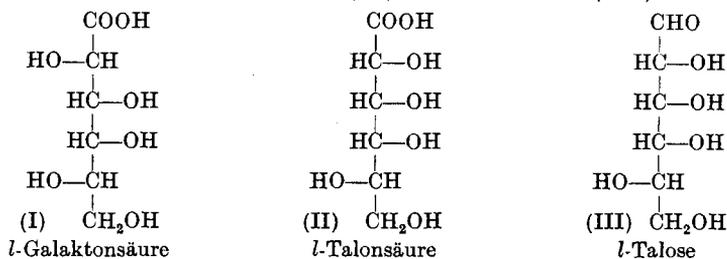


1. *l*-Talose¹⁾

von C. Glatthaar und T. Reichstein.

(2. XI. 37.)

Von den 16 theoretisch möglichen Isomeren der Aldohehexosen mit normaler Kette ist die *l*-Talose unseres Wissens die letzte, die bisher noch nicht bereitet worden war. Da wir für andere Zwecke über eine grössere Menge *l*-Galaktonsäure (I) verfügten, so wurde ein Teil derselben in *l*-Talonsäure (II) und *l*-Talose (III) übergeführt.



Diese Reaktionen wurden genau analog ausgeführt wie sie von W. Bosshard²⁾ für die *d*-Form beschrieben wurden. Insbesondere erwies sich die Abscheidung der *l*-Talonsäure als Kaliumsalz sehr günstig.

Die *l*-Talonsäure und ihr Lacton konnten wir so leicht in kristallisierter Form erhalten. Die aus dem Lacton bereitete *l*-Talose dagegen erhielten wir nur als farblosen Syrup, der auch nach 3-jährigem Stehen, teilweise unter Zusatz verschiedener Lösungsmittel nicht kristallisierte, trotzdem der Zucker genau wie die *d*-Form über das *o*-Nitrophenylhydrazon gereinigt wurde. *d*-Talose wurde von P. A. Levene und R. S. Tipson³⁾ in kristallisierter Form erhalten. Mit Hilfe von Impfkristallen konnte W. Bosshard die über das *o*-Nitrophenylhydrazon gereinigte *d*-Talose leicht und vollständig kristallisieren.

Experimenteller Teil.

l-Talonsaures Kalium.

55 g *l*-Galaktonsäure-Lacton wurden in 400 cm³ Wasser gelöst, mit 30 cm³ Pyridin versetzt und in einem Kolben mit aufgeschliffenem Rückflusskühler 48 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 135° gekocht. Wenn man darauf achtet, dass die Flüssigkeit im Kolben

¹⁾ Auszug aus der Diss. C. Glatthaar, Zürich 1936.

²⁾ Helv. **18**, 482 (1935).

³⁾ J. Biol. Chem. **93**, 631 (1931), vgl. auch T. Komada, Bull. chem. Soc. Japan **7**, 211 (1932) (C. **1932**, II, 2447).

etwas höher steht als das Ölniveau, so färbt sich der Inhalt nur sehr schwach braun. Hierauf wurde der Rückflusskühler entfernt, überschüssiges, frisch gefälltes Bariumcarbonat in kleinen Portionen zugesetzt und so lange weitergekocht, bis die Lösung neutral und frei von Pyridin war. Es wurde heiss abfiltriert und der Niederschlag mit kochendem Wasser gewaschen, bis er rein anorganisch war. Das Filtrat wurde im Vakuum stark eingeengt, wobei die Hauptmenge des *l*-galaktonsauren Bariums allmählich auskrystallisierte. Es wurde abgenutscht und mit Wasser gewaschen; nach dem Trocknen wog es 34 g. Die Mutterlauge wurde mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt und in der Siedehitze mit so viel Cadmiumsulfat-Lösung versetzt, bis eine auszentrifugierte Probe eben eine kleine Menge Sulfat-ion anzeigte. Das ausgefallene Bariumsulfat wurde heiss abfiltriert und die Lösung im Vakuum stark eingedampft. Das sich dabei abscheidende *l*-galaktonsaure Cadmium wurde von Zeit zu Zeit abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Die letzte Mutterlauge wurde zur Vervollständigung der Abscheidung noch längere Zeit bei 0° stehengelassen. Im ganzen wurden noch 9 g Cadmiumsalz erhalten. Die hier beschriebene vorgängige Abscheidung der Hauptmenge der Galaktonsäure als Bariumsalz stellt eine wesentliche Erleichterung dar, da man mit kleineren Flüssigkeitsvolumina auskommt.

Die verbliebene Mutterlauge, aus der sich kein Cadmiumsalz mehr abschied, wurde auf 500 cm³ mit Wasser verdünnt und heiss mit Schwefelwasserstoff von Cadmium-ion vollständig befreit. Die filtrierte, leicht braune Lösung wurde mit wenig Blutkohle entfärbt und hierauf heiss mit kleinen Portionen von frisch gefälltem Bariumcarbonat versetzt, bis nach längerem Schütteln eine auszentrifugierte Probe genau frei von Schwefelsäure war und auch keine merkbare Menge Barium-ion enthielt. Hierauf wurden ca. 2% der Lösung abgetrennt, die Hauptmenge mit reiner verdünnter Kalilauge gegen Lakmus genau neutralisiert und nach Zugabe der entnommenen 2%, also bei ganz leicht saurer Reaktion im Vakuum zum dicken Syrup eingedampft. Dieser wurde mit ganz wenig Wasser verflüssigt, mit so viel Methanol versetzt, dass noch keine bleibende Fällung eintrat und über Nacht bei 0° stehen gelassen. Das *l*-talonsaure Kalium hatte sich hierauf in farblosen Würfeln ausgeschieden. Es wurde abgenutscht, zuerst mit 60-proz., dann mit 80-proz. und schliesslich mit reinem Methylalkohol gewaschen. Aus der Mutterlauge konnte nach Einengen und Zusatz von Methanol noch eine geringe Menge erhalten werden. Es wurde aus 60-proz. Methylalkohol umkrystallisiert und schmolz dann unter Bräunung bei 170—171° korr. und zeigte eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{14} = -1,2^\circ$ ($c = 2$ in Wasser). Die Ausbeute betrug 16,1 g, das sind unter Berücksichtigung der regenerierten *l*-galaktonsauren Salze 46% der Theorie.

l-Talonsäure-lacton.

15 g Kalium-*l*-talonat wurden in wenig Wasser gelöst und mit 98% der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure, in Form von genau eingestellter Lösung versetzt. Es wurde im Vakuum eingedampft, bis Kaliumsulfat auszufallen begann. Hierauf wurde mit der 8-fachen Menge absoluten Alkohols versetzt, das ausfallende Kaliumsulfat mit Alkohol gewaschen, mit etwas Wasser zum Sieden erhitzt und nochmals mit absolutem Alkohol ausgefällt; es erwies sich als frei von organischer Substanz. Die Alkohollösungen waren frei von Schwefelsäure und wurden im Vakuum zum Syrup eingedampft. Dieser wurde mit wenigen Tropfen Wasser versetzt, 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und zum Schluss noch eine Stunde im Vakuum auf 90° erwärmt. Der verbleibende dicke Syrup wog 12 g. Er wurde mit etwas Methanol verflüssigt und krystallisierte nach einiger Zeit. Nach Verreiben mit etwas Methanol wurde abgenutscht und mit Methanol nachgewaschen. Die Ausbeute an trockenem krystallisiertem Lacton betrug 10,5 g = 93% der Theorie. Der Smp. war 134—136° korr. und die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{18} = +32,4^\circ$ (15 Minuten nach Auflösen, $c = 2,35$ in Wasser). *H. Cretcher* und *A. G. Renfrew*¹⁾ fanden für die *d*-Form Smp. 132—134° und $[\alpha]_D^{25} = -34,65^\circ$ ($c = 2,4$ in Wasser). *W. Bosshard*²⁾ fand für die *d*-Form den Smp. 135—137° korr.

l-Talose.

In einem starkwandigen Pyrex-Rundkolben mit weitem Hals wurden 11 g Talonsäure-lacton mit 110 cm³ Wasser übergossen und unter starkem Rühren mit Kältemischung gekühlt. Sobald die Temperatur auf 0° gesunken war, wurden 100 g reinstes, frisch bereitetes Natriumamalgam (2½-proz.) eingeworfen. Durch Zutropfen von 20-proz. Schwefelsäure wurde immer knapp sauer gehalten, so dass Kongopapier eben grau angefärbt wird. Nach wenigen Minuten wurde eine zweite Portion von 100 g Natriumamalgam zugegeben und unter energischem Rühren die nötige Schwefelsäure zugetropft. Die Temperatur betrug 4° und wurde dann allmählich auf 8° steigen gelassen. Nach einer Stunde war die Reduktion beendet. Die Reduktionskraft der Lösung entsprach total einer Menge von ungefähr 8 g Glucose. Das Quecksilber wurde abgetrennt und die wässrige Lösung mit Natronlauge so weit abgestumpft, dass sie nur noch auf Lakmus, aber nicht mehr auf Kongo sauer reagierte. Sie wurde dann im Vakuum auf ca. 80 cm³ eingedampft, wobei sich Natriumsulfat auszuscheiden begann. Es wurde mit 20-proz. Schwefelsäure vermischt, bis zur eben rein blauen Reaktion auf Kongo und unter energischem Schütteln mit 1 Liter absolutem Alkohol versetzt.

¹⁾ Am. Soc. 54, 1590 (1932).

²⁾ Helv. 18, 482 (1935).

Das ausfallende Sulfat wurde abgenutscht und mit Alkohol gewaschen. Es erwies sich als frei von organischer Substanz. Die alkoholische Lösung wurde sofort mit Wasser verdünnt und im Vakuum auf 100 cm³ eingedampft. Zur Sicherheit wurde nochmals Wasser zugegeben und wieder eingeengt, um alle Alkoholreste zu vertreiben. Die Lösung, die ein Volumen von ca. 150 cm³ hatte, wurde kurz zum Sieden erhitzt, $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und hierauf mit reinstem, frisch aus Bariumhydroxyd mit Kohlendioxyd gefälltem Bariumcarbonat heiss neutralisiert. Es wurde heiss filtriert, mit etwas Wasser nachgewaschen und das Filtrat im Vakuum auf 20 cm³ eingeengt. Unter energischem Schütteln wurden hierauf allmählich 200 cm³ Methanol zugegeben. Das ausfallende *l*-talonsaure Barium wurde abgenutscht und mit Methanol gewaschen. Da es noch reduzierte, wurde es in wenig heissem Wasser aufgenommen und nochmals mit 10 Teilen Methanol gefällt. Es wurden so 3,1 g Bariumsalz zurückgewonnen, die nicht mehr reduzierten. Die Methanollösungen wurden im Vakuum zum Syrup eingedampft und nochmals mit trockenem Methanol aufgenommen und von unlöslichen Flocken abfiltriert. Beim Eindampfen im Vakuum wurden 7,7 g farbloser roher Talose-Syrup erhalten.

Die 7,7 g wurden mit 6,5 g *o*-Nitrophenylhydrazin in 50 cm³ Methanol $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde das Methanol abdestilliert, die Reste im Vakuum entfernt, und der Syrup mit etwas Wasser verflüssigt. Nach einigen Stunden kristallisierte das Hydrazon aus. Es wurde abgenutscht, mit wenig Wasser, Toluol, Essigester und Äther gewaschen. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol wurden 5,5 g reines Hydrazon in gelben Blättchen erhalten, die bei 144—146° schmolzen und eine starke Linksdrehung zeigten. Gefunden wurde $[\alpha]_D^{16} = -77,4^\circ$ ($c = 0,168$ in Methanol), doch ist dieser Wert wegen der geringen Konzentration mit einer recht grossen Fehlermöglichkeit behaftet. Für die *d*-Form fand *W. Bosshard* den Smp. 148,5—149° korr. und $[\alpha]_D^{18} = +88,3^\circ$ ($c = 0,5$ in Methanol).

4,5 g des reinen Hydrazons wurden, genau wie von *W. Bosshard* für die *d*-Form beschrieben, mit Benzaldehyd gespalten. Es wurden 2,3 g eines farblosen, fast festen Syrups erhalten, der eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{14} = -16,9^\circ$ ($c = 2,56$ in Wasser) zeigte. Er blieb nach 3 Jahren im Exsikkator völlig farblos, kristallisierte jedoch nicht. Auch Zusatz kleiner Mengen verschiedener Lösungsmittel, wie Eisessig, Methanol oder absolutem Alkohol, und längeres Stehen bei 0° bewirkte keine Kristallisation.

Laboratorium für organ. Chemie, Eidg. Techn. Hochschule,
Zürich.