

Reduktionsvermögen nach Hagedorn-Jensen, ausgedrückt
in mg Glucose.

Hydrolysat	Päonin aus Chlamydomonas	Päonin aus Päonienblüten	ber.
1 ccm	0.26	0.27	0.24
2 ccm	0.48	0.48	0.48

Daß der reduzierende Zucker des Hydrolysats nur Glucose ist, zeigte sich bei der Papierchromatographie nach E. Chargaff. Es wurde nur 1 Fleck gefunden.

Zucker aus Chlamydomonas-Päonin	R _F = 0.36
Zucker aus Päonien-Päonin	R _F = 0.36
Glucose	R _F = 0.36.

87. Günther Drefahl und Friedrich-Wilhelm Matschke*): Über die Monochloralglucosen und deren Uronsäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 20. Juni 1949.)

Die Einwirkung von Distickstofftetroxyd auf die Monochloral-Verbindungen der *d*-Glucose führt zur Bildung der γ -Lactone ihrer Uronsäuren. Hierdurch, sowie auf Grund einer weiteren Strukturuntersuchung, erweisen sich die Monochloralosen als „anomere“ Kohlenhydrate.

Die Kondensation von *d*-Glucose mit Chloral führt zu zwei Monochloral-Derivaten, die sich hinsichtlich ihrer chemischen und pharmakologischen Eigenschaften weitgehend unterscheiden. Die Verbindungen wurden von M. Hanriot¹⁾ als α -Chloralose und β -Chloralose bzw. Parachloralose bezeichnet. Für die Struktur dieser Verbindungen wurde durch A. White und R. M. Hixon²⁾ sowie W. Freudenberg und A. Vajda³⁾ die Formel einer 1.2-Trichloräthyliden-*d*-glucofuranose festgelegt, und die beiden Kohlenhydrate als α - und β -Derivate unterschieden. Ein Strukturbeweis wurde in allen Fällen jedoch nur für die β -Verbindung geführt. Die Annahme einer 1.2-Trichloräthyliden-Bindung bei beiden, nur durch α - und β -Stellung unterschiedenen Kohlenhydraten bedingt jedoch die Notwendigkeit, bei der einen Verbindung die Bildung eines Acetalringes über zwei benachbarten, trans-ständigen Oxygruppen eines Tetrahydrofuranringes anzunehmen. Diese ungewohnte Strukturordnung ließe sich durch Annahme einer 1.3-Bindung umgehen, da diese cis-ständige Oxygruppen umfassen würde.

Eine Klärung dieser Frage wurde nun von uns bei der Synthese der Uronsäuren beider Derivate erreicht. Frühere Oxydationsversuche hatten stets unter Abbau der Kohlenstoffkette zu Pentose-Derivaten, den sog. Xylochloral-

*) F.-W. Matschke, Dissertat. Rostock 1949. ¹⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 9, 937 [1893]; 11, 37 [1894]. ²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 2438 [1933].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 59, 1955 [1937].

säuren⁴⁾ geführt. Andererseits unterscheidet sich die im Harn von Hunden nach der Fütterung mit Chloralhydrat auftretende Urochloralsäure⁵⁾ durch den Bindungszustand der Chloralkomponente; sie liegt hydriert als Glykosid des Trichloräthylalkohols vor. Unter Anwendung von Distickstofftetroxyd als Oxydationsmittel bei Ausschluß von Feuchtigkeit schien nun eine Synthese der beiden Monochloralglucuronsäuren durchführbar, die auch aus pharmakologischen Gründen erstrebenswert erschienen.

Die Einwirkung von Distickstofftetroxyd auf β -Chloralose führte in sehr guten Ausbeuten zu einer kristallinen Verbindung vom Schmp. 187°, die in ihrem Verhalten gegenüber n_{10} Lauge das Vorliegen eines γ -Lactons erkennen ließ. Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff ergab ein aktives Wasserstoffatom pro Mol., was nur mit der Lactonformel zu vereinbaren war. Zur Ermittlung der Natur des Lactonringes wurde die Gleichgewichtseinstellung Säure \rightleftharpoons Lacton konduktometrisch überprüft. Die Dauer der Einstellung eines Endwertes (etwa 20 Tage) bestätigte das bereits aus dem Titrationsverhalten geschlossene Vorliegen eines γ -Lactons (I). Die Isolierung der freien Säuren gelang nicht in kristalliner Form. Selbst verdünnte Lösungen, die über das Bariumsalz mit Schwefelsäure dargestellt wurden, bildeten seifenähnliche Lösungen, die ihr Entstehen dem hydrophoben Chloralrest einerseits und der hydrophilen Kombination von Oxy- und Carboxygruppe innerhalb eines Moleküls verdanken. Ein Derivat der freien Säure, das β -Chloraluronsäure-phenylhydrazid vom Schmp. 225° (Zers.), wurde auf dem üblichen Wege dargestellt.

Bei der Oxydation der α -Chloralose dagegen konnte nur eine glasharte, spröde Masse erhalten werden, die jedoch in ihrem gesamten Verhalten, d. h. bei der Titration mit n_{10} NaOH, der Zerewitinoff-Bestimmung sowie bei der Gleichgewichtseinstellung Säure \rightleftharpoons Lacton ebenfalls als γ -Lacton (II) anzusprechen ist. Die freie Säure besitzt in Lösung dieselben seifenähnlichen Eigenschaften und wurde nicht isoliert. Das α -Chloraluronsäure-phenylhydrazid schmilzt bei 197.5° unter Zersetzung.

Das Vorliegen von γ -Lactonen bei beiden Monochloralglucuronsäuren beweist nun, daß es sich tatsächlich, wie W. Freudenberg u. A. Vajda³⁾ annahmen, bei den Chloralosen um anomere⁶⁾ Kohlenhydrate handeln muß, die sich also nur durch die Konfiguration am Kohlenstoffatom 1 unterscheiden.

Zur Sicherung dieses Befundes bei der α -Chloralose wurde ein zweiter, unabhängiger Weg zum Strukturbeweis eingeschlagen. α -Chloralose wurde mit Benzaldehyd und Zinkchlorid in eine Benzalverbindung (Schmp. 142°) überführt, die in Pyridin mit Toluolsulfochlorid eine Tosylverbindung vom Schmp. 150° ergab. Diese ließ sich quantitativ mit Natriumjodid in Aceton umsetzen, wodurch für die Benzal-Tosyl-Verbindung der α -Chloralose die Formel III bewiesen wurde.

⁴⁾ M. Harriot, Compt. rend. Acad. Sciences 148, 487 [1909].

⁵⁾ J. v. Mering u. Musculus, B. 8, 663 [1875].

⁶⁾ C. N. Riiber u. K. O. Sørensen, Norske forh. 1933, Nr. 7.

Aufnahmen in Äther, Trocknen und Umlösen aus Ligroin wurde eine glasharte, spröde Masse erhalten; Ausb. 5 g. $[\alpha]_D^{25}$: + 45.4° ($c = 1.5$; Pyridin).

$C_8H_7O_6Cl_3$ (305.5) Ber. Cl 34.83 Gef. Cl 34.35.

α -Chloraluronsäure-phenylhydrazid wurde aus dem Lacton mit Phenylhydrazin in absol. Äther dargestellt. Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 197.5° (Zers.).

$C_{14}H_{15}O_6N_2Cl_3$ (413.6) Ber. N 6.77 Cl 25.73 Gef. N 6.72 Cl 25.76.

3.5-Benzyliden-6-tosyl- α -chloralose.

3.5-Benzyliden- α -chloralose: 2.5 g α -Chloralose wurden mit 6 g Benzaldehyd und 4 g Zinkchlorid 3 Stdn. geschüttelt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit Petroläther und Wasser mehrmals behandelt. Der hierbei abgeschiedene amorphe Stoff wurde aus Alkohol und schließlich Benzol umkrystallisiert; Ausb. 1 g farblose Nadeln vom Schmp. 142°.

$C_{15}H_{15}O_6Cl_3$ (397.6) Ber. Cl 26.76 Gef. Cl 27.07.

3.5-Benzyliden-6-tosyl- α -chloralose: Die Verbindung wurde aus der Benzalverbindung mit Toluolsulfochlorid in Pyridin dargestellt. Voluminöser Niederschlag aus Alkohol + Wasser; Schmp. 150° (nach Sintern).

$C_{22}H_{21}O_8Cl_3S$ (551.8) Ber. Cl 19.28 Gef. Cl 19.32.

Austausch des Tosylrestes gegen Jod: 0.4 g der Tosylverbindung wurden mit 0.3 g Natriumjodid in Aceton bei 125° im Bombenrohr umgesetzt. Die Menge des ausgetauschten *p*-toluolsulfonsauren Natriums entsprach einem Umsatz von 93%.

Ber. $C_7H_7O_3SNa$ 0.14 g Gef. $C_7H_7O_3SNa$ 0.13 g.

3.5.6-Trimethyl- α -chloralose.

Die Darstellung erfolgte durch zweimaliges Methylieren mit Dimethylsulfat und 50-proz. Natronlauge in Tetrachlorkohlenstoff. Zur Isolierung wurde der erhaltene Sirup i. Höchvak. destilliert. Fast farbloses Öl vom Sdp._{0.03} 128°; $[\alpha]_D^{25}$: + 5.49° ($c = 1.2$; Methanol).

$C_{11}H_{17}O_6Cl_3$ (351.6) Ber. Cl 30.26 Gef. Cl 30.41.

Nach langem Stehenlassen trat spontan Krystallisation in weichen Nadeln ein, die sich jedoch nicht umkrystallisieren ließen.

88. Rudolf Kohlhaas: Zur Kenntnis der Struktur krystallisierter aliphatischer Verbindungen; Röntgenuntersuchung eines sauren Natriumpalmitats*).

(Eingegangen aus Leuna, Kr. Merseburg, am 26. Juli 1949.)

Aus Röntgenaufnahmen an Einkristallen wird die Struktur des sauren Natriumpalmitats abgeleitet; sie erweist sich der rhombischen Struktur der Paraffine als außerordentlich ähnlich.

Eigenschaften und Struktur langkettiger Monocarbonsäuren sowie deren Alkalisalzen (Seifen) werden weitgehend bestimmt durch zwei Merkmale des Einzelmoleküls, die starke Dipolwirkung der Carboxyl- bzw. Carboxylalkaligruppe und die unpolare aliphatische Kette. Die Dipole werden durch Bildung von Doppelmolekülen wechselseitig abgesättigt; die Existenz der Doppelmoleküle ist seit langem bekannt. Da durch die Bildung der Doppelmoleküle die starken Attraktionskräfte bis auf weniger wirksame Randeffekte praktisch abgesättigt sind, kommen als ordnende Kräfte für die Umgebung eines Doppel-

*) Die Röntgenaufnahmen wurden während meiner früheren Tätigkeit im vormaligen Kaiser-Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem angefertigt.