

gestellt, indem je 0,03 g 100-proz. Farbstoff (bzw. von den niederprozentigen Präparaten eine entsprechend grössere Menge) in 20 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst wurden. Zum Färben diente 1 g Baumwollgarn; in den Versuchen mit Salz wurden 0,2 g wasserfreies Natriumsulfat zugesetzt und eine Stunde bei 100° am Rückflusskühler gefärbt. Zur Bestimmung der aufgezogenen Menge wurde ein aliquoter Teil der gebrauchten Flotte gegen eine Standardlösung kolorimetriert. Da die gebrauchten Flotten etwas trüb und im Farbton bisweilen ein wenig verschoben waren<sup>1)</sup>, wurde vor der Messung mit gleicher Menge Pyridin und dreifacher Menge Alkohol verdünnt. Über die Messung der Abziehbarkeit ist den früheren Angaben nichts hinzuzufügen.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

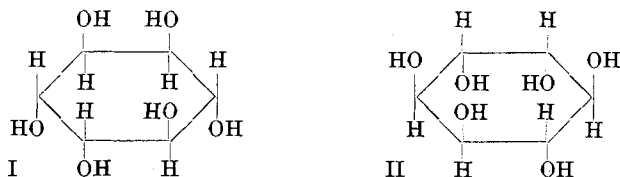
### 119. Recherches dans la série des cyclites<sup>2)</sup> III<sup>3)</sup>.

#### Sur la configuration des inosites actives

par Théodore Posternak.

(30. VII. 36.)

Dans le règne végétal, on rencontre, comme on sait, assez fréquemment, sous forme d'éthers monométhyliques<sup>4)</sup>, deux antipodes optiques: la *d*-inosite et la *l*-inosite. Comme l'a fait observer *Bouveault*<sup>5)</sup>, un cyclo-hexane-hexol peut exister sous neuf formes stéréoisomères; deux d'entre elles (I et II) ne possèdent ni plan, ni centre de symétrie et sont énantiomorphes: elles représentent par conséquent la *d*- et la *l*-inosite.



Mais la configuration des inosites actives n'est pas complètement déterminée par ces considérations classiques de *Bouveault*; on peut, en effet, se demander à laquelle des deux formules I et II correspondent resp. l'inosite droite et l'inosite gauche. Pour résoudre cette question, nous avons tenté de transformer l'inosite

<sup>1)</sup> Dies wird bei Benzoazurin-ähnlichen Farbstoffen oft beobachtet; vgl. *P. Ruggli* und *A. Fischli*, *Helv.* **7**, 1013 (1924).

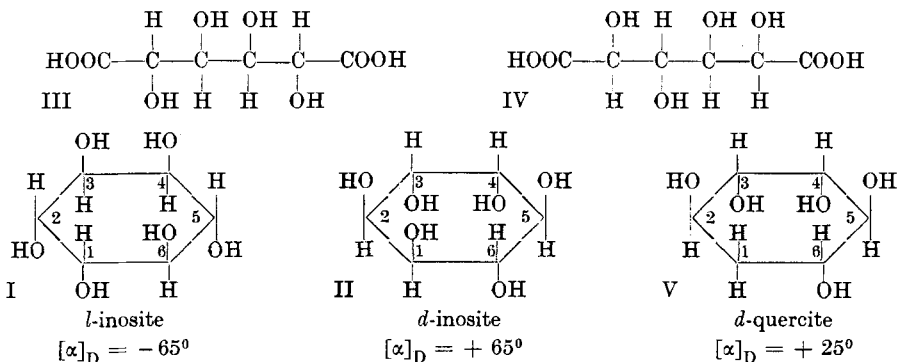
<sup>2)</sup> Conformément à la nomenclature proposée par *Micheel*, *A.* **496**, 77 (1932), nous désignons sous le nom de *cyclites* les polyalcools cycliques de la famille des inosites et quercites.

<sup>3)</sup> Communication I: *S. et Th. Posternak*, *Helv.* **12**, 1165 (1929); communication II: *Th. Posternak*, *Helv.* **15**, 948 (1932).

<sup>4)</sup> L'éther monométhylrique de la *d*-inosite se nomme *pinite*, celui de la *l*-inosite *québrachite*.

<sup>5)</sup> *Bl.* [3] **11**, 144 (1894).

active en des substances de configuration connue et, pour ce faire, nous avons employé de nouveau la méthode qui nous avait déjà servi lors de nos recherches antérieures sur les cyclites: l'oxydation ménagée par le permanganate. Nous nous sommes adressés, pour cette étude, à la *l*-inosite qui est facilement accessible, puisque son éther monométhylque, la québrachite, se rencontre en assez grande quantité dans le latex de *Hevea brasiliensis*<sup>1)</sup>. L'ouverture, par oxydation, du cycle de l'inosite active devrait fournir théoriquement un mélange des quatre acides tétra-oxy-adipiques suivants: acides saccharique, mannosaccharique et idosaccharique actifs et acide mucique. Nous avons pu isoler deux d'entre eux: l'acide *mucique* (III) et l'acide *d*-saccharique (IV)<sup>2)</sup>. La formation d'acide saccharique *dextrogyre* permet d'attribuer à la *l*-inosite la formule I<sup>3)</sup>; à la *d*-inosite correspond alors nécessairement la formule II.



Si l'on compare la formule de la *d*-inosite à celle de la *d*-quercite (sucre de glands) (V) que nous avons établie il y a quelques années<sup>4)</sup>, on constate une étroite parenté de configuration entre ces deux cyclites naturelles: la *d*-quercite peut être considérée, en effet, comme la 1-désoxy-*d*-inosite. A une époque où la configuration exacte de ces cyclites était encore indéterminée, *P. Karrer*<sup>5)</sup>, se basant sur les différentes formules possibles, avait déjà établi des relations stéréochimiques entre la quercite et les inosites actives.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

#### *Préparation de la l*-inosite.

1 kg. de « Revertex »<sup>6)</sup> est dilué de 1,6 litre d'eau. On acidifie par l'acide acétique glacial, laisse séjourner 2—3 jours à température ordinaire et essore enfin sur une couche

<sup>1)</sup> *De Jong*, R. 25, 48 (1906).

<sup>2)</sup> La formation d'acide mucique résulte d'une rupture du cycle entre les carbones 1 et 6 ou entre les carbones 4 et 5, celle de l'acide *d*-saccharique d'une rupture entre les carbones 1 et 2 ou encore entre les carbones 3 et 4.

<sup>3)</sup> Voir p. ex. les considérations de *K. Freudenberg* (Stereochemie, p. 662) sur les formules de projection de *E. Fischer*.

<sup>4)</sup> *Helv.* 15, 948 (1932).

<sup>5)</sup> *Helv.* 9, 116 (1926).

<sup>6)</sup> Latex concentré et stabilisé (*Kautschuk-Gesellschaft*, Francfort s/M).

de norite. Le caoutchouc coagulé est coupé au moyen de ciseaux en morceaux aussi petits que possible et exprimé à la presse. Les liqueurs réunies sont concentrées dans une grande capsule, d'abord à feu nu, puis au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse. Le sirop (75 gr.) est repris par 120 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial et, mis au frais, il ne tarde pas à cristalliser. On obtient ainsi 12 gr. de québrachite brute qu'on purifie par recristallisation dans l'acide acétique glacial. P. de fusion 185—187°.

La déméthylation de la québrachite a été effectuée suivant la méthode de *Maquenne*<sup>1)</sup> par 1 heure de chauffe à l'ébullition à reflux (réfrigérant à air) en présence de 3,5 parties d'acide iodhydrique D 1,7. Après avoir chassé l'excès d'acide par distillation dans le vide, on obtient, par addition d'alcool au résidu, la *l*-inosite cristallisée avec un rendement de 85% de la théorie. P. de fusion après recristallisation dans l'eau alcoolisée 240°.  $[\alpha]_D = -65^\circ$ .

#### *Oxydation de la l-inosite par le permanganate de potassium.*

La *l*-inosite a été oxydée par portions de 4 gr. dans les conditions suivantes:

La cyclite est dissoute dans 400 cm<sup>3</sup> d'eau; on ajoute 1 cm<sup>3</sup> de potasse à 50%, puis on refroidit dans un mélange réfrigérant jusqu'à début de formation de glace et, en l'espace de 45 minutes, on introduit goutte à goutte, en agitant mécaniquement, 130 cm<sup>3</sup> de permanganate de potassium à 3,2% (1,75 at. O actif). La température est maintenue à 0° durant toute cette opération. Le bioxyde de manganèse coagule d'habitude après un repos de quelques heures; sinon, on le précipite en tiédissant au bain-marie; on l'essore sur une couche de norite et lave soigneusement à l'eau. Le filtrat est additionné de 25 cm<sup>3</sup> d'acétate de plomb à 25%, puis neutralisé par addition d'ammoniaque. Le précipité ainsi obtenu (précipité A) est essoré après quelques heures et lavé à fond à l'eau.

Par addition de sous-acétate de plomb et d'ammoniaque au filtrat du précipité A, on précipite la *l*-inosite sous forme de sa combinaison plombique (précipité B). On décompose cette dernière par l'hydrogène sulfuré; le filtrat du sulfure de plomb, concentré dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse, fournit par addition d'alcool 1,5 gr. de *l*-inosite cristallisée. P. de fusion 240°; 37,5% de l'inosite mise en œuvre ont donc échappé à l'oxydation.

*Isolement de l'acide mucique.* Le précipité plombique A est suspendu dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Le filtrat du sulfure de plomb est évaporé à sec par distillation dans le vide. Le résidu consiste en un sirop contenant des cristaux d'acides oxalique et mucique. On le reprend par un peu d'alcool à 50% qui ne dissout pas l'acide mucique; ce dernier est essoré sur une plaquette et lavé à l'alcool fort et à l'éther. On obtient ainsi 80—90 mgr. d'acide mucique, soit 3,2—3,4% de la *l*-inosite effectivement oxydée. Après recristallisation par dissolution dans la soude normale suivie d'acidification par l'acide chlorhydrique, le produit fond à 214—216° (chauffe lente); le mélange avec un échan-

<sup>1)</sup> Ann. chim. [6] 22, 274 (1891).

tillon d'acide mucique préparé par oxydation du galactose fond à la même température. Les éthers diéthyliques des deux échantillons préparés d'après la méthode de *Malaguti*<sup>1)</sup> fondent à 163—164°; il en est de même de leur mélange.

*Isolement de l'acide d-saccharique.* On concentre au bain-marie le filtrat de l'acide mucique pour en chasser l'alcool, puis on dilue par addition d'eau à 30 cm<sup>3</sup> environ, introduit 2 gr. de carbonate de calcium et maintient 45 minutes à l'ébullition. On essore ensuite à chaud le mélange d'oxalate et de carbonate de calcium. Le filtrat est fortement concentré dans le vide; il dépose alors un sel de calcium peu soluble dont on complète la séparation par addition de 2 volumes d'alcool à 96%. Le produit ainsi obtenu (0,7 gr.) contient, séché à l'air, 13,0% Ca. Il est nécessaire, pour en isoler l'acide saccharique, de le transformer en phénylhydrazide. Dans ce but, on décompose le sel calcique par la quantité strictement nécessaire d'acide oxalique. Le filtrat de l'oxalate de calcium est concentré à 2 cm<sup>3</sup> environ et additionné de 0,7 cm<sup>3</sup> phénylhydrazine + 0,7 cm<sup>3</sup> acide acétique à 50% et ce mélange est chauffé 5 heures au bain-marie dans une éprouvette; on ajoute de l'eau au fur et à mesure de l'évaporation. Il se sépare petit à petit un phénylhydrazide cristallisé accompagné d'une grande quantité de résines foncées dont on le débarasse d'ailleurs facilement en le traitant par l'alcool absolu dans lequel il est fort peu soluble. Les cristaux (0,25 gr.) soigneusement lavés à l'alcool et à l'éther sont presque incolores et fondent vers 210°. Le phénylhydrazide est décomposé par une ébullition de 15 minutes en présence de 2,5 cm<sup>3</sup> de potasse normale; la solution filtrée et épuisée à l'éther est ensuite acidifiée à l'acide acétique. On évapore à sec au bain-marie et reprend le résidu par un peu d'acide acétique glacial. Le *d*-saccharate acide de potassium (70 mgr.) ne tarde pas à cristalliser; on l'essore et lave à l'acide acétique glacial. Par recristallisation dans un peu d'eau chaude, il se sépare en petites aiguilles qui sont peu solubles dans l'eau froide.

4,742 mgr. subst. ont donné 5,020 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,590 mgr. H<sub>2</sub>O

5,220 mgr. subst. ont donné 1,850 mgr. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>8</sub>K      Calculé C 29,04    H 3,63    K 15,76%

                  Trouvé „ 28,87    „ 3,75    „ 15,91%

Examen optique du produit. Une solution à 5% dans l'acide chlorhydrique à 1% a été chauffée 5 minutes en récipient fermé au bain-marie bouillant. Après refroidissement,  $\alpha_D = + 0,65^\circ$  (tube micropolarimétrique de 5 cm.). Un échantillon de *d*-saccharate acide de potassium (obtenu par oxydation du *d*-glucose), traité exactement dans les mêmes conditions, a donné également:  $\alpha_D = + 0,65^\circ$ .

Genève, Laboratoire de Chimie organique  
et inorganique de l'Université.

<sup>1)</sup> Ann. chim. [2] 63, 86 (1836).