

240. Burckhardt Helferich und Rolf Streeck: β -*d*-Fructopyranoside von Phenolen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 2. Mai 1936.)

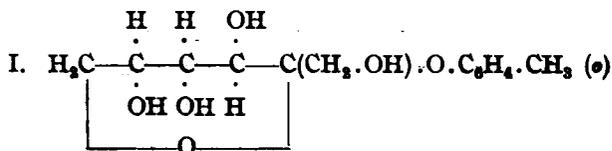
Vor längerer Zeit wurde eine neue Methode zur Gewinnung von Phenolglykosiden veröffentlicht¹⁾. Eines der in der damaligen Arbeit gegebenen Beispiele war die Darstellung eines Phenol-fructosids, dem trotz seiner Fähigkeit, Fehlingsche Lösung in der Hitze zu reduzieren, vorläufig die Formel eines β -*d*-Fructopyranosids zugeschrieben wurde.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst noch eine weitere derartige Verbindung, ein Fructosid des *o*-Kresols (I) beschrieben, das auf die gleiche Weise wie damals — Schmelzen von Pentacetyl-fructose und *o*-Kresol bei Gegenwart einer geringen Menge *p*-Toluolsulfonsäure und Entacetylieren der so erhaltenen Tetracetyl-Verbindung — hergestellt wurde.

Die Substanz wurde in erster Linie als Substrat für Spaltungsversuche mit Süßmandel-Emulsin benutzt. Hatte sich doch herausgestellt, daß in der Reihe der β -*d*-Glucoside die Verbindung des *o*-Kresols noch wesentlich rascher durch Emulsin gespalten wird als die des Phenols²⁾. An dem in der ersten Arbeit¹⁾ beschriebenen Phenol-fructosid konnte keine Spaltung durch Süßmandel-Emulsin festgestellt werden. Wie stets konnte auch in diesem Fall eine vielleicht doch vorhandene geringe Spaltbarkeit der Beobachtung entgangen sein. Die Versuche mit dem neuen *o*-Kresol-fructosid und Süßmandel-Emulsin ergaben aber wiederum keine merkliche Spaltung. Eine β -*d*-Fructose-pyranosidase ließ sich also auch mit dem neuen Substrat im Süßmandel-Emulsin nicht nachweisen.

Wir benutzten die leichte Zugänglichkeit des *o*-Kresol- β -*d*-fructosids, um durch vollständige Methylierung und darauffolgende Säurespaltung des schön kristallisierten Tetramethyl-*o*-kresol- β -*d*-fructosids (II) die Konstitution des neuen *o*-Kresol-fructosids festzulegen. Da in guter Ausbeute kristallisierte 1.3.4.5-Tetramethyl-fructose (III)³⁾ erhalten wurde, ist damit für das neu gewonnene *o*-Kresol- β -*d*-fructosid die Pyranose-Form festgelegt.

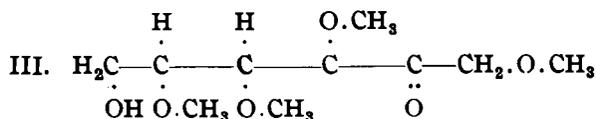
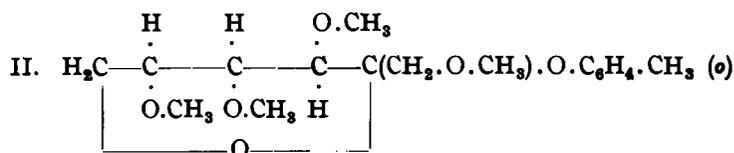
Die neue *o*-Kresol-Verbindung der Fructose reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze langsam, unterscheidet sich darin also nicht von dem früher hergestellten Phenol-fructosid. Da der Gang der Synthese in beiden Fällen der gleiche ist, da auch die neue Verbindung des *o*-Kresols stark negativ dreht (-223° in Wasser), glauben wir in beiden Substanzen die gleiche β -Fructopyranose-Form annehmen zu müssen.



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

²⁾ B. Helferich u. H. Scheiber, Ztschr. physiol. Chem. **226**, 272 [1934].

³⁾ Th. Purdie u. D. M. Paul, Journ. chem. Soc. London **91**, 289 [1907].



Beschreibung der Versuche.

Tetracetyl-*o*-kresol- β -*d*-fructosid.

20 g *o*-Kresol (3 Mol.) werden mit 0.17 g *p*-Toluolsulfonsäure ($\frac{1}{60}$ Mol.) zusammengeschmolzen und nach Zugabe von 24 g β -Pentacetylfructose (1 Mol.) 1 Stde. unter Röhren auf 100° erhitzt. Durch Aufnehmen der Schmelze mit 200 ccm Benzol, Waschen dieser Lösung mit Wasser und 2-*n*. Natronlauge, Trocknen mit Chlorcalcium und Verdampfen des Benzols (unter verm. Druck) erhält man als Kondensationsprodukt einen hellbraunen Sirup, der beim Abdampfen mit absol. Alkohol krystallisiert. Ausbeute: 13 g Rohprodukt, d. i. 50% d. Th. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wird der Schmp. 127—129° (korr.) erreicht. Die Substanz zeigt die Löslichkeiten der Acetyl-Zucker.

$$[\alpha]_D^{20} = -4.13^\circ \times 2.5522/0.0458 \times 1 \times 1.4719 = -156^\circ \text{ (Chloroform).}$$

$$3.785 \text{ mg Sbst.: } 7.954 \text{ mg CO}_2, 1.988 \text{ mg H}_2\text{O.}$$

$$\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_{16} \text{ (438.21). Ber. C 57.51, H 5.98. Gef. C 57.31, H 5.88.}$$

o-Kresol- β -*d*-fructosid (I).

Zur Entacetylierung werden 2 g der Acetyl-Verbindung in 20 ccm absol. Methanol mit 1 ccm *n*/₁₀-Natriummethylat 10 Min. gekocht. Nach dem Einengen unter verm. Druck bleibt ein schwachgelber Sirup, der beim Verreiben mit wenig Methanol krystallisiert. Durch 4-maliges Umlösen aus absol. Methanol erhält man das reine Fructosid vom Schmp. 167—170° (korr.). Die Substanz ist in Wasser, Äthanol, Methanol und Aceton nur mäßig löslich. Sie reduziert Fehlingsche Lösung bei längerem Kochen.

$$[\alpha]_D^{20} = -1.53^\circ \times 2.6365/0.0181 \times 1 \times 1.00 = -223^\circ \text{ (Wasser).}$$

$$3.920 \text{ mg Sbst.: } 8.336 \text{ mg CO}_2, 2.273 \text{ mg H}_2\text{O.}$$

$$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6 \text{ (270.14). Ber. C 57.75, H 6.72. Gef. C 58.00, H 6.49.}$$

Tetramethyl-*o*-kresol- β -*d*-fructosid (II).

Die Methylierung wurde nach der schönen Methode von Haworth⁴⁾ durchgeführt. Eine Lösung von 13.5 g der Tetracetyl-Verbindung in 150 ccm Aceton wird unter starkem Röhren bei Zimmertemperatur gleichzeitig und tropfenweise mit 36 ccm Dimethylsulfat und 120 ccm 30-proz. Natronlauge versetzt. Die Zugabe ist nach etwa 3 Stdn. beendet. Es wird

⁴⁾ W. N. Haworth, E. L. Hirst u. H. A. Thomas, Journ. chem. Soc. London 1931, 821.

noch 4 Stdn. weiter gerührt, dann das Aceton verjagt, der wäßr. Rückstand mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroform-Lösung nach Trocknen mit Calciumchlorid unter verm. Druck eingedampft. Dabei bleiben 8.5 g eines gelben Sirups zurück, der zur Vervollständigung der Methylierung in 76 ccm Methyljodid (20 Mol.) gelöst und bei etwa 50° nach und nach mit 31 g trockenem Silberoxyd (5 Mol.) versetzt wird. Es wird noch 2 Stdn. bei 50° unter Rückfluß erwärmt, anschließend abgesaugt und der Rückstand mit heißem Methanol gut ausgewaschen. Die Lösung wird unter verm. Druck zu einem Sirup eingedampft und das ganze Produkt nochmals mit Jodmethyl und Silberoxyd in der gleichen Weise behandelt. Nach Aufarbeitung wird ein Sirup erhalten, der beim Verreiben mit wenig Wasser alsbald krystallisiert. Ausbeute: 3.4 g (35% d. Th.). Nach 2-maligem Umlösen aus Aceton-Wasser-Gemisch (2:1) ist der Schmp. 57—59° (korr.). Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich, in Wasser fast unlöslich. Fehlingsche Lösung wird nur nach Hydrolyse mit Säure reduziert.

$$[\alpha]_D^{20} = -5.97^{\circ} \times 2.2260 / 0.0556 \times 1 \times 1.472 = -163^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

3.896 mg Sbst.: 8.974 mg CO₂, 2.629 mg H₂O.

C₁₇H₃₄O₆ (326.21). Ber. C 62.54, H 8.04. Gef. C 62.82, H 7.55.

1.3.4.5-Tetramethyl-fructose (III).

1.8 g Tetramethyl-*o*-kresol- β -*d*-fructosid werden mit 60 ccm 3-proz. Salzsäure 50 Min. bei 90° behandelt. Nach Neutralisieren mit BaCO₃ wird die filtrierte Lösung im Vakuum zur völligen Trockne eingedampft und der Rückstand mit absol. Äther extrahiert. Beim langsamen Verdunsten des Äthers scheidet sich die β -Tetramethyl-fructose in viereckigen Platten ab; Ausbeute: 1.1 g (85% d. Th.). Sie wird aus Äther-Petroläther umkrystallisiert; Schmp. 98—99° (korr.).

$$[\alpha]_D^{20} = -1.2^{\circ} \times 2.1130 / 0.0203 \times 1 \times 1.002 = -124.7^{\circ} \text{ (Anfangswert)} \rightarrow -121.5^{\circ} \text{ (2 Stdn., Endwert) (Wasser).}$$

3.459 mg Sbst.: 6.501 mg CO₂, 2.507 mg H₂O.

C₁₆H₃₀O₆ (326.16). Ber. C 50.81, H 8.54. Gef. C 51.26, H 8.11.

241. Karl Burschkies: Nachtrag zu meiner Arbeit: Über einige organische Verbindungen des Germaniums (IV. Mittel.).

[Aus d. Chemotherapeut. Forschungsinstitut Georg-Speyer-Haus in Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 15. Mai 1936.)

In meiner kürzlich veröffentlichten Arbeit¹⁾ sind eine Reihe organischer Germanium-Schwefel-Verbindungen behandelt worden. Unerwähnt ist dabei geblieben, daß von R. Schwarz²⁾ und Mitarbeitern eine Anzahl Sulfosalze, ferner das Germaniumsulfat und das Germaniumthiophenolat dargestellt und beschrieben worden sind. Im Interesse der Vollständigkeit der Literatur sei dies hier nachgetragen.

¹⁾ B. 69, 1143 [1936].

²⁾ B. 68, 778 [1930]; 64, 365 [1931]; 65, 1744 [1932].