

cosaminsäuren (2-N-Aminosäure-2-desoxy-D-glucose) II bezeichnen kann. Die gleichen Umlagerungsprodukte ließen sich in einigen Fällen durch Erhitzen einer mit wenig Wasser angeteigten Mischung von Fructose, Aminosäure und Oxalsäure auf 120 °C erhalten. Abtrennung und Reindarstellung der Glucosaminsäuren gelangen mit Ionenaustauschern.

Mit D,L-Alanin beispielsweise wird 2-N-D,L-Alanin-2-desoxy-D-glucose erhalten. 60 g d-Fructose, 5 g D,L-Alanin, 500 mg Ammoniumchlorid werden in 300 cm Methanol 8 h am Rückfluß gekocht und $\frac{1}{2}$ h mit 1 g Oxalsäure erhitzt. Das Produkt wird auf eine Kationaustauschersäule (Lewatit S 100, H⁺-Form) gegeben und nach Abtrennen der überschüssigen Fructose mit 0,2 n Trichloressigsäure fraktioniert eluiert. Die ersten Ninhydrin-negativen Fraktionen enthalten die 2-N-D,L-Alanin-2-desoxy-D-glucose $[\alpha]_D^{20} = +32,2^\circ \text{C}$. In der folgenden Ninhydrin-positiven Fraktion befindet sich neben zwei weiteren in sehr geringer Menge vorhandenen unbekannten Substanzen etwas d-Glucosamin. Die Substanz ist gegen Säure stabil, reagiert in wässriger Lösung schwach sauer, zeigt einen positiven *Elson-Morgan*-Test (schwächer als von D-Glucosamin). Nach Behandlung mit Kalilauge gibt sie bereits ohne Acetylaceton mit p-Dimethylamino-benzaldehyd den roten Farbstoff, jedoch nicht nach Vorbehandlung mit Na₂CO₃-Lösung. Auf dem Papierchromatogramm wird sie mit Ninhydrin in der Kälte nicht, sondern erst bei stärkerem Erwärmen angefärbt; gegen ammoniakalische Silbernitrat-Lösung verhält sie sich wie üblich als reduzierende Zucker. Die 2-N-D,L-Alanin-2-desoxy-D-glucose stellt ein diastereoisomeres Gemisch aus der entsprechenden D- und L-Komponente des Alanins dar. Sowohl durch Umkristallisieren als auch an Ionenaustauschersäulen gelang eine Auftrennung in die beiden Bestandteile, welche papierchromatographisch nicht trennbar sind. Die in kristallisierter Form gewonnenen Einzelbestandteile werden z. Z. mit den aus reinem D- bzw. L-Alanin und Fructose erhaltbaren Produkten in Beziehung gesetzt. Ob das Verfahren zur Auftrennung racemischer Aminosäuren geeignet ist, wird geprüft. Weitere Glucosaminsäuren konnten durch Umsetzung von Fructose mit Glycin, β -Alanin³⁾, D,L-Leucin, D,L-Phenylalanin und L-Glutaminsäure erhalten werden, wobei die einzelnen Aminosäuren eine deutlich unterschiedliche Reaktionsfähigkeit zeigten.

Es ließen sich weiterhin aus anderen Ketosen wie L-Sorbose und D-Tagatose mit Aminosäuren entspr. Reaktionsprodukte darstellen mit deren Auftrennung wir noch beschäftigt sind. Am leichtesten reagierte β -Alanin, wie bei unseren früheren Untersuchungen³⁾ über die Umsetzungen von Kojisäure und Komensäure mit Aminosäuren unter Austausch des Ringsauerstoffs gegen Amino-N zu Pyridoncarbonsäuren beobachtet worden ist.

Ob und in welchem Umfang aus Fructose und Aminosäuren entstandene Glucosaminsäuren des vorstehend beschriebenen Aufbaues in biologischen Substraten vorkommen oder an biochemischen Umsetzungen beteiligt sind, bedarf der weiteren experimentellen Klärung, mit der wir beschäftigt sind.

Eingegangen am 16. März 1956 [Z 311]

Mannich-Reaktionen α , ω -ständiger sek. aliphatischer Diamine und Hydrazine mit Antipyrin

Von Prof. Dr. W. RIED und cand. chem. K. H. WESSELBORG¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main

C. Mannich und B. Kather²⁾ synthetisierten erstmals Tetra-(4-antipyrinyl-methyl)-äthylendiamin und N,N'-Di-(4-antipyrinyl-methyl)-piperazin durch Vereinigung von Äthylendiamin-dihydrochlorid (bzw. Piperazin-dihydrochlorid), Formaldehyd und Antipyrin in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur. Dabei erhielten sie beträchtliche Mengen Methylen-di-antipyrin. Dieses wurde in einer mehrmals wiederholten Operation aus der Reaktionslösung entfernt; die durch die Bildung des Methylen-di-antipyrins der Reaktion entzogenen Anteile an Formaldehyd und Antipyrin wurden ergänzt.

³⁾ Vgl. A. K. Heyns u. G. Vogelsang, Chem. Ber. 87, 1377 [1954].

¹⁾ Teil der Dipl.-Arbeit K. Wesselborg, Frankfurt/Main 1956.

²⁾ Arch. Pharmazie 257, 18 [1919].

Mit Hydrazin-dihydrochlorid versagte die Reaktion vollständig.

Bei unseren Versuchen unter Verwendung der Dihydrochloride von N,N'-Diäthyl-äthylendiamin, N,N'-Dimethyl-äthylendiamin und N,N'-Dimethyl-hydrazin als Amin-Komponenten erhielten wir bei der Umsetzung mit Antipyrin und Formaldehyd in wässriger Lösung analoge Ergebnisse. Führt man jedoch die Reaktion in zwei Schritten aus, die darin bestehen, daß man einmal in schwach alkalischer Lösung Formaldehyd und Diamin vereinigt und anschließend diese Lösung, die zu gewissen Anteilen die N-Hydroxy-methyl-Verbindungen der Diamine enthält, in eine salzsäure wässrige Lösung des Antipyrins einträgt, so erhält man glatt und mit guten Ausbeuten die bifunktionellen Mannich-Basen

N,N'-Di-[(4-antipyrinyl-methyl)-äthyl]-äthylendiamin (Fp 152,5 °C)

N,N'-Di-[(4-antipyrinyl-methyl)-methyl]-äthylendiamin (Fp 167–168 °C)

N,N'-Di-[(4-antipyrinyl-methyl)-methyl]-hydrazin (Fp 199–200 °C)

Wir übertrugen die Methode auf das Hydrazin selbst und erreichten auch bei diesem eine Umsetzung im Sinne einer Mannich-Kondensation. Aus dem Stoffgemisch konnten wir in geringer Ausbeute N,N'-Di-(4-antipyrinyl-methyl)-hydrazin (Fp 179 °C, Zers.) herausarbeiten und identifizieren.

Die vorstehenden Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit der kürzlich von H. Hellmann und G. Opitz³⁾ vertretenen Auffassung, wonach als eigentliches aminomethylierendes Agens resonanzstabilisierte Carbenium-Immonium-Ionen⁴⁾ anzusehen sind.

Über Untersuchungen, die sich auf die Bildung der N-Hydroxy-methyl-Stufen der Diamine beziehen, sowie ausführliche Versuchsergebnisse werden wir an anderer Stelle berichten.

Eingegangen am 26. März 1956 [Z 319]

Zum Silicoseproblem*). Neue Verbindungen von Kieselsäure-Derivaten mit Monosacchariden

Von Prof. Dr. Dr. h. c. R. SCHWARZ, Dr. E. BARONETZKY und Dipl.-Chem. K. SCHOELLER

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Rheinisch-Westfälischen Techn. Hochschule Aachen

Im Hinblick auf allgemeine Fragen, die mit dem Silicose-Problem zusammenhängen, interessierte es uns, ob monomere Kieselsäure in der Lage ist, mit Zuckern esterartige Verbindungen einzugehen. Da sich solche Reaktionen naturgemäß mit der Kieselsäure selbst kaum verwirklichen lassen, haben wir substituierte Derivate mit Monosacchariden umgesetzt. Verbindungen dieser Art waren bislang noch nicht bekannt.

Wir ließen Triäthylchlorsilan in wasserfreiem Pyridin bei 65 °C mit Glucose reagieren. Bei einem Molverhältnis von 3,3:1 entstand dabei als Reaktionsprodukt Tri-triäthylsilyl-glucose.

Von den gleichen Stoffen ausgehend erhielten wir bei einem etwas größeren Überschuß an Triäthylchlorsilan bei 100 °C ein Gemisch aus Tri- und Tetra-triäthylsilyl-glucose.

Auf diesem Wege gelang es auch, bei Verwendung von Trimethylchlorsilan eine fünffach substituierte Glucose zu erhalten.

Von den Pentosen wählten wir die D-Ribose aus und erhielten analog zum ersten Versuch das Tri-trimethylsilyl-Derivat der Ribose.

Die Isolierung der Substanzen gelang nach Abtrennen des Lösungsmittels im Vakuum und Äther-Extraktion des Rückstandes. Die ätherlöslichen Reaktionsprodukte wurden dann im Hochvakuum fraktioniert. Bei den Verbindungen handelt es sich um viskose, farblose oder schwach gelbe Öle, die im Vakuum leicht destillierbar sind. Tri- und tetrasubstituierte Zucker sind bis zu 230 °C thermisch stabil. Penta-trimethylsilyl-glucose läßt sich sogar bei 306 °C unter Normaldruck unzersetzt destillieren. Durch Hydrolyse konnte der jeweilige Zucker unzersetzt zurückerhalten und durch sein Osazon identifiziert werden. Zur weiteren Charakterisierung der neuen Verbindungen wurde neben Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen auch der aktive Wasserstoff nach Zerewitinoff bestimmt.

Eingegangen am 5. April 1956 [Z 320]

³⁾ Chem. Ber. 89, 81 [1956].

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 54, 4172 [1932].

^{*}) Vgl. diese Ztschr. 68, 163 [1956].