

Zersetzungspunkt des Pikrats nach Umkrystallisieren aus Wasser 285°. Mischzersetzungspunkt mit Adeninpikrat 285°.

N Gef. 30,87 Ber. 30,8%

2. Oxydation von lactoflavin-phosphorsaurem Calcium aus Leber mit Perjodsäure. Zur Anwendung gelangte ein Präparat mit 40% Flavingehalt.

20 mg Substanz, gelöst in 7,0 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O + 0,4 cm<sup>3</sup> 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden mit 1,2 cm<sup>3</sup> 0,1-molarer Perjodsäurelösung zur Oxydation 1½ Stunden bei Zimmertemperatur stengelassen und hierauf allfällig entstandener Formaldehyd in bekannter Weise abdestilliert und mit Dimedon bestimmt<sup>1)</sup>. Dabei konnte Formaldehyd-Dimedon-Verbindung auch nicht spurenweise gewonnen werden. Unter analogen Verhältnissen entstanden aus 12,5 mg Lactoflavin 5,0 mg Dimedon-Formaldehyd-Kondensationsprodukt.

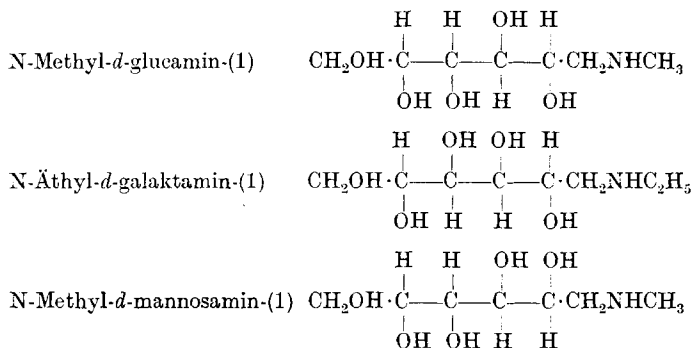
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 8. Über einige weitere Reduktionsprodukte aus Zuckern und aliphatischen Aminen

von P. Karrer und E. Herkenrath.

(18. XII. 36)

Durch die neue Methode der reduzierenden Kondensation von Zuckern und Aminen sind auch Amino-polyalkohole, die sich von aliphatischen Aminen ableiten, leicht zugänglich geworden. Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> beschrieben wir das N-Äthyl-d-glucamin-(1), welches bei der katalytischen Reduktion einer Verbindung entsteht, die sich nach *Irvine*<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Äthylamin auf Glucose bildet. In ähnlicher Art wurden nun auch



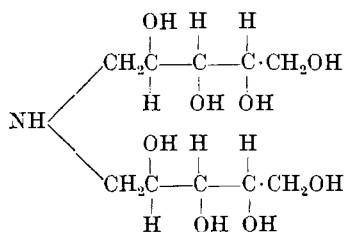
<sup>1)</sup> Vgl. *Criegee*, A. **495**, 211 (1932). — *Pfaehler*, Diss. Zürich 1935, S. 64.

<sup>2)</sup> *Helv.* **18**, 1338 (1935).

<sup>3)</sup> *Am. Soc.* **103**, I, 246 (1913).

hergestellt und zum Teil durch einige weitere Derivate charakterisiert. Alle diese Verbindungen krystallisieren leicht.

Reduziert man das Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf *l*-Arabinose, das *Lobry de Bruyn*<sup>1)</sup> vor langer Zeit herstellte und dem er die Formel eines *l*-Arabinosimins  $C_5H_{10}O_4=NH$  zuerteilte, mit Wasserstoff und Palladium, so wird unter teilweiser Ammoniak-  
abspaltung ausschliesslich die sekundäre Base, das Di-*l*-arabitylamin



erhalten. Auch diese Verbindung besitzt ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen.

	Smp.	$[\alpha]_D^{18}$ in $H_2O$
N-Methyl- <i>d</i> -glucamin-(1) . . .	126°	- 18,5° ( $\pm 1,0^0$ )
N-Äthyl- <i>d</i> -glucamin-(1) . . .	137°	- 17,0° ( $\pm 1,0^0$ )
N-Äthyl- <i>d</i> -galaktamin-(1) . . .	145,5°	- 6,3° ( $\pm 1,0^0$ )
N-Methyl- <i>d</i> -mannosamin-(1) . .	135°	+ 8,2° ( $\pm 1,0^0$ )
Di- <i>l</i> -arabitylamin . . . . .	172°	- 10,2° ( $\pm 1,0^0$ )

### Experimenteller Teil.

#### *N*-Äthyl-*d*-glucamin-(1).

Darstellung nach früherer Vorschrift<sup>2)</sup>. Smp. 137°, d. h. 3° höher als früher angegeben.

$C_8H_{19}O_5N$  Ber. C 45,90 H 9,15 N 6,69%  
Gef. „ 45,80 „ 9,42 „ 6,81%

*N*-Äthyl-*d*-glucamin-(1)-bromhydrat, Herstellung in alkoholischer Lösung aus der Base und alkoholischer Bromwasserstoffsäure Smp. 108°.

$C_8H_{19}O_5N \cdot HBr$  Ber. 27,60 Gef: Br 27,46%

#### *N*-Methyl-*d*-glucamin-(1).

25 g Glucose und 20 bis 25 cm<sup>3</sup> wasserfreies Methylamin werden auf der Maschine geschüttelt, bis Lösung eingetreten ist. Bei weiterem Schütteln erfolgt nach und nach Gelbildung. Nun setzt man portionenweise absoluten Alkohol hinzu und schüttelt weiter, bis sich

<sup>1)</sup> B. 28, 3082 (1895); R. 14, 145 (1895).

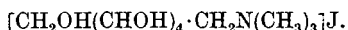
<sup>2)</sup> Helv. 18, 1338 (1935).

das Gel in eine krystalline, farblose Masse verwandelt hat. Damit der Alkohol leichter eindringen kann, empfiehlt es sich, das Gel vorher mit einem Glasstab zu zerreißen. Nach begonnener Krystallisation werden die restlichen Gel-Klumpen zerdrückt und die Masse zur Vervollständigung der Krystallisation über Nacht stehengelassen. Hierauf nutschts man das Kondensationsprodukt ab, wäscht es mit Alkohol und Äther und krystallisiert aus Alkohol um. Ausbeute 90—95 %.

Zur Hydrierung wird das Kondensationsprodukt in absolutem Methanol gelöst und mit einem auf „Norit“ niedergeschlagenen Palladiumkatalysator bei 23 Atm. Wasserstoffdruck im Autoklaven bei 60° 4 Stunden geschüttelt. Nach beendigter Reduktion filtriert man vom Katalysator ab, engt das Filtrat auf ein kleines Volumen ein und stellt die Lösung in den Eisschrank. Nach 12 Stunden ist N-Methyl-*d*-glucamin-(1) auskrystallisiert. Ausbeute 60—70° d. Th. Smp. 126°.

$C_7H_{17}O_5N$  Ber. C 43,05 H 8,77 N 7,18%  
 Gef. „ 43,38 „ 8,94 „ 7,22%

*d*-Sorbityl-trimethylammoniumjodid. (Trimethyl-*d*-glucammoniumjodid).



4 g N-Methyl-*d*-glucamin werden in absolutem Alkohol heiss gelöst. Dazu gibt man 12 g Methyljodid und kocht die Lösung 4 Stunden am Rückflusskühler. Hierauf wird sie im Vakuum stark eingeengt. Hat man keinen Impfkristall, so scheidet sich ein Öl ab. Dieses muss aus heissem Alkohol mehrmals umgelöst und längere Zeit in der Kälte stehengelassen werden, bis Krystallisation einsetzt; hat man einen Impfkristall zur Verfügung, so scheidet sich das *d*-Sorbityl-trimethyl-ammoniumjodid nach dem Impfen schon bei der ersten Isolierung krystallisiert aus. Ausbeute 90 % d. Th. (6,5 g). Smp. 111°.

$C_9H_{22}O_5NJ$  Ber. C 30,75 H 6,31 N 3,98 J 36,19%  
 Gef. „ 30,70 „ 6,31 „ 4,03 „ 36,07%

#### *N*-Äthyl-*d*-galaktamin.

Die Herstellung der Verbindung erfolgt vollkommen analog wie bei N-Methyl-*d*-glucamin beschrieben. Das Kondensationsprodukt aus *d*-Galaktose und Äthylamin bräunt sich oberhalb 90° und schmilzt bei ca. 101°.

Schmelzpunkt des N-Äthyl-*d*-galaktamins 145,5°.

$C_8H_{19}O_5N$  Ber. C 45,90 H 9,16 N 6,69%  
 Gef. „ 45,32 „ 9,36 „ 6,36%

#### *N*-Methyl-*d*-mannosamin.

Bei der Darstellung hielten wir uns wieder an die bei N-Methyl-*d*-glucamin gegebene Vorschrift. Das Kondensationsprodukt aus

*d*-Mannose und Methylamin schied sich nicht als Gel, sondern als Öl ab und wurde schnell krystallin.

N-Methyl-*d*-mannosamin schmilzt bei 135°.

$C_7H_{17}O_5N$	Ber. C 43,05	H 8,77	N 7,18%
	Gef. „ 42,83	„ 8,37	„ 6,92%

*Di-l-arabitylamin.*

15 g wasserfreie *l*-Arabinose und 100 cm<sup>3</sup> mit Ammoniakgas unter Kühlung gesättigtes methylalkoholisches Ammoniak werden so lange geschüttelt, bis Lösung eingetreten ist. Hierauf lässt man 2 bis 3 Tage stehen und engt dann im Vakuum so weit ein, bis der Ammoniakgeruch vollständig verschwunden ist. Die konzentrierte Lösung wird jetzt mit etwas reinem Methanol verdünnt und der Reduktion mit dem Palladiumkatalysator unterworfen (60—65°, 23 Atm. H<sub>2</sub>-Druck, 4 Stunden Reduktionszeit). Nach beendigter Hydrierung löst man das ausgeschiedene Produkt in Wasser, filtriert den Katalysator ab, verdampft das Filtrat im Vakuum zur Trockene und krystallisiert den Rückstand aus kochendem 87-proz. Äthylalkohol um.

*Di-l-arabitylamin* bildet farblose Krystalle vom Smp. 172°. Es ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol auch in der Hitze äusserst wenig löslich.

$C_{10}H_{23}O_3N$	Ber. C 42,10	H 8,14	N 4,91%
	Gef. „ 42,02	„ 7,94	„ 5,06%

Chlorhydrat des *Di-l-arabitylamins*. Farblose Krystalle, Smp. 200°.

$C_{10}H_{23}O_3N \cdot HCl$	Ber. N 4,36	Cl 11,04%
	Gef. „ 4,53	„ 10,96%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 9. Reduktionsprodukte von Disacchariden: Maltit, Lactit, Cellobit

von P. Karrer und J. Büchi.

(18. XII. 36)

Über die katalytische Reduktion von Disacchariden liegt unseres Wissens eine einzige Veröffentlichung vor. 1913 hat *Ipatief*<sup>1)</sup> Lactose mit Wasserstoff und Nickel behandelt, und er gibt an, dass hierbei Dulcitol entstanden sei. Es müsste somit eine Spaltung des Disaccharids stattgefunden haben.

Bei unseren Reduktionsversuchen an Maltose, Lactose und Cellobiose, die wir ebenfalls in der Nickelbombe mit Wasserstoff

<sup>1)</sup> Bl.[4] 14, 552 (1913).