

Wir dürfen endlich weiter schließen, daß alle, im Sinne unserer Hypothese als »amorph« zu bezeichnenden Cellulose-Derivate aus dimeren Anhydro-cellobiose-Molekülen bestehen, somit auch das Ausgangsprodukt unserer Hydro-cellulose, die aus Viscose (Stapelfaser) regenerierte Cellulose. Mit anderen Worten: die Depolymerisation der Cellulosefaser, wie sie auf die verschiedenste Weise (z. B. durch Lösen der Cellulose und Wiederausfällen) erreicht werden kann, führt zu einfachen, nicht mehr unter sich verbundenen, dimeren Anhydro-cellobiose-Molekülen. Wir sind damit beschäftigt, auch für diese Verallgemeinerung den experimentellen Beweis zu erbringen.

Die Ergebnisse der Molekulargewichts-Bestimmungen finden sich in der Tabelle:

Lfd. Nr.	Lösungsmittel	Angew. Menge Substanz g	Angew. Menge Lösungsmittel g	Gefrier-Punkts-Erniedrigung	Molekular-gewicht	Konzentration %	Mittleres Molekular-gewicht
1	Wasser	0.07811	14.922	0.014	710.4	0.52	769.60
2	»	»	»	0.012	828.8		
3	-	0.1562	14.844	0.024	833.0	1.05	773.50
4	»	»	»	0.028	714.0		
5	»	0.2118	17.6216	0.030	761.2	1.20	737.45
6	»	»	»	0.032	713.7		
7	»	0.3124	19.6876	0.043	701.1	1.59	737.10
8	»	»	»	0.039	773.1		
9	»	0.4023	15.7106	0.070	695.0	2.56	752.95
10	»	»	»	0.060	810.9		

182. Karl Freudenberg und Arnold Doser:

Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, III.: Die Konstitution der Diacetonverbindungen von Glucose und Fructose.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

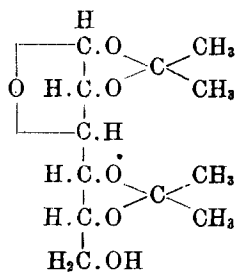
(Eingegangen am 16. März 1923.)

Eine der Aufgaben der heutigen Zucker-Forschung besteht darin, die sich reichlich anbietenden Kohlenhydrate präparativen Zwecken dienstbar zu machen. Diesen Bestrebungen haftet eine gewisse Eintönigkeit an, die dadurch verursacht wird, daß bei den meisten Umsetzungen die zahlreichen Hydroxyle gleichartig reagieren. Einzig die Aceto-bromglucose hat zu mannigfaltigen auswählenden Reaktionen Verwendung gefunden; von ihr aus hat sich das Gebiet der komplizierteren Glucoside und die reiche Formenwelt des Glucals erschlossen. Ihr tritt neuerdings E. Fischers Diaceton-glucose an die Seite, in der ein alkoholisches Hydroxyl unbesetzt ist. Sie ließ sich insbesondere zur Synthese methylierter und teilweise veresterter Glucose-Derivate verwenden; aber die Konstitution aller dieser Verbindungen ist ebensowenig wie die der Diaceton-glucose selbst sichergestellt. J. C. Irvine und J. P. Scott¹⁾ haben die Diaceton-glucose methyliert und alsdann die beiden Acetonreste abgespalten; dabei entstand eine schön krystallisierende Monomethyl-glucose (nach ihnen Glucose-6-

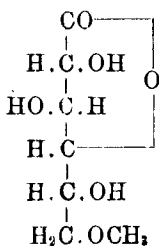
¹⁾ Soc. 103, 564 [1913].

methyläther), die ein krystallisiertes Osazon liefert. Somit ist in dieser Methyl-glucose die 1- und 2-Stellung frei. Ihr Auftreten als α - und β -Form, sowie ihre Mutarotation läßt vermuten, daß ihre Sauerstoff-Brücke von 1 nach 4 führt und sie somit die Methylgruppe wahrscheinlich nicht in 4 trägt.

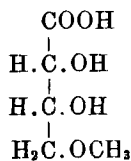
Di-aceton-fructose läßt sich ebenso in eine Monomethyl-fructose²⁾ verwandeln, die das Methyl an der gleichen Stelle trägt wie die Methyl-glucose, denn sie liefert dasselbe Osazon. Da auch die Methyl-fructose Mutarotation zeigt und ein Methyl-methylfructosid bildet, scheint in ihr gleichfalls ein 1,4-Ring vorzuliegen; das bedeutet, daß in ihr — und damit auch in der Methyl-glucose — die 5-Stellung frei wäre. Das Ergebnis dieser schönen Arbeiten Irvines ist somit, daß in beiden Methylzuckern für das Methyl, oder in beiden Acetonverbindungen für das freie Hydroxyl hauptsächlich die 3- oder 6-Stellung in Betracht kommt.



I.



II.



III.

J. C. Irvine³⁾ entscheidet sich für die Stellung 6 und schlägt für die Diaceton-glucose die Formel I als die wahrscheinlichste vor, hauptsächlich weil die aus ihr bereitete Monomethyl-glucose bei der Oxydation mit Salpetersäure unter Bedingungen, die bei der Glucose zu Zuckersäure führen, einen Sirup liefert, der sich wie ein endständig methyliertes Gluconsäure-lacton (II) verhält. Aus der Methyl-fructose wurde durch Brom eine sirupöse Säure⁴⁾ gewonnen, die kein Lacton lieferte und als 4-Monomethyl-erythrönsäure (III) angesprochen wurde. Irvine stellt aber selbst die Beweiskraft der letztgenannten Beobachtung in Frage⁵⁾; auch bei dem Gluconsäure-Derivat erregt die amorphe Beschaffenheit Bedenken, zumal sich kein Mittel fand, es von den Nebenprodukten der Oxydation zu trennen.

J. L. A. Macdonald⁶⁾ vertritt als erster, aber mit wenig stichhaltigen Belegen, die Formel IV mit freier 3-Stellung für die Di-aceton-glucose; ihm schließen sich P. Karrer und O. Hurwitz⁷⁾ an, weil die Di-aceton-glucose ungemein beständig gegen Oxydationsmittel ist; nach der Formel IV läßt sich diese Erscheinung durch sterische Hinderung erklären, nach Formel I jedoch nicht.

Wir können jetzt den Beweis erbringen, daß das 3-Hydroxyl in der Di-aceton-glucose entsprechend Formel IV unbesetzt ist. Die Toluolsulfo-di-aceton-glucose⁸⁾ (V) liefert bei der Verkochnung mit Hydrazin⁹⁾ das schön krystallisierende primäre Hydrazin VI, das als Diaceton-hydrazino-glucose bezeichnet wurde. Diese Verbindung enthält die bei-

²⁾ J. C. Irvine und A. Hynd, Soc. 95, 1220 [1909]; J. C. Irvine und C. S. Garrett, Soc. 97, 1277 [1910].

³⁾ l. c., ferner J. C. Irvine und Th. P. Hogg, Soc. 105, 1386 [1914]; J. C. Irvine und J. Patterson, Soc. 121, 2146 [1922].

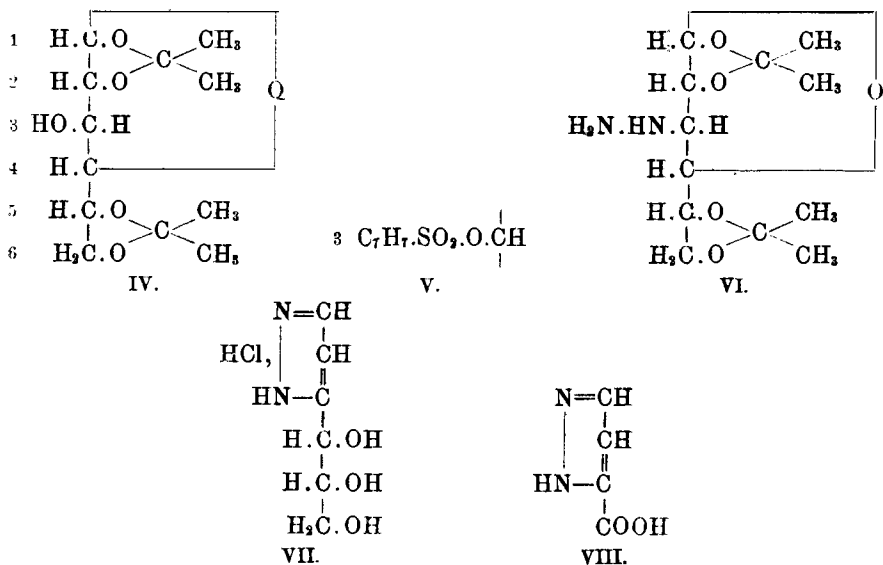
⁴⁾ J. C. Irvine und A. Hynd, l. c.

⁵⁾ J. C. Irvine und J. P. Scott, l. c. 568. ⁶⁾ Soc. 103, 1896 [1913].

⁷⁾ Helv. 4, 728 [1921]. ⁸⁾ K. Freudenberg und O. Ivers, B. 55, 929 [1922].

⁹⁾ K. Freudenberg und F. Brauns, B. 55, 3233 [1922].

den Acetonreste noch in der ursprünglichen Anordnung wie in der Di-aceton-glucose, denn sie geht bei der Oxydation — wenn auch in geringen Mengen — in diese über. Wir haben jetzt gefunden, daß dieses Hydrazin, in der Kälte in konz. Salzsäure eingetragen, seine beiden Acetonreste verliert; zugleich vollzieht sich Ringschluß unter 2-maligem Wasseraustritt; es entsteht das schön krystallisierende Hydrochlorid eines $[\alpha, \beta, \gamma\text{-Trioxy-}n\text{-propyl}]\text{-3-pyrazols}$ (Glyceryl-pyrazol) (VII), das bei der Oxydation mit Permanganat in die längst bekannte Pyrazol-3-carbonsäure (VIII) übergeht.



Damit ist die Konstitution IV der Di-aceton-glucose für die obere Hälfte (1—3) des Moleküls gesichert, für die untere (4—6) wahrscheinlich gemacht. Das gleiche gilt für die Formeln IX und X der beiden Di-aceton-fructosen. Mit dem nötigen Vorbehalt wird in der ihnen zugrunde liegenden Fructose eine 1.5-Brücke¹⁰⁾ angenommen, weil bei der Annahme einer 1.4-Brücke (von 2 nach 5; Formel XI) die fettgedruckten Bindungen die *trans*-Stellung einnehmen; sie würden sich nur mit Zwang in den vom Aceton gebildeten 6-Ring einfügen, da sich 6-Ringe spannungsfrei nur in *cis*-Stellung an 5-Ringe anbauen lassen¹¹⁾. Wir gehen dabei von der alten Annahme aus¹²⁾, daß die Sauerstoffatome in Ringen die Stelle der Kohlenstoffatome einnehmen können, ohne die Spannung zu ändern. Wie weit diese Vorstellung erlaubt ist, hoffen wir im Verlaufe weiterer

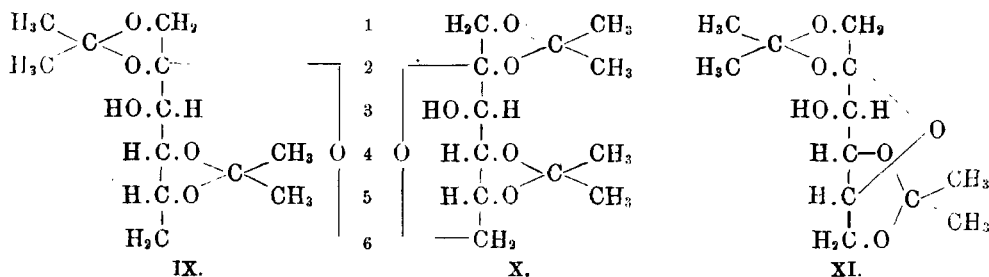
¹⁰⁾ Von Atom 2 nach Atom 6 reichend. Daß solche Ringe vorkommen, haben B. Helferich und Th. Malcomes, B. 55, 702 [1922], erwiesen. Zur Bezeichnung vergl. M. Bergmann und A. Miekeley, B. 54, 2150 Anm. [1921]; 55, 1392 [1922].

¹¹⁾ A. Windaus und W. Hückel, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math. phys. Kl. [1921]; dieselben, B. 56, 91 [1923]; vergl. E. Mohr, J. pr. [2] 98, 315 [1918]. Dasselbe Bedenken läßt sich gegen die früher (B. 55, 3240 [1922]) in Erwägung gezogene Formel der Di-aceton-arabinose geltend machen (l. c., Formel III).

¹²⁾ A. Pinner, B. 31, 1937 [1898]; J. Piccard, Helv. 5, 72, 245 [1922]; D. Vorländer, Z. Ang. 35, 249 [1922].

Versuche zeigen zu können; die Aceton-Zucker sind zur Beurteilung dieser Frage besonders geeignet, weil in ihnen unter den gelindesten Bedingungen Häufungen von sauerstoff-haltigen Ringen entstehen.

Di-aceton-glucose entsteht viel leichter aus β - als aus α -Glucose¹³⁾. Wer bei der β -Glucose die beiden ersten Hydroxyle in der *cis*-Lage annimmt, kann in der Formel IV eine Bestätigung seiner Ansicht erblicken; wer dagegen dem 1-Atome der β -Glucose die umgekehrte Konfiguration zuschreibt, muß annehmen, daß die β -Glucose zwar leichter löslich ist und schneller reagiert, sich alsdann aber in die α -Form umlagert.



Trioxypyryl-pyrazol (VII).

20 g reine, frisch bereitete Diaceton-hydrazino-glucose werden unter Eiskühlung in möglichst wenig Salzsäure (1.19) gelöst. Die Flüssigkeit bleibt zunächst 12 Stdn. stehen, dann wird sie im Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxyd eingedunstet. Der zurückbleibende Sirup krystallisiert alsbald. Die Ausbeute an Rohprodukt entspricht der Berechnung. Zur Analyse wurde 4-mal aus *n*-Propylalkohol umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Salz schmilzt bei 139° korr.

0.1746 g Sbst.: 0.2363 g CO₂, 0.0894 g H₂O. — 0.1901 g Sbst.: 0.1401 g AgCl. — 0.1310 g Sbst.: 16.5 ccm N (18°, 741 mm über 50-proz. KOH).

C₆H₁₀O₃N₂, HCl (194.6). Ber. C 37.01, H 5.69, N 14.38, Cl 18.23.

Gef. » 36.91, » 5.73, » 14.38, » 18.27.

Die Drehung in Wasser beträgt $[\alpha]_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gelb}} = \frac{+0.28^\circ \times 1.936}{0.1879 \times 1.03 \times 0.5} = -5.6^\circ$.

Das Salz löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in *n*-Propylalkohol; in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus sauer. Fehlings Lösung wird nicht reduziert.

Pyrazol-3-carbonsäure (VIII).

3 g des Salzes werden in 150 ccm Wasser gelöst und mit Kaliumcarbonat auf Lackmus neutralisiert. Zunächst wird in der Kälte, dann auf dem Wasserbade allmählich soviel fein gepulvertes Kaliumpermanganat zugesetzt, bis die Entfärbung nur mehr langsam erfolgt. Hierzu sind 10.4 g nötig. Nach der Filtration wird bei Unterdruck stark eingeeengt, mit Salzsäure bis zur Bläuung von Kongo-Papier versetzt und nach E. Buchner und Ch. Hachumian¹⁴⁾ mit Kupferacetat versetzt. Das schwer lösliche Kupfersalz wird mehrmals mit Wasser ausgelaugt, bis es chlorfrei ist. Die Mutterlaugen liefern beim Einengen im Vakuum weitere Krystallisate.

¹³⁾ E. Fischer und Ch. Rund, B. 49, 93 [1916].

¹⁴⁾ B. 35, 41 [1902].

Das chlorfreie Salz wird unter Wasser mit Schwefelwasserstoff heiß zerlegt. Das Filtrat vom Kupfersulfid wird bei Unterdruck eingeeengt, bis sich die Säure abscheidet. Die Ausbeute entspricht nahezu der berechneten. Zur Analyse wurde aus Wasser umkrystallisiert. Die Säure schmilzt bei 212° (korr. 215°).

0.1690 g, 0.1365 g Sbst.: 0.2655 g, 0.2141 g CO_2 , 0.05102 g, 0.0444 g H_2O . — 0.1544 g Sbst.: 34.2 ccm N (18° , 736 mm über 50-proz. KOH).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$ (112.05)	Ber. C 42.86,	H 3.57,	N 25.00.
	Gef. 43.94, 42.78,	3.37, 3.64,	» 25.16.

Zum Vergleich wurde die Säure aus 3-Methyl-pyrazol¹⁵⁾ nach dem gleichen Verfahren bereitet. Die Präparate stimmen in jeder Hinsicht überein (Misch-Schmelzpunkt).

¹⁵⁾ L. Knorr, A. 279, 231 [1894].

183. Niels Bjerrum und László Zechmeister: Berichtigung zu unserer Arbeit »Beurteilung und Entwässerung des Methylalkohols mit Hilfe von Magnesium«.

(Eingegangen am 5. April 1923.)

Im Anschluß an die im April-Heft dieser »Berichte« mitgeteilten Messungen der Leitfähigkeit von Pikrinsäure in Methylalkohol, welche bei 18° ausgeführt wurden, seien noch folgende, bei 25° erhaltene Werte wiedergegeben, mit Rücksicht darauf, daß H. Goldschmidt und A. Thuesen (l. c.) bei dieser Temperatur gearbeitet haben.

Bei 25° . Molarität der Pikrinsäure 0.05. Methylalkohol wasserfrei.

μ 12.62, 12.83 (nach Goldschmidt und Thuesen: 12.74).

Nach diesen neueren Messungen erhalten wir also die gleiche molekulare Leitfähigkeit für die Säure in dem mit Magnesium entwässerten Methylalkohol, wie von den genannten Forschern für die mit Calcium vorbehandelten Proben angegeben wurde.

184. K. A. Taipale: Die katalytische Reduktion der aliphatischen Azine, II. Mitteilung: Reduktion des Dimethylketazins und des Isobutyraldazins in Gegenwart von Eisessig (Nachtrag).

(Eingegangen am 10. April 1923.)

Das Fehlen des größten Teils der ausländischen Literatur der letzten Jahre in Rußland hat es verschuldet, daß mir die Arbeit der HHrn. Lochte, Noyes und Bayley¹ über die Hydrierung des Dimethylketazins unbekannt geblieben ist. Erst durch die freundliche Mitteilung des Hrn. Prof. Dr. Wieland bin ich neuerdings auf die zitierte Arbeit aufmerksam gemacht worden, doch ist mir bisher nicht möglich gewesen, mich über den Inhalt der Arbeit eingehender zu informieren.

Petrograd, den 28. März 1923.

¹ Am. Soc. 43, 2597 [1921] und 44, 2556 [1922].