalien wird offenbar partiell eine Ringöffnung unter Umlagerung erzwungen, denn die Substanz reduziert kochende Fehlingsche Lösung, reagiert aber nicht unter den Bedingungen der Willstätter-Schudel-Titration mit Hypojodit. Auch unter milderen Umständen spalten Alkalien den Oxydring auf. Direkt konnte jedoch noch kein definiertes Reaktionsprodukt isoliert werden. Erst nach der Acetylierung gelang es, eine kleine Menge Triacetyl- α -monoaceton-fructose abzuscheiden. Hierbei erleidet also das C-Atom 3 wieder eine Waldensche Umkehrung im entgegengesetzten Sinne. Diese Umwandlung findet aber in sehr geringem Maße statt. Die Hauptprodukte der Alkali-Spaltung leiten sich jedenfalls nicht von der *d*-Fructose ab.

Diese Auffassung wird belegt durch den Verlauf der Addition von Natrium-methylat, die in einer Ausbeute von etwa 60% wiederum unter Waldenscher Umkehrung — diesmal aber am C-Atom 4 — zur 1.2-Monoaceton-4-methyl-*d*-sorbose (IV) führt. Auch hierbei entstand, offenbar infolge Anwesenheit von Feuchtigkeit, eine kleine Menge α -Monoaceton-fructose (III), die nach der Hydrolyse der Nebenprodukte als Glucosazon identifiziert wurde.

Daß IV ein Derivat der *d*-Sorbose ist, wurde durch den Abbau der Trimethyl-Verbindung V bewiesen. Die völlige Methylierung von IV mit Ag_2O und CH_3J gelang uns ebensowenig wie die der α -Monoaceton-fructose⁷⁾. Man erhält nur Produkte mit einem Methoxygehalt von etwa 32% statt 35.5%. Dagegen entstand V glatt bei der Methylierung nach Freudenberg⁸⁾ über die Natrium-Verbindung mit CH_3J . Die Aceton-Abspaltung führte zu der sirupösen 3.4.5-Trimethyl-*d*-sorbose (VI), die wie die 3.4.5-Trimethyl-*d*-fructose nur ein harziges Osazon gab. Nach der Oxydation von VI mit HNO_3 nach Haworth und Hirst wurden 3 Ester-Fractionen isoliert: Oxalsäure-dimethylester (VII), eine zweite Fraktion, welche die Hauptmenge *l*-Dimethyl-weinsäure-dimethylester (VIII) enthielt, und eine dritte Fraktion, vorwiegend aus Xylo-trimethoxy-glutarsäure-dimethylester (IX) bestehend. VIII und IX wurden durch ihre Di-methylamide identifiziert.

Damit ist die Konfiguration von IV und V eindeutig festgelegt. Die Haftstelle der Methylgruppe von IV und das Vorhandensein eines Äthylenoxydringes in II folgt aus der Konfiguration des Ausgangsmaterials und der von IV im Sinne des folgenden Formelschemas, unter der Annahme, daß eine Waldensche Umkehrung nur an denjenigen asymmetrischen C-Atomen eintreten kann, welche direkt an der Reaktion beteiligt sind.

⁶⁾ Die entsprechenden Versuche werden daher im experimentellen Teil nicht beschrieben. ⁷⁾ vergl. dazu auch Irvine u. Patterson, Journ. chem. Soc. London **21**, 58 [1922].

⁸⁾ B. **56**, 2121 [1923].

Die Umwandlung: Monoaceton-fructose \rightarrow Monoaceton-sorbose dürfte sich durch Addition von Natriumbenzylat an II und katalytische Abspaltung der Benzylgruppe verwirklichen lassen. Außerdem stellt II infolge der Beständigkeit des Äthylenoxydringes ein wichtiges Ausgangsmaterial für weitere Umwandlungen dar. Es enthält nur noch eine Hydroxylgruppe, und zwar am C-Atom 5, und soll uns zur Gewinnung von 2.5-Diketo-hexosen dienen, von denen die 5-Keto-fructose als 1.6-Diphosphorsäure-ester gemäß der Theorie des einen von uns¹⁰⁾ als Zwischenprodukt beim biochemischen Zucker-Abbau zu erwarten ist. Dieser Zucker ist kürzlich auf einem andern Wege von Micheel und Horn^{10a)} dargestellt worden. Er wird im Gegensatz zur Gluconose Helferichs von Hefe vergoren. Dieser Befund ist eine schöne Bestätigung dieser Theorie, die damit in fast allen wesentlichen Punkten als experimentell gesichert betrachtet werden kann.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir verbindlichst für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Auch Hrn. Prof. Schoeller und der Schering-Kahlbaum A.-G. möchten wir an dieser Stelle für die Belieferung mit α -Diaceton-fructose herzlichst danken.

Beschreibung der Versuche.

3-*p*-Tosyl- α -monoaceton-fructose (I)

wurde durch Hydrolyse der *p*-Tosyl- α -diaceton-fructose¹¹⁾ mit der 5-fachen Menge 80-proz. Essigsäure bei 60° gewonnen. Da die polarimetrische Verfolgung der Spaltung keine deutlichen Anhaltspunkte dafür gab, wann die Reaktion zweckmäßig zu unterbrechen sei, wurde sie nach 3.5 Stdn. abgestoppt, als die Flüssigkeit schon bei 20° deutlich zu reduzieren begann. Nach dem Abdestillieren der Essigsäure im Vakuum wurde der Rückstand mit Äther aufgenommen und mit Bicarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Bereits beim Einengen der mit CaCl₂ getrockneten ätherischen Lösung begann die Verbindung zu krystallisieren. Der Rest ließ sich mit Petroläther abscheiden. Die Reinigung erfolgte durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Toluol. Schmp. 124.5° mit anschließender Zersetzung. $[\alpha]_D^{20} = -113.0^\circ$ (Chloroform; $c = 3.068$).

0.1499 g Sbst.: 0.2833 g CO₂, 0.0789 g H₂O. — 0.2117 g Sbst.: 0.1293 g BaSO₄.

C₁₆H₂₂O₈S (374.2). Ber. C 51.31, H 5.93, S 8.55.

Gef. „ 51.54, „ 5.89, „ 8.39.

Die Verbindung regeneriert bei der Acetonierung mit CuSO₄ die 3-*p*-Tosyl- α -diaceton-fructose.

Tri-*p*-tosyl- α -monoaceton-fructose

wurde sowohl aus der 3-*p*-Tosyl- α -monoaceton-fructose als auch aus der α -Monoaceton-fructose selbst mit Pyridin und 2 bzw. 3 Mol. *p*-Tosylchlorid bei 40° dargestellt. Nach der üblichen Aufarbeitung ließ sich die Substanz aus Äthanol mit Wasser (2:1) krystallisieren und schmolz bei 125.5°. $[\alpha]_D^{20} = -121.4^\circ$ (Chloroform; $c = 1.870$).

0.1324 g Sbst.: 0.2564 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.1239 g Sbst.: 0.1257 g BaSO₄.

C₃₀H₃₄O₁₂S₃ (682.3). Ber. C 52.76, H 5.03, S 14.07.

Gef. „ 52.81, „ 5.15, „ 13.93.

¹⁰⁾ H. Ohle: Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse (Verlag J. F. Bergmann, München 1931), S. 131 ff. ^{10a)} A. 515, 1 [1934].

¹¹⁾ vergl. Freudenberg, Burkhart u. Braun, B. 59, 720 [1926].

3-*p*-Tosyl-4.5-diacetyl- α -monoaceton-fructose

wurde aus I mit Acetanhydrid und Pyridin bereitet. Aus Äther krystallisierte die Verbindung auf Zusatz von Benzin (1:1) und schmolz bei 97°. $[\alpha]_D^{20} = -133.0^{\circ}$ (Chloroform; $c = 2.617$).

0.1517 g Sbst.: 0.0754 g BaSO₄. — 0.3479 g Sbst.: 6.02 ccm n_{14} -NaOH.

C₂₀H₂₈O₁₀S (458.3). Ber. S 6.98, Acetyl 18.77.

Gef. „ 6.83, „ 18.6.

3-*p*-Tosyl-4.5-dibenzoyl- α -monoaceton-fructose

schmolz nach Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzin und Benzol (2:1) bei 144°. $[\alpha]_D^{20} = -316.2^{\circ}$ (Chloroform; $c = 2.125$).

0.1314 g Sbst.: 0.2973 g CO₂, 0.0615 g H₂O. — 0.1539 g Sbst.: 0.0602 g BaSO₄.

C₃₀H₃₀O₁₀S (582.3). Ber. C 61.83, H 5.18, S 5.50.

Gef. „ 61.71, „ 5.24, „ 5.37.

1.2-Monoaceton-3.4-anhydro-*d*-psicose-(2.6) (II).

Zu einer Lösung von 3.74 g ($1/100$ Mol) I in 40 ccm Äthanol tropften wir in Gegenwart von Phenol-phthalein als Indicator bei 100° innerhalb $1/2$ Stde. 10 ccm *n*-NaOH in solchem Tempo, daß jeweils der nächste Tropfen erst zugegeben wurde, wenn die Rotfärbung wieder verschwunden war. Der beim Eindampfen im Vakuum verbleibende Rückstand gab an Äther den Anhydrokörper ab, der beim Eindunsten der ätherischen Lösung in großen prismatischen Krystallen vom Schmp. 92° in fast quantitativer Ausbeute anfiel. Am besten ließ er sich aus Benzin umkrystallisieren. In Petroläther, Benzin und Wasser ist er schwer, sonst leicht löslich. Im Vakuum sublimierte er schon bei 80° zu langen Nadeln. Er reduzierte kochende Fehling'sche Lösung, wurde aber von Hypojodit in der Kälte nicht angegriffen. $[\alpha]_D^{20} = -47.6^{\circ}$ (Chloroform; $c = 3.170$).

0.1523 g Sbst.: 0.2981 g CO₂, 0.0938 g H₂O.

C₉H₁₄O₅ (202.1). Ber. C 53.44, H 6.98. Gef. C 53.27, H 6.89.

1.2-Monoaceton-3.4-anhydro-5-acetyl-*d*-psicose-(2.6)

entstand sowohl bei der Acetylierung in Pyridin bei 20° als auch bei 5-stdg. Kochen von II mit einem großen Überschuß von Acetanhydrid, im letzten Falle allerdings nur in einer Ausbeute von 50% d. Th. Bei dieser energischen Behandlung könnte also teilweise eine Aufspaltung des Anhydro-ringes eingetreten sein. Das aus Benzin umkrystallisierte Acetat schmolz bei 81° und zeigte $[\alpha]_D^{20} = +5.9^{\circ}$ (Chloroform; $c = 7.855$).

0.0993 g Sbst.: 0.1970 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.2888 g Sbst. in 17.58 g Benzol: $\Delta = 0.360^{\circ}$.

C₁₁H₁₆O₆. Ber. C 54.08, H 6.60, Mol.-Gew. 244.1.

Gef. „ 51.11, „ 6.56, „ 232.7.

Bei der Acetylbestimmung nach Freudenberg wurden viel zu hohe Werte gefunden: 26—29% statt der für 1 Acetyl berechneten 17.62%. Dieser Befund ist offenbar darauf zurückzuführen, daß sich aus dem Anhydro-zucker selbst durch Zerfallsreaktionen flüchtige Ester bilden, die als Acetyl mitbestimmt werden, denn auch die acetyl-freie Muttersubstanz gab etwa 7% Acetyl. II verhält sich also ähnlich wie die Iso-rhamnose¹²⁾. Nach 3-stdg. Erhitzen des Acetats mit Acetanhydrid und Pyridin auf 100° wurde es unverändert zurückgewonnen.

¹²⁾ vergl. Ohle u. Deplanque, B. 66, 12 [1933].

1.2-Monoaceton-3.4-anhydro-5-benzoyl-*d*-psicose-(2.6), aus II mit Pyridin und Benzoylchlorid bei 40° bereitet, krystallisierte aus 80-proz. Alkohol in Nadeln vom Schmp. 111.5° und $[\alpha]_D^{20} = +24^{\circ}$ (Chloroform; $c = 6.50$).

0.2095 g Sbst.: 0.4821 g CO₂, 0.1127 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₆ (306.1). Ber. C 62.72, H 5.93. Gef. C 62.76, H 6.02.

1.2-Monoaceton-3.4-anhydro-5-*p*-tosyl-*d*-psicose-(2.6) ließ sich aus 90-proz. Alkohol gut umkrystallisieren und schmolz bei 95°. $[\alpha]_D^{20} = +4.7^{\circ}$ (Chloroform; $c = 5.325$).

0.1526 g Sbst.: 0.3022 g CO₂, 0.0760 g H₂O.

C₁₆H₂₀O₇S (356.2). Ber. C 53.90, H 5.67. Gef. C 54.01, H 5.67.

1.2-Monoaceton-3.4-anhydro-5-methyl-*d*-psicose-(2.6) wurde durch 2-tägiges Kochen von II mit CH₃J und Ag₂O als Sirup vom Sdp.₀₋₀₁ 90—92° erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -2.8^{\circ}$ (Chloroform; $c = 8.505$).

0.1290 g Sbst.: 0.2620 g CO₂, 0.0843 g H₂O. — 0.0500 g Sbst.: 14.30 ccm n_{10}^{10} -Thio-sulfat-Lösung.

C₁₀H₁₆O₅ (216.1). Ber. C 55.50, H 7.46, OCH₃ 14.34.

Gef. „ 55.40, „ 7.31, „ 14.78.

Spaltung der Anhydro-monoaceton-psicose mit Alkali.

Eine Lösung von 4 g II in 40 ccm Alkohol und 10 ccm 2-*n*. NaOH wurde zunächst 72 Stdn. bei 20° aufbewahrt, ohne daß eine Drehungs-Änderung bemerkbar war. Bei 38° hatte sich die Lösung dagegen schon nach einem Tage dunkel gefärbt und ein schwarzes Öl abgeschieden, so daß polarimetrische Messungen nicht mehr möglich waren. Nunmehr wurde mit verd. H₂SO₄ genau neutralisiert, im Vakuum eingedampft und die Zuckerderivate mit Alkohol extrahiert. Die alkohol. Lösung hinterließ beim Eindampfen einen zähen Sirup, der auch nach wochenlangem Stehen keine Anzeichen einer Krystallisation erkennen ließ, aber bei der Acetylierung 0.2 g Triacetyl- α -monoaceton-fructose vom Schmp. 97°, durch Misch-Schmp. identifiziert, lieferte.

1.2-Monoaceton-4-methyl-*d*-sorbose-(2.6) (IV).

In eine Lösung von 4 g Natrium in 80 ccm absol. Methanol wurden 10 g der Anhydro-Verbindung II eingetragen. Nach 1-stdg. Kochen unterbrachen wir die Reaktion durch Abkühlen und Neutralisieren mit verd. HCl, dampften im Vakuum ein, zogen das Sorbose-Derivat mit Alkohol aus, destillierten den Alkohol im Vakuum ab und brachten den Sirup durch Behandlung mit Toluol zur Krystallisation. Aus dem gleichen Solvens umgelöst, schmolz die Verbindung bei 112—113°. Ausbeute 6 g = 58% d. Th. $[\alpha]_D^{20} = -81.6^{\circ}$ (Chloroform; $c = 3.43$).

0.1410 g Sbst.: 0.2648 g CO₂, 0.0981 g H₂O. — 0.0276 g Sbst.: 7.17 ccm n_{10}^{10} -Thio-sulfat-Lösung.

C₁₀H₁₆O₆ (234.1). Ber. C 51.28, H 7.73, OCH₃ 13.25.

Gef. „ 51.22, „ 7.84, „ 13.42.

Die andern in Toluol löslichen Produkte konnten nicht krystallisiert erhalten werden. 2 g des Sirups wurden mit n_{20} -H₂SO₄ 4 Stdn. bei 100° hydrolysiert, doch gab auch jetzt die stark reduzierende Lösung nach Neutralisieren, Eindampfen und Extraktion mit Alkohol kein krystallisierbares Produkt. Dagegen fielen mit Phenyl-hydrazin und verd. Essigsäure bei 100° 0.2 g Glucosazon aus.

1.2-Monoaceton-3.5-diacetyl-4-methyl-*d*-sorbose-(2.6)

wurde durch Acetylieren von IV in Pyridin in üblicher Weise gewonnen. Sie krystallisierte aus Methanol auf Zusatz von Wasser (1:5). Schmp. 75°. $[\alpha]_D^{18} = -92.8^\circ$ (Chloroform; $c = 3.255$).

0.2005 g Sbst.: 5.10 ccm n_{14} -NaOH. — 0.0227 g Sbst.: 4.26 ccm n_{10} -Thiosulfat-Lösung.

C₁₄H₂₂O₈ (318.2). Ber. Acetyl 27.03, OCH₃ 9.74.
Gef. „ 27.35, „ 9.77.

4-Methyl-*d*-sorbose.

2 g Methyl-monoaceton-sorbose (IV) wurden in 20 ccm n_{15} -H₂SO₄ gelöst und bis zur Drehungs-Konstanz bei 100° gehalten. Nach 3 Stdn. war dieser Punkt erreicht. Die abgekühlte und genau neutralisierte Flüssigkeit hinterließ beim Eindampfen im Vakuum einen krystallinen Rückstand, aus dem die Methyl-sorbose mit heißem absol. Alkohol herausgelöst werden konnte. Beim Einengen der alkohol. Lösung krystallisierte der Zucker spontan und ließ sich gut durch Umlösen aus Propanol reinigen. Schmp. 126—127°, $[\alpha]_D^{20} = +33.2^\circ \rightarrow +27.5^\circ$ (Alkohol; $c = 2.29$). Ausbeute 0.9 g = 50% d. Th. Der Methyl-zucker ist offenbar noch nicht ganz rein, so daß die Anfangs-Drehung vermutlich bei weit höheren positiven Werten liegt, die Mutarotation aber infolge geringfügiger katalytisch wirkender Verunreinigungen stark beschleunigt worden ist. Er löst sich leicht in Wasser, heißen Alkoholen, Aceton, Chloroform und reduziert Fehlingsche Lösung stark.

0.1065 g Sbst.: 0.1694 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.0255 g Sbst.: 7.86 ccm n_{10} -Thiosulfat-Lösung.

C₇H₁₄O₆ (194.1). Ber. C 43.30, H 7.21, OCH₃ 16.00.
Gef. „ 43.38, „ 7.33, „ 16.05.

Das Phenylosazon bildete sich leicht in der üblichen Weise und ließ sich am besten durch Umlösen aus Benzol reinigen. Schmp. 131—132°.

0.1254 g Sbst.: 16.40 ccm N (16°, 748 mm). — 0.0516 g Sbst.: 7.98 ccm n_{10} -Thiosulfat-Lösung.

C₁₉H₂₄O₄N₄ (372.2). Ber. N 15.06, OCH₃ 8.31.
Gef. „ 15.20, „ 8.05.

3.4.5-Trimethyl- α -monoaceton-fructose.

Diese Verbindung konnte von Irvine und Patterson¹³⁾ durch Methylierung von α -Monoaceton-fructose mit CH₃J und Ag₂O nicht in reinem Zustand gewonnen werden. Haworth und Mitarbeiter¹⁴⁾ haben in ihrer Arbeit über die Konstitution der α -Diaceton-fructose zu den Befunden Irvines keine Stellung genommen.

¹³⁾ Journ. chem. Soc. London **121**, 2158 [1922].

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **1929**, 1337.

5 g α -Monoaceton-fructose in 15 ccm Benzol wurden mit 22 g CH_3J und 20 g Ag_2O 6 Tage unter Rückfluß gekocht und inzwischen noch 3-mal je 20 g Ag_2O und 22 g CH_3J zugegeben. Dann wurde das überschüssige CH_3J abdestilliert, die Silbersalze mit Äther erschöpfend extrahiert, der Äther abdestilliert und der Sirup im Hochvakuum übergetrieben. $\text{Sdp.}_{0.1}$ 113—115°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -147.8^\circ$ (Wasser; $c \doteq 2.1$) in Übereinstimmung mit Irvine und Patterson, die -147.9° angaben. Der Methoxyl-Gehalt betrug 31.7% statt 35.5%. Ausbeute 5.3 g. Die gleichen unzulänglichen Resultate ergab die Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali. Versuche, die unvollständig methylierten Produkte durch Umsetzung mit *p*-Tosylchlorid auf Grund ihrer Unlöslichkeit in Wasser abzutrennen, führten nicht zum Ziel, weil der Trimethyläther beim Eindampfen der wäßrigen Lösung mit den Wasserdämpfen übergang.

Dagegen gelang die völlige Methylierung der Natrium-Verbindung der α -Monoaceton-fructose mit Jodmethyl. Eine Lösung von 5 g Monoaceton-fructose in 30 ccm siedendem, absol. thiophen-freien Benzol wurde mit 3 g Natrium-Schnitzeln so lange gekocht, bis die H_2 -Entwicklung beendet war. Das überschüssige Natrium wurde zum größten Teil mit einem Glasstab entfernt. Nach Zugabe von 15 g CH_3J kochte man noch 5 Stdn., filtrierte vom NaJ , wusch mit absol. Äther nach, dampfte ein und destillierte im Hochvakuum. Das leicht bewegliche Öl ging unter 0.08 mm Druck bei 110—111° über. Ausbeute 5.6 g; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -158.7^\circ$ (Wasser; $c = 1.714$). OCH_3 Ber. 35.5, gef. 35.48.

1.2-Monoaceton-3.4.5-trimethyl-*d*-sorbose-(2.6) (V).

Dieselben Schwierigkeiten wie bei der Methylierung der α -Monoaceton-fructose begegneten uns bei der Methylierung von IV, doch führte hier das Verfahren von Freudenberg glatt zum Ziele. Der Trimethyläther ist ein leicht bewegliches Öl vom $\text{Sdp.}_{0.25}$ 105—106°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -59.6^\circ$ (Wasser; $c = 3.37$), und ist mit allen gebräuchlichen Lösungsmitteln gut mischbar.

0.1496 g Stbst.: 0.3008 g CO_2 , 0.1145 g H_2O . — 0.0205 g Stbst.: 14.00 ccm n_{10}^{Thio} -Sulfat-Lösung.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (262.2). Ber. C 54.92, H 8.47, OCH_3 35.50.
Gef. „ 54.84, „ 8.56, „ 35.29.

Oxydation der Trimethyl-*d*-sorbose mit HNO_3 .

6 g Trimethyl-1.2-monoaceton-sorbose (V) wurden mit 100 ccm $n_{15}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$ bei 100° in 4 Stdn. bis zur Drehungs-Konstanz hydrolysiert. Die mit KOH neutralisierte Flüssigkeit hinterließ beim Eindampfen im Vakuum einen mit K_2SO_4 -Krystallen durchsetzten Sirup. Dieser wurde mit Alkohol aufgenommen, konnte aber nicht zur Krystallisation gebracht werden. Die 3.4.5-Trimethyl-sorbose gab auch kein krystallisiertes Osazon, verhält sich also wie die entsprechende Fructose-Verbindung.

Der Sirup von VI wurde nun mit 100 g HNO_3 ($d = 1.42$) 4 Stdn. auf 100° erhitzt, dann unter wiederholtem Nachgeben von Wasser und schließlich von Alkohol im Vakuum eingedampft, bis alle HNO_3 vertrieben war, und das restierende sirupöse Säure-Gemisch in absol. Äther mit CH_2N_2 verestert. Bei der Hochvakuum-Destillation des Ester-Gemisches gingen zunächst bei 30°/0.05 mm 0.25 g Dimethyl-oxalat über, das sich im Säbel in großen

Krystallnadeln vom Schmp. 54° absetzte. Zwischen 85° und $90^{\circ}/0.05$ mm destillierten als 2. Fraktion 1.2 g eines neutral reagierenden Öles von $[\alpha]_D^{21} = -58.3^{\circ}$ (Methanol) und zwischen 90° und 95° als 3. Fraktion 0.9 g eines Öles von $[\alpha]_D^{20} = -5.4^{\circ}$ (Methanol). Die Fraktionen 2 und 3 sind Gemische von Dimethyl-*l*-weinsäure-dimethylester (VIII) und Xylo-trimethoxy-glutarsäure-dimethylester (IX).

Aus Fraktion 2 wurden mit alkohol. Methylamin-Lösung 0.8 g langer Nadeln vom Schmp. $175-179^{\circ}$ erhalten, der sich durch 6-maliges Umlösen aus Essigester auf $202-203^{\circ}$ erhöhen ließ. $[\alpha]_D^{20} = -128.9^{\circ}$ (Wasser; $c = 1.505$). Für das Di-methylamid der Dimethyl-*l*-weinsäure gaben Haworth und Mitarbeiter¹⁵⁾ an: Schmp. 205° , $[\alpha]_D^{17} = -131.8^{\circ}$ (Wasser; $c = 1.61$).

5.058 mg Sbst.: 8.635 mg CO_2 , 3.550 mg H_2O . — 3.067 mg Sbst.: 0.363 ccm N (24° , 763 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ (204.1). Ber. C 47.03, H 7.90, N 13.73.

Gef. „ 46.56, „ 7.85, „ 13.65.

Fraktion 3 gab mit alkohol. Methylamin-Lösung 0.6 g Nadeln, deren Schmp. durch 5-maliges Umlösen aus Essigester auf $164.5-165^{\circ}$ gebracht werden konnte. Sie erwiesen sich als optisch inaktiv.

4.944 mg Sbst.: 8.745 mg CO_2 , 3.650 mg H_2O . — 2.742 mg Sbst.: 0.274 ccm N (25° , 763 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ (248.2). Ber. C 48.35, H 8.12, N 11.29.

Gef. „ 48.24, „ 8.26, „ 11.52.

Das Produkt hat also die Zusammensetzung eines Trimethoxy-glutarsäure-di-methylamids. Für das Di-methylamid der Xylo-trimethoxy-glutarsäure gaben Haworth und Jones¹⁶⁾ den Schmp. $167-168^{\circ}$ an, für das außerdem noch mögliche Ribo-trimethoxy-glutarsäure-di-methylamid Hibbert und Anderson¹⁷⁾ den Schmp. $145-146^{\circ}$. Die letztgenannte Verbindung kann also nicht vorliegen.

125. M. H. Palomaa, Einar J. Salmi und Leon. Wallin: Studien über äther-artige Verbindungen, XV. Mittel.¹⁾: Zur Kenntnis der Äther-lactone mit Fünfring.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]

(Eingegangen am 20. Februar 1935.)

In zwei früheren Mitteilungen²⁾ wurde die Frage, wie die saure Hydrolyse der bifunktionellen Alkyl-acyl-formale, $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$, aufzufassen ist³⁾, in der Weise näher untersucht, daß durch passende Auswahl der Radikale R und R' der Einfluß der Acetal- bzw. der Ester-Funktion weitgehend zurückgedrängt wurde. In dem einen Grenzfalle wurden die Kennzeichen der Ester-

¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **1927**, 2349, 2432.

¹⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **1927**, 2349.

¹⁷⁾ Canadian Research Journ. **3**, 306 [1930].

¹⁾ XIV. Mittel.: Palomaa, Salmi, Jansson u. Salo, B. **68**, 303 [1935].

²⁾ a) Palomaa u. Herna, B. **66**, 305 [1933]. — b) Palomaa u. Jaakkola, B. **67**, 949 [1934].

³⁾ vergl.: a) Skrabal u. Mitarbeiter, Ztschr. physikal. Chem. **103**, 451 [1923], **111**, 169 [1924]. — b) Salmi, Annal. Univ. Aboensis (A) **3**, Nr. 3 [1932].