

uns auch an dem Acetyl-glucosamin überzeugten, bei der üblichen Arbeitsweise stets zu hohe und vom Jod-Überschuß abhängige Werte liefern.

Höhere Acetate.

Fraktion III wurde in der angegebenen Weise acetyliert und aufgearbeitet. Das gut krystallisierende Reaktionsprodukt schmilzt bei 320° (korr.) und ist in niederen Alkoholen auch in der Hitze viel weniger löslich als das entsprechende Derivat der Biose. Besonders kennzeichnend ist die Schwerlöslichkeit selbst in warmem Chloroform. Die Krystallform dieses Präparates zeigt Büschel, dabei auch freie Nadelchen. In Eisessig konnte keine Mutarotation wahrgenommen werden.

$$[\alpha]_D^{20} = +(100 \times 0.56^{\circ}) : (4 \times 0.4248) = +33.0^{\circ}$$

Ein aus einer vorangehenden Fraktion erhaltenes Acetat zeigte denselben Habitus, drehte aber nur 17° nach rechts.

319. Max Bergmann und Leonidas Zervas: Ergänzung zu unserer Mitteilung: Neue Dismutationsprodukte der Zucker¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden.]

(Eingegangen am 18. Juli 1931.)

Der von Y. Asahina²⁾ entdeckte und von L. Zervas³⁾ synthetisierte Styracit liefert nach Asahina bei der Oxydation mit Hypobromit einen reduzierenden Stoff, dessen Osazon $C_{18}H_{20}O_3N_4$ trapez- oder halbmondförmige Krystalle vom Schmp. 185° bildet. Die 1-proz. Lösung des Osazons in Eisessig dreht das weiße Licht um 1.10° nach links. In pyridin-alkoholischer Lösung dreht es unmittelbar nach der Auflösung nach rechts; doch bald kehrt sich die Richtung um, und nach einiger Zeit dreht die Lösung ziemlich stark nach links.

Nun haben wir jüngst in der 16. Mitteilung dieser Reihe aus Tetracetyl-oxyglucal ein Osazon von ähnlicher Zusammensetzung erhalten, für das wir damals wegen der geringen verfügbaren Osazon-Menge nicht zwischen den ähnlich zusammengesetzten Formeln $C_{18}H_{20}O_3N_4$ und $C_{18}H_{22}O_3N_4$ unterscheiden konnten. Da aber unser Osazon im Schmelzpunkt und der Krystallform ganz dem von Asahina beschriebenen entsprach, schien uns eine Neudarstellung unseres Präparates in etwas größerem Maßstabe und sein genauerer Vergleich mit den Angaben Asahinas nützlich.

Zunächst konnten wir für das Osazon aus Oxy-glucal dieselbe Formel sicherstellen, wie sie dem Osazon aus Styracit zukommt.

0.1081 g Sbst.: 0.2524 g CO_2 , 0.0593 g H_2O . — 3.975 mg Sbst.: 0.577 ccm N (22° , 750 mm, nach Pregl).

$C_{18}H_{20}O_3N_4$ (340.2). Ber. C 63.49, H 5.92, N 16.47. Gef. C 63.68, H 6.14, N 16.57.

$C_{18}H_{22}O_3N_4$ (342.2). Ber. C 63.12, H 6.43, N 16.37.

Eine 1-proz. Lösung unseres Osazons in Eisessig drehte das polarisierte Licht der D-Linie 5 Min. nach der Auflösung um 1.18° nach links. 10 Min. nach der Auflösung war $\alpha_D = -1.36^{\circ}$, 20 Min. nach der Auflösung war $\alpha_D = -1.43^{\circ}$. Bald darnach fing

¹⁾ 17. Mitteilung über ungesättigte Reduktionsprodukte der Zucker; vergl. unsere 16. Mittel.: B 64, 1434 [1931].

²⁾ B. 45, 2363 [1912].

³⁾ B. 63, 1689 [1930].

die Drehung an, langsam abzusinken, und 2—3 Stdn. nach der Auflösung betrug sie wieder nur noch -1.17° . Inzwischen hatte aber die ursprüngliche hellgelbe Lösung eine ziemlich starke rote Farbe angenommen, so daß auf weitere Ablesungen verzichtet werden mußte.

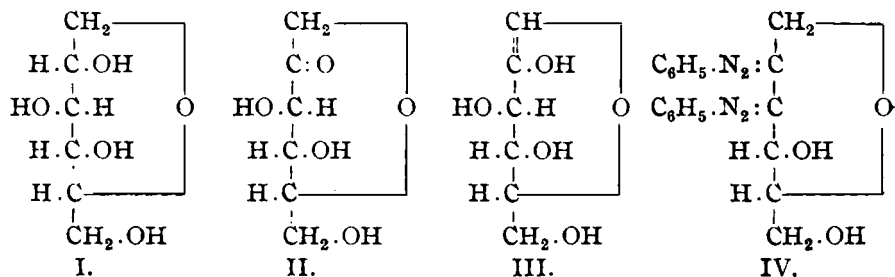
Eine Lösung von 0.05 g unseres Osazons in einem Gemisch von 1 ccm Pyridin und 1.5 ccm absol. Alkohol zeigte:

5 Min. nach der Auflösung	$\alpha_D = +4.54^{\circ}$,
10 „ „ „ „	$\alpha_D = +3.56^{\circ}$,
25 „ „ „ „	$\alpha_D = +1.91^{\circ}$,
40 „ „ „ „	$\alpha_D = +0.65^{\circ}$,
65 „ „ „ „	$\alpha_D = -0.74^{\circ}$,
155 „ „ „ „	$\alpha_D = -2.36^{\circ}$.

Weitere Ablesungen waren wegen der eingetretenen Dunkelfärbung nicht möglich.

Unser Osazon aus verseiftem Tetracetyl-oxyglucal stimmt also in allen untersuchten Eigenschaften völlig überein mit dem Osazon aus oxydiertem Styracit. An einer Übereinstimmung beider Präparate dürfte um so weniger zu zweifeln sein, als die beobachteten optischen Eigenschaften für Osazone ziemlich ungewöhnliche sind.

Die Übereinstimmung der beiden Osazone ist folgendermaßen zu erklären: Bei der Hypobromit-Oxydation des Styracits, für welchen L. Zervas die Formel I sichergestellt hat, entsteht eine 1.5-Anhydrofructose, die identisch ist mit der Ketoform II des Oxy-glucals III. Diese Anhydrofructose bewahrt bei der Osazon-Bildung, wie die Analyse



zeigt, ihren Anhydro-Sauerstoffring, stellt demnach den Kohlenstoff 3 für die Osazon-Bildung zur Verfügung, entsprechend Formel IV. Nach unserer Erklärung hätte die reduzierende Flüssigkeit, die Asahina seinerzeit aus Styracit mit Hypobromit bekam, erhebliche Mengen freies Oxy-glucal (Anhydrofructose) enthalten, und andererseits wäre erwiesen, daß das bei der Verseifung des Tetracetyl-oxyglucals entstehende freie Oxy-glucal nicht sofort restlos umgelagert wird, sondern in der Lösung teilweise erhalten bleibt⁴⁾. Da diese Lösung nach unseren kürzlich mitgeteilten Feststellungen

⁴⁾ Andererseits haben wir die Bildung noch anderer Osazone beobachtet, die von Umwandlungsprodukten des Oxy-glucals herrühren dürften. — Unsere Vermutung, daß die beiden hydrazon-bildenden Carbonyle, die der Entstehung des Osazons 187° zugrunde liegen, schon bei der Verseifung des Tetracetyl-oxyglucals entstanden sind, erweist sich damit als irrig. Dagegen findet unsere damalige Angabe ihre Bestätigung, daß bei der Verseifung der Acetate von Oxy-glucal und Oxy-galaktal und nachfolgender Osazon-Bildung die verschiedene Konfiguration am Kohlenstoff 4 erhalten bleiben muß.

fuchsin-schweflige Säure sofort rötet, erhebt sich die Frage, ob diese Eigenschaft dem Oxy-glucal (also einer Anhydro-ketose) oder einem ihrer Umwandlungsprodukte zukommt. Man wird dies erst entscheiden können, wenn man Oxy-glucal und ähnliche Anhydro-ketosen in freiem und reinem Zustande darstellt. Unsere hier mitgeteilten Ergebnisse lassen ein solches Unternehmen, trotz aller bisherigen Mißerfolge, nicht aussichtslos erscheinen.

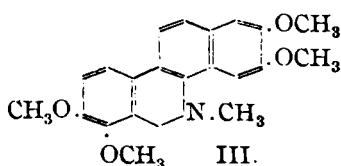
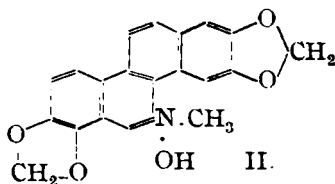
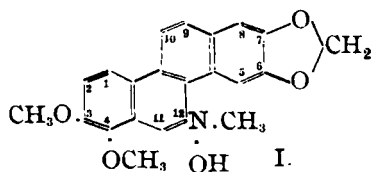
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Gewährung von Mitteln unseren ergebensten Dank aus.

320. Ernst Späth und Fritz Kuffner: Über Chelerythrin und Sanguinarin, sowie Erwiderung auf die Bemerkungen von F. v. Bruchhausen und H. W. Bersch.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 16. Juni 1931.)

In einer letzthin erschienenen Abhandlung¹⁾ konnten wir zeigen, daß dem Chelerythrin, einer quartären Base aus Chelidonium majus, die Formel I zukommen muß, wenn man die sehr wahrscheinliche Annahme macht, daß die Sauerstoffatome, welche den Methoxyresten und der Methylen-dioxygruppe angehören, sich in denselben Stellungen befinden wie im Sanguinarin (II). Dieser Schluß war besonders deshalb wenig bedenklich, weil



das Sanguinarin ein steter Begleiter des Chelerythrins in seinen natürlichen Vorkommen ist und in seinem Aufbau dem Chelerythrin auch sonst durchaus gleicht. Die Bildung des Methylimides der Hemipinsäure bei der Oxydation des Chelerythrins sprach ebenso wie die Entstehung des Methylimides der 3,4-Methylen-dioxy-phthalsäure aus Chelidonin für die in der Formel I angegebene Anordnung der Sauerstoffatome. Immerhin waren wir bestrebt, einen strengeren Beweis für unsere Annahme aufzufinden, der durch günstige Umstände in folgender einfacher Weise gelang:

Wenn man im Sanguinarin und im Chelerythrin die Methylen-dioxygruppen verseift und die Aufspaltungsprodukte methyliert, so müßte aus beiden Alkaloiden der gleiche Stoff entstehen, sofern die von uns angegebene Formel I des Chelerythrins zu Recht besteht; durch diese Beziehung des Chelerythrins zum Sanguinarin und Chelidonin wäre die Mög-

¹⁾ B. 64, 1123 [1931].