

239. 6-Desoxy-L-idose, 6-Desoxy-L-sorbose und 6-Desoxy-L-psicose

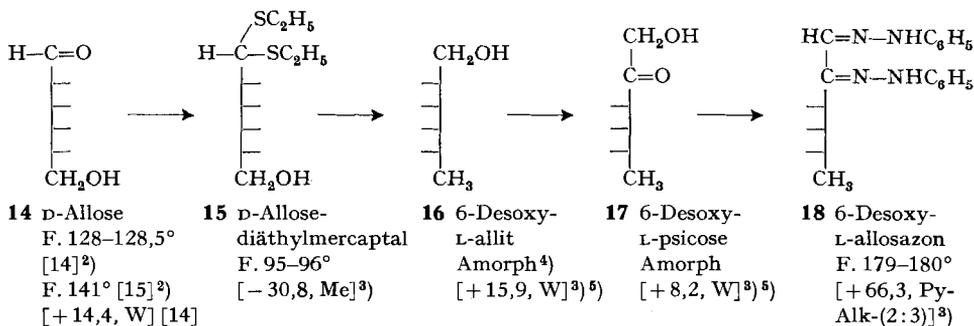
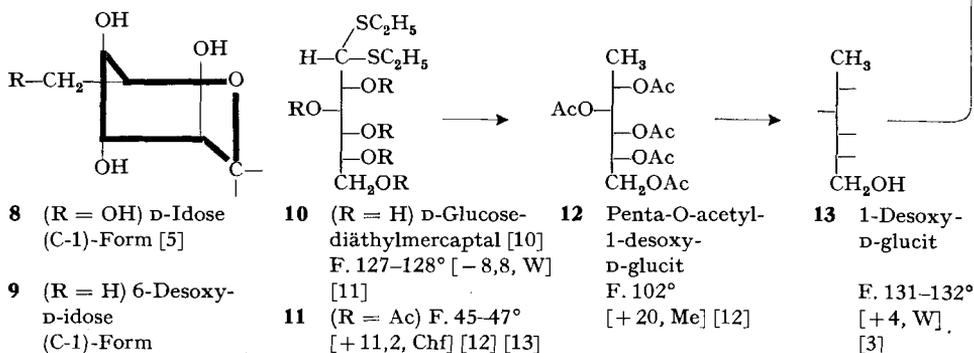
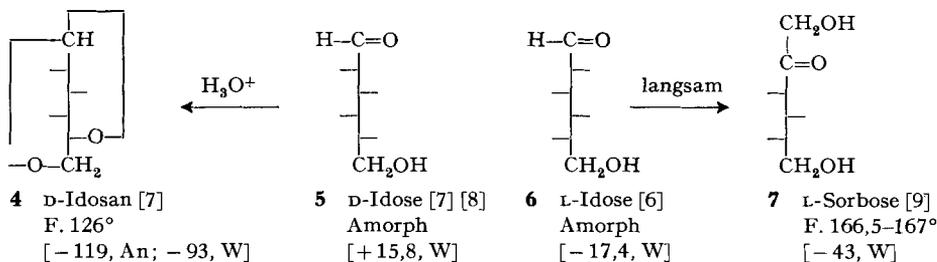
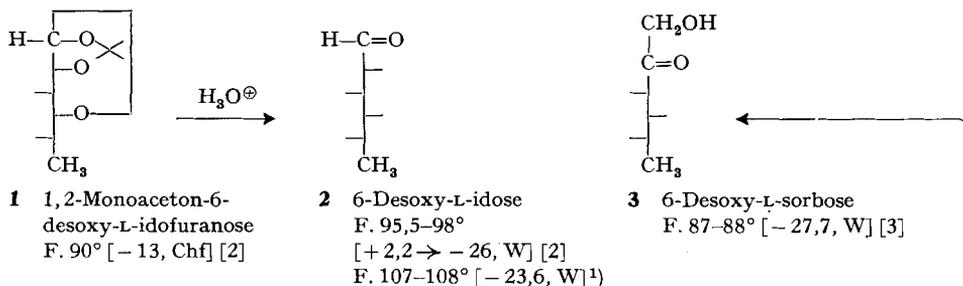
Desoxyzucker, 41. Mitteilung [1]

von **Heinz Kaufmann** und **T. Reichstein**

(6. X. 67)

Kristallisierte 6-Desoxy-L-idose (**2**) [2] und kristallisierte 6-Desoxy-L-sorbose (**3**) [3] sind schon vor längerer Zeit beschrieben worden. Zur Bereitung des erstgenannten Zuckers wurde die Monoacetonverbindung **1** sauer hydrolysiert, wobei schon sehr milde Bedingungen ausreichen. Kürzlich berichteten WOLFROM und HANESSIAN [4], dass bei dieser Reaktion ein Gemisch entsteht, das zur Hauptsache nicht **2** sondern die isomere 6-Desoxy-L-sorbose (**3**) enthalten soll. Diese Produkte wurden jedoch nicht isoliert, sondern nur durch Papierchromatographie nachgewiesen. Hätten diese Angaben zutreffen, so müsste es sich bei dem von MEYER und REICHSTEIN [2] beschriebenen (dort als L-Idomethylse bezeichneten) Präparat nicht um **2**, sondern um die schon länger bekannte 6-Desoxy-L-sorbose (**3**; damals als L-Sorbomethylse bezeichnet) gehandelt haben. Auf Grund der beschriebenen Eigenschaften wäre dies durchaus möglich gewesen, denn die zwei Präparate **2** und **3** zeigen ähnliche Schmelzpunkte und praktisch gleiche Drehungen. Zudem sind D- und L-Idose (**5** und **6**) recht instabile Zucker, da sie in der (C-1)-Form **8** [5] von allen theoretisch möglichen Aldo-hexosen die grösste Anzahl axialer OH-Gruppen tragen, nämlich 3 (ausser dem Substituenten am anomeren Zentrum). L-Idose (**6**) lagert sich nach VARGHA [6] spontan weitgehend in L-Sorbose (**7**) um. Dies ist auch einer der Gründe, warum WOLFROM und HANESSIAN [4] angenommen hatten, dass bei der 6-Desoxy-L-idose in saurer Lösung eine analoge Reaktion **2** \rightarrow **3** stattfindet. Die Umlagerung von L-Idose und L-Sorbose vollzieht sich jedoch nicht in wässriger Mineralsäure, sondern langsam beim Stehen des Sirups nach mehreren Wochen. Es scheint uns nicht ausgeschlossen, dass sie durch Spuren von Alkali (aus dem Glas?) beschleunigt wird [17]. Beim Erwärmen von Idose mit verdünnter Säure werden keine merklichen Mengen von Sorbose gebildet. Wie zuerst an der D-Form **5** gezeigt wurde, geht dieser Zucker unter solchen Bedingungen weitgehend (zu ca. 75%) in D-Idosan (**4**) über. Eine analoge Reaktion findet bei allen Aldo-hexosen statt, bei der Idose liegt das Gleichgewicht aber am stärksten auf der Seite des Anhydroderivats [2] [5a] [18]. Da die 6-Desoxy-L-idose kein analoges 1,6-Anhydroderivat bilden kann, wäre es an sich denkbar gewesen, dass sie sich auch in saurer Lösung in die 6-Desoxy-L-sorbose (**3**) umlagert.

Um den Sachverhalt abzuklären, und da wir reine 6-Desoxy-L-idose (**2**) für Vergleichszwecke benötigen (vgl. folgende Mitteilung), haben wir die alten Präparate nochmals geprüft. Der Smp. der 6-Desoxy-L-idose ist beim Liegen im Exsikkator während der verflossenen 19 Jahre auf 107–108° gestiegen. Er verblieb auch so nach Umkristallisieren aus Aceton. Die Drehung betrug $[\alpha]_D^{20} = -23,6^\circ$ ($c = 1$ in Wasser), war also praktisch unverändert. Eine geringe Erhöhung des Smp. von kristallinen Zuckern beim Liegen im Exsikkator wird gelegentlich beobachtet. Ob unser Präparat sich in eine andere allotrope Modifikation umgewandelt hatte, ist fraglich; möglicherweise liegt jetzt nur eine etwas reinere β -Form vor.



¹⁾ Diese Werte wurden für das alte Präparat [2] jetzt bei erneuten Messungen gefunden (vgl. Text).

²⁾ Nach [15] handelt es sich hier um ineinander überführbare dimorphe Formen der D-Allose.

³⁾ Vgl. exper. Teil dieser Arbeit.

⁴⁾ IWADARE [16] gibt für 6-Desoxy-D-allit einen Smp. von 62–63° und $[\alpha]_D^{16} = -11^\circ$ (in Wasser) an.

⁵⁾ Für diese Bestimmungen musste das amorphe Rohprodukt verwendet werden, sie sind daher nicht ganz zuverlässig.

Bei der 6-Desoxy-L-sorbose (**3**) hatte sich der Smp. seit der Herstellung des Präparates vor 27 Jahren überhaupt nicht verändert. Da das Präparat zwar in Papierchromatogrammen (PC) und im Dünnschichtchromatogramm (DC) nur einen scharf begrenzten Fleck lieferte, bei der Papierelektrophorese (PE) aber zwei Flecke zeigte, wurde ein neues Präparat bereitet. Es zeigte gleiche Eigenschaften wie das Alte, Smp. 84–85°, $[\alpha]_D^{24} = -29,8^\circ$, und gab sowohl im PC und DC als auch in der PE nur *einen* Fleck. Beim Vergleich von **2** und **3** zeigte sich folgendes: Im PC mit dem von WOLFROM und HANESSIAN [4] benützten System (*n*-Butanol-Äthanol-Wasser-(4:1:5), Laufzeit 5 Std.) zeigten die zwei Zucker tatsächlich genau gleiche Laufstrecken. Der von uns gefundene Rf-Wert von 0,42 stimmt mit demjenigen der genannten Autoren von 0,44 recht gut überein. Im System von KRAUSS *et al.* [19] (*n*-Butanol-Butanon-(1:1)/Boratpuffer, Laufzeit 42 Std.) war ein sehr grosser Unterschied feststellbar; die Laufstrecke der 6-Desoxy-L-sorbose war hier fast doppelt so gross wie diejenige der 6-Desoxy-L-idose. Besonders gross war der Unterschied in der PE [20]. Ausserdem schmolz die Mischprobe der zwei Zucker bereits bei 71–91°, und die Farbreaktionen (Tab. 1) waren deutlich verschieden.

Tabelle 1. *Farbreaktionen von 6-Desoxy-L-idose und 6-Desoxy-L-sorbose*

	6-Desoxy-L-idose (2) F. 107–108°	6-Desoxy-L-sorbose (3) F. 86–89°	L-Rhamnose F. 74–78° (Hydrat) (zum Vergleich)
Anilinhydrogenphthalat [21] Erhitzt auf 90–100°	0,01 mg stark braun nach 3 Min.	0,01 mg schwach braun nach 12 Min.	0,01 mg stark braun nach 3 Min.
Vanillin-HClO ₄ [22] Erhitzt auf 90–100°	0,03 mg sehr schwach nach 15 Min.	0,03 mg sehr stark nach 4 Min.	0,03 mg farblos nach 15 Min.
Naphtoresorcin- Trichloressigsäure [23] Erhitzt auf 110°	0,05 mg farblos nach 15 Min.	0,05 mg stark orange nach 4 Min.	0,05 mg farblos nach 15 Min.

Auf Grund der erwähnten Befunde waren die zwei Präparate einheitlich und sicher von einander verschieden. Es besteht somit keinerlei Ursache, die Struktur der früher beschriebenen 6-Desoxy-L-idose anzuzweifeln.

Um eindeutige Nachweismethoden für alle theoretisch möglichen 6-Desoxy-aldohexosen und 6-Desoxy-ketohexosen ausarbeiten zu können, benötigen wir auch die bisher unbekannte 6-Desoxy-L-psicose (**17**), deren Bereitung unten beschrieben wird.

Bereitung der 6-Desoxy-L-sorbose (14). Diese geschah analog zum früher beschriebenen Verfahren [3]. Als Ausgangsmaterial verwendeten wir aber D-Glucose-diäthylmercaptal (**10**) [10] [11]. Bei der Entschweflung mit RANEY-Nickel [24] erhielten wir neben dem gewünschten 1-Desoxy-D-glucit (**13**) (= 6-Desoxy-L-gulit = 6-Desoxy-L-sorbit) ein kristallines Nebenprodukt (Smp. 122–123°), das noch nicht weiter untersucht wurde. Dasselbe Nebenprodukt wurde auch erhalten, wenn der von WOLFROM und KARABINOS [12] empfohlene Umweg über das Penta-O-acetyl-D-glucose-diäthyl-

mercaptal (11) mit anschliessender Hydrolyse des Entschwefelungsproduktes 12 eingeschlagen wurde.

Die Überführung des 1-Desoxy-L-glucits (13) in 6-Desoxy-L-sorbose (14) wurde durch oxydative Gärung mit *Acetobacter suboxydans* [25] ausgeführt⁶⁾. Der in Kristallen (53% Ausbeute) erhaltene Zucker wies gleiche Eigenschaften auf wie das alte Präparat [3], zeigte aber auch in der Papierelektrophorese nur *einen* Fleck. Nach mehrtägigem Stehen in methanolischer Lösung wurden jedoch wieder zwei oder mehrere Flecke beobachtet; dasselbe Verhalten zeigten auch die anderen 6-Desoxyhexulosen beim Stehen in Methanol.

Bereitung der 6-Desoxy-L-psicose (17). Als Ausgangsmaterial diente D-Allose (14), die heute relativ leicht zugänglich ist [26] [27]. Der Zucker lieferte ein kristallisiertes Diäthylmercaptal 15, das direkt mit RANEY-Nickel reduziert wurde. Der so erhaltene 6-Desoxy-L-allit (16) gab im Dünnschichtchromatogramm nur *einen* Fleck, kristallisierte aber bisher nicht⁴⁾. Das amorphe Präparat wurde der oxydativen Gärung mit *Acetobacter suboxydans* unterworfen, wobei nach zwei Tagen eine Lösung erhalten wurde, deren Reduktionsvermögen (BERTRAND-Methode [28]) ca. 40–45% Glucose entsprach⁷⁾. Aus dem erhaltenen rohen Zuckersirup konnten keine Kristalle isoliert werden. Das Präparat war sicher nicht einheitlich, zeigte im Papier- und im Dünnschichtchromatogramm und bei der Papierelektrophorese jedoch nur einen reduzierenden Fleck. Zur Charakterisierung wurde das Osazon 18 bereitet⁸⁾. Es zeigte Smp. 179–180° und $[\alpha]_D^{23} = +66,3^\circ$. Für das aus 6-Desoxy-D-allose bereitete Osazon wurde Smp. 179–180°, $[\alpha]_D^{23} = -70,4^\circ$ gefunden. Der Misch-Smp. war deutlich erniedrigt (gef. Smp. 155–165°). Die Daten zeigen, dass Antipoden vorliegen. Da der amorphe Zucker sich im PC, DC und bei der PE sowohl von 6-Desoxyallose wie von 6-Desoxyaltrose (die beide dasselbe Osazon wie 6-Desoxypsicose liefern) leicht unterscheiden lässt, muss ihm die Struktur der 6-Desoxy-L-psicose (17) zukommen. Er gibt zudem sowohl mit Vanillin-Perchlorsäure [22] als auch mit Naphtoresorcin-Trichloressigsäure [23] die für Ketosen typischen Farbreaktionen (vgl. Tab. 1).

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Smp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200°C ca. $\pm 2^\circ$, darüber $\pm 3^\circ$. Zur Dünnschichtchromatographie wurde Silicagel G «MERCK» verwendet.

Wo nichts anderes vermerkt ist, wurden Substanzproben vor der Ausführung von Drehungen und Analysen während 3 Std. bei 60–70° und 0,01 Torr getrocknet.

Verwendete Abkürzungen: Ae = Diäthyläther, Alk = Äthanol, Chf = Chloroform, Eg = Essigester, Me = Methanol, Pe = Petroläther, Py = Pyridin, W = Wasser; ferner ML = eingedampfte Mutterlauge, F. = Smp. = Schmelzpunkt.

Penta-O-acetyl-D-glucose-diäthylmercaptal (11): 25 g nach [10] hergestelltes D-Glucose-diäthylmercaptal (10) wurden mit 20 g wasserfreiem Natriumacetat und 125 ml Ac₂O 5 Std. unter Rück-

⁶⁾ Wir danken der Firma F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co AG, Basel, auch hier für die Überlassung eines ausgewählten Stammes von *Acetobacter suboxydans* wie er für die Fabrikation von L-Sorbose benützt wird sowie Herrn Dr. A. J. SCHOCHER und Frl. G. SCHERLER für ihre Hilfe bei den Experimenten.

⁷⁾ 6-Desoxy-D-allit wird erheblich langsamer oxydiert [25 d]; nach 5 Tagen wurde ein Reduktionsvermögen von 14% ermittelt, nach 10 Tagen ein solches von 21%.

⁸⁾ Wir danken Herrn J. VON EUW für die Ausführung dieses Versuchs.

flüssig gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde in 1,5 l Eiswasser gegossen und 2 Std. stehengelassen. Extrahieren mit Ae-Chf-(3:1), Waschen mit W, 2N Sodalösung und W, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen lieferte 49,8 g Penta-O-acetyl-D-glucose-diäthylmercaptopal als gelben Sirup. Das Produkt blieb amorph und enthielt nach Dünnschichtchromatogramm eine geringfügige Verunreinigung. Es wurde direkt weiter verarbeitet.

Penta-O-acetyl-1-desoxy-D-glucit (12): 40 g rohes Penta-O-acetyl-D-glucose-diäthylmercaptopal (**11**) wurden in 750 ml 70-proz. Me gelöst und portionenweise mit ca. 170 g RANEY-Ni (hergestellt nach [29]) versetzt. Das Gemisch wurde unter Rückfluss gekocht. Da das Ausgangsmaterial mit *p*-Toluolsulfonsäure eine starke Farbreaktion gibt, das Produkt dagegen keine, konnte der Reaktionsverlauf durch Tüpfelproben auf einer Dünnschichtplatte leicht verfolgt werden. Das Produkt kann auf Dünnschichtplatten mit dem Cer(IV)-sulfat-Reagens nach WALDI [30] sichtbar gemacht werden. Nachdem kein Ausgangsmaterial mehr nachgewiesen werden konnte, wurde das Gemisch über Celite filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum weitgehend vom Me befreit und dann mit Ae-Chf-(3:1) extrahiert. Die mit W gewaschenen und getrockneten Extrakte lieferten nach Eindampfen 22,2 g rohen Penta-O-acetyl-1-desoxy-D-glucit. Nach Dünnschichtchromatogramm in Methyläthylketon-Cyclohexan-(1:1) enthält das Produkt eine Verunreinigung, die etwas rascher läuft als die gesuchte Verbindung. Aus abs. Alk 16,5 g Kristalle (Ausbeute ca. 50%), die aber nicht ganz rein waren.

1-Desoxy-D-glucit (13): 10 g des nicht ganz reinen Kristallisats von Penta-O-acetyl-1-desoxy-D-glucit (**12**) wurden in 100 ml abs. Me gelöst, mit 20 ml 0,1N NaOCH_3 -Lösung in abs. Me versetzt (Verseifung nach ZEMPLÉN [31]). Nach 5 Std. Stehen bei Zimmertemperatur und Neutralisieren mit CO_2 wurde eingedampft, in abs. Alk. aufgenommen, filtriert und eingedampft. Es wurden 5,3 g zähflüssiger Sirup erhalten, der nach einiger Zeit kristallisierte, nach Dünnschichtchromatogramm in Chf-Me-(1:1) aber nicht ganz einheitlich war. Zur Reinigung wurden diese 5,3 g Rohprodukt an 150 g Kieselgel «MERCK», Korngröße 0,05–0,2 mm, mit Chf-Me-(1:1) als Laufmittel chromatographiert. Bei hoher Durchlaufgeschwindigkeit und Fraktionen von 300 ml enthielt Fraktion 1 3,54 g ungetrenntes Gemisch, während die Fraktionen 2–5 0,91 g reinen 1-Desoxy-D-glucit lieferten. Fraktion 1 wurde nochmals an derselben Säule chromatographiert, wobei aber die Durchlaufgeschwindigkeit reduziert und Fraktionen von nur 15 ml genommen wurden. Hier lieferten die Fraktionen 1–10 299 mg reines Nebenprodukt (= HK-51, Krist. aus abs. Alk, Smp. 122–123°, noch nicht weiter untersucht). Fraktionen 11–14 enthielten 1,9 g Gemisch; die Fraktionen 15–65 lieferten 1,1 g fast reinen 1-Desoxy-D-glucit. Nochmaliges Umkristallisieren der reinen Fraktionen aus beiden Chromatographien lieferte 1,57 g 1-Desoxy-D-glucit, Smp. 131–133°.

*Oxydative Gärung von 1-Desoxy-D-glucit (13) mit Acetobacter suboxydans*⁹⁾: Nährlösung bestehend aus 1 g Cornsteep, 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ und 0,5 ml Essigsäure-Ölsäure-(1:1)-Gemisch auf 1 l W. 1 g 1-Desoxy-D-glucit vom Smp. 131–133° wurde in 2 ml sterilem W gelöst und 20 Min. im kochenden W-Bad erhitzt, abkühlen gelassen und zu 20 ml der obigen Nährlösung gegeben (ergibt eine Konzentration von ca. 5%). Zur Kontrolle wurde ein Parallelversuch mit 1 g L-Sorbit ausgeführt. Beide Ansätze wurden mit *Acetobacter suboxydans* beimpft und auf einer Maschine bei 28° geschüttelt. Zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs wurden Proben von 0,1 ml der Nährlösung mit eingestellter FEHLINGSCHER Lösung (2 ml FEHLINGSCHER Lösung entsprechen 1 mg Zucker) versetzt. Danach konnten folgende Zahlen abgeschätzt werden⁹⁾:

Ansatz	Gehalt an reduzierendem Zucker in %		
	nach 16 Std.	24 Std.	40 Std.
L-Sorbit	4–4,5	–	4,5
1-Desoxy-D-glucit	ca. 2,5	2,5–3	3

⁹⁾ Bei 100-proz. Umsetzung sollte 0,1 ml Reaktionsgemisch 1 ml FEHLINGSCHER Lösung verbrauchen (entspricht einer Konzentration von 5% an reduzierendem Zucker). 0,1-ml-Proben wurden mit steigenden Mengen FEHLINGSCHER Lösung versetzt und kurz aufgekocht. Es soll rasch Cu_2O ausfallen, und die überstehende Lösung soll noch ganz schwach blau gefärbt sein. «Titrieren» ist nicht möglich. Zeigt es sich, dass man zuviel oder zuwenig FEHLINGSCHER Lösung zugegeben hat, so muss ein neuer Test ausgeführt werden.

Die Kulturlösung wurde durch ein mit wenig gut gewaschener Kohle belegtes Filter abgutscht. Das klare Filtrat wurde zur Entfernung aller Salze durch eine Ionenaustauschersäule geschickt (\varnothing 12 mm, Schichten von je 3 cm Dicke von Amberlite IR-45 (unten) und Amberlite IR-120 (oben), getrennt durch etwas Watte) und mit dem doppelten Volumen dest. W nachgewaschen. – Das klare Eluat hatte ca. pH 6 und gab nach Eindampfen bei 30° im Vakuum 879 mg Rohprodukt. Aus abs. Alk wurden 530 mg (Ausbeute 53%) krist. 6-Desoxy-L-sorbose (**3**), Smp. 84–85°, $[\alpha]_D^{24} = -29,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,04$ in W), erhalten. Das Produkt war nach Dünnschicht- und Papierchromatogrammen sowie Papierelektrophorese einheitlich [1]. Beim Stehen in Me gab die Lösung nach einigen Tagen in der Papierelektrophorese zusätzlich zum ursprünglichen noch einen zweiten Fleck, dessen Laufstrecke nur etwa 75% derjenigen von 6-Desoxysorbose beträgt. Denselben Fleck hatte auch das alte Präparat gezeigt. Die ML enthält nur noch wenig Zucker, mit chromatographischen Verfahren lassen sich jedoch keine anderen Verbindungen nachweisen. Der vorgelegte 1-Desoxy-D-glucit wurde somit zu ca. 60% umgesetzt. Nach der Reaktion konnte jedoch kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr nachgewiesen werden. Was damit während der Gärung geschehen ist, ist unbekannt.

D-Allose-diäthylmercaptal (**15**)¹⁰: 1 g D-Allose (**14**) vom Smp. 139–142° wurde in 1 ml konz. HCl gelöst und auf 0° abgekühlt. Nach Zugabe von 1 ml Äthylmercaptan wurde 10 Min. geschüttelt, wobei sich das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur erwärmte. Nun wurden 2 ml W zugegeben und die Lösung auf 0° gekühlt. Da hier im Gegensatz zur entsprechenden Reaktion bei D-Glucose und anderen Zuckern [11] keine spontane Kristallisation eintrat, wurde das Reaktionsgemisch mit 2N Na₂CO₃ neutralisiert und achtmal mit je 50 ml Chf-Alk-(2:1) extrahiert. Die Extrakte wurden mit W gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt, 1,1 g, war fast farblos und lieferte aus Me-Ae 634 mg Kristalle, Smp. 95–96°, $[\alpha]_D^{23} = -30,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,02$ in Me).

C₁₀H₂₂O₅S₂ (286,41) Ber. C 41,95 H 7,75% Gef. C 42,19 H 7,90%

Die ML, 536 mg, ist nach Dünnschichtchromatogramm einheitlich und wurde zur weiteren Umsetzung verwendet.

Ein zweiter Ansatz mit 2 g **14** lieferte weitere 1195 mg D-Allose-diäthylmercaptal.

6-Desoxy-L-allit (**16**): 536 mg chromatographisch reine ML von D-Allose-diäthylmercaptal (**15**) wurden in 50 ml 70-proz. Alk. gelöst, mit 5 g RANEY-Ni (Aktivität W-6 nach [29]) versetzt und 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde durch Celite filtriert und der Rückstand auf dem Filter gut mit heissem Alk. gewaschen. Eindampfen der Filtrate, Lösen in abs. Alk., Filtrieren und nochmaliges Eindampfen lieferte 319 mg 6-Desoxy-L-allit, $[\alpha]_D^{23} = +15,9^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,97$ in W). Das Produkt kristallisierte bis jetzt nicht, ist aber nach Dünnschichtchromatogramm einheitlich und wurde für die oxydative Gärung eingesetzt. Aus weiteren 1500 mg **15** wurden nochmals 936 mg chromatographisch reiner 6-Desoxy-L-allit erhalten.

Oxydative Gärung von 6-Desoxy-L-allit mit *Acetobacter suboxydans*⁹⁾: Nährlösung bestehend aus 1 g Cornsteep, 1 g (NH₄)₂HPO₄ und 0,5 ml Essigsäure-Ölsäure-(1:1)-Gemisch auf 1 l W. 1 g 6-Desoxy-L-allit (**16**) wurde in 2 ml sterilem W gelöst und 20 Min. im kochenden W-Bad erhitzt, abkühlen gelassen und zu 20 ml der obigen Nährlösung gegeben (ergibt eine Konzentration von ca. 5%). Zur Kontrolle wurde ein Parallelversuch mit 1 g L-Sorbit ausgeführt. Beide Ansätze wurden mit *Acetobacter suboxydans* beimpft und auf einer Maschine bei 28° geschüttelt. Zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs wurden Proben von 0,1 ml des Reaktionsansatzes mit eingestellter FEHLINGSCHER Lösung (2 ml FEHLINGSCHER Lösung entsprechen 1 mg Zucker) versetzt. Dadurch konnten folgende Zahlenwerte abgeschätzt werden⁹⁾:

Ansatz	Gehalt an reduzierendem Zucker in %		
	nach 24 Std.	36 Std.	48 Std.
L-Sorbit	4–4,5	–	4,5
6-Desoxy-L-allit	1–1,5	~2	2

¹⁰⁾ Hergestellt in Analogie zum von ZINNER [11] für D-Glucose-diäthylmercaptal angegebenen Verfahren.

Die Kulturlösung wurde nach einer Reaktionszeit von 48 Std. durch ein mit wenig gut gewaschener Kohle belegtes Filter abgenutscht. Das klare Filtrat wurde zur Entfernung aller Salze durch eine Ionenaustauschersäule geschickt (\varnothing 12 mm. Schichten von je 3 cm Dicke von Amberlite IR-45 (unten) und Amberlite IR-120 (oben), getrennt durch etwas Watte) und mit dem doppelten Volumen bidest. W nachgewaschen. Das klare Eluat hatte ca. pH 6 und gab nach Eindampfen bei 30° im Vakuum 909 mg Rohprodukt (6-Desoxy-L-psicose) als fast farblosen Sirup, der bis jetzt nicht kristallisierte; er zeigte $[\alpha]_D^{23} = +8,2^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 3,45$ in W)⁸). Dieser Wert ist nicht sehr zuverlässig, da die Rohprodukte aus den oxydativen Gärungen immer etwas verunreinigt sind. Der Zucker gibt mit Vanillin-Perchlorsäure-Reagens [22] die für 6-Desoxyhexulosen typische blauviolette Färbung. Chromatographisches Verhalten vgl. [1].

Osazon **18**⁸): Eine kleine Probe der amorphen 6-Desoxy-L-psicose (**17**) wurde mit Phenylhydrazin in wässriger Essigsäure erhitzt. Das dabei erhaltene kristalline Osazon wurde mit demjenigen von 6-Desoxy-D-allose verglichen:

Osazon von 6-Desoxy-L-psicose: Smp. 179–180°, $[\alpha]_D^{23} = +66,3^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,78$ in Py-Alk (2:3)).

Osazon von 6-Desoxy-D-allose: Smp. 179–180°, $[\alpha]_D^{23} = -70,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,27$ in Py-Alk (2:3)).

Daraus und aus der Tatsache, dass die Mischprobe schon bei 155–165° schmolz, kann geschlossen werden, dass die beiden Osazone optische Antipoden sind und der hier synthetisierte Zucker tatsächlich die Struktur **17** besitzt.

SUMMARY

Although crystalline 6-deoxy-L-idose (**2**) and crystalline 6-deoxy-L-sorbose (**3**) have similar melting points and specific rotations, they can be conclusively differentiated from one another through paper chromatography and paper electrophoresis. 6-Deoxy-L-idose cannot be converted into 6-deoxy-L-sorbose on short heating in very dilute aqueous mineral acids. The synthesis of amorphous 6-deoxy-L-psicose (**17**), through oxidative fermentation of 6-deoxy-L-allitol with *Acetobacter suboxydans*, has been described.

Institut für Organische Chemie
der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 40. Mitt.: St. HOFFMANN, Ek. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **49**, 2209 (1966).
- [2] A. S. MEYER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **29**, 152 (1946).
- [3] H. MÜLLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **21**, 263 (1938).
- [4] M. L. WOLFROM & S. HANESSIAN, *J. org. Chemistry* **27**, 1800 (1962).
- [5] a) R. E. REEVES, *Adv. Carbohydrate Chem.* **6**, 107 (1951); b) J. A. MILLS, *ibid.* **10**, 1 (1955).
- [6] L. VARGHA, *Chem. Ber.* **87**, 1351 (1954).
- [7] E. SORKIN & T. REICHSTEIN, *Helv.* **28**, 1 (1945).
- [8] E. SORKIN & T. REICHSTEIN, *Helv.* **28**, 662 (1945).
- [9] K. GÄTZI & T. REICHSTEIN, *Helv.* **21**, 186 (1938).
- [10] E. FISCHER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 673 (1894).
- [11] H. ZINNER, *Chem. Ber.* **84**, 780 (1951).
- [12] M. L. WOLFROM & J. V. KARABINOS, *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 909 (1944).
- [13] M. L. WOLFROM, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 2188 (1928).
- [14] F. P. PHELPS & F. BATES, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 1250 (1939).
- [15] M. L. WOLFROM, J. N. SCHUMACHER, H. S. ISBELL & F. L. HUMOLLER, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5816 (1954).
- [16] K. IWADARE, *Bull. chem. Soc. Japan* **17**, 296 (1942).
- [17] C. A. LOBRY DE BRUYN & A. VAN EKENSTEIN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **28**, 3078 (1895).
- [18] L. C. STEWART, E. ZISSIS & N. K. RICHTMYER, *Chem. Ber.* **89**, 535 (1956); J. W. PRATT & N. K. RICHTMYER, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2597 (1957).

- [19] M. T. KRAUSS, HERB. JÄGER, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *J. Chromatogr.* **3**, 63 (1960).
 [20] H. KAUFMANN, *Helv.* **48**, 769 (1965).
 [21] S. M. PARTRIDGE, *Nature* **164**, 443 (1949).
 [22] A. P. MACLENNAN, H. M. RANDALL & D. W. SMITH, *Analyt. Chemistry* **31**, 2020 (1959).
 [23] S. M. PARTRIDGE, *Biochem. J.* **42**, 238 (1948).
 [24] R. MOZINGO, D. E. WOLF, S. A. HARRIS & K. FOLKERS, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 1013 (1943).
 [25] a) G. BERTRAND, *Compt. rend. Acad. Sci.* **126**, 762 (1898); b) B. ISELIN, *J. biol. Chemistry* **175**, 996 (1948); c) B. MAGASANIK & E. CHARGAFF, *ibid.* **174**, 173 (1948); d) G. N. BOLLENBACK & L. A. UNDERKOFER, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 741 (1950).
 [26] P. J. BEYNON, P. M. COLLINS & W. G. OVEREND, *Proc. chem. Soc.* **1964**, 342.
 [27] K. ONODERA, S. HIRANO & N. KASHIMORA, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4651 (1965); W. SOWA & G. H. S. THOMAS, *Canad. J. Chemistry* **44**, 836 (1966).
 [28] TOLLENS-ELSNER, *Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate*, 4. Aufl., S. 92, J. A. Barth, Leipzig 1935.
 [29] *Org. Synth.*, Coll. Vol. **3**, 176 (1955), Wiley, New York.
 [30] D. WALDI in E. STAHL, *Dünnschichtchromatographie*, S. 496, Springer-Verlag 1962.
 [31] G. ZEMPLÉN & A. KUNZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **56**, 1705 (1923); G. ZEMPLÉN & E. PACSU *ibid.* **62**, 1613 (1929).

240. Differenzierung sämtlicher raumisomerer 6-Desoxyhexosen, 3-O-Methyl-6-desoxyhexosen und 6-Desoxyhexulosen

Desoxyzucker, 42. Mitt. [1]

von **Heinz Kaufmann**, **P. Mühlradt** und **T. Reichstein**

(6. X. 67)

1. *Einleitung.* 6-Desoxyhexosen und ihre 3-O-Methyl-derivate sind in der Natur weit verbreitet. In den höheren Pflanzen finden sich solche Zucker vor allem in Cardenolidglykosiden [2] [3] [4], sowie in Glykosiden, die sich von Pregnanderivaten ableiten [2b] [5]; sie werden aber auch in Mikroorganismen angetroffen [6].

Aus diesen Naturprodukten können die Zucker durch hydrolytische Spaltung oft nur in sehr geringen Mengen erhalten werden. Für die Identifizierung kommt in solchen Fällen die präparative Isolierung meistens nicht in Frage, man ist dann auf chromatographische Vergleiche angewiesen. Um geeignete Systeme aufzusuchen, die es gestatten, alle solchen Zucker eindeutig zu identifizieren¹⁾, ist es nötig, sämtliche theoretisch mögliche Isomeren zur Verfügung zu haben.

Von den acht theoretisch möglichen Paaren von 6-Desoxyhexosen ist schon längere Zeit jeweils wenigstens ein Vertreter bekannt [2] [3] [4] (vgl. die Formeln 1–8). Mit Ausnahme der 6-Desoxyidose, von der nur die synthetisch bereitete L-Form [7] bekannt ist²⁾, sind alle anderen Konfigurationen auch in der Natur gefunden worden [3].

Von den 3-O-Methyl-6-desoxyhexosen (vgl. die Formeln 9–16) sind die D-Form mit Allo-Konfiguration (9) sowie die L-Formen mit L-Altro- (10), Gluco- (beide Antipoden) (11), Manno- (13), Galakto- (beide Antipoden) (14) und Talo-Konfiguration

¹⁾ Vorläufig kann mit den üblichen chromatographischen Methoden allein zwischen Antipoden nicht unterschieden werden.