

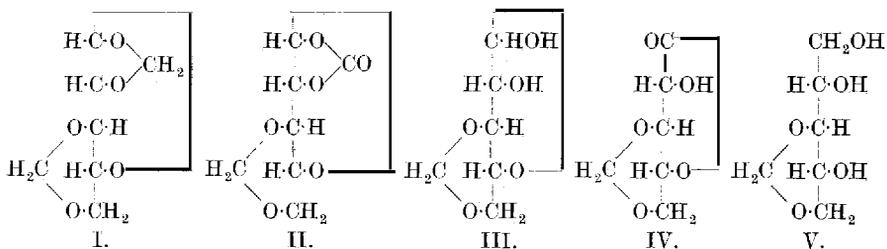
1. Otto Th. Schmidt und Gertrud Nieswandt: Dimethylen-*d*-xylose.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]
(Eingegangen am 23. Juni 1948.)

Für Dimethylen-xylose wird die Konstitution einer 1,2,3,5-Dimethylen-Verbindung bewiesen.

Im Jahre 1903 haben C.A. Lobry de Bruyn und A. van Ekenstein¹⁾ eine Reihe Methylenverbindungen von Monosacchariden, darunter auch die schön kristallisierte Dimethylen-*d*-xylose, dargestellt und beschrieben. Wir teilen im nachstehenden die Konstitutionsaufklärung dieser Verbindung mit. Für ihre Darstellung, ausgehend von Buchenholz, geben wir bei der Beschreibung der Versuche eine bequeme Arbeitsweise an.

Der bei den Acetonzuckern mehrfach bewährte Weg der partiellen Hydrolyse erwies sich bei Dimethylen-xylose als ungeeignet. Die Methylengruppen haften viel fester als Aceton-, Benzal- oder Äthylidengruppen; die Säure-Hydrolyse erfordert Bedingungen, welche die freiwerdende Pentose nicht erträgt. Wir versuchten daher, die Methylengruppen durch Oxydation in Carbonatgruppen umzuwandeln, da diese leicht zu entfernen sind. Von den angewendeten Oxydationsmitteln, Quecksilberoxyd, Selenioxyd, Kaliumperjodat, Chromsäure und Kaliumpermanganat, führte allein das letztgenannte zum Erfolg. Läßt man auf Dimethylen-xylose (I) Kaliumpermanganat in



schwach saurer (oder neutral gehaltener) Lösung einwirken, so wird eine Methylengruppe oxydiert. Es entsteht das schön kristallisierende Monomethylen-xylose-carbonat (II). Von Laugen wird die Carbonatgruppe sehr schnell hydrolytisch abgespalten und kann leicht nachgewiesen werden²⁾. Barytwasser erzeugt fast augenblicklich eine Fällung von Bariumcarbonat. Infolge der leichten Hydrolysierbarkeit reduziert die Verbindung II Fehlingsche Lösung. Durch Entfernung der Carbonatgruppe gelangt man zur 3,5-Monomethylen-xylose (III).

Die Verbindung III reduziert natürlich ebenfalls Fehlingsche Lösung und gibt dadurch zu erkennen, daß das C-Atom 1 an der Carbonatbindung beteiligt

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **22**, 159 [1903].

²⁾ W. N. Haworth u. Ch. R. Porter, Journ. chem. Soc. London **1930**, 151.

war. Die zweite Bindungsstelle der Carbonatgruppe ist das C-Atom 2; dies ergibt sich daraus, daß die Monomethylen-xylose (III) ein Phenylsazon liefert, das noch eine Methylengruppe, die also von Permanganat nicht angegriffen worden ist, enthält.

Die Verbindung III ist bis jetzt noch nicht kristallisiert erhalten worden. Doch haben wir außer dem Osazon kristallisierte Hydrazone mit *p*-Bromphenylhydrazin und mit *asymm.* Benzyl-phenylhydrazin dargestellt. Die negative Drehung des Benzylphenylhydrazons (-42.2° in Methanol) steht im Einklang mit der Hudsonschen Regel³⁾, wonach die Benzylphenylhydrazone mit *d*-Konfiguration am C-Atom 2 in Methanol nach links drehen.

Die Monomethylen-xylose (III) haben wir zur Säure oxydiert, deren Lacton (IV) schön kristallisiert und die spez. Drehung $+74^\circ$ besitzt. Schon diese Drehung weist darauf hin, daß diese Verbindung ein γ -Lacton ist. Während nämlich 2.3.4-Trimethyl-*d*-xylonsäure- δ -lacton keine Drehung aufweist⁴⁾, dreht das 3.5-Dimethyl-*d*-xylonsäure- γ -lacton sehr ähnlich, nämlich $+81.5^\circ$ ⁵⁾. Daß im Monomethylen-xylonsäure-lacton ein γ -Lacton vorliegt, beweist auch die sehr geringe Lactonöffnungs-Geschwindigkeit, die für γ -Lactone typisch ist⁶⁾. Somit kommen für die Haftstellen der zweiten Methylengruppe nur die Oxygruppen 3 und 5 und für die gesamte Konstitution der Dimethylen-xylose nur die Formel I in Betracht, die der Konstitution der Diaceton-xylose⁷⁾ analog ist.

Der hohe Schmelzpunkt des Monomethylen-xylonsäure-lactons (195°) und seine außerordentlich große Stabilität in wäßriger Lösung (die Drehungsänderung wird erst vom 9. Tage an meßbar und ist nach 3 Monaten noch nicht beendet) veranlaßte uns nachzuprüfen, ob die Verbindung wirklich ein einfaches Lacton, oder etwa eine höher molekulare Verbindung sei, wie sie z.B. von Haworth beim Trimethyl-*l*-arabonsäure-lacton beschrieben worden ist⁸⁾. Wir bestimmten daher das Molekulargewicht unseres Lactons. Als Lösungsmittel für die Bestimmung nach der Gefrierpunktmethode verwendeten wir wegen ihres tiefen Schmelzpunkts und aus Gründen der Löslichkeit die strukturverwandte Dimethylen-xylose, deren molare Gefrierpunktskonstante wir zu 14.3 ermittelten. Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung beweisen die einfache Lactonformel (IV).

Monomethylen-xylose reduzierten wir mit Natriumamalgam in saurer Lösung zum 3.5-Monomethylen-xylit (V), einer kristallisierten Verbindung vom Schmp. $119-120^\circ$ und der spez. Drehung -16.5° , die verschieden ist von dem 2.4-Monomethylen-xylit, der bei $108-109^\circ$ schmilzt und optisch inaktiv ist⁹⁾.

Eine bemerkenswerte Beobachtung machten wir bei der Abspaltung der Carbonatgruppe aus der Verbindung II. Nur wenn diese Abspaltung katalytisch¹⁰⁾ (mit $\frac{1}{4}$ Mol. Natriummethylat in Methanol) vorgenommen wird, kommt man zu einer einheitlichen Monomethylen-xylose. Der so gewonnene Methylenzucker bildet mit 66% Ausbeute das Benzylphenylhydrazon; die Ausbeute an kristallisiertem Monomethylen-xylonsäure-lacton beträgt 58% der Theorie. Die optischen Daten der so gewonnenen Monomethylen-xylonsäure stehen im

³⁾ E. Votocek u. Mitarbeiter, *C.* **1932**, I, 659; **1936**, II, 3423.

⁴⁾ H. D. K. Drew, E. H. Goodyear u. W. N. Haworth, *Journ. chem. Soc. London* **1927**, 1237.

⁵⁾ W. N. Haworth u. Ch. R. Porter, *Journ. chem. Soc. London* **1928**, 611.

⁶⁾ W. N. Haworth, *The Constitution of Sugars*, London 1929, S. 23.

⁷⁾ W. N. Haworth u. Ch. R. Porter, *Journ. chem. Soc. London* **1928**, 611.

⁸⁾ H. D. K. Drew u. W. N. Haworth, *Journ. chem. Soc. London* **1927**, 775.

⁹⁾ A. T. Ness, R. M. Hann u. C. S. Hudson, *Journ. Amer. chem. Soc.* **66**, 665 [1944].

¹⁰⁾ G. Zemplén, A. Cerecs u. J. Hadaacsy, *B.* **69**, 1927 [1936].

Einklang mit der unveränderten Xylose-Konfiguration am C-Atom 2: Die molare Drehung der freien Säure (-18.4°) erfährt beim Übergang zum Natriumsalz (-12.8°) und zum Phenylhydrazid (-2.68°) die vom Verschiebungssatz¹¹⁾ für eine *d*- α -Oxysäure geforderte Verschiebung nach rechts. Verwendet man dagegen zur Abspaltung der Carbonatgruppe wäßrige Barytlauge, so scheint eine teilweise Umwandlung in Monomethylen-lyxose stattzufinden. Für die Darstellung des Phenylsazons ist dies zwar ohne Belang. Doch betrug die Ausbeute an Monomethylen-xylose-benzylphenylhydrazon bei diesem Versuch nur 52% und die an kristallisiertem Monomethylen-xyloensäure-lacton nur 15% der Theorie. Zudem wurde aus dem hier gewonnenen Säuresirup ein zweites Phenylhydrazid dargestellt, das bei 159° (statt $180-181^{\circ}$) schmilzt und die molare Drehung -46.9° aufweist. Es dürfte in dem tiefer schmelzenden Hydrazid zweifellos das der Monomethylen-*d*-lyxonsäure vorliegen. Eine sterische Veränderung bei der Ablösung von Carbonatgruppen ist u. W. bisher nie beschrieben worden.

Beschreibung der Versuche.

1,2,3,5-Dimethylen-*d*-xylose(I); Darstellung ausgehend von Buchenholz.

Beim Aufschluß des Buchenholzes folgten wir den Angaben von K. Freudenberg, H. Molter u. G. Dietrich¹²⁾.

300 g Buchenholzspäne werden mit 3.5 l 0.4 *n* H₂SO₄ 12 Std. unter Rückflußkühlung gekocht. Die abgetrennten Holzspäne werden mit frischem Wasser ausgekocht. Die vereinigten, hellbraun gefärbten Filtrate werden noch warm mit festem Bariumhydroxyd und gegen Ende mit Bariumcarbonat neutralisiert. Nach Beseitigung der Bariumsalze wird die Lösung mit Tierkohle gekocht, filtriert und i. Vak. zum Sirup eingedampft. Dieses Rohprodukt, 70–80 g, enthält außer *d*-Xylose noch *l*-Arabinose und Uronsäuren, kann aber ohne weitere Reinigung auf Dimethylen-xylose verarbeitet werden. Es wird in einem Phosphorsäurebad mit 100 g Polyoxymethylen erwärmt und gut durchgemischt. Wenn die Mischung 100° erreicht hat, werden 200 g 85-proz. Phosphorsäure langsam und unter Rühren eingegossen. Die Temperatur wird 5 Min. auf 100° gehalten; die dabei entstandene Lösung wird durch Einwerfen von Eis gekühlt und verdünnt. Dann wird sie ohne Rücksicht auf ausgeschiedenes Polyoxymethylen viermal mit je 100 cm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge werden erst mit stark verd. Ammoniaklösung, dann mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Chloroforms kristallisiert der anfallende Sirup beim Abkühlen und Anreiben sofort. Zur Reinigung werden die so erhaltenen 40 g Rohprodukt i. Hochvak. destilliert. Bei $91-92^{\circ}/0.2$ Torr gehen 33.5 g reine Dimethylen-xylose über; Ausb. 11.1% des eingesetzten Holzes und 53.4% der zu 18% in ihm enthaltenen Xylose. Aus Petroläther oder Cyclohexan farblose Prismen vom Schmp. $60.5-61^{\circ}$ ¹³⁾; leicht löslich in Wasser, Chloroform, Methanol, Äthanol, Essigester, Äther, Aceton, Benzol und Tetrahydrofuran.

$[\alpha]_{D}^{20} + 0.32^{\circ} \times 5/1 \times 0.1070 = +15.0 \pm 0.5^{\circ}$ (Wasser); $[\alpha]_{D}^{20} + 0.46^{\circ} \times 5/1 \times 0.0946 = +24.3 \pm 0.5^{\circ}$ (Methanol).

C₇H₁₀O₅ (174.2) Ber. C 48.27 H 5.79 Gef. C 48.30 H 5.84.

Die molare Schmelzpunktniedrigung der Dimethylen-xylose wurde in dem von E. Fromm und A. Friedrich¹⁴⁾ angegebenen Apparat zu 14.3 bestimmt:

0.0436 g Naphthalin, 0.0313 g Brenzcatechin in 3.000, 3.000 g Dimethylen-xylose: $\Delta t = 1.631, 1.333$; $k = 14.4, 14.1$.

¹¹⁾ K. Freudenberg, Stereochemie, Leipzig u. Wien 1933, S. 698.

¹²⁾ B. 80, 53 [1947].

¹³⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert; C. A. Lobry de Bruyn u. A. van Ekenstein, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 22, 159 [1903], geben $56-57^{\circ}$ an.

¹⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 824 [1926].

3.5-Monomethylen-*d*-xylose-carbonat-(1.2) (II).

10.5 g Kaliumpermanganat (die zur Oxydation einer Methylengruppe ber. Menge) werden in einer Mischung von 4.5 ccm 85-proz. Phosphorsäure und 75 ccm Wasser bei 70° gelöst und unter Umschütteln in eine 70° warme Lösung von 8.7 g (50 mmol) Dimethylen-xylose in 25 ccm Wasser eingegossen. Die Abscheidung von Mangandioxyd setzt augenblicklich ein. Sofort nach Vermischen der Lösungen wird das Reaktionsgemisch durch Einwerfen von Eisstückchen und Einstellen in Eiswasser auf 0° abgekühlt und bei dieser Temperatur stehengelassen, bis das Permanganat verschwunden ist. Nun wird viermal mit je 75 ccm Chloroform ausgeschüttelt, wobei sich in der Chloroformschicht schon ein Teil des Methylen-xylose-carbonats, dessen Löslichkeit in kaltem Chloroform begrenzt ist, abscheidet. Die vereinigten Chloroformauszüge werden bis zur Auflösung der Abscheidung erwärmt und dann mit Wasser gewaschen. Das Waschwasser und die ursprüngliche Oxydationslösung werden vereinigt und erwärmt; es wird vom Mangandioxyd abfiltriert und im Flüssigkeits-Extraktionsapparat 6 Stdn. mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformextrakte werden gemeinsam (zum Schluß i.Vak.) eingedampft und hinterlassen 5.3 g Rohprodukt. Zur Abtrennung nicht umgesetzter Dimethylen-xylose wird aus Wasser umkrystallisiert. Dabei werden 2.2 g Monomethylen-xylose-carbonat erhalten. Aus der wäbr. Mutterlauge werden mit Chloroform 3 g (34.5% der eingesetzten Menge) Dimethylen-xylose zurückgewonnen. Die Ausbeute an Carbonat beträgt, auf die umgesetzte Menge bezogen, 35.8%. Aus Wasser oder Methanol farblose, lange, harte Prismen, die bei 180–180.5° schmelzen. Die Verbindung ist einjermal löslich in Aceton Chloroform und Essigester, schwer löslich in Wasser, Methanol, Äthanol, Butanol und Benzol und sehr schwer löslich in Äther, Petroläther und Cyclohexan.

Die warme wäbr. Lösung gibt mit Bariumhydroxyd-Lösung augenblicklich eine Fällung von Bariumcarbonat. Infolge der leichten Abspaltbarkeit der Carbonatgruppe durch Alkalien wirkt die Verbindung auf Fehlingsche Lösung reduzierend. Zur Analyse wurde i.Vak. über Diphosphorpentoxyd bei 110° getrocknet.

$C_7H_8O_6$ (188.1) Ber. C 44.69 H 4.29 Gef. C 44.95, 44.69 H 4.42, 4.35.

$[\alpha]_D^{20}$: +0.70° × 10/2 × 0.1011 = +34.6 ± 0.5° (Chloroform).

3.5-Monomethylen-*d*-xylose (III).

1.88 g (10 mmol) feingepulvertes Monomethylen-xylose-carbonat werden in 50 ccm n_{20} Natriummethylat (2.5 mmol) 3 Stdn. geschüttelt. Die so erhaltene, gelbliche, opaleszierende Lösung bleibt zur Vervollständigung der Reaktion 3 weitere Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Darauf wird sie mit 25 ccm n_{10} H₂SO₄ versetzt und i.Vak. bei 40° von Methanol befreit. In der wäbr. Lösung entsteht dabei eine feine ölige Trübung, die durch Schütteln mit Tierkohle entfernt wird. Nun wird i.Vak. zur Trockne eingengt und das Natriumsulfat durch mehrfaches Extrahieren mit Methanol und Wiedereindampfen abgetrennt. Ausb. an farblosem Sirup 1.5 g (92.5% d.Th.).

Benzyl-phenylhydrazon der 3.5-Monomethylen-*d*-xylose: 1.5 g Monomethylen-xylose werden mit 1.6 g *asymm.* Benzylphenylhydrazin in 10 ccm Äthanol 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Die noch warme Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser das Hydrazin teils kristallin, teils als Öl ab, das beim Erkalten ebenfalls erstarrt. Das hellgelbe Rohprodukt (2.8 g) wird getrocknet und mit Äther verrieben. Die nun farblose Verbindung wird einige Male aus heißem Methanol + Wasser, dann aus Essigester umkrystallisiert. Farblose, weiche, glänzende Prismen, die bei 163° schmelzen; Ausb. 2.1 g (66% d.Th.). Das Benzylphenylhydrazon löst sich leicht in kaltem Pyridin und Aceton, ferner in heißem Methanol, Äthanol, Butanol und Essigester; in Wasser und Äther ist es sehr schwer löslich.

$C_{19}H_{22}O_4N_2$ (342.4) Ber. C 66.65 H 6.48 N 8.18 Gef. C 66.64 H 6.34 N 8.12.

$[\alpha]_D^{20}$: -2.62° × 10/2 × 0.1600 = -81.8 ± 0.6° (in Pyridin); $[\alpha]_D^{20}$: -0.61° × 5/1 × 0.0723 = -42.2 ± 0.6° (in Methanol, übersätt. Lsg.).

p-Brom-phenylhydrazon der 3.5-Monomethylen-*d*-xylose: 1.6 g Monomethylen-xylose werden mit 1.9 g *p*-Brom-phenylhydrazin und 3 ccm Äthanol 5 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Hydrazon beginnt schon während des Erhitzens sich abzuscheiden. Es wird nach dem Erkalten isoliert, getrocknet und mit Äther verrieben. Die 2.6 g Rohprodukt ergeben, aus 30-proz. Alkohol umkrystallisiert, 1.6 g (50% d.Th.) blaßgelbliche Prismen, die sich bei 168° tiefgelb färben und bei 175° (Zers.) schmelzen. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Butanol oder Essigester kann die Verbindung unter Verlusten rein weiß erhalten werden, ohne daß der Schmelzpunkt sich ändert.

Das Bromphenylhydrazon löst sich leicht in Methanol, Äthanol und Aceton, schwer in Äther, Benzol und Petroläther; mäßig löslich ist es in Wasser, Butanol und Essigester.

$C_{12}H_{15}O_4N_2Br$ (331.2) Ber. N 8.46 Gef. N 8.60.

$[\alpha]_D^{20}$: $-0.37^\circ \times 2/1 \times 0.0293 = -25.3 \pm 0.7^\circ$ (in Methanol, 15 Min. n. Auflöslg.).

$[\alpha]_D^{20}$: $-0.11^\circ \times 2/1 \times 0.0293 = -7.5 \pm 0.7^\circ$ (in Methanol, 24 Stdn. n. Auflöslg.).

3.5-Monomethylen-*d*-xylose aus dem Benzylphenylhydrazon: Die warme Lösung von 3.42 g des Hydrazons in 100 ccm Propanol wurde mit 300 ccm Wasser und 3.2 ccm Benzaldehyd versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde die entstandene Abscheidung abfiltriert; sie bestand größtenteils aus dem Hydrazon des Benzaldehyds, enthielt aber noch etwa 0.25 g unverändertes Hydrazon der Methylen-xylose. Das Filtrat wurde auf 100 ccm eingeeengt, einige Male ausgeäthert, mit Tierkohle gereinigt und dann i. Vak. völlig eingedampft. Es entstand ein wasserklarer Sirup, der bis jetzt noch nicht kristallisiert ist; Ausb. 1.4 g (86.4% d.Th.).

$[\alpha]_D^{20}$: $-0.59^\circ \times 2/1 \times 0.0572 = -20.6 \pm 0.4^\circ$ (in Wasser).

3.5-Monomethylen-*d*-xylose aus dem Bromphenylhydrazon: Die größere Löslichkeit des Bromphenylhydrazons in Wasser ermöglicht es, die Spaltung in wäbr. Lösung durch 1-stdg. Kochen mit Benzaldehyd durchzuführen. Aus 1.2 g Bromphenylhydrazon wurden 0.45 g (77.5% d.Th.) Monomethylen-xylose erhalten.

$[\alpha]_D^{20}$: $-0.58^\circ \times 5/1 \times 0.1431 = -20.3 \pm 0.3^\circ$ (in Wasser).

3.5-Monomethylen-*d*-xylose-phenylosazon: 2 g Monomethylen-xylose (aus dem Carbonat durch Hydrolyse mit Bariumhydroxyd erhalten) werden mit 20 ccm Wasser, 2 ccm Eisessig und 4 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 10 Min. beginnt die Abscheidung, nach weiteren 20 Min. ist ein dicker Krystallbrei entstanden. Das Rohprodukt wird dreimal aus Alkohol umkristallisiert; Ausb. 1.6 g (38% d.Th.). Weiche, gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 241–242° (Zers.); leicht löslich in Aceton und Pyridin, löslich in heißem Methanol und Äthanol, unlöslich in Wasser und Äther.

$C_{18}H_{20}O_3N_4$ (340.37) Ber. C 63.51 H 5.92 N 16.46 Gef. C 63.41 H 5.97 N 16.50.

$[\alpha]_D^{20}$: $-2.12^\circ \times 10/0.5 \times 0.1800 = -245.5 \pm 2^\circ$ (in Pyridin, 20 Min. n. Auflöslg.).

$[\alpha]_D^{20}$: $-1.60^\circ \times 10/0.5 \times 0.1800 = -177.5^\circ$ (n. 96 Stdn.).

$[\alpha]_{625.2}^{20}$: $-1.74^\circ \times 10/0.5 \times 0.1800 = -193.2^\circ$ (Pyridin, 20 Min. n. Auflöslg.).

$[\alpha]_{625.2}^{20}$: $-1.30^\circ \times 10/0.5 \times 0.1800 = -144.2^\circ$ (n. 96 Stdn.).

3.5-Monomethylen-*d*-xylonsäure-lacton (IV).

Die Oxydation der Monomethylen-xylose führten wir im wesentlichen nach dem Verfahren von A. Blanchetière¹⁵⁾ durch.

1 g Monomethylen-xylose (aus dem Benzylphenylhydrazon) kochten wir 24 Stdn. in 25 ccm Wasser mit 4 g Quecksilberoxyd und 1.7 g Bleicarbonat. Nach dieser Zeit ist das Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung nur noch ganz schwach. Die Lösung wird noch heiß abgesaugt und der Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen. Aus den vereinigten, gelb gefärbten Filtraten werden in der Wärme mit Schwefelwasserstoff die Metall-Ionen gefällt. Nach ihrer Abtrennung wird mit Tierkohle aufgeköcht, filtriert und i. Vak. eingedampft. Der so erhaltene, fast farblose Sirup (0.8 g) kristallisiert nach Animpfen¹⁶⁾. Nach 8 Tagen Stehenlassen wird mit 96-proz. Alkohol verrieben und abgesaugt (0.3 g); nach dem Einengen der Mutterlauge werden weitere 0.35 g (insgesamt 66% d.Th.) erhalten. Aus Butanol (0.57 g = 58% d.Th.) lange, weiße, glänzende Nadeln, die bei 195° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwerer in Äthanol; in kaltem Butanol und Aceton schwer, in Äther und Chloroform sehr schwer löslich. Beim Erhitzen mit Phloroglucin und halbkonzentrierter Salzsäure erfolgt zunächst Gelbfärbung, dann eine Abscheidung orangeforter Flocken (Nachweis für Methylengruppen¹⁷⁾).

$C_6H_8O_5$ (160.1) Ber. C 45.01 H 5.04 Gef. C 44.99 H 4.98.

$[\alpha]_D^{20}$: $+1.32^\circ \times 5/1 \times 0.0892 = +74.0 \pm 0.5^\circ$ (Wasser, 10 Min. n. Auflöslg.). Die Drehung ändert sich erst vom 9. Tage an meßbar; $[\alpha]_D^{20}$: $+1.06^\circ \times 5/1 \times 0.0892 = +59.5^\circ$ (nach 90 Tagen).

¹⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 33, 345 [1923].

¹⁶⁾ Impfkristalle waren bei einem Vorversuch durch Erwärmen mit etwas Salzsäure erhalten worden.

¹⁷⁾ K. Weber u. B. Tollens, A. 299, 316 [1898].

0.0161 g, 0.01526 g Sbst. in 3.000 g Dimethylen-xylose, in 3.132 g Aceton: $\Delta t = 0.491^\circ$, 0.055° .

Ber. Mol.-Gew. 160 Gef. Mol.-Gew. 156, 153.

Drehung der freien Monomethylen-xyloonsäure: 0.1140 g Lacton wurden mit 1.45 ccm $n/2$ NaOH 40 Min. bei Raumtemperatur aufbewahrt, dann mit 1.45 ccm $n/2$ HCl versetzt, mit Wasser auf 5 ccm aufgefüllt und polarimetriert. Die Einwaage, auf Säure umgerechnet, betrug $0.1140 \times 178.1/160.12 = 0.1269$ g.

$$[\alpha]_D^{20}: -0.27^\circ \times 5/1 \times 0.1269 = -10.6 \pm 0.5^\circ \text{ (Wasser, 5 Min. n. Auflösg.)};$$

$$[\alpha]_D^{10}: +0.74^\circ \times 5/1 \times 0.1269 = +29.2^\circ \text{ (n. 60 Tagen).}$$

$$[M]_D: -10.6 \times 178.1/100 = -18.9^\circ.$$

Drehung des Natriumsalzes der Monomethylen-xyloonsäure: Zu 0.1436 g Lacton wurden 2.00 ccm $n/2$ -NaOH (ber. 1.80 ccm) gegeben und mit Wasser auf 5 ccm aufgefüllt. Die Lösung wurde nach $1/2$ Stde. Stehenlassen bei 40° abgekühlt und polarimetriert. Die Einwaage an Natriumsalz betrug $0.1436 \times 200.1/160.1 = 0.1793$ g.

$$[\alpha]_D^{20}: -0.23^\circ \times 5/1 \times 0.1793 = -6.4 \pm 0.3^\circ \text{ (in Wasser);}$$

$$[M]_D: -6.4 \times 200.1/100 = -12.8^\circ.$$

Phenylhydrazid der 3.5-Monomethylen-d-xyloonsäure: 0.15 g kristallisiertes Lacton wurden mit 2 ccm Wasser und 0.105 g Phenylhydrazin 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das rohe Krystallisat mit Äther verrieben und abgesaugt (0.23 g = 91.5% d.Th.). Aus Butanol, dann aus Essigester umkrystallisiert wurden 0.15 g (60% d.Th.) farblose Nadeln erhalten, die bei $180-181^\circ$ (Zers.) schmolzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther; heiß löslich in Butanol und Essigester.

$C_{12}H_{16}O_5N_2$ (286.3) Ber. C 53.71 H 6.01 N 10.44 Gef. C 53.59 H 6.03 N 10.40.

$$[\alpha]_D^{20}: -0.01^\circ \times 5/1 \times 0.0510 = -1 \pm 1^\circ \text{ (Wasser).}$$

$$[M]_D: -1 \times 286.3/100 = -2.86^\circ.$$

Versuch zur Abspaltung der Methylengruppe aus Monomethylen-xyloonsäure-lacton: 0.20 g Lacton wurden mit 20 ccm n H_2SO_4 unter Einleiten von Wasserdampf gekocht. Zwar konnte ein Teil des abgespaltenen Formaldehyds im Destillat nachgewiesen werden¹⁸⁾, doch wurden nach 2 Stdn. Kochen bei der Aufarbeitung 0.17 g unverändertes Lacton zurückgewonnen. Nach weiteren 24 Stdn. der Hydrolyse unter den angegebenen Bedingungen wurden immer noch 0.05 g Lacton zurückerhalten.

3.5-Monomethylen-xylit (V).

Die Lösung von 1.62 g Monomethylen-xylose (aus dem Carbonat mit Natrium-methylat dargestellt) in 25 ccm Wasser wird mit 2 n H_2SO_4 schwach angesäuert und bei 10° mit 10 g frisch bereitetem 3-proz. Natriumamalgam geschüttelt. Die Lösung wird durch laufende Zugaben von 2 n H_2SO_4 stets schwach sauer gehalten. Nach je etwa 15 Min. werden weitere 10 g Amalgam zugefügt, bis 50 g davon eingetragen sind. Nachdem die Hauptmenge des Natriumamalgams verbraucht ist, weist die Lösung nur noch ein geringes Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung auf. Sie bleibt einige Stdn. bei Raumtemperatur stehen und wird dabei schwach alkalisch. Nach dem Neutralisieren mit Schwefelsäure und Abtrennen des Quecksilbers verdampft man das Wasser i.Vak. bis zur Abscheidung des Natriumsulfats. Nun wird in 50 ccm Methanol aufgenommen und filtriert. Durch mehrfaches Eindampfen und Wiederaufnehmen in Methanol wird das Natriumsulfat weitgehend entfernt. Der schließlich anfallende Sirup wird mit Krystallen, die bei einem Vorversuch durch Hochvak.-Destillation gewonnen waren, angeimpft und ergibt 1.5 g rohen Monomethylen-xylit, der aus heißem Aceton umgelöst, dann mehrmals aus Butanol und aus Essigester umkrystallisiert wird; Ausb. 1.1 g (68% d.Th.); farblose Prismen, die bei $119-120^\circ$ schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Methanol, Äthanol und Pyridin, schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform; heiß löslich in Aceton, Butanol und Essigester. Die Reaktion auf Methylengruppen nach Weber und Tollens¹⁷⁾ ist positiv.

$C_6H_{12}O_5$ (164.2) Ber. C 43.89 H 7.37 Gef. C 44.03 H 7.37.

$$[\alpha]_D^{20}: -0.35^\circ \times 2/1 \times 0.0423 = -16.5 \pm 0.5^\circ \text{ (in Wasser);}$$

$$[\alpha]_D^{10}: +0.13^\circ \times 5/1 \times 0.1056 = +6.2 \pm 0.4^\circ \text{ (in 10-proz. Boraxlösung).}$$

¹⁸⁾ Nach E. Rimini, Bull. Soc. chim. France [3] 20, 896 [1898], und S. B. Schryver, Proc. Roy. Soc. 82, 226 [1910].

Hydrolyse des 3.5-Methylen-*d*-xylose-carbonats-(1.2) mit
Bariumhydroxyd-Lösung.

1.88 g Methylen-xylose-carbonat (II) werden in 100 ccm warmem Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Phenolphthalein-Lösung versetzt. Die Lösung wird während der Hydrolyse auf 50° gehalten und gerührt. Man tropft in dem Maße $n/3$ Ba(OH)₂ zu, wie die Rotfärbung verschwindet; es scheidet sich sofort Bariumcarbonat ab. Die Reaktion ist nach 1.5–2 Stdn. beendet, wobei nicht ganz die ber. Menge Barytlauge zum Verbrauch gelangt. Nach dem Entfernen des Bariumcarbonats und Eindampfen i. Vak. werden 1.6 g (98% d. Th.) sirupöser Monomethylenzucker erhalten. Die Umsetzung mit Benzylphenylhydrazin ergab 52% d. Th. an Benzylphenylhydrazon der Monomethylenxylose vom Schmp. 163° und der spez. Drehung -82° (in Pyridin).

2.58 g des Monomethylenzuckers wurden mit Quecksilberoxyd oxydiert und lieferten aus 2.3 g des entstandenen Säuresirups nach mehrwöchigem Stehenlassen 0.38 g (15% d. Th.) Monomethylen-xylonsäure-lacton vom Schmp. 195° und $[\alpha]_D: +74^\circ$ (in Wasser).

1.6 g des Monomethylenzuckers wurden nach C. S. Hudson und H. S. Isbell¹⁹⁾ mit Brom und Bariumbenzoat oxydiert und ergaben 1.5 g Säuresirup. Dieser wurde mit Phenylhydrazin umgesetzt und lieferte 0.7 g (30% d. Th.) weiße, glänzende Blättchen (aus Butanol) der Monomethylen-xylonsäure, die bei 159° (Zers.) schmolzen. Leicht löslich in Wasser, Methanol, Tetrahydrofuran und warmem Butanol, schwer in Benzol, Petroläther, Cyclohexan und Äther.

$C_{12}H_{10}O_5N_2$ (268.3) Ber. C 53.71 H 6.01 N 10.44 Gef. C 53.97 H 5.91 N 10.32.

$[\alpha]_D^{20}: -0.74^\circ \times 10/2 \times 0.2109 = -17.5 \pm 0.3^\circ$ (in Wasser).

$[M]_D: -17.5 \times 268/100 = -46.9^\circ$.

2. Otto Th. Schmidt und Hans Heiss: Dimethylen-*d*-gluconsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 23. Juni 1948.)

In der Dimethylen-gluconsäure sind die Methylengruppen an den Oxygruppen 2 bis 5 gebunden; die 6-Stellung ist frei. Dies ergibt sich daraus, daß die Verbindung in 6-Methyl-gluconsäure und in Dimethylen-zuckersäure, deren Konstitution bekannt ist, umgewandelt werden kann.

Vor kurzem haben amerikanische Autoren^{1,2)} über die Konstitutionsaufklärung der Dimethylen-*d*-gluconsäure³⁾ berichtet. Auch wir haben diese Frage bearbeitet⁴⁾ und sind teils durch die gleichen Umsetzungen wie die amerikanischen Forscher, teils durch andere zum gleichen Ergebnis gelangt wie diese.

B. Tollens hatte die Vermutung geäußert, daß Dimethylen-gluconsäure, die ja eine freie Carboxylgruppe besitzt, die Methylengruppen in 3.4.5- und 6-Stellung und die unbesetzte Oxygruppe in 2-Stellung enthalte. Wir beobachteten, daß man Dimethylen-gluconsäure nicht nur nach dem Verfahren von Tollens aus gluconsaurem Kalk, sondern ebensogut aus Gluconsäure- γ -lacton darstellen kann. Deshalb hielten auch wir es zunächst für wahrscheinlich, daß eine Methylengruppe in 5.6-Stellung eingetreten sei und suchten

¹⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2227 [1929].

¹⁾ C. L. Mehlretter, R. L. Mellies, C. E. Rist u. G. E. Hilbert, Journ. Amer. chem. Soc. **69**, 2130 [1947].

²⁾ M. Zief u. A. Scattergood, Journ. Amer. chem. Soc. **69**, 2132 [1947].

³⁾ W. Henneberg u. B. Tollens, A. **292**, 31 [1895].

⁴⁾ Unsere Arbeit wurde in den Jahren 1944/45 durchgeführt. Der eine von uns (Sch.) hat in „Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946“ (FIAT Review), Organ. Chemie, die Ergebnisse mitgeteilt.