

RICHARD KUHN, HERMANN JOSEF HAAS und ANNEMARIE SEELIGER

3-Desoxy-D-fructose

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

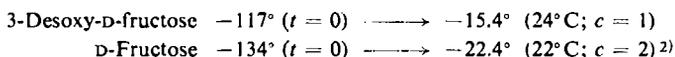
(Eingegangen am 25. März 1961)

Aus 3-Desoxy-D-isoglucosamin wurde mit salpetriger Säure die kristallisationsfreudige 3-Desoxy-D-fructose erhalten, die Fehlingsche Lösung schon in der Kälte reduziert.

Durch katalytische Hydrierung von Desoxyfructosazin mit Pd in wäßrig-saurer Lösung konnten wir 1 Mol 3-Desoxy-D-isoglucosamin neben 1 Mol D-Isoglucosamin erhalten¹⁾. Das anfallende Gemisch der beiden Aminozucker liefert mit salpetriger Säure Fructose und 3-Desoxy-fructose. Durch Vergärung mit Bäckerhefe (leichter als durch Säulenchromatographie an Papierpulver) läßt sich die neue Desoxyketose von der Ketose befreien.

Aus wenig Wasser kristallisiert die 3-Desoxy-D-fructose in Nadeln vom Schmp. 112–114°, die ähnlich wie β -Fructose in Wasser schnell und in Dimethylformamid langsam aufwärts mutarotieren:

$[\alpha]_D$ in Dimethylformamid



Das Drehungsvermögen, das Fehlen einer Carbonylbande im IR-Spektrum und der rasche Verbrauch von 2 Moll. NaJO₄ (schon bei 0°) sprechen dafür, daß im kristallisierten Zustand die β -Form der Pyranose (I) vorliegt. Die 3-Desoxy-fructose reduziert ammoniakalische Silberlösung erst bei gelindem Erwärmen, Fehlingsche Lösung jedoch schon bei Raumtemperatur. Alkalische Triphenyltetrazolium-Lösung wird schlagartig reduziert, während sich mit Fructose nur allmählich Formazan bildet. Hypojodit (nach WILLSTÄTTER-SCHUDEL) wird verbraucht, Jod bei neutraler Reaktion jedoch nicht entfärbt. Alkalische *o*-Dinitrobenzol-Lösung und Tillmans-Reagenz in verd. Natronlauge werden ähnlich wie von Isoglucosamin bei Raumtemperatur reduziert.

Mit Orcin in äthanol. HCl erhält man eine schwächere, mit α -Naphthol in äthanol. H₂SO₄ eine stärkere Rotfärbung als mit Fructose. Diphenylamin in äthanol. HCl ergibt eine Färbung (orange → oliv), die von derjenigen, die man mit Fructose erhält (blau), ganz verschieden ist.

Das mit *p*-Nitro-phenylhydrazin in relativ guter Ausbeute erhaltene Osazon haben wir mit dem aus 3-Desoxy-D-isoglucosamin dargestellten¹⁾ identifiziert.

¹⁾ R. KUHN, G. KRÜGER, H. J. HAAS und A. SEELIGER, Liebigs Ann. Chem. **644**, 122 [1961].

²⁾ R. KUHN und H. GRASSNER, Liebigs Ann. Chem. **610**, 122 [1957].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3-Desoxy-D-fructose: Zu 0.5 g *PdO*, vorhydriert in 20 ccm Wasser, wurde eine Lösung von 5 g *Desoxy-fructosazin*¹⁾ und 3 g *Oxalsäure* in 130 ccm Wasser gegeben. In 3 Stdn. wurden bei 20°/760 Torr 560 ccm (1.4 Mol) H_2 aufgenommen. Nach Filtration wurde mit 2.5 g *Natriumnitrit* versetzt. In 20 Min. entwickelten sich 600 ccm N_2 . Nach Entfernen der nitrosen Gase mit Hilfe eines Luftstroms wurde die Lösung auf eine Säule gegeben, die unten mit 100 ccm Anionenaustauscher IR 45-OH[⊖] und oben mit 100 ccm Kationenaustauscher IR 120-H[⊕] beschickt war. Es wurde mit Wasser gewaschen und das Eluat i. Vak. auf etwa 50 ccm eingengt. Nach Zugabe von 0.1 g primärem Ammoniumphosphat und 0.6 g *Bäckerhefe*³⁾ ließ man 2–3 Tage (bis zur Beendigung der CO_2 -Entwicklung) bei 28° stehen. Die Hefe wurde abzentrifugiert, das Ammoniumphosphat mit Ionenaustauschern entfernt und das Eluat i. Vak. verdampft. Der zurückbleibende farblose Sirup kristallisierte beim Anreiben nach einigen Stunden. Nach Verreiben mit absol. Äthanol wurde abgesaugt. Ausbeute 1.0 g (37% d. Th.) vom Schmp. 112–114° (nach Umkristallisieren aus Äthanol unverändert). $[\alpha]_D^{25}$: -69° (4 Min.) → -43.4° (40 Min., Endwert, $c = 1$, in Wasser). $[\alpha]_D^{25}$: -117° (3 Min.) → -15.4° (80 Stdn., Endwert, $c = 1$, in Dimethylformamid). $R_{\text{Fructose}} = 1.94$ (Butanol/Eisessig/Wasser = 4:1:1, auf Papier Schleicher & Schüll 2043 b Mg!).



3-Desoxy-D-fructose-p-nitrophenylosazon: 0.26 g *3-Desoxy-D-fructose*, 0.8 g *p-Nitrophenylhydrazin*, 9 ccm Wasser und 1.4 ccm Eisessig p. a. wurden 75 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Nach 16 Stdn. bei 20° wurde der rotviolette Niederschlag abgesaugt und mit Wasser, 2 n Essigsäure und Äthanol/Äther (2:3) gewaschen und nach Auskochen mit Wasser in etwa 200 ccm kochendem absol. Äthanol gelöst. Nach Eindampfen auf etwa 30 ccm und Abkühlen fielen 0.30 g (44% d. Th.) rotes Osazon aus, Schmp. 246–247° (Zers.). Die Mischung mit authent. Material¹⁾ zeigte keine Depression. Zur Analyse wurde bei 150°/10⁻³ Torr getrocknet. $[\alpha]_D^{25}$: +455° ($c = 0.2$, in Pyridin).



Tetrabenzoyl-3-desoxy-D-fructose: 0.33 g *3-Desoxy-D-fructose* wurden in 6 ccm absol. Pyridin gelöst und mit 1.4 g *Benzoylchlorid* versetzt. Nach 15 Min. bei 20° wurde in Eiswasser gegossen, der ausgefallene Sirup mehrmals mit Wasser und dann mit 3–4 ccm Äthanol verrieben. Es kristallisierten 0.40 g (34%) vom Schmp. 115–117°. Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff und aus absol. Äthanol. Schmp. 130–131°. $[\alpha]_D^{25}$: +5.4° ($c = 2$, in Chlf.).



³⁾ Fa. LINDENMEYER, Heilbronn, Stuttgart, Neu-Ulm.