

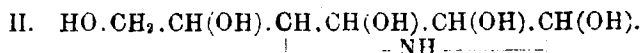
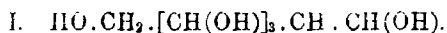
Die Dissoziationskonstante ist somit fast dieselbe wie die der Essigsäure ( $k = 0.18 \times 10^{-4}$ ), während das Glycin, als dessen Derivat die *N*-Saccharin-essigsäure angesehen werden muß, eine ganz geringe Konstante hat.

## 289. A. Schmuck: Verbindung von Glykose mit Ammoniak.

(Eingegangen am 24. April 1923.)

Bei der Reaktion von Glykose mit Ammoniak wurden  $\alpha$ -Imidazol<sup>1)</sup>, Pyrazin<sup>2)</sup> und seine Derivate<sup>3)</sup>, sowie Pyridin erhalten; ich selber konnte als Reaktionsprodukt ein Pyrrol-Derivat<sup>3)</sup> gewinnen. Es war nun interessant zu untersuchen, welche Produkte bei direkter Vereinigung des Ammoniaks mit Glykose entstehen, wenn die Bedingungen so gewählt wurden, daß die Kohlenhydrat-Kette selbst nur eine geringe Veränderung erleidet.

Lobry de Bruyn<sup>4)</sup> ließ Ammoniakgas auf eine alkohol. Glykose-Lösung einwirken und erhielt dabei Krystalle einer mit Glykosamin,  $C_6H_{12}O_5N$ , isomeren Substanz, der er die Formel I zuschrieb. Da aber eine



solche Anordnung der Iminogruppe zurzeit kaum angenommen werden kann, so ersetzte man wohl jene Formel füglich durch Formel II. Ich wiederholte den Versuch, diese Verbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf Glykose in alkohol. Lösung zu gewinnen, und leitete zu diesem Zweck Ammoniakgas durch eine gesättigte Lösung von Glykose in absol. Alkohol und setzte jeweils, wenn die Lösung mit Ammoniak gesättigt war, allmählich neue Portionen Glykose zu. So löste ich im ganzen 25 g Glykose in 50 ccm Alkohol und konnte nach 2-wöchiger Kühlung (3—4°) 14 g der Verbindung isolieren. Die Reaktionstemperatur stieg dabei nie über 10°. Der entstandene Niederschlag wurde aus warmem Methylalkohol umkrystallisiert, Schmp. 121—122°. Er löst sich leicht in Wasser und zeigt eine deutlich basische Reaktion. Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung wird Ammoniak abgespalten.

0.1107 g (über Schwefelsäure getr.) Sbst.: 0.1628 g  $CO_2$ , 0.0750 g  $H_2O$ . — 0.2 g Sbst.: 10.8 ccm  $n_{10}^{20}H_2SO_4$  (Kjeldahl). Zur Bestimmung des Molekulargewichts diente die wäßrige Lösung: 0.2225 g Sbst., 11.4 g Wasser; Gefrierpunkt-Erniedrig. — 0.2°.

$C_6H_{13}O_5N$ . Ber. C 40.22, H 7.26, N 7.82, Mol.-Gew. 179.

Gef. » 40.12, » 7.59, » 7.56, » 180.

Folglich verläuft die Reaktion zwischen Ammoniak und Glykose unter Wasserabspaltung:  $C_6H_{12}O_6 + NH_3 = C_6H_{13}O_5N + H_2O$ . Die Verbindung ist monomolekular, und die Reaktion verläuft zwischen je 1 Mol. Glykose und Ammoniak.

<sup>1)</sup> Windaus und Knoop, B. 38, 1166 [1905].

<sup>2)</sup> Brandes und Stöckh, J. pr. [2] 54, 11, 481.

<sup>3)</sup> A. Schmuck, Ann. Acad. agronom. Petrowskoe Moskou 1919, 1—4.

<sup>4)</sup> Lobry de Bruyn, R. 12, 286. 14. 98. 134. 15. 81, 18, 72.

Ich untersuchte das Verhalten der Substanz gegen salpetrige Säure. Zu diesem Zwecke wurden 5 g derselben in Wasser gelöst und eine Lösung von Natriumnitrit und Salzsäure hinzugefügt. Es entstand eine sehr energische Reaktion unter  $N_2$ -Entwicklung. Das beweist, daß die Substanz den Stickstoff als  $NH_2$ , aber nicht als  $NH$  enthält, d. h. sie ist ein primäres Amin. Hätte ihre Struktur der Formel II entsprochen, so dürfte man erwarten, daß sie mit wasserentziehenden Mitteln ziemlich leicht ein Pyrrol-Derivat bilden würde. Dies wurde aber weder beim Erwärmen in Glycerin, noch mit  $ZnCl_2$  beobachtet. Der Pyrrolring entsteht nur unter den von mir<sup>3)</sup> angegebenen Bedingungen, nämlich beim Erwärmen in einem Ammoniak-Strom auf  $200^\circ$ .

Endlich wurde die Reaktion mit Benzoylchlorid untersucht: 5 g des Stickstoffderivats der Glykose wurden in 15 ccm Wasser gelöst, 210 ccm 10-proz. Natronlauge und 30 ccm Benzoylchlorid hinzugefügt. Dabei entsteht eine ziemliche Temperaturerhöhung, und es scheidet sich ein Niederschlag aus. Man schüttelt das Ganze solange, bis der Benzoylchlorid-Geruch verschwindet. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp.  $91^\circ$ . Wirkt nicht reduzierend, wird nicht in Wasser von Lauge verseift, wohl aber in Alkohol.

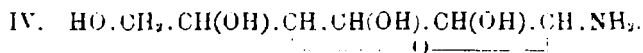
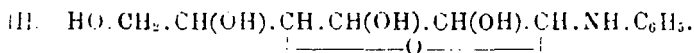
0.2079 g Subst. werden 1 Std. in 50 ccm alkohol. Kalilauge gekocht, und nach dem Abdestillieren des Alkohols und Ansäuern mit Schwefelsäure wird mit Äther aufgenommen. Der Rückstand wird nach dem Verjagen des Äthers in 70-proz. Alkohol gelöst und mit  $n_{10}^{-10}-H_2SO_4$  titriert, wozu 16,0 ccm nötig waren. Dies entspricht 0.195 g Benzoesäure oder 0.168 g  $C_7H_5O$ .

$C_6H_8(C_7H_5O)_7O_6N$ . Ber.  $C_7H_5O$  79.4. Gef.  $C_7H_5O$  80.8

0.0872 g Subst.: 0.2238 g  $CO_2$ , 0.0364 g  $H_2O$ . — 0.9167 g Subst.: 9.70 ccm  $n_{10}^{-10}-H_2SO_4$  (nach Kjeldahl).

Ber. C 71.3, H 1.7, N 1.5. Gef. C 71.2, H 4.6, N 1.5.

Das Benzoat enthält somit 7 Benzoylgruppen, d. h. 7 Wasserstoffatome der Amino- und Hydroxylgruppen sind durch den Benzoylrest ersetzt, und folglich ist die oben angeführte Formel II des Glykosimins unmöglich, weil von ihr kein Heptabenzoat ableitbar wäre. Deshalb nehme ich an, daß die Glykose mit Ammoniak ebenso reagiert wie mit Anilin; für das Produkt aus diesem gibt Irvine<sup>3)</sup> die Formel III; analog ist nun für das Produkt mit Ammoniak Formel IV anzunehmen.



Die Formel IV steht auch im Einklang mit der Einwirkung der salpetrigen Säure, die eine primäre Aminogruppe anzeigt. Auch die Tatsache, daß die Verbindung nicht ohne weiteres ein Pyrrol-Derivat liefert, findet durch diese Formel ihre Erklärung.

In wäßriger Lösung erfährt die Substanz wahrscheinlich eine Veränderung, analog jener der Glykose, deren Anhydrid-Form unter Bildung zweier neuer Hydroxylgruppen aufgespalten werden kann; dann ist die Bildung eines Heptabenzoats möglich: Aus  $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot NH_2$  entsteht alsdann V oder VI.

<sup>3)</sup> Irvine, Bio. Z. 22, 363 [1909].

- V.  $(C_7H_5O.O)CH_2.CH(O.C_7H_5O).CH(O.C_7H_5O).$   
 $CH(O.C_7H_5O).CH(O.C_7H_5O).CH(O.C_7H_5O).(NH.C_7H_5O).$
- VI.  $(C_7H_5O.O)CH_2.CH(O.C_7H_5O).CH(O.C_7H_5O).$   
 $CH(O.C_7H_5O).CH(O.C_7H_5O).CH(OH).(N[C_7H_5O]_2).$

Die Entstehung des Nitrosamins bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Benzoylchlorid entscheidet nun zugunsten der Formel V. Das Nitrosamin wurde mit Äther abgehoben; es ist eine ölige Flüssigkeit mit einem spezifischen Geruch und gibt beim Erwärmen mit Phenol und Schwefelsäure die charakteristische Liebermannsche Reaktion auf Nitrosamine. Dieses Öl wird beim Stehen im Exsiccator krystallinisch und schmilzt nunmehr unterhalb 40°.

Demnach ist die Benennung »Glykosimin«, welche Lobry de Bruyn für diese Verbindung gibt, nicht mit ihrer Struktur in Einklang, und es wäre entsprechender, sie *i*-Glykosamin zu benennen, um sie von ihrem Isomeren, dem Glykosamin zu unterscheiden.

## 290. F. Krollpfeiffer und H. Schultze: Über Thiochromanone und Umwandlungsprodukte. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 14. Juni 1923.)

Die Veröffentlichung einer Arbeit des einen von uns mit W. Schäfer<sup>1)</sup> über Ringschlüsse von  $\gamma$ -Aryl-*n*-buttersäuren zu Derivaten des 1-Keto-tetrahydro-naphthalins hat F. Arndt<sup>2)</sup> veranlaßt, in Heft 6 dieser »Berichte« einiges von den Ergebnissen seiner Arbeiten über Thioflavanone, Thiochromanone und chromonole mitzuteilen. Abgesehen von den Thioflavanonen beschäftigt sich Arndt mit Fragen, deren Bearbeitung auch wir uns seit Herbst vorigen Jahres zur Aufgabe gestellt haben. Obgleich wir ursprünglich unter Übertragung der von Schäfer und dem einen von uns für die Darstellung der Tetralone angewandten Methode auf die Synthese der Thiochromanone unsere Arbeit aus Interesse an den Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe 6-gliedriger, schwefelhaltiger Ringsysteme und ihrer Oxydationsprodukte begonnen hatten, sehen wir nach dem Erscheinen der Arndtschen Veröffentlichung von der Bearbeitung der darin angedeuteten Fragen ab, soweit sie nicht für unsere im Gange befindlichen Untersuchungen zur Aufklärung der Konstitution der von uns dargestellten Thiochromanone in Betracht kommen. Durch private Übereinkunft mit Hrn. Arndt, dem wir auch an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen danken möchten, haben wir gegenseitig unsere Arbeitsgebiete abgegrenzt. Wir werden uns deswegen in Zukunft hauptsächlich mit den aus den Thiochromanonen durch Einwirkung metallorganischer Verbindungen entstehenden Carbinolen und ihren Umwandlungsprodukten, sowie mit der Untersuchung der Reduktion der Thiochromanone befassen. Um auch unsererseits unsere Unabhängigkeit von F. Arndt nach außen hin zu wahren, veröffentlichen wir schon jetzt einiges von unseren bisherigen Resultaten.

<sup>1)</sup> B. 56, 620 [1923].

<sup>2)</sup> B. 56, 1269 [1923].