

**383. Heinz Ohle und Carl A. Schultz: Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Umwandlungen, XXI. Mitteil.: Die Überführung von 1.2-Monoaceton- $\beta$ -*D*-fructose in 3-Methyl-*D*-sorbitose. Ein Beitrag zur Stereochemie der Äthylenoxyde.**

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

(Eingegangen am 12. Oktober 1938.)

H. Ohle und F. Just<sup>1)</sup> hatten früher gezeigt, daß sich 1.2,4.5-Diisopropyliden- $\beta$ -*D*-fructose (=  $\alpha$ -Diaceton-fructose)<sup>2)</sup> über 3-*p*-Tosyl-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*D*-fructose, 3.4-Anhydro-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*D*-psicose in 4-Methyl-*D*-sorbitose umwandeln läßt. Wir haben uns nun die Frage vorgelegt, wie sich ein Derivat der 1.2-Isopropyliden- $\beta$ -*D*-fructose verhalten würde, das in 4-Stellung durch einen Sulfonsäure-Rest substituiert ist. Dieses Beispiel hat insofern erhebliches theoretisches Interesse, als die Äthylenoxyd-Bildung hier in 2 Richtungen erfolgen kann: 1) unter Waldenscher Umkehrung am C-Atom 4 zur 3.4-Anhydro-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*D*-tagatose (III) und 2) ohne Waldensche Umkehrung zu 4.5-Anhydro-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*D*-fructose (V)<sup>3)</sup>.

Während nun aber die 3-Acyl-Derivate der 1.2-Isopropyliden- $\beta$ -*D*-fructose durch partielle Hydrolyse der entsprechenden Abkömmlinge der 1.2,4.5-Diisopropyliden- $\beta$ -*D*-fructose leicht zugänglich sind, ist bisher kein Verfahren bekannt, um einen Säurerest in die 4-Stellung der 1.2-Isopropyliden-fructose einzuführen. Da die Erreichung dieses Zieles auf direktem Wege von Anfang an aussichtslos erschien, war man auf die partielle Sulfonierung der 3-Acyl-Derivate angewiesen. Von den beiden in Frage kommenden Ausgangsmaterialien 3-Acetyl- und 3-Benzoylmonoaceton-fructose<sup>4)</sup> war die zweite wohl bequemer zu handhaben, doch erwies sich die erste wegen der leichteren Verseifbarkeit als das zweckmäßigere. Die Darstellung von Mono-tosyl-Derivaten stieß bei beiden Verbindungen auf so große Schwierigkeiten, daß die weitere Bearbeitung zu zeitraubend geworden wäre. Bessere Erfolge hatten wir bei der Verwendung von  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid. Hier tritt die Bildung der Dinaphthalinsulfo-Verbindungen stark in den Hintergrund. Allerdings gelang es uns trotzdem nicht, die Mono-naphthalinsulfo-Derivate kristallisiert zu erhalten, wohl aber die entsprechenden aufacetylierten Stoffe.

Wegen der aktivierenden Wirkung der CO-Gruppe des Säurerestes auf die benachbarte 4-ständige Hydroxylgruppe war es wahrscheinlich, daß diese Gruppe zuerst sulfoniert werden würde, und danach die Hauptprodukte die 4-Naphthalinsulfo-Verbindungen darstellen sollten. Diese Auffassung betrachten wir durch die folgenden Umwandlungen als bewiesen.

<sup>1)</sup> vergl. XIX. Mitteil. B. 68, 601 [1935].

<sup>2)</sup> Bezügl. dieser Bezeichnung vergl. XX. Mitteil. B. 71, 562 [1938].

<sup>3)</sup> Die beiden anderen Möglichkeiten, nämlich die Bildung von Derivaten der 3.4-Anhydro-fructose sowie der 4.5-Anhydro-tagatose, haben wir nicht in Betracht gezogen. In diesen Verbindungen wäre der Pyranose-Ring an den Äthylenoxyd-Ring in *trans*-Stellung angegliedert, was zwar im Modell ohne große Verzerrung des 6-gliedrigen Ringes möglich ist, doch liegen experimentelle Anhaltspunkte für ihre Existenzfähigkeit bisher nicht vor.

<sup>4)</sup> vergl. F. Fischer u. H. Noth, B. 51, 321 [1918].

3-Benzoyl-4.5-di-*p*-tosyl-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*d*-fructose (I) wird in Aceton von *n*-NaOH nur langsam verseift, doch gelingt es, eine gut kristallisierte Mono-*p*-tosyl-1.2-isopropyliden-anhydro-ketose zu isolieren. Da in dieser Verbindung noch die eine Tosyl-Gruppe des Ausgangsmaterials erhalten geblieben ist, kann nur die 4-ständige Tosyl-Gruppe nach Verseifung der Benzoyl-Gruppe unter Bildung eines Äthylenoxyd-Ringes ausgetreten sein. Das Verseifungs-Produkt wäre demnach als 5-*p*-Tosyl-3.4-anhydro-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*d*-tagatose (II) aufzufassen. Die Verbindung ist also isomer zu der von Ohle und Just<sup>1)</sup> bereiteten 5-*p*-Tosyl-3.4-anhydro-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*d*-psicose.

Spaltet man nun die Diacetyl- $\beta$ -naphthalinsulfo-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*d*-fructose — in diesem Falle eignet sich die umesternde Spaltung mit Natriummethylat besser —, so erhält man eine schlecht kristallisierende Anhydro-monoaceton-ketose, die sich aber gut als Acetyl-Derivat vom Schmp. 79.5—81° isolieren läßt, und zwar in einer Ausbeute von über 60% der Theorie. Die über dieses Acetat gereinigte Anhydro-Verbindung liefert nun bei der Tosylierung die oben angeführte Verbindung II, ist also selbst als 3.4-Anhydro-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*d*-tagatose (III), und das zu ihrer Gewinnung verwendete Ausgangsmaterial als 3.5-Diacetyl-4- $\beta$ -naphthalinsulfo-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*d*-fructose (IV) anzusprechen.

Ein Vergleich der Drehungen der Derivate von Anhydro-psicose und -tagatose (s. Tafel 1) zeigt, daß durch die Veresterung der 5-ständigen OH-Gruppe die Drehung bei beiden Stoffen um den gleichen Betrag nach rechts verschoben wird, ein Umstand, der auf die enge Verwandtschaft dieser Verbindungsreihen hinweist.

Tafel 1.

	Drehungen der Acyl-Derivate der 3.4-Anhydro-1.2-isopropyliden-			
	$\beta$ - <i>d</i> -tagatose		$\beta$ - <i>d</i> -psicose	
	$[\alpha]_D$	$\Delta$	$[\alpha]_D$	$\Delta$
$\beta$ -Naphthalinsulfo- . . . . .	— 38.7°			
<i>p</i> -Tosyl- . . . . .	— 27.0°	53.7°	+ 4.7°	52.3°
Freie Anhydro-Verbindung ..	— 80.7°	52.1°	— 47.6°	53.5°
Acetyl- . . . . .	— 28.6°		+ 5.9°	

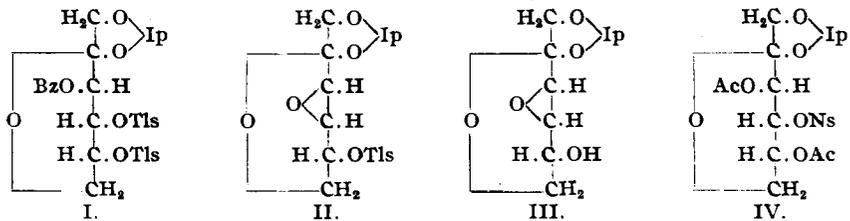
Lösungsmittel: Chloroform.

Worauf ist nun die starke Bevorzugung der unter Waldenscher Umkehrung verlaufenden Reaktion IV  $\rightarrow$  III zurückzuführen? Entweder wird die Acetyl-Gruppe 3 wesentlich schneller verseift als die Acetyl-Gruppe 5, oder die räumliche Anordnung der Naphthalinsulfo-Gruppe, insbesondere die der am S-Atom stehenden O-Atome, ist günstiger für die Übernahme der elektrischen Ladung von dem nach der Verseifung gebildeten Alkoholat-Ion in Stellung 3 als von dem in Stellung 5.

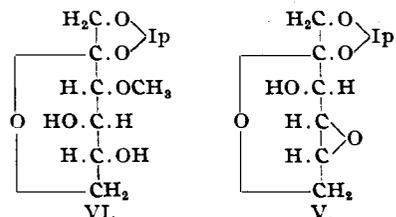
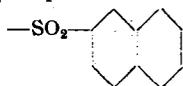
Die Verseifung des vorwiegend aus 3-Acetyl-4- $\beta$ -naphthalinsulfo-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*d*-fructose bestehenden Sirups mußte darüber

Auskunft geben können. Die alkalische Spaltung und nachfolgende Acetylierung der wasserlöslichen Reaktionsprodukte ergab einen Sirup von  $[\alpha]_D$ :  $-60.3^\circ$ , der also erhebliche Mengen einer stärker linksdrehenden Verbindung enthalten mußte, und auch auf Animpfen mit der Acetyl-Verbindung von III nicht zur Krystallisation zu bringen war. Nach Fraktionierung im Hochvakuum gelang schließlich eine partielle Abtrennung der stark drehenden Komponente oder richtiger gesagt, Komponenten. Es handelte sich um ein Gemisch von 1.2-Isopropyliden- $\beta$ -*d*-fructose und ihrem Triacetyl-derivat, in dem vielleicht noch eine Monoacetyl-Verbindung der gleichen Muttersubstanz enthalten ist. Dasselbe Gemisch wurde auch zuweilen, aber in viel geringerer Menge, bei der Verseifung von IV erhalten. Da das sirupöse Ausgangsmaterial neben der 3-Acetyl-4.5-dinaphthalinsulfo-Verbindung wahrscheinlich auch erhebliche Mengen der 3-Acetyl-5-naphthalinsulfo-monoaceton-fructose enthält, ist anzunehmen, daß die Monoaceton-fructose und ihre Acetyl-Derivate auf den letztgenannten Stoff zurückzuführen sind, denn III und ihr Acetat sind bei den in Frage kommenden Temperaturen und Reagenzien so beständig, daß sie nicht in Fructose-Derivate übergehen dürften. Aus den Drehungen des Sirups und der in Frage kommenden Verbindungen ergibt sich seine Zusammensetzung zu 70–75% an Acetyl-Derivat von III und 25–30% Fructose-Derivaten. Die verschiedene Verseifungsgeschwindigkeit der Acetylgruppen in IV ist demnach nicht die Ursache für die anscheinend ausschließliche Bildung von III.

Dafür spricht ferner, daß der 3-Benzoyl-4-naphthalinsulfo-5-acetyl-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*d*-fructose der Sulfonsäurerest von Natrium-methylat außerordentlich langsam entzogen wird. Das Verhalten dieser Substanz entspricht durchaus dem der 3-Benzoyl-4.5-di-*p*-tosyl-Verbindung I. Da die Acetyl-Gruppe leicht durch Umesterung abgespalten wird, ist die langsame Ablösung der Naphthalinsulfo-Gruppe fast ausschließlich bedingt durch die nur langsam erfolgende Entfernung der Benzoyl-Gruppe. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, daß die Ablösung eines Sulfonsäurerestes unter Äthylenoxyd-Bildung nur dann stattfindet, wenn die daran teilnehmende OH-Gruppe die *trans*-Stellung einnimmt.



Ip = Isopropyliden  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$   
 Bz = Benzoyl  $-\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   
 Tls = *p*-Tosyl  $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4$   
 Ac = Acetyl  $-\text{CO} \cdot \text{CH}_3$   
 Ns =  $\beta$ -Naphthalinsulfo



Während III in Pyridin von Acetanhydrid bei 20° nur an der OH-Gruppe 5 acetyliert wird, öffnet sich beim Kochen von III mit einem Gemisch von Eisessig-Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Pyridin als Katalysator auch der Äthylenoxyd-Ring, wobei über 50% Triacetyl-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*d*-fructose entstehen. Die Bildung einer anderen Triacetyl-monoaceton-ketose findet nicht in merklichem Umfange statt. Die übrigen 50% müssen sich in anderer Weise zu wasser-löslichen bzw. nicht destillierbaren Stoffen umgesetzt haben.

Auch gegen Natriummethylat ist III recht beständig. Ihr Acetat kann alkalisch verseift werden, ohne daß der Äthylenoxyd-Ring in Mitleidenschaft gezogen wird. Er ist in der Tat merklich stabiler als in der analogen Psicose-Verbindung von Ohle und Just. Die Aufspaltung dieses Ringes erfolgt daher auch nicht so einheitlich, aber — und das ist das Charakteristische — in anderem Sinne als bei der Addition von Essigsäure. Als Hauptprodukt entsteht nämlich nicht die 4-Methyl-aceton-fructose, sondern ein Methyläther, der von der 4-Methyl-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*d*-sorbose von Ohle und Just verschieden ist, aber bei der Methylierung die gleiche Trimethyl-mono-aceton-*d*-sorbose liefert, also nur 3-Methyl-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*d*-sorbose (VI) sein kann.

Verdünte Mineralsäuren greifen den Äthylenoxydring gleichfalls verhältnismäßig schwer an. Wir konnten daher die 3.4-Anhydro- $\beta$ -*d*-tagatose selbst isolieren. Sie zeigt ansteigende Mutarotation. Die *d*-Tagatose mutarotiert bekanntlich nicht. Ihre Drehung liegt bei etwa +1° und ist anscheinend die Gleichgewichtsdrehung. Wir nehmen daher an, daß in unserem Tagatose-Derivat die Stabilisierung der  $\beta$ -Form durch den 3.4-Äthylenoxyd-Ring bedingt wird. Diese Stabilisierung ist aber nur verständlich, wenn das Sauerstoffatom des Äthylenoxydringes und die CH<sub>2</sub>OH-Gruppe 1 die *cis*-Stellung einnehmen. In diesem Falle kann eine intramolekulare Absättigung der entgegengesetzt geladenen Dipol-Enden des Äthylenoxydringes und der primären Carbinolgruppe erfolgen<sup>5)</sup>.

Mit Phenylhydrazin reagiert der Anhydrozucker anomal. Es entsteht ein amorphes Substanzgemisch, aus dem nur Spuren eines krystallisierten Stoffes vom Schmp. 206° isoliert werden konnten.

Auch die durch saure Hydrolyse aus VI gewonnene 3-Methyl-*d*-sorbose war krystallisiert zu erhalten. Sie dreht links und zeigt keine Mutarotation. Diese zunächst auffällige Erscheinung wird aber verständlich, wenn man den Einfluß der Methylierung in 2- und 3-Stellung bei verschiedenen Aldosen, insbesondere in der gleichen sterischen Gruppe, auf die Stabilitäts-Verhältnisse der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen vergleicht. Durchweg wird bei den 2-Methylaldosen die  $\beta$ -Form begünstigt, während die entsprechenden freien Zucker in der  $\alpha$ -Form krystallisieren. Bei den 3-Methyl-Zuckern ist der Einfluß auf das Stabilitäts-Verhältnis der beiden Anomeren wieder gering. Wir möchten diesen Effekt gleichfalls durch eine Absättigung der Dipole der C.OH-Gruppe 1 und der C.OCH<sub>3</sub>-Gruppe 2 deuten, die nur bei *cis*-Stellung dieser beiden Gruppen eintreten kann.

Bei den Ketosen wird dieser intramolekulare Ausgleich der C.OH-Gruppe 2 und der CH.OCH<sub>3</sub>-Gruppe 3 verändert durch die Mitwirkung

<sup>5)</sup> Vergl. dazu die Ausführungen der folgenden Mitteilung.

der primären Carbinol-Gruppe 1. Hier wird gegenüber der freien Fructose sowohl die  $\beta$ - als auch die  $\alpha$ -Form stabilisiert. Demgemäß krystallisiert die freie 3-Methyl-fructose wie die Fructose selbst in der  $\beta$ -Form, aber ihre Gleichgewichtsdrehung ist nach rechts verschoben. Da sterisch der  $\beta$ -*d*-Fructose die  $\alpha$ -*d*-Sorbitose entspricht, wäre bei der 3-Methyl-*d*-sorbitose eine Verschiebung der Gleichgewichtsdrehung nach links zu erwarten, was in der Tat beobachtet wird.

Tafel 2. Einfluß der Methylierung auf die Stabilität der anomeren Zucker.  
Alle Werte beziehen sich auf wäßrige Lösungen.

<i>d</i> -Xylose .....	+ 92.0° → + 19.0°	<i>d</i> -Sorbitose .....	+ 42.9°
2-Methyl- <i>d</i> -xylose <sup>6)</sup> ...	- 23.9° → + 35.9°	3-Methyl- <i>d</i> -sorbitose .	- 28.3°
3-Methyl- <i>d</i> -xylose <sup>7)</sup> ....	+ 52.0° → + 14.8°	4-Methyl- <i>d</i> -sorbitose .	+ 33.2° → + 27.5°
<i>d</i> -Glucose .....	+ 111.2° → + 52.5°		
2-Methyl- <i>d</i> -glucose <sup>8)</sup> ...	+ 18.6° → + 61.9°		
3-Methyl- <i>d</i> -glucose ....	+ 104.0° → + 55.3°		
<i>d</i> -Galaktose .....	+ 144.0° → + 80.5°	<i>d</i> -Fructose .....	- 104.0° → - 92.1°
2-Methyl- <i>d</i> -galaktose <sup>9)</sup> .	+ 53.0° → + 82.6°	3-Methyl- <i>d</i> -fructose .	- 84.1° → - 53.5°

Sofern nichts anderes bemerkt ist, sind die Angaben dem Tabellen-Werk von Vogel und Georg entnommen.

Von besonderem Interesse ist nun aber ein Vergleich der von uns mitgeteilten Befunde mit denen, die G. J. Robertson und C. F. Griffith<sup>10)</sup> bei der entsprechenden Untersuchung in der Glucose-Reihe erhoben haben. Sie erhielten aus 4.6-Benzyliden-3-*p*-tosyl- $\alpha$ -methyl-glucopyranosid mit Alkali 2.3-Anhydro-4.6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-allopyranosid und daraus mit Natriummethylat 2-Methyl-4.6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-altropyranosid und analog aus 2-*p*-Tosyl-4.6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-glucopyranosid 2.3-Anhydro-4.6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-mannopyranosid und 3-Methyl-4.6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-altropyranosid. Der besseren Übersicht wegen sind diese Zusammenhänge in Tafel 3 an Hand der Raumformeln dargestellt.

Man ersieht daraus, daß der Eintritt des Methylat-Ions in das Zuckerskelett in verschiedener Weise dirigiert wird, das eine Mal an das der maskierten CO-Gruppe benachbarte C-Atom, das andere Mal an das um 1 C-Atom weiter entfernte. Wenn dem eine Gesetzmäßigkeit zugrunde liegt, so kann die dirigierende Wirkung nur vom C-Atom 1 der Glucose bzw. dem C-Atom 2 der Fructose mit den unmittelbar an sie gebundenen Substituenten ausgehen, während die Wirkung der anderen Gruppen anscheinend von untergeordneter Bedeutung ist. Damit wird aber nahe gelegt, die Ursache der dirigierenden Wirkung in dem polaren Bau der am C-Atom 1 der Aldosen (C-Atom 2 der Ketosen) anschließenden Bindungen bzw. Gruppen zu suchen. Wir betrachten füglich die Direktionskraft als eine Wirkung der gegenseitigen Überlagerung des Dipols der glykosidischen Gruppe mit dem des Äthylenoxyd-

<sup>6)</sup> G. J. Robertson u. T. H. Speedie, Journ. chem. Soc. London **1934**, 824.

<sup>7)</sup> P. A. Levene u. A. L. Raymond, Journ. biol. Chem. **102**, 331 [1933].

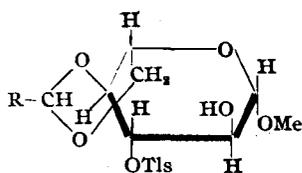
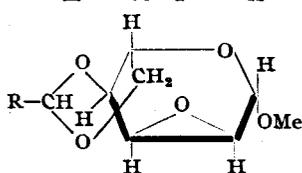
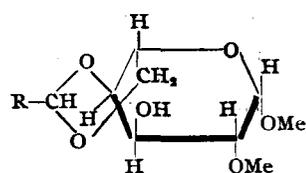
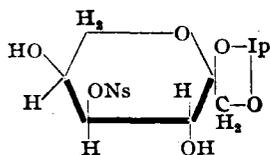
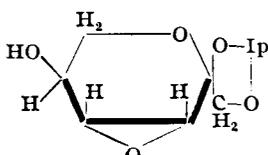
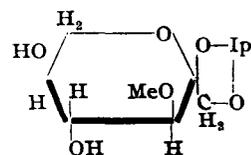
<sup>8)</sup> E. Pacsu, B. **58**, 1455 [1925], vom Entdecker damals irrtümlich als 4-Methylglucose bezeichnet.

<sup>9)</sup> J. W. H. Oldham u. D. J. Bell, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 323 [1938].

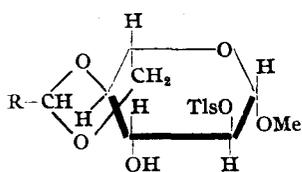
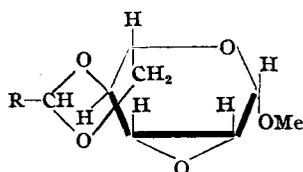
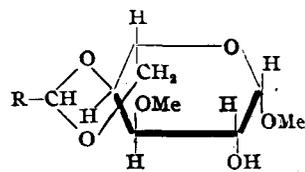
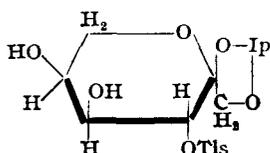
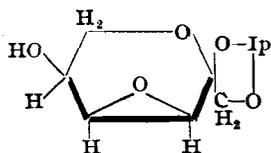
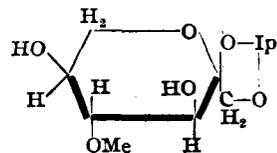
<sup>10)</sup> Journ. chem. Soc. London **1935**, 1193.

Tafel 3. Bildung und Öffnung diskundärer Äthylenoxyde.

## Konstellation A.

Benzyliden-3-*p*-tosyl- $\alpha$ -methyl-*D*-glucosidBenzyliden-2,3-anhydro- $\alpha$ -methyl-*D*-allosidBenzyliden-2-methyl- $\alpha$ -methyl-*D*-altrosid1,2-Aceton-4-naphthalin-sulfo- $\beta$ -*D*-fructose1,2-Aceton-3,4-anhydro- $\beta$ -*D*-tagatose1,2-Aceton-3-methyl- $\beta$ -*D*-sorbose

## Konstellation B.

Benzyliden-2-*p*-tosyl- $\alpha$ -methyl-*D*-glucosidBenzyliden-2,3-anhydro- $\alpha$ -methyl-*D*-mannosidBenzyliden-3-methyl- $\alpha$ -methyl-*D*-altrosid1,2-Aceton-3-*p*-tosyl- $\beta$ -*D*-fructose1,2-Aceton-3,4-anhydro- $\beta$ -*D*-psicose1,2-Aceton-4-methyl- $\beta$ -*D*-sorbose

ringes. Sie muß dadurch bestimmt sein, daß die Gruppen einmal die *cis*-Stellung, das andere Mal die *trans*-Stellung zueinander einnehmen. Es kommt also nicht allein darauf an, welche Konfiguration das C-Atom 1 der Aldose bzw. das C-Atom 2 der Ketose hat. Wir wissen zwar, daß das C-Atom 1 in der  $\alpha$ -*D*-Glucose die entgegengesetzte Konfiguration hat wie das C-Atom 2 in der  $\beta$ -*D*-Fructose, die Konstellation der Hydroxyl-Gruppen 1 und 2 der Aldosen (2 und 3 der Ketosen) in den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen können wir aber noch nicht mit Sicherheit festlegen.

Es ist daher zweckmäßig, die 2,3-Anhydro-aldosen und 3,4-Anhydroketosen vorläufig in die beiden folgenden Gruppen einzuteilen:

1) Verbindungen mit der Konstellation A: Das eintretende Alkoholat-Ion geht vorwiegend an das C-Atom 2 (bzw. 3 der Ketosen),

2) Verbindungen mit der Konstellation B: Das zu addierende Alkoholat-Ion tritt vorwiegend an das C-Atom 3 (bzw. 4 der Ketosen). In Tafel 3 ist die Konstellation A als die *trans*-Konstellation im Sinne der früheren Ausführung<sup>2)</sup> angenommen.

Dieses Reaktionsprinzip ist natürlich nicht mehr gültig, wenn in der Nähe der Äthylendioxydgruppe ein anderer stark polarer Substituent eingeführt wird. So ist offenbar das gegenüber der glykosidischen Gruppe sehr viel stärkere Dipolmoment der Acetyl-Gruppe dafür verantwortlich, daß die Acetylierung des Acetats von III nicht zum Sorbose-, sondern vorwiegend zum Fructose-Derivat führt, das eintretende Acetat-Ion also trotz Zugehörigkeit der Verbindung zur 1. Gruppe an das C-Atom 4 dirigiert wird.

Weitere Beispiele, welche die hier entwickelte Hypothese stützen, bringen wir in der folgenden Mitteilung.

Hrn. Prof. Schoeller und der Schering A.-G. möchten wir auch bei dieser Gelegenheit unsern verbindlichsten Dank für die Belieferung mit Diaceton-fructose aussprechen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 3-Benzoyl-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*d*-fructose (früher 3-Benzoyl- $\alpha$ -monoaceton-fructose).

E. Fischer und Noth<sup>4)</sup> benutzten zur Hydrolyse der Benzoyl-1.2,4.5-diaceton- $\beta$ -*d*-fructose eine Mischung von Aceton und *n*-Salzsäure. Bei größeren Ansätzen ist aber die Spaltung mit der 10-fachen Menge 80-proz. Essigsäure bei etwa 40° zu empfehlen. Die Abspaltung der 4.5-ständigen Isopropyliden-Gruppe ist in 24 Stdn. beendet. Man dampft im Vak. ein und entfernt die letzten Reste der Essigsäure durch nochmaliges Destillieren mit Wasser und Toluol im Vak. Ausb. 90—95% d. Theorie. Den von Fischer und Noth angegebenen Schmp. 202—204° konnten wir auch nach wiederholtem Umkrystallisieren nicht erreichen. Der beste Wert war 197—199°. Offenbar macht sich bei diesen Temperaturen bereits die umesternde Wirkung des Glas-Alkalis bemerkbar, da wir nicht wie jene Autoren mit Schmelzpunktsröhrchen aus Jenaer Glas gearbeitet haben.

Die Drehungen der nach dem Aceton-Salzsäure- und nach dem Essigsäure-Verfahren hergestellten Präparate waren gleich (—151.8° und —151.0°).

Beide Präparate gaben bei der Acetonierung mit CuSO<sub>4</sub> in 43 Stdn. 74% d. Th. 3-Benzoyl-diaceton-fructose vom Schmp. 105—106°, ein Beweis dafür, daß bei der Aceton-Abspaltung keine Benzoylwanderung eingetreten ist.

#### 3-Acetyl-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*d*-fructose.

Noch ungünstiger ist die Vorschrift von Fischer und Noth zur Herstellung größerer Mengen dieser, relativ gut wasserlöslichen Verbindung. Aber auch das Essigsäure-Verfahren bewährte sich nicht, weil die 1.2-ständige Isopropyliden-Gruppe hier leichter abgespalten wird als bei dem entsprechenden Benzoyl-Derivat. Am besten führte die folgende Modifikation des Fischerschen Verfahrens zum Ziel.

120 g 3-Acetyl-1.2,4.5-di-isopropyliden- $\beta$ -*d*-fructose wurden in 480 ccm *n*-Propanol bei 40° gelöst und mit 480 ccm 40° warmer *n*/<sub>3</sub>-Schwe-

felsäure vermischt. Nach 1 Stde. neutralisierten wir die auf 15° abgekühlte Mischung unter Turbinieren mit 13.3 ccm 10-n. Natronlauge gegen Kongorot, wobei schließlich eine Trennung in zwei Schichten eintrat. Um den Wasserentzug weiter zu treiben, wurden noch 75 g wasserfreies Natriumsulfat zugegeben. Nachdem dieses in Lösung gegangen war, hoben wir die Propanol-Lösung im Scheidetrichter ab und dampften sie im Vak. auf den 3. Teil ein. Dabei krystallisierte bereits ein großer Teil der Monoaceton-Verbindung aus. Nach Absaugen dieses Anteils wurde der Rest durch vollständiges Eindampfen im Vak. gewonnen. Die Reinigung erfolgte durch Extraktion mit Äther im Soxhlet. Ausb. 73 g vom Schmp. 152—153° (70% d. Th.).

### 3 - Benzoyl - 4.5 - di - *p* - tosyl - 1.2 - isopropyliden - $\beta$ - *d* - fructose.

Ein Gemisch von 10 g 3-Benzoyl-monoaceton-fructose, 35 ccm Pyridin und 12 g *p*-Tosylchlorid wurde 3 Tage bei etwa 40° aufbewahrt. Beim Eingießen in Eiswasser fiel ein bald krystallisierendes Öl, das durch Umlösen aus einem Gemisch von 3 Tln. Benzin und 1 Tl. Benzol gereinigt wurde. Ausb. 13.3 g vom Schmp. 164—165° (mit anschließend. Zers.) (68% d. Th.).

$[\alpha]_D^{20}$ : = 175.0° (Chloroform;  $c = 1.04$ ).

0.1634 g Sbst.: 0.3408 g CO<sub>2</sub>, 0.0737 g H<sub>2</sub>O. — 0.0855 g Sbst.: 0.0631 g BaSO<sub>4</sub>. C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub> (632.4). Ber. C 56.93, H 5.10, S 10.14. Gef. C 56.88, H 5.05, S 10.14.

### 3 - Benzoyl - 4.5 - di - $\beta$ - naphthalinsulfo - 1.2 - isopropyliden - $\beta$ - *d* - fructose.

Ein Gemisch von 6.2 g Benzoyl-monoaceton-fructose, 18 ccm Pyridin und 9.5 g  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid wurde 24 Stdn. bei 20° aufbewahrt, dann mit Chloroform verdünnt und in üblicher Weise durch Ausschütteln mit Wasser, verd. Schwefelsäure und Bicarbonatlösung aufgearbeitet. Der beim Eindampfen der mit CaCl<sub>2</sub> getrockneten Chloroformlösung verbliebene Rückstand gab beim Umkrystallisieren aus Benzol 9.5 g (71% d. Th.) der obigen Verbindung. Sie hat keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei etwa 150°.

$[\alpha]_D^{20}$ : —121.2° (Chloroform;  $c = 1.32$ ).

0.1077 g Sbst.: 0.0713 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub> (704.4). Ber. S 9.11. Gef. S 9.09.

### 3 - Acetyl - 4.5 - di - *p* - tosyl - 1.2 - isopropyliden - $\beta$ - *d* - fructose.

Ein Gemisch von 3.2 g Acetyl-monoaceton-fructose, 10 ccm Pyridin und 5.3 g *p*-Tosylchlorid wurde 2 Tage bei etwa 40° aufbewahrt, wobei die Masse fast schwarz wurde. Beim Eingießen in Wasser fiel ein dunkelbraunes Öl, dessen alkoholische Lösung nach Kochen mit Tierkohle 2.7 g Krystalle abschied. Nach nochmaligem Umlösen aus Alkohol erhielten wir 2 g der reinen Verbindung vom Schmp. 127—128° (29% d. Th.).

$[\alpha]_D^{20}$ : —119.5° (Chloroform;  $c = 2.87$ ).

4.626 mg Sbst.: 8.915 mg CO<sub>2</sub>, 2.150 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub> (570.4). Ber. C 52.60, H 5.30. Gef. C 52.58, H 5.20.

### 3 - Acetyl - 4.5 - di - $\beta$ - naphthalinsulfo - 1.2 - isopropyliden - $\beta$ - *d* - fructose.

Ein Gemisch von 5 g 3-Acetyl-monoaceton-fructose, 30 ccm Pyridin und 8.7 g  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid wurde 2 Tage bei etwa

40° aufbewahrt, mit Benzol verdünnt und durch Ausschütteln mit Wasser, verd. Schwefelsäure und Bicarbonatlösung aufgearbeitet. Nach Abdestillieren des Benzols im Vak. fiel die Substanz als Sirup an, der beim Anreiben mit Alkohol krystallisierte. Nach 3-maligem Umlösen aus Alkohol schmolz die Verbindung bei 132—133°. Ausb. 6.5 g (53% d. Th.).

$[\alpha]_D^{20}$ : —100.0° (Chloroform;  $c = 2.87$ ).

0.1063 g Sbst.: 0.0776 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub> (642.4). Ber. S 9.98. Gef. S 10.03.

### 3.5-Diacetyl-4-β-naphthalinsulfo-1.2-isopropyliden-β-d-fructose.

In eine mit Kältemischung gut gekühlte Lösung von 70 g 3-Acetylmonoaceton-fructose und 350 ccm Pyridin wurden in kleinen Portionen 62 g β-Naphthalinsulfochlorid eingetragen. Nachdem die Lösung noch 17 Stdn. bei etwa 40° aufbewahrt worden war, destillierten wir den Pyridinüberschuß im Vak. ab, nahmen den Rückstand mit Äther und Wasser auf, reinigten die ätherische Lösung in üblicher Weise, trockneten mit CaCl<sub>2</sub>, verdampften den Äther im Vak., nahmen den bläsigen Rückstand mit 250 ccm Pyridin auf, gaben wiederum unter guter Kühlung 40 ccm Acetanhydrid hinzu und beließen das Reaktionsgemisch 18 Stdn. bei 40°. Das Gemisch wurde mit Benzol verdünnt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus der 5-fachen Menge Methanol erhielten wir 60 g der reinen Verbindung vom Schmp. 142.5—143° (47% d. Th.).

$[\alpha]_D^{20}$ : —116.1° (Chloroform;  $c = 1.12$ ).

0.1243 g Sbst.: 0.0578 g BaSO<sub>4</sub>. — 23.17 mg Sbst.: 2.85 ccm  $n_{30}$ -NaOH.

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>S (494.3). Ber. S 6.49, COCH<sub>3</sub> 17.41. Gef. S 6.39, COCH<sub>3</sub> 17.61.

Aus den vereinigten Mutterlaugen konnten noch 14.1 g krystallisierter Substanz gewonnen werden, die aber nicht mehr einheitlich ist und bisher nicht getrennt werden konnte.

### 3-Benzoyl-4-β-naphthalinsulfo-5-acetyl-1.2-isopropyliden-β-d-fructose.

Eine Mischung von 5 g 3-Benzoylmonoaceton-fructose, 15 ccm Pyridin und 3.8 g β-Naphthalinsulfochlorid wurde 3 Tage bei etwa 40° aufbewahrt, mit Äther verdünnt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Beim Abdestillieren des Äthers blieb ein mit Krystallen durchsetzter Sirup, aus dem durch Anreiben mit wenig Äther 1.2 g der Di-naphthalinsulfo-Verbindung abgetrennt werden konnten. Der nicht krystallisierte Anteil wurde mit Acetanhydrid und Pyridin behandelt. Durch Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Alkohol stieg der Schmp. auf 135—136°.

$[\alpha]_D^{20}$ : —160.0° (Chloroform;  $c = 1.88$ ).

22.39 mg Sbst.: 49.83 mg CO<sub>2</sub>, 10.20 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>S (556.3). Ber. C 60.40, H 5.07. Gef. C 60.71, H 5.09.

### 5-p-Tosyl-3.4-anhydro-1.2-isopropyliden-β-d-tagatose. (II).

Bei dem Versuch, aus der 3-Benzoyl-4.5-di-p-tosyl-acetonfructose (I) die Benzoylgruppe katalytisch nach Zemplén abzuspalten, stellte sich heraus, daß trotz der geringen Konzentration der Natriummethylat-

Lösung auch Toluolsulfonsäure abgespalten und damit die Umesterung zum Stillstand gebracht wurde. Beim Kochen einer Lösung von 2 g I in 80 ccm Methanol, das 7.5% der äquimolekularen Menge Methylat enthielt, war dieses nach 1 Stde. völlig verbraucht. Nach Eindampfen im Vak. und Umkrystallisieren des Rückstandes aus einem Gemisch gleicher Teile Benzin und Benzol wurden 1.6 g Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Durch Behandlung mit der äquimolekularen Menge Natriummethylat erreichten wir aber keine glatte Umwandlung in II. Dagegen erwies sich der folgende Weg als gangbar.

Eine siedende Lösung von 5 g I in 150 ccm Alkohol, der noch 10 ccm Wasser zugefügt worden waren, wurde im Laufe von 3 Stdn. tropfenweise mit 15.8 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) versetzt. Mit der Zugabe neuen Alkalis warteten wir jeweils so lange, bis der vorher zugesetzte Tropfen neutralisiert war. Indicator Phenolphthalein. Der beim Eindampfen im Vak. verbliebene Rückstand wurde durch Extraktion mit Wasser von den Na-Salzen befreit. Es blieben 2.5 g vom Schmp. 112—117° ungelöst. Es handelt sich um ein Gemisch von wenig I und viel II, dessen Trennung durch fraktionierte Krystallisation nicht glückte. Es wurde in viel Benzol gelöst und mit der gleichen Menge Benzin vermischt. Beim langsamen Eindunsten der Lösung schied sich ein Gemisch von Nadeln von I und großen Prismen von II ab, die durch Auslesen abgetrennt werden konnten. Nochmaliges Umlösen dieser Krystalle aus dem gleichen Kohlenwasserstoff-Gemisch ergab 1 g der reinen Verbindung vom Schmp. 117—118° (= 35% d. Th.).

$[\alpha]_D^{25}$ : —27.0° (Chloroform;  $c = 1.11$ ).

23.44 mg Sbst.: 46.43 mg CO<sub>2</sub>, 11.94 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1051 g Sbst.: 0.0667 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>S (356.2). Ber. C 53.90, H 5.66, S 9.00. Gef. C 54.02, H 5.70, S 8.71.

### 3.4-Anhydro-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*d*-tagatose (III).

Zu einer siedenden Lösung von 60.1 g IV in 500 ccm absol. Methanol ließen wir innerhalb von 35 Min. 50 ccm Natriummethylat-Lösung zutropfen, die aus 2.8 g Natrium bereitet worden war. Nach dieser Zeit hatte sich so viel naphthalinsulfonsaures Natrium abgeschieden, daß weiteres Kochen wegen Stoßens der Flüssigkeit unmöglich war. Die Reaktion wurde daher bei etwa 50° zu Ende geführt, wozu weitere 2.5 Stdn. erforderlich waren. Nach Absaugen des Na-Salzes wurde im Vak. eingedampft. Die Operation muß gegebenenfalls mehrmals unterbrochen werden, um das ausfallende Natrium-naphthalinsulfonat abzutrennen. Der schließlich angefallene Rückstand wurde mit Benzol erschöpfend extrahiert, wobei der Rest des Na-Salzes zurückblieb. Der durch Eindampfen der Benzollösung gewonnene Sirup enthielt noch ein wasser-unlösliches Produkt, das  $\beta$ -Naphthalinsulfo-Derivat von III, das aus Verunreinigungen von IV mit der Dinaphthalinsulfo-acetyl-aceton-fructose stammte. Zu seiner Entfernung wurde die Lösung des Sirups in wenig Methanol unter starkem Turbinieren in 500 ccm Wasser getropft. Nach Aufbewahren über Nacht hatte sich die Flüssigkeit geklärt, die nach Absaugen des Bodensatzes im Vak. eingedampft wurde. Rückstand 22 g Sirup (90% d. Th.). Dieser wurde mit 50 ccm Pyridin und 50 ccm Acetanhydrid 22 Stdn. bei etwa 40° aufbewahrt, nach Abdestillieren der im Überschuß angewendeten Acetylierungsmittel im Vak. mit Benzol

aufgenommen und wie üblich durch Ausschütteln der Benzol-Lösung gereinigt. Durch Eindampfen der Benzol-Lösung wurde ein Sirup erhalten, der beim Anreiben mit 5 ccm Benzol und 20 ccm Benzin sofort krystallisierte. Dieses Rohprodukt (19 g) war schon fast rein. Durch Auflösen in 20 ccm Benzol und langsamen Zusatz von 80 ccm Benzin wurden 14.5 g der reinen Verbindung vom Schmp. 80—81° erhalten, aus den Mutterlaugen weitere 3.2 g, so daß die Ausbeute 62% d. Th. an reiner Acetylverbindung von III betrug. Die wirklich gebildete Menge von III dürfte erheblich größer sein.

$[\alpha]_D^{25}$ : —28.6° (Chloroform;  $c = 1.50$ ).

5.350 mg Subst.: 10.575 mg CO<sub>2</sub>, 3.120 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (244.1). Ber. C 54.07, H 6.61. Gef. C 53.96, H 6.53.

Die Halbmikro-Acetyl-Bestimmung nach Kuhn gab viel zu hohe Werte infolge Bildung flüchtiger Säuren aus dem Zucker-Skelett.

Zur Abspaltung der Acetyl-Gruppe wurden 16 g der Acetyl-Verbindung in 160 ccm absol. Methanol mit 5% der äquimolekularen Menge Natriummethylat  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Die mit  $n/_{10}$ -Salzsäure neutralisierte Flüssigkeit dampften wir im Vak. ein und destillierten den Sirup im Hochvakuum. Sd.<sub>0.1</sub> 111—113° (Bad 140—150°). Das Destillat wog 10.9 g = 82% d. Th. und krystallisierte. Die völlige Reinigung ist sehr verlustreich, da die Verbindung überall leicht löslich ist. Durch Umlösen aus wenig Essigester und dann aus Petroläther wurde der Schmelzpunkt auf 81—82° gebracht. Sie kann auch durch Sublimation unter 20 mm bei 80—100° gereinigt werden, doch ist dieser Prozeß noch langwieriger und verlustreicher als die Krystallisation.

$[\alpha]_D^{25}$ : —80.7° (Chloroform;  $c = 2.55$ );  $[\alpha]_D^{25}$ : —60.0° (Wasser;  $c = 2.66$ ).

3.915 mg Subst.: 7.715 mg CO<sub>2</sub>, 2.495 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (202.1). Ber. C 53.44, H 6.98. Gef. C 53.75, H 7.13.

Zur Überführung in das Tosyl-Derivat II wurde 1 g des Acetyl-Derivates vom Schmp. 80—81° zunächst mit Natriummethylat verseift und der dabei erhaltene Sirup (0.8 g = 96% d. Th.) ohne weitere Reinigung mit 30 ccm Pyridin und 1.4 g *p*-Tosylchlorid umgesetzt. Nach 40-stdg. Aufbewahren bei 20° gab die übliche Aufarbeitung sofort ein Präparat vom konstanten Schmp. 117—118°. Ausb. 0.8 g (57% d. Th.). Durch Zumischung von II wurde er nicht verändert.  $[\alpha]_D^{25}$ : —26.8° (Chloroform;  $c = 1.084$ ). II und das *p*-Tosyl-Derivat von III sind also identisch.

#### 3.4-Anhydro-β-*d*-tagatose.

Eine Lösung von 3 g III in 130 ccm  $n/_{10}$ -Schwefelsäure wurde bei etwa 40° aufbewahrt, bis sich die Drehung nicht mehr merklich änderte. Anfangsdrehung im 1-dm-Rohr —1.36°;  $[\alpha]_D^{25}$ : —58.9°. Enddrehung nach 43 Stdn. +0.13°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +7.0° (bezogen auf Anhydro-tagatose). Die Lösung neutralisierten wir mit *n*-Kalilauge genau gegen Lackmus, dampften im Vak. ein, extrahierten den Rückstand 3-mal mit je 20 ccm absol. Alkohol, dampften die alkohol. Lösung wiederum im Vak. ein, nahmen den Sirup mit wenig Methanol auf und versetzten die Lösung vorsichtig tropfenweise mit Isopropanol. Beim Anreiben krystallisierte der Zucker. Durch wiederholtes Lösen in Methanol und Fällen mit Isopropanol wurden insgesamt 0.93 g des Anhydrozuckers vom Schmp. 142—145° (mit anschließender Zersetzung)

isoliert. Der Anhydrozucker reduziert kräftig Fehlingsche Lösung und löst sich leicht in Wasser und Methanol, sonst aber wenig. Die Krystallisation erfolgt sehr langsam, am besten durch allmähliches Eindunsten der Lösung in Methanol-Isopropanol.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-56.0^\circ \rightarrow +16.8^\circ$  (Wasser;  $c = 1.07$ ).

Die Mutarotation ist nach 21 Stdn. beendet.

4.405 mg Sbst.: 7.135 mg  $\text{CO}_2$ , 2.520 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$  (162.1). Ber. C 44.42, H 6.22. Gef. C 44.18, H 6.40.

### Triacetyl-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*d*-fructose aus III.

1 g der Acetyl-Verbindung von III wurde mit 10 ccm Eisessig, 5 ccm Acetanhydrid und 3 Tropfen Pyridin 1 Stde. auf  $100^\circ$  erwärmt und nach 40-stdg. Aufbewahren bei  $20^\circ$  im Vak. eingedampft. Den Rückstand lösten wir in 25 ccm Benzol und reinigten durch Ausschütteln mit Bicarbonatlösung. Nach Abdestillieren des Benzols blieben 1.1 g Sirup, der unter 0.12 mm bei einer Badtemperatur von  $185\text{--}205^\circ$  überging. Das Destillat krystallisierte spontan und gab beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von 5 Tln. Wasser und 1 Tl. Methanol 0.7 g reiner Triacetyl-mono-aceton-fructose vom Schmp.  $98.5\text{--}99.5^\circ$  und  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-135.7^\circ$  (Alkohol;  $c = 1.12$ ). Die Mischung dieses Präparates mit einem Standardpräparat zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

### 3-Methyl-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*d*-sorbose (VI).

10 g der Acetyl-Verbindung von III wurden mit einer Lösung von 4 g Natrium in 80 ccm absol. Methanol 4 Stdn. gekocht. Nach 15-stdg. Aufbewahren bei  $20^\circ$  neutralisierten wir die Flüssigkeit mit verd. Salzsäure gegen Phenolphthalein, filtrierten und dampften im Vak. ein. Den Rückstand extrahierten wir mit 150 ccm Essigester. Beim Abdestillieren des Essigesterschied sich die Verbindung bereits krystallisiert ab. Nach 3-maligem Umlösen aus Äther erhielten wir 4.12 g vom Schmp.  $121\text{--}122^\circ$  (43% d. Th.).

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-66.3^\circ$  (Alkohol;  $c = 4.23$ ).

27.91 mg Sbst.: 6.9 ccm  $n_{10}^2$ -Thiosulfat.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$  (234.1). Ber.  $\text{OCH}_3$  13.25. Gef.  $\text{OCH}_3$  12.78.

Aus den ätherischen Mutterlaugen wurde ein Sirup gewonnen, der unter 0.08 mm bei  $129\text{--}131^\circ$  (Bad  $155\text{--}170^\circ$ ) überging. Das Destillat wog 3.65 g und zeigte  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-98.7^\circ$  (Alkohol;  $c = 4.52$ ). Es muß also neben dem Sorbose-Derivat noch ein stärker links drehendes Produkt, vermutlich 4-Methyl-monoaceton-fructose, entstanden sein. Der Versuch, die beiden Methyl-Verbindungen über ihre Acetylierungsprodukte zu trennen, hatte keinen Erfolg.

Zur völligen Methylierung der 3-Methyl-aceton-sorbose wurden 2 g mit 4.25 g  $\text{Ag}_2\text{O}$  und 129 g  $\text{CH}_3\text{J}$  12 Stdn. gekocht. Wir isolierten ein Öl, von dem unter 0.05 mm 1.4 g bei  $121\text{--}125^\circ$  (Bad) übergingen.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-53.8^\circ$  (Alkohol,  $c = 5.98$ ). Die Methoxyl-Bestimmung ergab jedoch einen viel zu niedrigen Wert. Ber. 35.5%. Gef. 24.8%. Bei  $145\text{--}150^\circ$  (Bad) gingen 0.62 g Öl über, das beim Abkühlen erstarrte und anscheinend unverändertes Ausgangsmaterial war.

Nunmehr lösten wir die beiden Fraktionen zusammen in 13 ccm absol. thiophenfreien Benzol, gaben 1.3 g Na hinzu und kochten nach Beendigung der lebhaften  $H_2$ -Entwicklung noch 20 Min. Nach Entfernung des überschüss. Natriums wurden 6.6 g Jodmethyl zugefügt. Nach 5-stdg. Kochen arbeiteten wir auf und erhielten 1.3 g Öl vom Sdp.<sub>0.05</sub> 82—94° (Bad 101—145°),  $[\alpha]_D^{20}$ : —65.7° (Wasser;  $c = 3.19$ ), dessen Methoxylgehalt immer noch zu niedrig lag (33.42%).

Durch Wiederholung der Methylierung nach Freudenberg wurde 1 g Öl vom Sdp.<sub>0.2</sub> 99—101° erhalten, das nunmehr den richtigen Methoxylgehalt aufwies.

$[\alpha]_D^{19}$ : —52.3° (Wasser;  $c = 3.63$ ). Eine 2. Bestimmung ergab  $[\alpha]_D^{20}$ : —53.5° (Wasser;  $c = 4.08$ ). Ohle und Just fanden für den aus 4-Methyl-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*D*-sorbose bereiteten Trimethyläther vom Sdp.<sub>0.35</sub> 105—106°.

$[\alpha]_D^{20}$ : —59.6° (Wasser;  $c = 3.37$ ).

51.4, 25.61 mg Sbst.: 34.97, 17.75 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat.

$C_{12}H_{22}O_6$  (262.2). Ber. OCH<sub>3</sub> 35.50. Gef. OCH<sub>3</sub> 35.18, 35.84.

### 3-Methyl-*D*-sorbose.

Die Abspaltung der Isopropyliden-Gruppe aus der 3-Methyl-aceton-sorbose verlief mit  $n_{10}$ -Schwefelsäure bei 20° zu langsam, so daß sie schließlich bei 100° zu Ende geführt wurde. Anfangsdrehung im 1-dm-Rohr: —1.29°;  $[\alpha]_D^{20}$ : —64.5° ( $c = 2.00$ ) nach 17 Stdn. bei 20°: —0.65°; Enddrehung nach weiteren 3 Stdn. bei 100°: —0.46°;  $[\alpha]_D^{20}$ : —27.7° ( $c = 1.66$ ). Die Lösung wurde darauf gegen Lackmus genau neutralisiert und im Vak. eingedampft. Der Methylzucker wurde mit 50 ccm absol. Alkohol extrahiert und krystallisierte beim Abdestillieren des Alkohols. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Essigester schmolz der Zucker bei 152—153°. Die Ausbeute an krystallisiertem Rohprodukt war fast quantitativ.

$[\alpha]_D^{20}$ : —28.3° (Wasser,  $c = 3.58$ ).

5.068 mg Sbst.: 8.080 mg CO<sub>2</sub>, 3.270 mg H<sub>2</sub>O. — 4.048 mg Sbst.: 4.850 mg AgJ.  $C_7H_{14}O_6$  (194.1). Ber. C 43.30, H 7.27, OCH<sub>3</sub> 16.00. Gef. C 43.49, H 7.22, OCH<sub>3</sub> 15.83.

### 5- $\beta$ -Naphthalinsulfo-3.4-anhydro-1.2-isopropyliden- $\beta$ -*D*-tagatose.

Die bei der Spaltung von IV entstandene, wasserunlösliche Substanz wurde durch Umlösen aus Alkohol gereinigt und zeigte dann einen Zers.-Pkt. von 140°.  $[\alpha]_D^{20}$ : —38.7° (Chloroform;  $c = 1.14$ ).

4.014 mg Sbst.: 8.610 mg CO<sub>2</sub>, 1.920 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1579 g Sbst.: 0.0970 g BaSO<sub>4</sub>.  $C_{19}H_{20}O_7S$  (392.2). Ber. C 58.13, H 5.14, S 8.17. Gef. C 58.48, H 5.35, S 8.44.

### Spaltung der sirupösen 3-Acetyl-mononaphthalinsulfo-aceton-fructose.

68 g des gut getrockneten, zu einer blasigen Masse erstarrten Sirups wurden in 200 ccm Aceton und 50 ccm Wasser gekocht und im Verlauf von 2.5 Stdn. mit 20 ccm 10-*n*. NaOH versetzt. Zum Schluß wurden noch 5 ccm

nachgegeben und das Gemisch 45 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Natrium-naphthalinsulfonats wurde im Vak. eingedampft, der Rückstand 2 Tage im Vak.-Exsiccator über NaOH getrocknet und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung enthielt 34.8 g Substanz, die nach Abdestillieren des Äthers mit 25 ccm Alkohol verdünnt und in 800 ccm Wasser eingerührt wurde. Der in Wasser unlösliche Niederschlag lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol 3.8 g der 5-Naphthalinsulfo-3.4-anhydro-monoaceton-tagatose vom Schmp. 141° (Zers.). Die wäßrige Lösung wurde im Vak. eingedampft und ergab 21 g Sirup, der, wie früher beschrieben, sogleich acetyliert wurde. Ausb. 21.3 g Acetatgemisch vom Sdp.<sub>0.4</sub> 140—150° (Bad) und  $[\alpha]_D^{20}$ : —60.3° (Chloroform; c = 5.06). Dieses Produkt wurde durch nochmalige fraktionierte Hochvakuumdestillation in 3 Portionen zerlegt:

- 1) Sdp.<sub>0.08</sub> 110—114°; 6.2 g;  $[\alpha]_D^{20}$ : —55.0° (Chloroform; c = 3.855).
- 2) Sdp.<sub>0.15</sub> 125—130°; 7.7 g;  $[\alpha]_D^{20}$ : —60.9° (Chloroform; c = 3.905).
- 3) Sdp.<sub>0.15</sub> 131—146°; 3.5 g;  $[\alpha]_D^{20}$ : —100.7° (Chloroform; c = 3.04).

Aus der 1. Fraktion krystallisierten beim Anreiben mit wenig Alkohol bei —15° 4.65 g, die beim Umkrystallisieren aus 150 ccm Petroläther 2.97 g eines Gemisches von Nadeln und derben, würfelförmlichen Krystallen des Acetats von III ergaben. Die Nadeln bestanden wahrscheinlich aus Monoaceton-fructose. Aus der 2. Fraktion wurden in analoger Weise 2.7 g des fast reinen Acetats von III vom Schmp. 78—79° erhalten. Aus der 3. Fraktion isolierten wir durch Lösen in 10 ccm Methanol und Zusatz von 10 ccm Wasser 1 g vom Schmp. 97.5—98°. Nach Umkrystallisieren aus Benzin zeigte dieses Produkt sehr verschiedene Schmelzpunkte, die alle unscharf waren und von 90—116° schwankten. Die Analyse einer Probe wies auf die Zusammensetzung einer Monoacetyl-monoaceton-ketose hin:

5.005 mg Subst.: 9.340 mg CO<sub>2</sub>, 3.030 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>, (252.1). Ber. C 50.63, H 6.95. Gef. C 50.91, H 6.77.

Das Produkt war in kaltem Wasser zum Teil leicht, aber nicht vollständig löslich und auch in kaltem Chloroform und Benzol recht schwer löslich. Die Drehungen lagen bei  $[\alpha]_D^{20}$ : —139.4° (Wasser + Methanol, 7:4, c = 1.896); = —140.7° (Chloroform + absol. Äthanol, 9:1, c = 2.494). Das Umfällen von 0.47 g dieses Produktes aus 4 ccm Methanol mit 5 ccm Wasser gab 0.12 g Triacetyl-1.2-isopropyliden-β-d-fructose vom Schmp. 99° bis 100°. Durch Acetylierung von 0.2 g des Produktes und Umfällen in gleicher Weise wurden ebenfalls 0.12 g Triacetyl-1.2-isopropyliden-β-d-fructose gewonnen. Der oben angegebene Analysenwert ist also anscheinend auf eine günstige Mischung dieses Triacetats mit Monoaceton-fructose im Verhältnis 1:2 zurückzuführen. Die für ein solches Gemisch etwas zu niedrig liegenden Drehungen weisen darauf hin, daß vielleicht noch eine Mono- oder Di-acetyl-Verbindung der Monoaceton-fructose darin enthalten ist. Der in kaltem Chloroform schwer lösliche Anteil schmolz bei 121—123° und ist offenbar Monoaceton-fructose:  $[\alpha]_D^{20}$ : —151.7° (Chloroform; c = 1.154).