

durch Blausäure entsteht, die dann durch den Wasserdampf gespalten wird.

Die Ammoniak-Ausbeute ließ sich nicht nennenswert verbessern durch Aufbringen von verdampfbaren Salzen wie Natriumcarbonat oder Lithiumcarbonat, auch nicht durch flächenhafte Ausbreitung der Luftflamme auf einer mit verschiedenen Salzen imprägnierten Tonscheibe oder durch Aufsetzen eines Invertglühstrumpfes auf die Brenneröffnung.

So gering auch die in der umgekehrten Flamme erzielbaren Ammoniak-Ausbeuten sind, so können sie doch da zur Geltung kommen, wo größere Mengen Brennstoff in einer Luftflamme vergast werden, wie z. B. in den neueren Generatoren für Torf- oder Braunkohlenvergasung.

355. Karl Freudenberg und Fritz Brauns: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, I.: Umwandlungen der Diaceton-glucose¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 7. August 1922.)

Vor kurzem haben K. Freudenberg und O. Ivers²⁾ gezeigt, daß E. Fischers Diaceton-glucose (I.)³⁾ mit Toluolsulfochlorid zu der sehr schön krystallisierenden Diaceton-toluolsulfo-glucose (II.) zusammentritt. Diese Verbindung erweist sich als außerordentlich beständig gegen Alkalien. Selbst siedendes Hydrazin bewirkt erst nach 20 Stdn. völlige Umsetzung. Sie vollzieht sich zur Hauptsache normal, entsprechend der Einwirkung von Stickstoffbasen auf Arylsulfonsäure-alkylester: Es

¹⁾ Die Untersuchung der Aceton-Zucker war im Zusammenhange mit meinen Gerbstoffarbeiten nötig geworden. Da zu diesem Zwecke Umwandlungen im Gefüge der Glucose angestrebt werden mußten und eine Berührung mit den Versuchen zu erwarten war, die Hr. M. Bergmann mit bekanntem Erfolge auf anderem Wege und unter anderen Gesichtspunkten ausführt, habe ich vor Beginn der Arbeit Hrn. Bergmanns freundlich gewährtes Einverständnis eingeholt. — Die hier an der Diaceton-glucose erprobte Reaktionsfolge führte auch beim Tetramethyl-catechin zu günstigen Ergebnissen. Hierüber sowie über den Abbau halogenierter Catechin-derivate mit alkalischen Mitteln wird später berichtet.

K. Freudenberg.

²⁾ B. 55, 929 [1922].

³⁾ Wir verwenden P. Karrers (Helv. chim. acta 4, 729 [1921]) Formulierung, ohne zu der Frage Stellung zu nehmen, ob sie endgültig ist.

bildet sich ein prachtvoll krystallisierendes primäres Hydrazin (III.) neben toluol-sulfonsaurem Hydrazin. Die neue Hydrazin-Verbindung nennen wir Diaceton-hydrazino-glucose; da sie bei der Oxydation in geringer Menge Diaceton-glucose zurückbildet, darf geschlossen werden, daß die Carbonylgruppe des Zuckers und die Verknüpfung der Aceton-Reste völlig unverändert geblieben sind. Daß auch das ursprünglich freie Hydroxyl der Diaceton-glucose nach dem Ersatz durch den Hydrazin-Rest und der oxydativen Zerstörung desselben wieder die gleiche Konfiguration einnimmt ohne Anzeichen eines zweiten Isomeren, ist beachtenswert.

Wenn sich die ganze Umwandlung an dem 6-Hydroxyl der Glucose vollzöge und der Diaceton-glucose etwa die Konstitution IV.¹⁾ zukäme, so wäre diese Angelegenheit einfacher, denn das 6-C-Atom der Glucose ist nicht asymmetrisch. Die Rückbildung der Diaceton-glucose aus der Hydrazin-Verbindung erfolgt jedoch in so geringem Betrage (etwa 5—10 %), daß weitere Schlüsse daraus nicht gezogen werden können.

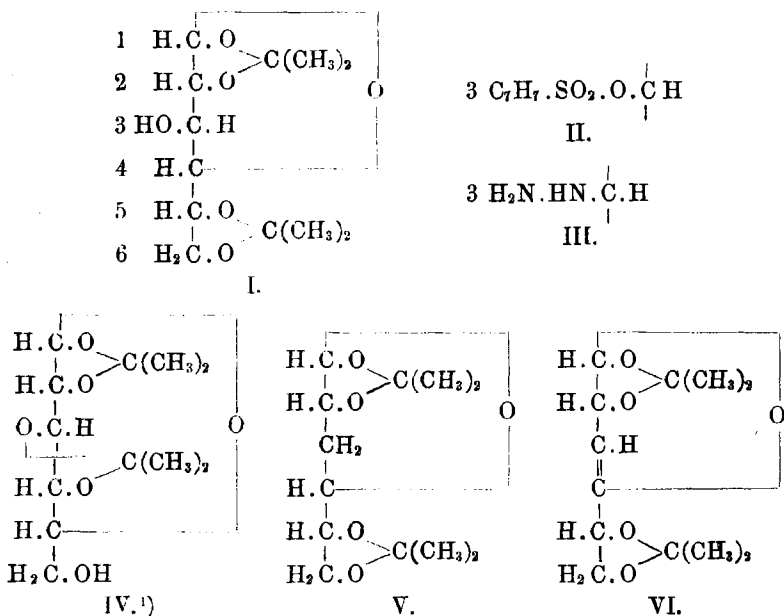
Das normale Dehydrierungsprodukt eines primären Hydrazins ist der entsprechende Kohlenwasserstoff und müßte in unserem Falle eine Diaceton-desoxyglucose (vielleicht der Formel V.)²⁾ sein. Wir erhalten tatsächlich ein stickstoff-freies öliges Umsetzungsprodukt, das im Hochvakuum destillierbar ist (95°) und erst nach der sauren Hydrolyse die Fehlingsche Lösung reduziert; aber die Reindarstellung ist uns bisher nicht gelungen und wir müssen die Beschreibung einstweilen zurückstellen.

Das Hydrazin (III.) wurde durch seine Benzalverbindung charakterisiert. An primärem Hydrazin entstehen mehr als 50 % der

¹⁾ Wenn angenommen wird (was ohnehin wahrscheinlich ist), daß die einzelnen Glieder des 6-Ringes (Formel IV.) nicht in einer Ebene liegen, so können die C-Atompaaire 1 und 2, oder 3 und 4 zueinander invers stehen (E. Mohr, J. pr. [2] 98, 335 [1918]). Alsdann ist die Valenzrichtung der C-O-Bindung an 1 nur um 60° gegen die entsprechende Richtung am C-Atom 2 verdreht; dasselbe gilt für das Atompaar 3 und 4. Da zudem über die Spannungsverhältnisse in sauerstoff-haltigen Ringen wenig bekannt ist, stehen der Formel IV. oder einer ähnlichen vom stereochemischen Standpunkt keine Bedenken entgegen. Gegen sie spricht allerdings die von P. Karrer betonte Beständigkeit der Diaceton-glucose gegen Oxydationsmittel. Über Zucker mit der Sauerstoff-Brücke von 1 nach 5 vergl. B. Helferich und Th. Malcomes, B. 55, 702 [1922].

²⁾ Zur Benennung vergl. M. Bergmann, H. Schotte und W. Leuschinsky, B. 55, 164 [1922].

berechneten Menge; dabei bildet sich mit etwa 20% Ausbeute ein schön krystallisierendes, ungesättigtes Produkt, das durch Austritt von Toluol-sulfonsäure entstanden ist und die Zusammensetzung der Diaceton-glucose weniger 1 Wasser hat. Somit ist in die Kette der Glucose eine Doppelbindung gelegt; an welcher Stelle, bleibt dahingestellt. Wir nennen die Verbindung Diaceton-glucose; von den möglichen Formeln ist eine (VI.) wiedergegeben.



Diese ungesättigte Verbindung läßt sich zu einer sehr schön krystallisierenden, einheitlichen Diaceton-desoxyglucose hydrieren, der wiederum die Formel V. oder eine stereoisomere zukommt, vorausgesetzt, daß mit I. die Konstitution der Diaceton-glucose richtig wiedergegeben ist. In der Oxydationsmasse der Diaceton-hydrazino-glucose (III.) haben wir die aus der ungesättigten Verbindung gewonnene Diaceton-desoxyglucose nicht feststellen können.

Diaceton-toluolsulfo-glucose zerfällt bei der Behandlung mit Natrium-amalgam glatt in Diaceton-glucose und Toluol-sulfinsäure. Dies ist ein neuer Beweis dafür, daß in der Diaceton-toluolsulfo-glucose die Struktur der Diaceton-glucose unverändert vorliegt.

¹⁾ vergl. Fußnote 1 auf S. 3234.

Beschreibung der Versuche.

Diaceton-hydrazino-glucose (III.).

20 g Diaceton-toluolsulfo-glucose (II.) werden mit 50 g wasserfreiem Hydrazin 20 Stdn. im Ölbade erhitzt (Kolben mit eingeschliffenem Luftkühler, Badtemp. 140—145°). Nach dem Erkalten wird die Hydrazin-Lösung, aus der sich ein schweres, in Eis krystallisierendes Öl abscheidet, 3-mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt, wobei nach Zugabe der ersten Äther-Portion das Hydrazin-Derivat bereits zu krystallisieren beginnt. Die vereinigten Äther-Auszüge werden mit 10 ccm 50-proz. Kalilauge durchgeschüttelt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure stark eingengt; dabei erstarrt die Lösung zu einem dicken Krystallbrei. Nach dem Abkühlen in Kältemischung wird abgesaugt und mit eiskaltem Äther gewaschen. Ausbeute 7—8 g (gegen 60 %).

Zur Analyse wurde noch einmal aus der 20-fachen Menge siedenden Äthers unter nachfolgendem starken Abkühlen umkrystallisiert und $\frac{3}{4}$ Stdn. an der Ölpumpe getrocknet.

0.1290 g Sbst.: 0.2181 g CO₂, 0.0931 g H₂O. — 0.1555 g Sbst.: 14.6 ccm N (20°, 727 mm, 33-proz. KOH).

C₁₂H₂₂O₅N₂ (274.2). Ber. C 52.52, H 8.09, N 10.22.

Gef. » 52.45, » 8.10, » 10.46.

$$[\alpha]_{\text{Hg}}^{17} (\text{gelb}) = \frac{+8.44^{\circ} \times 1.1966}{1 \times 0.1180 \times 1.026} = +83.4^{\circ} (\text{in Wasser}).$$

Eine zweite Bestimmung ergab 82.9°.

In Aceton, mit dem die Base unter Bildung der Aceton-Verbindung reagiert, beträgt die Drehung:

$$[\alpha]_{\text{Hg}}^{17} (\text{gelb}) = \frac{+10.53^{\circ} \times 0.9296}{1 \times 0.0724 \times 0.8262} = +163.6^{\circ}.$$

Das Hydrazin schmilzt bei 96—97°; es ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Chloroform, schwer in kaltem Äther; es reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte und zersetzt sich an der Luft unter Entwicklung von Gasblasen und Bildung eines in Wasser wenig löslichen Sirups.

Benzalderivat des Hydrazins.

2.5 g des Hydrazins werden in 50 ccm Äther gelöst und mit 1.2 g reinem Benzaldehyd versetzt. Beim Verdampfen des Äthers bleibt die Verbindung krystallinisch zurück. Sie wird in 25 ccm Methylalkohol gelöst, mit der gleichen Menge Wasser versetzt und im Vakuum etwas eingengt; dabei scheidet sie sich in sternförmig angeordneten Prismen ab. Die Ausbeute beträgt 2 g. In der Mutterlauge befindet sich eine zweite, ölige Substanz.

Zur Analyse wurde noch einmal aus Methylalkohol und Wasser umkrystallisiert.

0.1313 g Sbst.: 0.3022 g CO₂, 0.0844 g H₂O. — 0.162 g Sbst.: 11.0 ccm N (19°, 731 mm, 33-proz. KOH).

C₁₉H₂₆O₅N₂ (362.2). Ber. C 62.94, H 7.23, N 7.75.

Gef. » 62.80, » 7.20, » 7.92.

$$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20} \text{ gelb} = \frac{+10.78^{\circ} \times 2.1627}{1 \times 0.1084 \times 1.564} = +144.2^{\circ} \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Eine zweite Bestimmung gab den gleichen Wert.

Die Verbindung schmilzt bei 99—100°. Sie löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol; schwerer in Ligroin, aus dessen heißer Lösung sie in Prismen krystallisiert. In Wasser ist sie fast unlöslich.

Diaceton-glucosenose (VI.).

Aus der ätherischen Mutterlauge, aus der das Hydrazin-Derivat fast vollständig auskrystallisiert ist, läßt sich die ungesättigte Verbindung nach dem Verdampfen des Äthers und Zusatz von wenig Natriumcarbonat-Lösung mit Wasserdampf übertreiben. Sie krystallisiert in der Vorlage in federförmig vereinigten Nadeln. Die Mutterlauge wird mit konz. Kalilauge versetzt und auf Eis der Krystallisation überlassen. So wird eine zweite Portion gewonnen. Ausbeute 2.4 g (20 %).

Nach dem Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther (30—50°) und kurzem Trocknen an der Ölpumpe gibt die Analyse folgende Zahlen.

0.1314 g Sbst.: 0.2855 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.1333 g Sbst.: 0.2902 g CO₂, 0.0916 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₅ (242.1). Ber. C 59.45, H 7.50.

Gef. » 59.27, 59.34, » 7.64, 7.69.

$$[\alpha]_{\text{Hg}}^{17} \text{ gelb} = \frac{+1.55^{\circ} \times 0.9599}{1 \times 0.0842 \times 0.8196} = +21.56^{\circ} \text{ (in absol. Alkohol).}$$

Die Verbindung schmilzt bei 51°. Sie ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und schwindet auch schon an der Luft, besonders bei Unterdruck. In den organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. Selbst in Wasser löst sie sich, wenn auch schwer; aus der wäßrigen Lösung kann sie durch langsames Verdunsten in zentimeterlangen Nadeln erhalten werden. Bromwasser wird sofort entfärbt. Bei der warmen Hydrolyse mit sehr verd. Mineralsäuren tritt Gelbfärbung ein; die Flüssigkeit reduziert jetzt Fehlingsche Lösung, und zwar schon in der Kälte. Beim Abstumpfen der Mineralsäure mit Baryt und sogar mit Bariumcarbonat tritt noch stärkere Dunkelfärbung ein.

Diaceton-desoxyglucose (V.).

0.5 g der ungesättigten Verbindung (VI.) werden in 10 ccm Essigsäure-methylester gelöst und mit Platin-Mohr hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff bleibt die Reaktion stehen. Das Methylacetat wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand aus Petroläther (Sdp. 30—50°) umkrystallisiert und an der Ölpumpe getrocknet.

0.1183 g Sbst.: 0.2555 g CO₂, 0.0895 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₅ (244.2). Ber. C 58.98, H 8.24.

Gef. » 58.92, » 8.46.

$$[\alpha]_{\text{Hg}}^{25} \text{ gelb} = \frac{-3.255^{\circ} \times 0.9433}{1 \times 0.1088 \times 0.8167} = -34.60^{\circ} \text{ (in absol. Alkohol).}$$

Eine zweite Bestimmung ergab — 34.9°.

$$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20} \text{ gelb} = \frac{-1.96^{\circ} \times 1.5510}{1 \times 0.0490 \times 1.0023} = -61.9^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

Die Verbindung schmilzt bei 80°. In der Löslichkeit ähnelt sie dem ungesättigten Körper, nur in niedrigsiedendem Petroläther ist sie etwas schwerer löslich, in Wasser wesentlich leichter. Beim Verdunsten der wäßrigen Lösung werden derbe Prismen erhalten.

Reduktive Spaltung
der Diaceton-toluolsulfo-glucose.

2 g werden in 20 ccm 80-proz. Äthylalkohol gelöst und unter Eiskühlung mit 25 g 2-proz. Natrium-amalgam in kleinen Portionen versetzt. Anfangs findet keine Wasserstoff-Entwicklung statt; dann wird nach 24 Stdn. bei Zimmertemperatur Kohlensäure eingeleitet, vom Quecksilber abgegossen und ohne Filtration im Vakuum eingengt, bis der Alkohol abdestilliert ist. Dabei krystallisiert die Diaceton-glucose (Schmp. 109—110°, Mischprobe) aus. Die Ausbeute beträgt 1 g oder 75—80%. Die Mutterlauge wird ausgeäthert und mit Salzsäure angesäuert. Dabei fällt die Toluolsulfinsäure in feinen Nadeln aus.