

Alkohol in farblosen Prismen, die bei 176° schmelzen. In Wasser ist es leicht löslich und geht verhältnismäßig rasch in das Ammoniumsalz über.

$C_7H_{15}O_6N$ (209.1). Ber. OCH_3 14.82, N 6.70. Gef. OCH_3 14.48, N 6.82.

$[\alpha]_D^{20}$: $+0.37^\circ \times 5/1 \times 0.1573 = +11.7^\circ$ (Wasser, Anfangsdrehung). $[M]_D$: $+24.5^\circ$. $[\alpha]_D^{20}$: $+0.06^\circ \times 5/1 \times 0.1573 = +1.6^\circ$ (Ende nach 21 Tagen; diese Drehung entspricht dem Ammoniumsalz).

Darstellung des 4-Methyl-mannonsäure- δ -lactons aus roher 4-Methyl-diaceton-mannonsäure¹⁹⁾: 12.5 g diaceton-mannonsaures Kalium wurden, wie oben beschrieben, methyliert. Es wurden 6–9 g Rohprodukt erhalten, das in der Regel vollständig krystallisierte. 6 g dieses Rohprodukts wurden mit 60 ccm $n/2$ -HCl 5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf wurde die Lösung im Vak. eingengt und zur Entfernung der Salzsäure wiederholt mit Alkohol — ebenfalls im Vak. — eingedampft. Der schließlich erhaltene krystalline Rückstand wurde 3-mal mit 200 ccm Essigester 20 Min. ausgekocht. Die Essigester-Lösungen schieden insgesamt 3 g reines 4-Methyl-mannonsäure- δ -lacton vom Schmelzpunkt 164–165° aus, während die Mutterlaugen beim Einengen 0.5 g Mannonsäure- γ -lacton vom Schmp. 149–151° ergaben. Ausb. an 4-Methyl-mannonsäure- δ -lacton 40–58% d. Th., bezogen auf diaceton-mannonsaures Kalium.

Auch über die Phenylhydrazide lassen sich die Säuren dank dem erheblichen Unterschiede in der Löslichkeit dieser Verbindungen in Alkohol gut trennen, doch bietet dieser Weg keinen Vorteil. Wir verzichten daher auf seine Beschreibung.

54. Otto Th. Schmidt und Hertha Müller: 4-Methyl-*d*-mannose*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]
(Eingegangen am 3. März 1943.)

E. Pacsu und C. v. Kary haben im Jahre 1929¹⁾ folgende Darstellung der 4-Methylmannose beschrieben: Mannose-dibenzylmercaptal wird acetoniert und liefert neben einer krystallisierten Monoaceton-Verbindung, die abgetrennt wird, eine sirupöse Diaceton-Verbindung, welcher die Autoren die Konstitution eines 2,3,5,6-Diaceton-mannose-dibenzylmercaptals zuerteilen. Diese sirupöse Substanz wird mit Dimethylsulfat methyliert; aus dem erhaltenen sirupösen Monomethyl-diaceton-mannose-dibenzylmercaptal werden die Acetongruppen und Mercaptanreste abgespalten und so eine sirupöse Monomethylmannose erhalten, deren Phenylhydrazon und Äthylglykosid krystallisierten, und deren Phenylsazon identisch war mit dem Phenylsazon einer ebenfalls von E. Pacsu²⁾ dargestellten vermeintlichen 4-Methyl-*d*-glucose. Nachdem inzwischen von verschiedenen Seiten³⁾ festgestellt worden ist, daß die 4-Methyl-glucose Pacsus in Wirklichkeit 2-Methyl-glucose ist, muß die angebliche 4-Methyl-mannose Pacsus ebenfalls die 2-Methyl-Verbindung sein⁴⁾.

¹⁹⁾ Ausgearbeitet von Frl. H. Müller (vergl. die folgende Mitteilung).

* H. Müller, Dissertat., Heidelberg 1940.

¹⁾ B. **62**, 2811 [1929].

²⁾ B. **58**, 1455 [1925].

³⁾ P. A. Levene, G. M. Meyer u. A. L. Raymond, Science [New York] **73**, 291 [1931]; Journ. biol. Chem. **91**, 497 [1931]; R. Schinle, B. **64**, 2361 [1931]; **65**, 315 [1932]; J. Munro u. E. G. V. Percival, Journ. chem. Soc. London **1935**, 873.

⁴⁾ Vergl. hierzu: J. Munro u. E. G. V. Percival, Journ. chem. Soc. London **1936**, 640.

Aus 4-Methyl-mannonsäure- δ -lacton, dessen Gewinnung und Konstitution sich aus der voranstehenden Mitteilung ergibt, haben wir 4-Methyl-mannose dargestellt. Wir bedienten uns dazu der katalytischen Hydrierung mit Platin und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck⁵⁾ und gewöhnlicher Temperatur. Die Reaktion verläuft bequem und glatt und lieferte uns in guter Ausbeute den Zucker, der sich leicht als Benzylphenylhydrazon isolieren ließ. Aus dem Hydrazon gewannen wir die schön krystallisierende α -Form der 4-Methyl-mannose. Auch 4-Methyl- α -methyl-mannosid erhielten wir krystallisiert. Das Phenylsazon unserer 4-Methyl-mannose zeigt denselben Schmelzpunkt und dieselbe Anfangsdrehung wie das Osazon der 4-Methylglucose von Pacsu⁶⁾, Schinle⁷⁾ und Munro und Percival⁸⁾, jedoch eine andere Enddrehung, als sie Pacsu und Schinle angegeben haben. Doch dürfte an der Konstitution unserer 4-Methyl-mannose kein Zweifel möglich sein. In der nachstehenden Tafel geben wir die Schmelzpunkte⁹⁾ und Drehungen dieses Zuckers und seiner Abkömmlinge¹⁰⁾.

	Schmp.	$[\alpha]_D$	Bemerkungen
4-Methyl- α -d-mannose	128—129°	32.4 \rightarrow 22.3°	Wasser, c = 4
4-Methyl- α -methyl-mannosid	101—103°	84.9°	Wasser, c = 2.4
4-Methyl-mannose-benzylphenylhydrazon	128—130°	49.2 \rightarrow 46.9°	Methanol, c = 1.8
Phenylsazon der 4-Methylmannose	158°	32.3 \rightarrow 0°	Alkohol, c = 1
Phenylsazon der 4-Methylglucose	156—157°	32.6 \rightarrow 15.4° 31.7 \rightarrow 15.1°	Pacsu
	159°	\rightarrow 13°	Schinle
	158°	—	Munro und Percival

Der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg danken wir ergebenst für die Unterstützung unserer Arbeiten, der Justus-Liebig-Gesellschaft für ein Stipendium an Frl. H. Müller.

⁵⁾ Die Reduktion von Lactonen der Zuckergruppe mit Platin und Wasserstoff unter Druck ist von J. W. E. Glattfeld u. E. H. Shaver (Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2305 [1927]) und J. W. E. Glattfeld u. G. Weber Schimpff (Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 2204 [1935]) an einigen Beispielen beschrieben worden. Die leichte Hydrierbarkeit des 4-Methyl-mannonsäure- δ -lactons bei gewöhnl. Druck ist bemerkenswert. Wir haben die Reaktion auch an einigen anderen Lactonen der Zuckergruppe mit Erfolg erprobt.

⁶⁾ B. **58**, 1455 [1925], von Pacsu als Osazon einer Trimethylglucose angesprochen.

⁷⁾ B. **65**, 319 [1932].

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **1935**, 873.

⁹⁾ Schmelzpunkte unkorrigiert.

¹⁰⁾ R. M. Hann u. C. S. Hudson erwähnen in einer Abhandlung über ein Anhydroderivat des Mannosans (Journ. Amer. chem. Soc. **64**, 925 [1942]), daß sie 4-Methyl- α -mannose dargestellt, aber ihre Ergebnisse noch nicht veröffentlicht haben.

Beschreibung der Versuche.

Reduktion des 4-Methyl-mannonsäure- δ -lactons: Zu 1 g Platinoxid, das in einer Schüttelente von 220 ccm mit Wasserstoff gesättigt war, wurde 1 g Lacton¹¹⁾ vom Schmp. 164—165° in soviel Wasser gegeben, daß das Gesamtvolumen etwa 70 ccm war. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug durchschnittlich 70—100 ccm (ber. 116 ccm) und steht, wie die nachstehende Tafel zeigt, in keiner festen Beziehung zu der Ausbeute an Zucker, da dieser sicher teilweise zum Zuckeralkohol weiter reduziert wird. Die Reaktionsdauer über 3 Stdn. auszudehnen, hat sich als unzweckmäßig erwiesen. Die Menge unveränderter Ausgangssubstanz, die nun als Gemisch von Lacton und Säure vorlag, wurde mit $n/100$ -Natronlauge in der Hitze bestimmt, der Betrag an entstandenem Zucker durch Titration mit Hypojodit. Der auf diese Weise nicht erfaßte Rest wurde als 4-Methyl-mannit betrachtet. Die besseren Ergebnisse der Versuche 5, 6 und 7 sind auf erhöhte Schüttelgeschwindigkeit zurückzuführen.

Tafel.

Versuch	H ₂ -Aufnahme des PtO ₂ (ccm)	Dauer der Hydrierung (Min.)	H ₂ -Aufnahme des Lactons (ccm)	Zucker %	Säure Lacton	Rest
1	160	110	80	48	28	24
2	160	115	70	38	29	33
3	160	115	70	35	32	33
4	170	270	80	38	27	35
5	200	105	90	68	20	12
6	190	110	100	76	15	9
7	190	170	90	82	15	3

4-Methyl-mannose-benzylphenylhydrazon: Nach beendeter Hydrierung wurde eine vom Katalysator filtrierte Lösung, deren Titration einen Gehalt von 700 mg Zucker ergeben hatte, im Vak. stark eingeeengt und mit 720 mg *asymm.* Benzylphenylhydrazin versetzt. Das Gemisch wurde 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und mit soviel Alkohol versetzt, daß gerade klare Lösung eintrat. Nach 12-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemp. wurde im Vak.-Exsiccator vollständig eingetrocknet. Der Rückstand wurde mehrfach mit absol. Äther verrieben, wobei ein hellgelbes krystallines Rohprodukt erhalten wurde. Dieses wurde 2-mal kurz mit je 75 ccm Benzol ausgekocht. Die Benzollösung schied beim Erkalten das Hydrazon als Flocken farbloser Kryställchen aus, die nach einer weiteren Umkrystallisation aus Benzol und schließlich aus Essigester bei 128—130° konstant schmolzen. Ausb. 1 g (70% d. Th.). Farblose, sehr dünne Nadelchen, die in Methanol, Äthanol und Aceton leicht löslich sind, sich in Wasser, Benzol und Essigester kalt schwer, heiß leicht lösen und von Äther auch in der Wärme nahezu nicht gelöst werden.

C₂₀H₃₆O₅N₂ (374.42). Ber. C 64.15, H 7.00, OCH₃ 8.29, N 7.48.

Gef. „ 63.94, „ 7.23, „ 8.81, „ 7.62, 7.68.

$[\alpha]_D^{20}$: $+0.87^\circ \times 5/1 \times 0.0884 = +49.2 \pm 0.6^\circ$ (absol. Methanol, Anfang).

$[\alpha]_D^{20}$: $+0.83^\circ \times 5/1 \times 0.0884 = +46.9^\circ$ (Ende nach 24 Stdn.).

¹¹⁾ Siehe voranstehend. Mitteilung.

4-Methyl- α -*d*-mannose.

5 g Benzylphenylhydrazon wurden in 120 ccm Wasser suspendiert und unter Röhren 1—2 Stdn. mit 3 g Benzaldehyd auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung vom ausgeschiedenen Benzylphenylhydrazon des Benzaldehyds abgetrennt und mehrfach ausgeäthert, darauf mit Tierkohle erhitzt und im Vak. zum Sirup eingedampft. Im Verlauf von 6 Wochen hatten sich die ersten Krystalle des Zuckers gebildet. Beim Anreiben krystallisierte etwa die Hälfte des Sirups. Nach Animpfen krystallisieren die bei den Spaltungen anfallenden Sirupe leicht, aber unvollständig. Zur Reinigung wurde das Rohkrystallinat in wenig trockenem Methanol gelöst und bis zur Trübung mit Essigester versetzt, worauf nach mehrstündigem Stehenlassen schöne Krystallisation eintrat. Nach 2-maliger Wiederholung dieser Reinigung war der Schmelzpunkt bei 128—129° konstant. Ausb. 0.8 g (30% d. Th.). 4-Methyl- α -*d*-mannose krystallisiert in farblosen, rhombenförmigen Krystallen, die in Wasser, Methanol, Äthanol und Butanol leicht, in Essigester, Aceton und Benzol schwer und in Äther nicht löslich sind.

$C_8H_{14}O_6$ (194.18). Ber. C 43.29, H 7.26, OCH_3 15.98.
Gef. „ 43.19, 43.15, „ 7.18, 7.16, „ 16.40, 16.40.

$[\alpha]_D^{20}$: $+0.96^\circ \times 2/1 \times 0.05919 = +32.4 \pm 0.5^\circ$ (Wasser, Anfang).
 $[M]_D$: $+63^\circ$.
 $[\alpha]_D^{20}$: $+0.66^\circ \times 2/1 \times 0.05919 = +22.3^\circ$ (Ende nach 24 Stdn.).

Es gelang uns nicht, die β -Form des Zuckers zu erhalten. Wir lösten 200 mg der α -Form in 5 ccm warmem Pyridin und versetzten die Lösung bis zur Trübung mit Äther. Nach einigen Wochen krystallisierte die unveränderte α -Form vom Schmp. 129—130° aus.

4-Methyl- α -methyl-mannosid.

0.5 g krystallisierte 4-Methyl-mannose wurden in 50 ccm trockenem Methanol, welches 0.25% HCl enthielt, 50 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Nach Entfernen des Chlorwasserstoffs mit Silbercarbonat wurde die Lösung eingedampft. Der erhaltene Sirup schied nach einigen Tagen 0.28 g des schön krystallisierenden Mannosids aus, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Essigester konstant bei 101—103° schmolz. Es bildet farblose, derbe Prismen, die in Wasser und Äthanol leicht, in Essigester in der Kälte schwer und in Benzol auch in der Hitze schwer löslich sind.

$C_8H_{16}O_6$ (208.2). Ber. C 46.15, H 7.75, OCH_3 29.81.
Gef. „ 46.34, 46.24, „ 7.71, 7.60, „ 29.62, 29.82.

$[\alpha]_D^{20}$: $+2.03^\circ \times 2/1 \times 0.0478 = +84.9 \pm 0.9^\circ$ (Wasser). $[M]_D$: $+176^\circ$.

Das 4-Methyl- β -methyl-mannosid vermochten wir nicht zu erhalten, auch nicht nach dem von Hudson angegebenen Verfahren zur Darstellung von β -Methyl-glykosiden durch Bildung von Doppelsalzen mit Kaliumacetat¹²⁾.

Phenylsazon der 4-Methyl-mannose.

0.22 g 4-Methyl-mannose vom Schmp. 129—130° wurden mit 5 ccm Wasser, 0.25 ccm Eisessig und 0.45 ccm Phenylhydrazin 50 Min. erhitzt.

¹²⁾ A. J. Watters, R. C. Hockett u. C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc., 56, 2199 [1934].

Beim Abkühlen bildete sich ein braunes Öl, das bald erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus thiophenfreiem Benzol oder aus Aceton + Wasser wurde das Osazon mit konstantem Schmelzpunkt 158° erhalten. Es ist leicht löslich in Essigester und Aceton, schwer dagegen in Wasser und Benzol.

$C_{19}H_{24}O_4N_4$ (372.41). Ber. C 61.27, H 6.50, N 15.05, OCH_3 8.33.

Gef. „ 61.36, „ 6.66, „ 14.92, „ 8.27, 8.35.

$[\alpha]_D^{20}$: $-0.31^{\circ} \times 5/1 \times 0.04794 = -32.3 \pm 2.5^{\circ}$ (absol. Alkohol, 2 Min. nach Auflösen).

$[\alpha]_D^{20}$: 0.00° (Ende, nach 17 Stdn.).

55. A. Quilico und L. Panizzi: Chemische Untersuchungen über *Aspergillus echinulatus*, I. Mitteilung*).

[Aus d. Institut f. Allgem. Chemie d. Kgl. Universität Florenz.]
(Eingegangen am 7. Dezember 1942.)

Schon 1933 konnte der eine von uns aus in Zersetzung begriffenen vegetabilischen Rückständen einen lebhaft gefärbter Schimmelpilz isolieren, der sich auf Agar-Melasse-Nährböden gut entwickelte und schöne citronengelbe Mycele bildete, die große Mengen eines durch die üblichen organischen Lösungsmittel schon in der Kälte leicht extrahierbaren Pigments enthielten.

Das Pigment befindet sich in den Perithezien, die in frischen Kulturen schon bei schwacher Vergrößerung als honiggelbe Kugeln von charakteristischem Fettglanz erscheinen, während die seltenen conidialen Bildungen, die man im allgemeinen an den Rändern der Kulturen beobachtete, deutlich graugrün gefärbt sind.

Auf Grund der mykologischen Analyse¹⁾ wurde der Pilz mit *Aspergillus echinulatus* (Delacroix, Thom und Church) identifiziert. Über seine Natur liegen bisher noch keine Literaturangaben vor.

Bei der Isolierung des Pigments im krystallisierten Zustand traten zunächst erhebliche Schwierigkeiten auf, u. a. auf Grund der angewendeten Technik der Züchtung auf festen Nährböden; es konnte jedoch festgestellt werden, daß im trocknen Mycel nach der Extraktion des Pigments erhebliche Mengen einer weißen Substanz von sterinartigem Aussehen enthalten waren, die aus siedendem Alkohol in winzigen weichen Nadeln vom Schmp. $242-243^{\circ}$ (ohne Zers.) krystallisiert.

Die Untersuchungen mußten aus verschiedenen Gründen abgebrochen werden, wurden jedoch 1940 von uns wieder aufgenommen und führten zur Isolierung zweier gut krystallisierter Pigmente: Das eine, in größerer Menge vorhandene, krystallisierte in schön goldgelben Tafelchen von der Zusammensetzung $C_{19}H_{28}O_3$ und vom Schmp. $109-110^{\circ}$, das andere in geringerer Menge

*) Diese Abhandlung war für das der Erinnerung an das 75-jährige Bestehen der Deutschen Chemischen Gesellschaft gewidmete Heft (B. 75, Heft 12 [1942]) bestimmt, konnte aber aus technischen Gründen in dieses Heft nicht mehr aufgenommen werden.

Die Redaktion.

¹⁾ 1933 ausgeführt von Prof. Gino Pollacci an der Kgl. Universität Pavia, dem wir für die uns zu wiederholten Malen gewährte freundliche Unterstützung herzlichst danken.