

Über Isoglucal, Isolactal und Protoglucal.

(19. Mitteilung über ungesättigte Reduktionsprodukte der Zuckerarten);

von *M. Bergmann*, *L. Zervas* und *J. Engler*.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.)

(Eingelaufen am 27. Oktober 1933.)

Isoglucal und Isolactal.

Synthese einer Galaktosido-anhydrofructose.

Die Glucale (Hexale) zeigen eine selbst in der Zuckergruppe ungewohnte Umlagerungstendenz. So geht z. B. Triacetyl-glucal (I) schon beim Kochen mit Wasser in Diacetyl- ψ -glucal (II) über, dessen Struktur in unseren früheren Mitteilungen¹⁾ aufgeklärt wurde. Bei der Verseifung der Acetyle mit Baryt lagert sich auch das ψ -Glucal um, und zwar zum Isoglucal, das wir seinerzeit durch sein wohlkristallisiertes Benzylphenylhydrazon charakterisiert haben.

Dieselbe Reaktionsfolge wurde vom Hexacetyl-lactal ausgehend über Acetyl- ψ -lactal bis zum Isolactal durchgeführt.

Die folgenden Ausführungen beschäftigen sich mit der Konstitution des Isolactals und des Isoglucals. Zunächst ist es uns gelungen, die Gewinnung des Isolactals durch kleine Modifikationen so zu leiten, daß es regelmäßig in gut ausgebildeten Tafeln in zweifellos einheitlichem Zustand erhalten wurde. Das Isolactal ist als ein 4-Galaktosidoisoglucal anzusprechen; denn es läßt sich durch Kefirauszug in Galaktose und Isoglucal spalten, das wir als Benzylphenylhydrazon isoliert und identifiziert haben. Mithin kann man das Isolactal mit seinen angenehmeren physikalischen Eigenschaften benützen, um seine Struktur zu ermitteln und daraus auf die Struktur des Isoglucals selbst zu schließen.

¹⁾ 18. Mitteilung vgl. B. 66, 1063 (1933).

Seiner Struktur als 4-Galaktosido-isoglucal entsprechend bildet das Isolactal ein krystallisiertes Benzylphenylhydrazon. Es enthält demnach im Isoglucalrest eine Carbonylgruppe, und wir können weiterhin beweisen, daß es sich hierbei um eine Ketogruppe handelt.

Isolactal rötet fuchsinschweflige Säure nicht und wird in Gegenwart von Palladiummohr mit Wasserstoff nicht hydriert. Mit Orthoameisensäureester erhielten wir unter verschiedenen Versuchsbedingungen niemals ein Lactolid, sondern stets das unveränderte Ausgangsmaterial zurück.¹⁾ Dies alles deutet schon darauf hin, daß das Carbonyl des Isolactals kein Aldehydcarbonyl sein kann. Noch weitergehende Schlüsse lassen sich aber aus seinem Verhalten gegen alkalische Hypojoditlösung (nach Willstätter-Schudel) ziehen. Isolactal verbraucht davon je nach den Versuchsbedingungen 150—200 Proc. der Menge, die für die Oxydation einer Aldehydgruppe erforderlich wären. Gleichzeitig entwickelt sich ein starker jodoformartiger Geruch. Das ist das typische Verhalten von Ketonen mit benachbarter, nicht an Sauerstoff gebundener Methylengruppe.

Wir schließen also auf die Anwesenheit der Gruppe $-\text{CH}_2\cdot\text{CO}-$.

Man darf sogar noch weiter schließen, daß auch das andere benachbarte Kohlenstoffatom kein freies Hydroxyl tragen kann; denn Isolactal bildet kein Osazon.

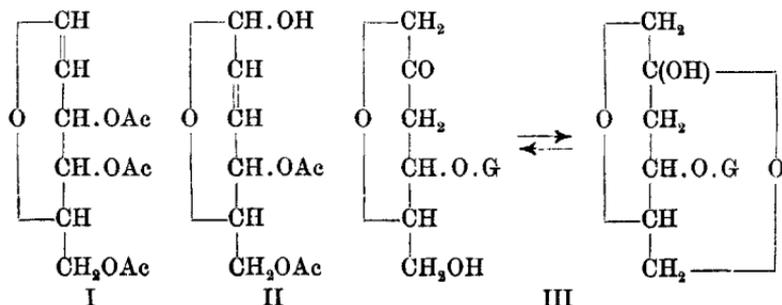
Um nun Einblick in die Verteilung der Sauerstoffatome im Isolactal zu gewinnen, haben wir erneut seine Acetylierung untersucht. Es gelingt leicht, 5 Acetyle einzuführen, und das erhaltene schön krystallisierte Pentacetat nimmt kein weiteres Acetyl mehr auf. Isolactal enthält demnach 5 Hydroxyle. Davon entfallen 4 auf den Galaktosidorest, so daß für den Isoglucalrest nur 1 Hydroxyl, d. h. für freies Isoglucal 2 Hydroxyle übrigbleiben.

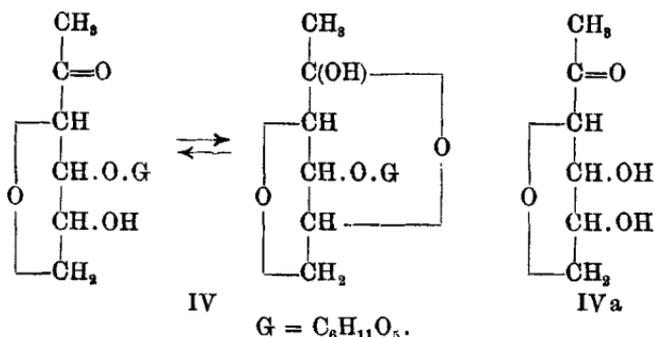
¹⁾ ψ -Lactal-acetat gibt unter diesen Verhältnissen mit Leichtigkeit ein krystallisiertes Lactolid, entsprechend seiner Aldehydnatur. Schmelzpunkt des Äthyl-lactolids 108—109°; $[\alpha]_D^{20} = +63,6^\circ$ (in Chloroform).

Nun konnten wir weiter zeigen, daß dieses Hydroxyl im Isoglucalrest ein Lactol-Hydroxyl ist. Das Pentacetyl-isolactal gibt nämlich beim Kochen mit Wasser ein Acetyl ab unter Ausbildung eines Hydroxyls, und das entstandene Tetracetat liefert mit Phosphorpentachlorid bei -15° eine Acetochlorverbindung, die mit Äthylalkohol in Gegenwart von Silbercarbonat ein Tetracetyl-äthyllactolid ergibt. In diesem Lactolid ist die ursprüngliche Ketogruppe des Isolactals für die Lactolidbildung verbraucht; denn das Lactolid reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

Auf Grund der vorstehenden Ergebnisse lassen sich nun für die Struktur des Isolactals folgende Schlußfolgerungen anstellen:

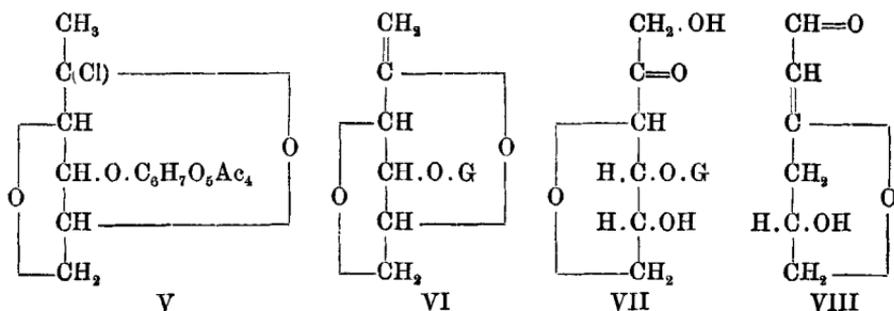
Die Bruttoformel des Isolactals läßt sich auflösen in die Formel eines 4-Galaktosido-isoglucals $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_{10}O_3$. Von den 4 Sauerstoffatomen des Isoglucalrestes ist das eine für die Verbindung der beiden C_6 -Reste ätherartig verbraucht und sitzt, wie nicht zweifelhaft sein kann, immer noch in 4-Stellung des Isoglucals. Ein weiteres Sauerstoffatom ist als Hydroxyl, ein drittes als Keto-carbonyl-Sauerstoffatom vorhanden; beide können auf dem Wege einer Oxo-cyclo-Demotropie ein Lactol mit Lactol-Hydroxyl und Lactol-Brückensauerstoff bilden. Das vierte und letzte Sauerstoffatom ist weder als Hydroxyl, noch als Carbonyl nachweisbar, muß also ätherartig als Sauerstoffbrücke vorhanden sein. Schließlich ist zu berücksichtigen, daß neben der Carbonylgruppe eine hydroxylfreie Methylengruppe vorhanden sein muß. Demnach kommen für Isolactal nur die beiden folgenden Formelpaare III und IV in Betracht.





Wir geben dem Formelpaar IV den Vorzug, weil es besser zu den nachfolgenden Tatsachen paßt. Wir behalten uns aber vor, es künftig durch weitere Experimente zu prüfen. Für Isoglucal ergibt sich danach Formel IVa.

Das weiter oben erwähnte Acetochlorhydrin des Isolactals formulieren wir entsprechend V. Mit Pyridin spaltet es in der Wärme Chlorwasserstoff ab und liefert eine ausgezeichnet krystallisierende ungesättigte Verbindung, die wir *Anhydro-isolactal-tetracetat* nennen. Dem freien Anhydroisolactal geben wir die Formel VI.¹⁾



Verbindung VI reduziert Fehlingsche Lösung nicht, entfärbt aber sofort Permanganat.

Mit Benzopersäure liefert Verbindung VI in Gegenwart von Wasser unter Aufnahme von 2 Hydroxylen den Zucker VII, der nach unserer Formulierung eine Galaktosidoanhydrofructose ist und dementsprechend, wie wir uns

¹⁾ Wollte man diesen Stoff von Formel III ableiten, so würde man in Widerspruch mit der Bredtschen Regel kommen.

überzeugt haben, alkalische Hypojoditlösung nicht reduziert. Bei der Lactolbildung kann sie nur einen Furanring bilden. Unter den üblichen Bedingungen liefert sie ein Osazon.

Protoglucal.

Während die Barytverseifung des ψ -Lactalacetats zu einheitlichem Isolactal führt, entsteht aus ψ -Glucalacetat unter denselben Bedingungen neben Isoglucal eine beträchtliche Menge eines zweiten Stoffes, der 1 Molekül Wasser weniger enthält, also die Formel $C_6H_8O_3$ hat. Wir nennen ihn Protoglucal, weil er alle Eigenschaften des ursprünglichen „Glucals“ von Emil Fischer aufweist und mit diesem identisch sein dürfte.

Als „Glucal“ bezeichnete Fischer nämlich in seiner ersten Mitteilung über Glucal ein ungesättigtes Umwandlungsprodukt der Glucose, um im Namen die am meisten auffallende Eigenschaft des Produktes anzudeuten: die Aldehydnatur. Denn das von ihm beschriebene ölige Produkt färbte fuchsinschweflige Säure, reduzierte Silberoxyd und Fehling'sche Lösung und wurde von warmen Alkalien rasch braun gefärbt.

Mit diesem „Glucal“ hatte es eine eigenartige Bewandnis. Es war aus der krystallisierten Triacetylverbindung C_6H_7O . $(O.CO.CH_3)_3$ — die auch heute noch den Namen Triacetylglucal führt — durch Verseifung mit Baryt und Destillation im Hochvakuum mit der Zusammensetzung $C_6H_8O_3$ erhalten.¹⁾ Aber schon bald kam Fischer²⁾ zu der Überzeugung, daß es sich bei seinem destillierten „Glucal“ nicht um eine einheitliche Verbindung gehandelt hat, sondern um ein Zersetzungsprodukt, das sekundär bei der Destillation gebildet war. Späterhin ist es dann M. Bergmann und H. Schotte gelungen³⁾, den wirklichen Grundstoff des Triacetylglucals, das freie Glucal, krystallisiert und rein zu erhalten und zu zeigen, daß es keine Aldehydeigenschaften aufweist.

¹⁾ H. Fischer u. K. Zach, Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin 16, 311 (1913); Ges. Abhandl., Kohlenhydrate II, S. 387.

²⁾ B. 47, 196 (1914); Ges. Abhandl., Kohlenhydrate II, S. 393.

³⁾ B. 54, 440 (1921).

Wir glauben, daß Fischer in seinem ursprünglichen „Glucal“ tatsächlich einen Stoff der Zusammensetzung $C_6H_8O_3$ in Händen hatte, und daß sich dieser nicht erst bei der Destillation gebildet hat; denn wir erhielten ihn, wie schon erwähnt, regelmäßig bei der Barytverseifung des ψ -Glucalacetats neben Isoglucal. Wenn man das Gemisch destilliert, so zersetzt sich das Isoglucal, und die Verbindung $C_6H_8O_3$ geht dann im Hochvakuum über. Hieraus erklärt sich auch Fischers Beobachtung von einer aufgetretenen Zersetzung bei der Destillation. Fischer hat bei der Barytverseifung seines Triacetyl-glucals mit Barytkonzentrationen gearbeitet, die in kaltem Wasser nicht erhältlich sind, hat also offenbar die Verseifung mit warmer Barytlösung angesetzt. In der Wärme muß nun das Triacetyl-glucal mehr oder minder weitgehend in ψ -Glucalacetat übergegangen sein, und aus diesem hat Fischer, genau wie wir, bei der Verseifung die Verbindung $C_6H_8O_3$ erhalten, freilich wegen der wechselnden Temperatur des Barytwassers mit unregelmäßigem Ergebnis.

Wegen der Übereinstimmung unserer Verbindung $C_6H_8O_3$ mit dem ursprünglichen „Glucal“ Fischers nennen wir sie *Protoglucal*.

Protoglucal ist optisch aktiv. Es reduziert in der Kälte Fehlingsche Lösung, rötet nach kurzer Zeit fuchsin-schweflige Säure und verbraucht bei der Oxydation mit alkalischer Hypojoditlösung nach Willstätter-Schudel genau 2 Atome Jod, besitzt mithin eine Aldehydgruppe. Da es mit Phenylhydrazin kein Osazon gibt, ist sein Kohlenstoffatom 2 frei von Hydroxyl. Protoglucal enthält eine Doppelbindung und nimmt darum sehr schnell 1 Molekül katalytisch erregten Wasserstoffs auf. Bei längerer Behandlung mit dem Wasserstoff wird langsam noch ein zweites Molekül gebunden. Aber damit verschwindet das Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung und gegen alkalische Hypojoditlösung, sowie das Färbevermögen für fuchsin-schweflige Säure, also die Aldehydgruppe. Mithin ist im Protoglucal *nur eine* Doppelbindung vorhanden. Sie sitzt zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3; denn mit Ozon wird Glyoxal gebildet.

Oxydiert man jedoch die Doppelbindung des Protoglucals mit Benzopersäure, so wird 1 Molekül Persäure verbraucht, und es entsteht ein Stoff, der weit über 1 Mol alkalische Hypojoditlösung verbraucht und damit große Mengen Jodoform bildet. Das ist der Beweis für die Anwesenheit der Gruppe $C-CO-CH_2$. Die Ketogruppe muß sich am Kohlenstoffatom 3 des Protoglucals gebildet haben, und die Methylengruppe muß am Kohlenstoffatom 4 sitzen. So ergibt sich für das Protoglucal die Formel VIII, und diese erklärt ohne weiteres, warum bei der Barytverseifung des ψ -Lactalacetats die Bildung eines analogen Stoffes nicht beobachtet werden konnte; dort wirkt offenbar die Galaktosidgruppe am Kohlenstoffatom 4 hindernd.

Nachdem nunmehr für mehrere Umwandlungsprodukte der Glucalgruppe die Konstitution klargestellt werden konnte, ist es am Platze, erneut auf die ungewöhnlich große Wandlungslust aller Stoffe der Glucalgruppe hinzuweisen und zu betonen, daß alle diese Umwandlungen unter den mildesten Reaktionsbedingungen vor sich gehen. Die 2-Desoxyzucker, die sich so leicht aus den Glucalen bilden, hat man bereits als Bausteine von weitverbreiteten tierischen und pflanzlichen Naturstoffen aufgefunden. Es ist damit zu rechnen, daß auch die anderen von uns aufgefundenen Abwandlungsprodukte der Glucale in der belebten Natur eine Rolle spielen.

Experimenteller Teil.

Isolactal (IV).

Die früher angegebene Vorschrift¹⁾ wurde wie folgt abgeändert:

40 g Hexacyllactal werden mit 800 ccm Wasser 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Zunächst zerfließt die Substanz zu einem farblosen Öl, und nach 10–15 Minuten ist sie klar gelöst. Die Lösung wird auf 0° abgekühlt, wobei sich ein Teil des ψ -Lactalpentacetats ausscheidet. Das Ganze wird mit 100 g pulverisiertem Barythydrat versetzt und kurze Zeit geschüttelt, bis sich alles klar gelöst hat. Darauf wird die Lösung über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Durch

Einleiten von Kohlensäure wird das überschüssige Baryt gefällt, das Ganze kurze Zeit auf 60° erhitzt und durch Tierkohle filtriert. Auf diese Weise erhält man eine völlig farblose Lösung. Das Wasser wird bei 40° i. V. verdampft, der Rückstand mit insgesamt 1 Liter absolutem Alkohol in mehreren Portionen ausgekocht und die vereinigten alkoholischen Auszüge auf 300 ccm eingengt. Nach dem Abkühlen auf 0° fällt ein Teil des Isolactals in schon genügend reinem Zustande aus. Die Mutterlauge wird weiter auf 150 ccm und schließlich auf 50 ccm eingengt, wodurch noch mehr Material gewonnen wird. Gesamtausbeute 15 g Isolactal = 68 Proc. d. Th.

Aus 96-proc. Alkohol umkrystallisiert, bildet Isolactal farblose Täfelchen. Beim Erhitzen beginnt die Substanz bei 193° braun zu färben und schmilzt bei 218° (korr.) unter Zers.

0,1378 g Subst.: 0,2354 g CO₂, 0,0803 g H₂O.

C₁₉H₂₀O₉ (308,1) Ber. C 46,73 H 6,54 Gef. C 46,59 H 6,52.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+ 8.57^{\circ} \times 2.2076}{1 \times 1,035 \times 0,2056} = + 88,9^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

0,1049 g (0,1078 g) Subst. verbrauchten 10,7 ccm (13,8 ccm) ⁿ/₁₀-alkalische Jodlösung gegen ber. 6,8 ccm (7 ccm).

Isolactal ist in absolutem Äthanol schwer, dagegen in Wasser leicht löslich. Fehlingsche Lösung wird durch Isolactal in der Siedehitze kräftig reduziert, während fuchsinschweflige Säure nicht gerötet wird. Isolactal gibt eine grüne Fichtenspanreaktion.

Benzyl-phenyl-hydraxon. 1 g Isolactal wurde mit überschüssigem, frisch destilliertem Benzyl-phenyl-hydrazin erst auf dem Wasserbad, dann über freier Flamme kurz erhitzt, wobei Lösung eintrat. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einer Gallerte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden Prismen vom Schmelzpt. 145—147° (korr.) erhalten. Ausbeute 0,6 g.

6,656 mg Subst.: 0,329 ccm N (21°, 756 mm, nach Pregl).

C₂₅H₃₂O₉N₂ (488,3) Ber. N 5,74 Gef. N 5,71.

Enzymatische Hydrolyse.

2 g Isolactal wurden in 20 ccm Kefirauszug aufgelöst, mit 1 ccm Toluol versetzt und 54 Stunden im Brutschrank aufbewahrt. Darauf wurde die Lösung mit viel Alkohol versetzt, auf 65° erwärmt, vom koagulierten Eiweiß filtriert und zur Trockne eingedampft. Das zurückgebliebene rotbraune Öl wird mehrmals mit wasserhaltigem Aceton behandelt und die vereinigten Auszüge wieder verdampft. Der Rückstand — ein gelbliches Öl — wurde mit Benzyl-phenyl-hydrazin verrieben. Nach Stehen über Nacht wurde das

Gemisch mit soviel 50-proc. Essigsäure versetzt, daß alles überschüssige Benzyl-phenylhydrazin gelöst wird. Es bleibt ein rotes Öl zurück, das beim Impfen mit dem *Benzyl-phenylhydrazon* des *Isoglucals* bald krystallisiert. Schmelzpunkt und Misch-Schmelzp. 122° (korr.).

Isolactal-pentacetat. Bei der Acetylierung von Isolactal mit Essigsäureanhydrid-Pyridin entsteht ein Acetat vom Schmelzp. $166-167^{\circ}$ (korr.). Es ist eine Pentacetyl-Verbindung und kein Hexa-acetat, wie wir früher¹⁾ angenommen haben.

0,1221 g Subst.: 0,2294 g CO_2 , 0,0654 g H_2O .¹⁾

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$ (518,2) Ber. C 50,94 H 5,84 Gef. C 51,25 H 5,91.

0,3878 g Subst. verbrauchten bei der Verseifung 18,8 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH. Für 5 Acetyle ber. 18,7 ccm.

Isolactal-tetracetat.

10 g Isolactal-pentacetat werden mit 200 ccm Wasser 1 Stunde rückfließend gekocht. Nach etwa 20 Minuten ist alle Substanz klar gelöst. Die Lösung wird i. V. bei 40° auf 50 ccm eingengt, wobei sich ein Teil des Tetracetats in Flocken abscheidet oder an der Wandung des Kolbens als farbloses dickes Öl absetzt. Es wird durch Erhitzen wieder in Lösung gebracht. Nach mehrstündigem Aufbewahren bei 0° scheidet sich das Tetracetat, teilweise noch undeutlich krystallisiert und schmierig, ab. Es wird abgesaugt und in wenig heißem absolutem Alkohol aufgenommen, aus dem es über Nacht im Eisschrank langsam auskrystallisiert. Ausbeute 7 g, entsprechend 77 Proc. d. Th.

Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol, Schmelzp. $138-139^{\circ}$ (korr.) Drusen aus Nadeln.

0,1049 g Subst.: 0,1928 g CO_2 , 0,0551 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$ (476,2) Ber. C 50,40 H 5,93 Gef. C 50,13 H 5,88.

0,3293 g Subst. verbrauchten bei der Verseifung 13,7 ccm $\frac{1}{5}$ -Natronlauge, ber. 13,8 ccm.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+ 6,61^{\circ} \times 3,4886}{1 \times 1,589 \times 0,1988} = + 72,6^{\circ} \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Bei der Reacetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin erhält man das ursprüngliche Pentacetat zurück. Schmelzpunkt und Misch-Schmelzp. 163 bis 165° (korr.).

¹⁾ A. 434, 93 (1923).

Tetracetyl-isolactal-chlorhydrin (V).

1 g Isolactal-tetracetat wird in 3 ccm trockenem Chloroform gelöst und mit 0,4 g Phosphorpentachlorid unter guter Kühlung bei -15° geschüttelt, bis fast alles Phosphorpentachlorid in Lösung gegangen ist. Darauf wird vom Ungelösten abfiltriert und mit viel Petroläther versetzt. Es fällt eine weiße, pulverige Masse aus. Man läßt $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang absitzen, gießt dann die Mutterlauge ab und wäscht 3-mal mit Petroläther gut aus.

Weißes Pulver. In Äther, auch in der Hitze, sehr schwer löslich. Mit Silbernitrat gibt es sofort eine Fällung.

Überführung ins Lactolid. Das aus 4 g Isolactal-tetracetat hergestellte Chlorhydrin wird mit 20 ccm Äthylalkohol und 6 g Silbercarbonat $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei kräftige Kohlensäure-Entwicklung stattfindet. Gibt eine Probe beim Kochen mit Silbernitrat und Salpetersäure keinen Niederschlag mehr, so wird abgesaugt und eingedampft. Es bleibt eine farblose, schaumige Masse zurück. Sie wird in Methylalkohol gelöst, durch Schütteln mit Tierkohle von suspendierten Silbersalzen befreit, darauf stark eingeengt und mit Wasser versetzt bis zur bleibenden Trübung. Es fällt ein undeutlich krystallisiertes weißes Pulver aus, das bei etwa 140° erweicht und bei 160° schmilzt. Die Kalkprobe ergibt Abwesenheit von Halogen. Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert, dagegen nach kurzem Kochen mit etwas Salzsäure.

Anhydro-isolactal (VI).

Tetracetyl-Verbindung. Das aus 4 g Isolactal-tetracetat bereitete Chlorhydrin (vgl. oben) wird in 25 ccm Pyridin 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Darauf wird das Pyridin i. V. verdampft und das zurückbleibende dicke, rotbraune Öl in wenig heißem Alkohol aufgenommen, aus dem der Anhydrokörper beim Reiben mit dem Glasstab schnell krystallisiert. Ausbeute an Rohprodukt 4 g = 83 Proc. d. Th. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol Ausbeute 2,1 g. Farblose Prismen.

Zur Analyse wurde mit Tierkohle entfärbt und im ganzen 5-mal umkrystallisiert. Schmelzp. 184 — 185° , Sintern bei 182° .

0,1257 g Subst.: 0,2409 g CO_2 , 0,0637 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ (458,2) Ber. C 52,38 H 5,72 Gef. C 52,27 H 5,67.

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+13,42^{\circ} \times 3,3864}{1 \times 1,584 \times 0,2030} = +141,3^{\circ} \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Die Substanz enthält weder Chlor noch Stickstoff. Brom in Chloroformlösung wird sehr träge addiert. Permanganat wird schnell entfärbt. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Beim Kochen mit Natronlauge ist die Substanz sehr resistent.

Freies Anhydro-isolactal. 1 g Anhydro-isolactal-tetraacetat wird in 5 ccm trockenem Chloroform gelöst und bei -10° mit der theoretischen Menge n-Natriummethylat versetzt. Nach 10 Minuten wird mit der berechneten Menge 2 n-Schwefelsäure neutralisiert und das Ganze bei 35° bis zur Trockne eingedampft. Der weiße schaumige Rückstand wird 5-mal mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus den vereinigten alkoholischen Auszügen fallen lange, dünne, farblose Nadeln. Schmelzp. $243-244^{\circ}$ (korr.). Ausbeute 0,4 g = 66 Proc. d. Th.

Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in Wasser.

3,713 mg Subst.: 6,735 mg CO_2 , 2,135 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (290,1) Ber. C 49,63 H 6,25 Gef. C 49,47 H 6,44.

Bei der *Oxydation* mit Benzopersäure verbrauchten 0,1020 g Subst. während 24 Stunden 0,0773 g Persäure; ber. 0,091 g.

Galaktosido-anhydro-fructose (VII).

0,45 g Anhydro-isolactal werden in 5 ccm Wasser gelöst und 36 Stunden mit 15 ccm einer Benzopersäure-Lösung in Essigester (1 ccm = 0,0483 g Persäure) geschüttelt. Darauf wird etwas mehr Wasser zugesetzt, die wäßrige Lösung im Schütteltrichter abgelassen und die Essigesterlösung oft mit wenig Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Auszüge werden eingeengt, die sich abscheidende Benzoesäure wird abfiltriert, schließlich wird zur Trockne eingedampft. Der weiße, schmierige Rückstand wird mehrmals mit Äther ausgekocht zwecks Entfernung der noch vorhandenen Benzoesäure. Man läßt ihn einige Zeit unter Äther stehen, wobei er fest und pulverig wird. Da er anfangs stark hygroskopisch ist, wird er über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Es war nicht möglich, das Produkt zur Krystallisation zu bringen.

Galaktosido-anhydro-fructose läßt sich mit alkalischer Hypojoditlösung nicht oxydieren: 0,1218 g Subst. verbrauchten kaum 0,5 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod statt der für 1 Mol ber. 5 ccm.

Osaxon. Die bei der Oxydation von 0,45 g Anhydro-isolactal erhaltene Galaktosido-anhydro-fructose wurde in 6 ccm 50-proc. Essigsäure gelöst, mit 2 ccm Phenylhydrazin versetzt und 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen schied sich etwas Acetyl-phenylhydrazin, das entfernt wurde, aus. Die Mutterlauge wurde i. V. verdampft, der Rückstand mit heißem Wasser behandelt und die abgetrennten Krystalle 2-mal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmelzpt. 184—186° (korr.).

4,061 mg Subst.: 8,490 mg CO₂, 2,260 mg H₂O. — 1,954 mg Subst.: 0,190 ccm N (23°, 744 mm, nach Pregl).

C ₂₄ H ₃₀ O ₈ N ₄ (502,2)	Ber. C 57,34	H 6,02	N 11,15
	Gef. „ 57,02	„ 6,23	„ 10,98.

Isoglucal (IV a).

Seine Bildung bei der Verseifung des Diacetyl- ψ -glucals und seine Isolierung als Benzylphenyl-hydrazon ist schon früher beschrieben.¹⁾ Das bei der Spaltung des Hydrazons mittels Benzaldehyd erhaltene freie Isoglucal verhält sich gegen alkalische Hypojoditlösung, wie wir gefunden haben, genau wie Isolactal.

0,1001 g Isoglucal verbrauchen nach Willstätter-Schudel 18,7 ccm ²/₁₀-Jodlösung. Für eine Carbonylgruppe wären 13,7 ccm erforderlich.

Protoglucal (VIII).

Protoglucal entsteht neben Isoglucal in geringerer Menge beim Verseifen des ψ -Glucal-diacetates mit Baryt. Es wird aus dem Gemisch durch Destillation im Hochvakuum isoliert.

Bei der ersten Destillation zersetzt sich der größte Teil des auch vorhandenen Isoglucals. Das Vakuum sinkt zunächst auf 5—6 mm, und die ersten Anteile gehen erst bei 140° über. Allmählich läßt die Zersetzung nach, das Vakuum steigt auf 2—3 mm, und die letzten Anteile gehen bei 120° über. Hierbei, besonders gegen Ende der Destillation, bildet sich auch viel Wasser, das sich zum Teil in der Vorlage kondensiert. Eine große Menge rotbraunen Harzes bleibt im Destillierkolben zurück.

Erst bei der zweiten Destillation ist eine Trennung in Vorlauf und Hauptfraktion möglich. Die Hauptfraktion wird bei 0,4 mm und 120—125° aufgefangen. Bei der Prüfung auf Anwesenheit von Isoglucal mit Benzyl-phenylhydrazin gibt der Vorlauf keine Krystallbildung mehr, während die Hauptfraktion der ersten Destillation noch verschmierte Krystalle des Hydrazons liefert. Es bildet sich auch kein Harz mehr, sondern als Rückstand bleibt etwas gelbbrauner Sirup.

¹⁾ A. 434, 93 (1923).

Wird das Öl noch ein drittes und viertes Mal destilliert, so geht es schließlich bei 0,4 mm und 104—106° einheitlich über.

Dickflüssiges, etwas hellgrün gefärbtes Öl. Ausbeute nach der ersten Destillation 1,8 g aus 20 g Triacetyl-glucal. Analyse nach 3-maliger Destillation:

0,1646 g Subst.: 0,3356 g CO₂, 0,0944 g H₂O.

C₆H₈O₃ (128,06) Ber. C 56,22 H 6,30 Gef. C 55,61 H 6,42.

Die Substanz ist stark hygroskopisch.

Der Drehungswert sinkt nach jeder Destillation. Wahrscheinlich drehen die Verunreinigungen höher. Nach der vierten Destillation:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+ 1,71^{\circ} \times 1,0969}{0,5 \times 0,84 \times 0,1277} = + 35^{\circ} \text{ (in absolutem Alkohol).}$$

Das Protoglucal entfärbt große Mengen Permanganat, ebenso große Mengen Brom. Fehlingsche Lösung wird in der Kälte sofort reduziert. Fuchsin-schweflige Säure wird nach kurzem Stehen kräftig gerötet. Gegen Spuren von Säuren ist es außerordentlich empfindlich, wobei es sich allmählich vollkommen schwärzt.

Bei der Titration mit alkalischer Hypojoditlösung nach Willstätter-Schudel wird die einer Aldehydgruppe entsprechende Menge Jod verbraucht.

0,1494 g Subst. verbrauchten 21,3 ccm ⁿ/₁₀-Jodlösung, ber. 20,5 ccm.

p-Nitro-phenyl-hydraxon. Es bildet sich beim Erwärmen der Komponenten in alkoholischer Lösung. Beim Zusatz von verdünnter Essigsäure Krystalle, die aus wenig wäßrigem Alkohol umkrystallisiert werden. Schmelzp. 152° (korr.).

3,420 mg Subst.: 0,441 ccm N (22°, 757 mm, nach Pregl).

C₁₂H₁₈O₄N₈·H₂O (281,1) Ber. N 14,9 Gef. N 14,9.

Ein Osazon konnte nicht erhalten werden.

Katalytische Hydrierung. 1 g Protoglucal wurde in Eisessig gelöst und in Gegenwart von 0,5 g Palladiummohr hydriert. Nach 10 Minuten waren 170 ccm (20°, 755 mm), entsprechend 2 Atomen Wasserstoff, aufgenommen. Im Laufe von weiteren 3 ¹/₂ Stunden wurden noch 170 ccm aufgenommen, und die Hydrierung war beendet. Bei der Auf-

arbeitung wurden etwa 0,6 g Hydrierungsprodukt (Siedepunkt 89—90° bei 0,2 mm) erhalten. Es reduziert nicht Fehlingsche Lösung und rötet nicht fuchsinschweflige Säure. Bei der Titration nach Willstätter-Schudel verbraucht es kein Jod.

Ozonspaltung. In die Lösung von 3 g Protoglucal in 20 ccm Eisessig wird so lange ein mäßiger Ozonstrom eingeleitet, bis eine Probe der Substanz Brom nicht mehr entfärbt. Nach dem Verdünnen mit 30 ccm Wasser wurde die Lösung mit 8 ccm Phenylhydrazin versetzt, wobei sich bald *Glyoxal-osazon* abschied. Es wurde wiederholt aus wäßrigem Alkohol und zum Schluß aus Pyridin-Wasser umkrystallisiert. Blättchen vom Schmelzp. 179—180° (korr.) in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur.

0,1000 g Subst.: 0,2566 g CO₂, 0,0527 g H₂O. — 2,490 (2,210) mg Subst.: 0,517 (0,458) ccm N (20°, 742 mm).

C ₁₄ H ₁₄ N ₄ (238,1)	Ber. C 70,55	H 5,93	N 23,52
	Gef. „ 70,0	„ 5,9	„ 23,57, 23,62.

Oxydation mit Benzopersäure. 1 g Protoglucal wurde in einer Lösung von 2,66 g Benzopersäure in 40 ccm Chloroform gelöst. Nach 9 Stunden waren bereits 1,05 g Benzopersäure verbraucht, und die Oxydation war beendet. Die Chloroformlösung wurde verdampft, der Rückstand in mehreren Portionen mit im ganzen 50 ccm Wasser ausgezogen, die vereinigten wäßrigen Auszüge oft mit Äther ausgeschüttelt und darauf i. V. eingedampft. Es hinterblieb ein sirupöser Rückstand, der Fehlingsche Lösung in der Kälte sofort reduziert. Nach Zugabe von Jod und Sodalösung trübt sich die Lösung sofort, und nach kurzer Zeit setzt sich ein kräftiger gelber Niederschlag von Jodoform ab.

0,0842 g Subst. verbrauchten 18,3 ccm ⁿ/₁₀-Jodlösung. Für eine Carbonylgruppe wären 10,4 ccm erforderlich.