

**356. Karl Freudenberg und Olof Svanberg:
Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, II.: Diaceton-xylose.**

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

(Eingegangen am 7. August 1922.)

In der Reihe der Pentosen ist nur von der Arabinose eine Diaceton-Verbindung bekannt. Emil Fischer¹⁾ erhielt sie nach dem üblichen Verfahren: Schütteln des Zuckers mit Aceton-Chlorwasserstoff. Diese Verbindung ist für die Struktur der Aceton-Zucker von besonderem Interesse; denn wenn man daran festhält, daß die Aceton-Reste nur benachbarte Hydroxyle erfassen, muß das erste Aceton, da die Verbindung Fehlingsche Lösung nicht reduziert, am 1- und 2-C-Atom sitzen, während für den zweiten Aceton-Rest nur die Stellungen 3 und 4 (Formel I.) oder 4 und 5 (II.) verfügbar sind. Für die Sauerstoff-Brücke, die vom 1-Kohlenstoff zu einem andern Kohlenstoffatom reicht, blieben demnach nur die Stellungen 1—5 oder 1—3 übrig.

Läßt man dagegen das Aceton einen 6-Ring mit zwei nicht benachbarten Hydroxylen bilden, so ergibt sich die Formel III.; weitere Strukturbilder sind weniger wahrscheinlich, denn die Atome 1 und 2 dürften mit einem Aceton zum 5-gliedrigen Ringe zusammengeschlossen sein.

Auf jeden Fall zwingt die Existenz der Diaceton-arabinose zu dem Schlusse, daß diese Pentose in ihrer Aceton-Verbindung entweder keine 1—4-Brücke besitzt, oder daß die Aceton-Reste auch andere als 5-Ringe bilden²⁾. Zu ähnlichen Folgerungen führt die Betrachtung der Diaceton-Verbindungen der Glucose und Fructose.

Bei der Beurteilung der Struktur der Diaceton-glucose erhebt sich die Frage, ob die C-Atome 1 bis 5 für sich allein, unter Ausschaltung des Atoms 6, imstande sind, zwei Acetone zu binden; verfechten doch J. C. Irvine und Th. P. Hogg³⁾ eine Auffassung der Diaceton-glucose, bei der die 6-Stellung unbesetzt ist. Diese Frage läßt sich an der Xylose prüfen, die derselben Konfiguration ist wie die Glucose; nur das 6-Atom fehlt.

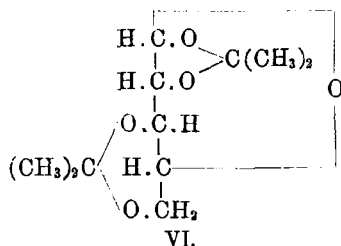
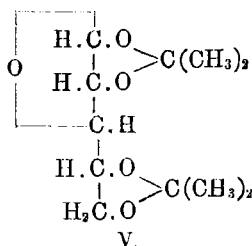
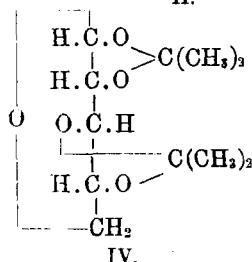
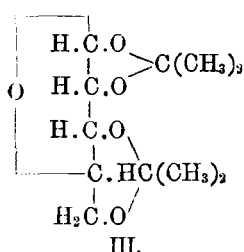
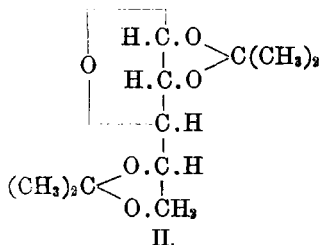
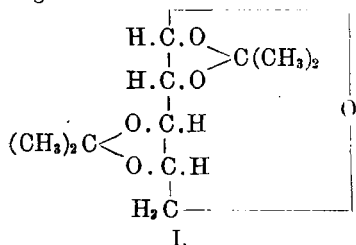
Der Versuch ergab, daß Xylose 2 Aceton-Reste bindet. Für die Konstitution dieser Verbindung kommen bei Einhaltung der glei-

¹⁾ B. 28, 1145 [1895].

²⁾ vergl. P. Karrer und O. Hurwitz, Helv. chim. acta 4, 728 [1921].

³⁾ Soc. 105, 1386 [1914].

chen Richtlinien wie bei der Arabinose die Formeln IV¹⁾—VI in Frage.



Für die Glucose ergibt sich daraus, daß die Atome 1—5 dieses Zuckers instande sind, die 2 Aceton-Reste, sowie die Sauerstoff-Brücke zu tragen. Damit soll noch nicht gesagt sein, daß die Glucose in ihrer Diaceton-Verbindung von dieser Fähigkeit auch wirklich Gebrauch macht; im Gegenteil, wir bezweifeln mit P. Karrer und O. Hurwitz, daß in der Diaceton-glucose das 6-Hydroxyl frei ist.

Die Diaceton-xylose ist bis jetzt ölig, aber im Hochvakuum glatt destillierbar. Während ihrer Bildung wird wie bei der Diaceton-glucose, aber in weit höherem Maße, ein Teil der Salzsäure organisch gebunden. Da wir vermuteten, daß der Chlorwasserstoff, der bei der Destillation restlos verschwindet, einem Zwischenprodukt angehöre, das zu fassen uns nicht gelang, haben wir die

¹⁾ Für Formel IV. vergl. die Anmerkung 1 S. 3234 zu Formel IV. der voranstehenden Abhandlung.

Synthese der Diaceton-xylose mit positivem Erfolge unter Anwendung einer Aceton-Lösung von Naphthalin- β -sulfonsäure ausgeführt. Die Rolle des Chlorwasserstoffs bedarf der Klärung. Auch die bei den Versuchen beschriebenen, eigentümlichen optischen Erscheinungen, die auf eine Umlagerung des öligen Zucker-Derivates hinweisen, werden weiter verfolgt. Darüber hofft demnächst der eine von uns (Svanberg) berichten zu können.

Beschreibung der Versuche.

Diaceton-xylose.

10 g Xylose wurden fein gepulvert und mit 500 ccm getrocknetem Aceton, das 4.2 g Chlorwasserstoff enthielt, auf der Maschine geschüttelt. Nach 20 Stdn. ist der Zucker fast völlig gelöst. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird ohne Filtration mit Bleicarbonat, das die freie Salzsäure rasch bindet, geschüttelt; sobald die Lösung gegen Kongo neutral reagiert, wird sie filtriert, mit wenig neuem Bleicarbonat versetzt und zu dünnem Sirup eingedampft. Auf Zusatz von 120 ccm trocknen Äthers fällt ein geringer Niederschlag aus. Das Filtrat wird im Destillationskolben bei niederem Druck eingedampft (Bad nicht über 30°). Es hinterbleiben 14—15 g eines hellgelben, stark chlorhaltigen Sirups, den wir nicht zur Krystallisation bringen konnten. Bei 0.5 mm destilliert aus einem Bade von 105—115° zwischen 85° und 87° ein dickes, farbloses Öl (8 g); es ist ebenso wie die zurückbleibende, hellbraune, glasige Masse frei von Chlor. Zur Analyse wurde erneut destilliert.

0.1651 g Subst.: 0.3455 g CO₂, 0.1164 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₅ (230.1). Ber. C 57.38, H 7.88.

Gef. » 57.09, » 7.89.

Die Diaceton-xylose löst sich in allen organischen Lösungsmitteln; von Wasser wird sie etwa im Verhältnis 30:1 aufgenommen. Durch Kalilauge wird sie aus der wäßrigen Lösung als Öl gefällt. Fehlingsche Lösung wird erst nach der Hydrolyse mit Salzsäure reduziert.

In wäßriger Lösung (3%) hat eine frisch destillierte Probe 30 Min. nach der Auflösung die spez. Drehung +13.8°; nach 100 Min. sinkt die Drehung auf +13.2°, nach einigen Tagen wird der Endwert -1.3° erreicht. Die Lösung reduziert die Fehlingsche Lösung nicht. Eine Probe des Öls, die 10 Tage gestanden hatte, zeigte in Wasser bei der gleichen Konzentration eine Anfangsdrehung, die nur halb so hoch war wie bei dem frisch destillierten Produkte.

Der glasige Destillationsrückstand ist in Äther schwer löslich. Durch Alkohol wird er gelöst und durch überschüssigen Äther

zum geringen Teil in weißen Flocken gefällt. Löst man die ganze Masse in Aceton-Salzsäure, so läßt sie sich z.T. in die destillierbare Diaceton-xylose verwandeln.

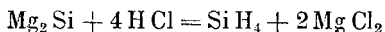
Die Lösung von 1 g Naphthalin- β -sulfonsäure in 35 ccm Aceton wurde mit 1 g Xylose 8 Tage bei 20° geschüttelt. Der größere Teil des Zuckers ging dabei in Lösung. Nach der Filtration wurde die Säure mit Kaliumcarbonat gebunden; alsdann wurde filtriert und bei Gegenwart von etwas neuem Carbonat zum Sirup eingedampft, mit Äther aufgenommen, eingedampft und destilliert. Die Ausbeute an Diaceton-xylose ist nach diesem Verfahren etwas geringer als bei dem entsprechenden Versuche mit Salzsäure.

357. Robert Schwarz und Erich Konrad: Über den Reaktionsmechanismus der Silan-Bildung aus Magnesiumsilicid (I).

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

(Eingegangen am 7. August 1922.)

Man pflegt die Entstehung der Silane aus Magnesiumsilicid gewöhnlich durch die einfache Gleichung:



auszudrücken. Diese Formulierung entspricht jedoch keineswegs dem wirklichen Reaktionsverlauf, was schon daraus hervorgeht, daß nur wenige Prozente des eingeführten Siliciums als Silan erscheinen, und daß als Nebenprodukte stets Siliciumoxydhydride entstehen, als deren bekanntester Vertreter das sog. Geuthersche Oxyd, $(\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_8)$, in der Literatur aufgeführt wird. Über den Zusammenhang dieses — oft angezweifelte — Oxydes oder ähnlicher Verbindungen mit den Silanen, ganz allgemein über den Reaktionsmechanismus der Magnesiumsilicid-Zersetzung, herrscht bisher noch völlige Unklarheit. Diese zu beheben, war der Zweck der vorliegenden Untersuchung.

Eine größere Zahl von Vorversuchen, ausgeführt mit durch die Grignard-Reaktion von Mg befreitem Mg_2Si und in salzsauerm wäßrigen Medium bei 0°, zeigte uns, daß bei genügend langer Dauer der Reaktion (30 Stdn.), d. h. nach völliger Zersetzung des Silicides, das feste, weiße Endprodukt der Formel $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ entspricht und auch die Eigenschaften des Dioxo-disiloxans besitzt. Dieser Körper kann jedoch nicht ein primäres Zersetzungsprodukt des Mg_2Si sein; er muß als das Endprodukt einer Reihe von Zwischenreaktionen aufgefaßt werden, die allerdings im rein wäßrigen Medium nicht abgefangen werden