

oxysporum (F. lycopersici), einen Erreger von Welkekrankheit bei Tomaten, antibiotisch wirkt. Die Frage in welcher Beziehung die von uns isolierte Substanz zum Tomatin steht, ist offen.

Hrn. Hermann Haas danken wir für eifrige Unterstützung bei Durchführung der Versuche.

Beschreibung der Versuche.

50 g bei 50° getrocknete Blätter der kleinfrüchtigen Tomatenpflanze wurden 2mal mit je 800 cem 2-proz. Essigsäure bei etwa 20° extrahiert und die Auszüge in der für Demissin¹⁾ angegebenen Weise verarbeitet. Durch Auskochen der Ammoniak-Füllung mit Methanol erhielten wir 370 mg krystallisiertes Glykosid. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol lagen 150 mg vor. Farblose Nadeln vom Schmp. etwa 270° (unkorr.).

$[\alpha]_D^{20}$: $-0.15^\circ \times 100/1 \times 0.506 = -30^\circ$ (in Pyridin).

Gef. 0.96 Mol Pentose colorimetrisch (Benzidin-Reaktion) durch Vergleich mit Xylose bei Annahme eines Mol.-Gew. von 1018 für das Alkaloidglykosid.

Gef. 0.72 Doppelbindungen durch katalyt. Hydrierung mit Platin (aus Platinoxid) in 50-proz. Essigsäure, ber. für ein Mol.-Gew. des Glykosids von 1018.

Gef. Äquiv.-Gew. = etwa 1000 durch papierchromatographische Bestimmung²⁾ des Bindungsvermögens von Schwefelsäure in Vergleichsversuchen mit Solanin.

94. Richard Kuhn und Gerhard Wendt: Anhydro-*d*(+)-ribit.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg,
Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 13. November 1948.)

Über die Acetylaceton-Verbindung läßt sich aus technischem Ribamin-Sirup in guter Ausbeute reines *d*-Ribamin-hydrochlorid gewinnen. Dieses liefert bei der Einwirkung von Königswasser ein Produkt, aus dem bei der Destillation im Hochvakuum ein Anhydro-pentit, $C_5H_{10}O_4$, vom Schmp. 99° und $[\alpha]_D^{21}$: +66.7° (in Wasser) hervorgeht.

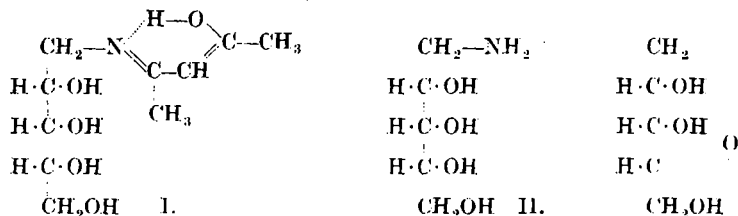
Nach M. Roux¹⁾ läßt sich *d*-Glykamin mit Acetylaceton unter Austritt von 1 Mol. Wasser zu einer bei 172° schmelzenden Verbindung kondensieren. Wir haben gefunden, daß *d*-Ribamin eine entsprechende, gut krystallisierende Acetylaceton-Verbindung liefert (Schmp. 114–115°), die sich zur Reindarstellung des Aminopentits aus techn. Sirup, wie er zur Synthese des Lactoflavins Verwendung findet, eignet. Das Acetylaceton-*d*-ribamin gibt mit Eisen(III)-chlorid eine intensiv violette Farbreaktion und mit Kupfer(II)-acetat ein tiefgrünes Komplexsalz, was darauf deutet, daß es ganz oder teilweise als Enol (I) vorliegt. Durch verdünnte Salzsäure läßt sich I schon in der Kälte glatt in Acetylaceton und *d*-Ribamin (II) spalten, wie es für eine derartige Schiffsche Base zu erwarten ist. Nach Ausäthern des Diketons erhält man durch Einengen krystallisiertes *d*-Ribamin-hydrochlorid in nahezu berechneter Ausbeute. Nimmt man die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure vor und fällt anschließend mit der berechneten Menge Baryt, so erhält man Lösungen, aus denen sich auch das Oxalat, $C_5H_{13}O_4N_2(CO_2H)_2$, und andere Salze unschwer rein gewinnen lassen.

Die Einwirkung eines Gemisches von konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure auf *d*-Ribamin-hydrochlorid bei 70° führte zu einem Produkt, das bei

³⁾ Retentionsanalyse nach Th. Wieland, Angew. Chem. A. 60, 250 [1948].

¹⁾ Ann. Chim. [8] 1, 109 [1904].

Hochvakuum-Destillation einen Anhydro-ribit (vermutlich III), $C_5H_{19}O_4$, in farblosen Nadeln vom Schmp. 99° lieferte. Setzte man dem Gemisch von



konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure noch Harnstoff zu, um Salpetersäure zu zerstören, so blieb das Ribamin in der Hauptsache unverändert. Aus der Rechtsdrehung des erhaltenen Anhydro-ribits ($[\alpha]_D^{25} : +66.7^\circ$ in Wasser) läßt sich schließen, daß Ribit, dessen Asymmetriezentren wie bei der Mesosäure kompensiert sind, nicht Zwischenprodukt der Reaktion sein kann.

Hrn. Karl Schröder danken wir für seine eifrige Unterstützung bestens.

Beschreibung der Versuche.

1.) *d*-Ribamin-Derivat des Acetylacetons: 45.6 g techn. *d*-Ribamin-Sirup²⁾ (gef. N = 4.93, 4.70% entspr. etwa 22 g *d*-Ribamin) werden mit 31.0 g frisch dest. Acetylaceton und 400 ccm absol. Alkohol (mit Methanol vergällt) unter Rückfluß und gelegentlichem Umschütteln zum Sieden erhitzt, wobei nach 2 Stdn. alles in Lösung gegangen ist. Man kocht 3 Stdn. weiter, läßt erkalten und versetzt mit 800 ccm Essigester. Über Nacht fällt ein braunes Harz aus. Das Filtrat wird i. Vak. auf 200 ccm eingengt und im Eisschrank aufbewahrt. Die abgeschiedenen Krystalle (27 g = 80% d. Th.) werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus 1600 ccm Aceton unter Zusatz von Tierkohle umgelöst. Zu Drusen vereinigte farblose Nadeln (17 g) vom Schmp. $114-115^\circ$.

$C_{10}H_{19}O_5N$ (233.1) Ber. C 51.50 H 8.19 N 6.00 Gef. C 51.36 H 8.29 N 5.96.

Die in Wasser leicht lösliche Substanz läßt sich auch aus Dioxan bzw. aus viel Essigester oder viel Chloroform umkristallisieren. Die wäbr. Lösung gibt mit Eisen(III)-chlorid Violettfärbung, die bald nach Braun umschlägt. Mit Cu(II)-acetat erhält man eine tiefgrüne Lösung, deren Farbe auf Zusatz von verd. Essigsäure bestehen bleibt.

2.) *d*-Ribamin-hydrochlorid: Man läßt 16.5 g Acetylaceton-*d*-ribamin in 640 ccm *n* HCl 24 Stdn. bei etwa 20° stehen, schüttelt 3mal mit je 70 ccm Äther aus und verdampft die wäbr. Schicht i. Vak. Der Rückstand beginnt nach 1-2 Tagen zu kristallisieren. Nach dem Lösen in 35 ccm warmem Wasser, Behandeln mit Tierkohle und Zusatz von 280 ccm absol. Alkohol fallen bei 0° 6.7 g *d*-Ribamin-hydrochlorid in farblosen Stäbchen vom Schmp. 129° aus. Die Mutterlauge liefert weitere 6.1 g (Gesamtausbe. 96% d. Th.). Beim Umkristallisieren aus 2 *n* HCl + Aceton steigt der Schmelzpunkt nicht mehr.

$C_5H_{11}O_4NCl$ (187.6) Ber. C 31.98 H 7.52 N 7.46 Gef. C 32.16 H 7.65 N 7.38.

Die Substanz ist in Wasser leicht, in Alkohol und in Aceton schwer löslich.

$[\alpha]_D^{25} : -0.85^\circ \times 100/1 \times 7.1 = -12.0^\circ$ (in Wasser).

d-Ribamin-oxalat kristallisiert aus wenig Wasser auf Zusatz von viel absol. Alkohol in farblosen zu Drusen vereinigten Stäbchen vom Schmp. $139-140^\circ$.

$C_7H_{15}O_8N$ (241.1) Ber. C 34.84 H 6.27 N 5.81 Gef. C 34.95 H 6.44 N 5.73.

3.) Anhydro-*d*(+)-ribit: Das aus 8 g Acetylaceton-Verbindung gewonnene *d*-Ribamin-hydrochlorid wurde mit 9 ccm konz. Salzsäure und 4.5 ccm konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad im Laufe von 1 Stde. bis auf 70° erwärmt und hierauf die Lösung i. Vak. zur Trockne gebracht. Aus dem Rückstand ging unter 10^{-2} Torr bei $135-140^\circ$ (Luftbad) ein blaßgelbliches Öl über, das beim Reiben erstarrte. Aus Alkohol erhielten wir 1.2 g farblose, lange, büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 99° ; weitere Kristallisation aus Eisessig + Benzol und aus Alkohol änderten den Schmelzpunkt nicht mehr.

$C_5H_{10}O_4$ (134.1) Ber. C 44.74 H 7.52 Gef. C 44.49, 44.47 H 7.76, 7.72.

Frei von Stickstoff und Halogen. $[\alpha]_D^{25} : +5.99^\circ \times 100 / 1 \times 8.98 = +66.7^\circ$ (in Wasser).

2) Den Farbwerken Bayer, Wuppertal-Elberfeld, danken wir für die Überlassung.