

mit Aceton) wird mit 2 g Pottasche $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt, abgesaugt und nach Zusatz einiger Kaliumcarbonat-Kriställchen i. Vak. zur Trockne verdampft. Der zurückbleibende Sirup kristallisiert spontan. Nach Zugabe von 5 ccm Methanol, das etwa 5% Wasser enthält – zur Vervollständigung der Kristallisation –, können 1.25 g (58% d.Th.) vom Schmp. 125–127° isoliert werden. Einmaliges Umkristallisieren aus 20 ccm Methanol, das etwa 5% Wasser enthält, ergibt die reine Substanz vom Schmp. 129–130.5°. $[\alpha]_D^{25} = +0.29^\circ \times 5.0/0.0800 \times 1 = +18.1^\circ$ (Methanol). Die Substanz war in ihren Eigenschaften, einschließlich Misch-Schmelzpunkt identisch mit einem nach der Vorschrift von W. Th. Morgan und T. Reichstein⁴⁾ hergestellten Präparat, dessen Drehung in Methanol bestimmt wurde: $[\alpha]_D^{20} = +0.22^\circ \times 5.0/0.0608 \times 1 = +18.08^\circ$.

152. Burekhardt Helperich und Hellmut Ziegler: Notiz über 6-Trityl-d-galaktose

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 24. April 1954)

Vor längerer Zeit wurde die Darstellung einer 6-Trityl-d-galaktose beschrieben¹⁾. Da bei der Wiederholung der damaligen Vorschrift Kristallisationsschwierigkeiten auftraten, wurde die Darstellung jetzt genauer untersucht. Allerdings ist es nicht sicher, ob die nach der neuen Vorschrift glatt herstellbare Substanz identisch mit der früheren ist, da sie nicht in allen Eigenschaften mit ihr übereinstimmt. Wahrscheinlich lag damals keine reine Substanz vor. Die 6-Stellung des Trityls ist nicht sicher erwiesen, aber recht wahrscheinlich.

Beschreibung der Versuche

6(?) -Trityl-d-galaktose

8 g d-Galaktose werden in 160 ccm absol. Pyridin in der Wärme gelöst, wobei die Lösung nicht völlig klar wird, weil die Galaktose Verunreinigungen enthält. Zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten, trüben Lösung werden 12.4 g Triphenylchlormethan (die äquimolek. Menge) zugegeben. Sie lösen sich schnell auf. Nach 4- bis 5tägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß (wobei die anfängliche Trübung erhalten bleibt) wird das Gemisch in etwa 5 l Eiswasser eingerührt. Der dabei sich ausscheidende farblose Sirup wird beim Durchkneten und Reiben fest; aus der überstehenden milchigen Flüssigkeit scheiden sich im Laufe von zwei Tagen Nadeln in kleiner Menge ab.

Das abgesaugte Rohprodukt wird mit Wasser pyridinfrei gewaschen, in etwa 200 ccm absol. Methanol gelöst und die Lösung nach etwa 24 Stdn. von dem ausgeschiedenen Triphenylcarbinol (2 g) abgesaugt. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft und der teilweise kristalline Sirup sofort in etwa 50 ccm absol. Alkohol warm gelöst. Nach dem Abkühlen und Anreiben (evtl. Impfen) kristallisiert die 6(?) -Trityl-d-galaktose im Laufe von etwa 24 Stdn. aus; Ausb. 6.6 g (30% d.Th.) vom Schmp. 73–75°. Die Substanz enthält 2 Moll. Kristallwasser, von denen eins schon

¹⁾ B. Helperich, L. Moog u. A. Jünger, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 872 [1925].

bei 20° i. Vak. über P₂O₅ entweicht und an feuchter Luft leicht wieder aufgenommen wird; das zweite ist sehr fest gebunden.

C₂₅H₂₆O₈ · 2H₂O (458.5) Ber. C 65.50 H 6.60 Gef. C 66.10 H 6.65 (lufttrocken)

C₃₅H₂₆O₈ · 1H₂O (440.5) Ber. C 68.20 H 6.40 Gef. C 68.69 H 6.53 (getrocknet)

Die getrocknete Substanz (mit 1 H₂O) sintert etwa ab 96° und ist bei etwa 110° geschmolzen.

In Chloroform zeigt die Substanz Mutarotation nach aufwärts. Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{20}$: +7.1°, nach 20 Stdn. $[\alpha]_D^{20}$: +0.65° × 5.0/0.142 × 2 = +11.5°, beides für die lufttrockne Substanz berechnet.

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung ohne vorherige saure Hydrolyse. Sie ist leicht löslich in Chloroform, kann also auch aus diesem Grunde, trotz der Zusammensetzung, kein Gemisch von Galaktose und Triphenylcarbinol sein.

Ihre Acetylierung – 2 g Sbst. (1 Mol.) in einem Gemisch von 2.65 g Acetanhydrid (6 Mol.) und 10 ccm absol. Pyridin, zunächst 12 Stdn. bei 0°, dann 12 Stdn. bei Raumtemperatur, Einrühren in 600 ccm Eiswasser, Absaugen des Niederschlages und Umkristallisieren aus *n*-Butandiol-(1,4) oder durch Fällen der Lösung in Methanol mit Wasser – liefert in guter Ausbeute (Rohprodukt 1.9 g, d. i. 74% d. Th.) eine Tetraacetylverbindung der 6(?)-Trityl-*d*-galaktose, die bei 74° sintert, ohne klar zu schmelzen. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Petroläther und in Wasser schwer bis unlöslich. $[\alpha]_D^{20}$: –0.50° × 5.0/0.0877 × 2 = –14.3° (Chloroform).

C₃₃H₃₄O₁₀ (590.6) Ber. C 67.15 H 5.81 Gef. C 67.15 H 5.70

153. Alfred Dornow und Klaus Jürgen Fust: Über die Reduktion substituierter Cyanessigsäure-äthylester (Reduktionen mit LiAlH₄, VIII. Mittel. *)

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover]

(Eingegangen am 27. April 1954)

Es wird die Reduktion einiger mono- bzw. disubstituierter Cyanessigsäure-äthylester zu den entsprechenden Aminoalkoholen beschrieben und dargelegt, daß auch die aliphatisch gebundene Carbäthoxy-Gruppe wie die Keto-Gruppe bei einigen der angeführten Derivate einer vollständigen Reduktion zu der Methyl- bzw. Methylen-Gruppe unter relativ einfachen Bedingungen unterliegen kann, und daß bei der Reduktion aliphatischer Nitrile auch sekundäre Amine entstehen können.

In einer früheren Arbeit¹⁾ haben wir die Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion von Kondensationsprodukten aliphatischer wie aromatischer Aldehyde mit Cyanessigsäure-methylester zu den entsprechenden Aminoalkoholen beschrieben. Die Ausbeuten waren jedoch nur mäßig, vermutlich wegen der vorhandenen Doppelbindung, die in Konjugation zu zwei funktionellen Gruppen steht und die, wie im folgenden gezeigt wird, das Auftreten von Nebenreaktionen begünstigt. Wir wollten zunächst feststellen, ob die Reduktion der entsprechenden gesättigten Verbindungen zu besseren Ergebnissen führt. In der Tat ergab der Benzyl-cyanessigsäure-äthylester das 1-Amino-2-benzylpropanol-(3) in größerer Ausbeute. Erschwert wird aber diese Reduktion

*) VII. Mittel.: A. Dornow u. W. Bartsch, Chem. Ber. 87, 633 [1954].

¹⁾ A. Dornow, G. Messwarb u. H. H. Frey, Chem. Ber. 83, 445 [1950].