

Diese schon lange zurückliegenden experimentellen Ergebnisse über die Konstitution der hemi-kolloiden Kohlenwasserstoffe<sup>32)</sup> werden in neueren Arbeiten, die sich mit der Konstitution der hochpolymeren Naturprodukte beschäftigen, nicht genügend beachtet, deshalb sind viele Angaben über deren Molekülgröße — und diese ist die wesentlichste Frage bei ihrer Konstitutions-Aufklärung — unzutreffend. Die Molekülgröße des Kautschuks wie der Cellulose wird in den meisten Arbeiten zu gering angegeben, es wird eine Molekülgröße angenommen, wie sie den Hemi-kolloiden zukommt.

Wir möchten nicht versäumen, auch an dieser Stelle der Direktion der I.-G. Farbenindustrie, Leverkusen für die entgegenkommende Unterstützung, die sie unseren Arbeiten über die Konstitution des Kautschuks zuteil werden ließ, unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

#### 447. Heinz Ohle und Rudolf Lichtenstein:

Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Derivate,  
XVII.: Umwandlung der Monoaceton-glucose in eine neue Amino-  
und Anhydro-hexose. Mit einem Beitrag zur Acylwanderung<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1930.)

Von Aminoderivaten der *d*-Glucose sind bisher die vier bekannt: Das Glucosyl-1-amin<sup>2)</sup> oder Iso-glucosamin von Lobry de Bruyn<sup>3)</sup>, das Glucosamin oder Chitosamin mit 2-ständiger Aminogruppe, das Glucosyl-3-amin von Freudenberg<sup>4)</sup> und das Glucosyl-6-amin von Fischer und Zach<sup>5)</sup>.

Im Hinblick auf das Tautomerie-Problem der Zucker war der Versuch von besonderem Interesse, das Glucosyl-5-amin darzustellen. Als ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieser Base erschien die 5-*p*-Toluolsulfo-6-benzoyl-monoaceton-glucofuranose (I), deren Konstitution in der vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe<sup>1)</sup> sichergestellt worden war. Nachdem bisher alle Versuche, durch partielle Hydrolyse dieser Verbindung zur 5-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-glucofuranose zu gelangen, fehlgeschlagen waren, weil gleichzeitig mit der Benzoylgruppe auch die Toluolsulfogruppe abgespalten wird, haben wir I direkt der Einwirkung von methylalkoholischem Ammoniak ausgesetzt.

Der Reaktionsverlauf kann dabei mehrere Wege beschreiten. In allen Fällen ist im Einklang mit den alkalischen Hydrolysen anzunehmen, daß

<sup>32)</sup> H. Staudinger, B. **59**, 3031 [1926].

<sup>1)</sup> XVI. Mitteil.: B. **62**, 2885 [1929].

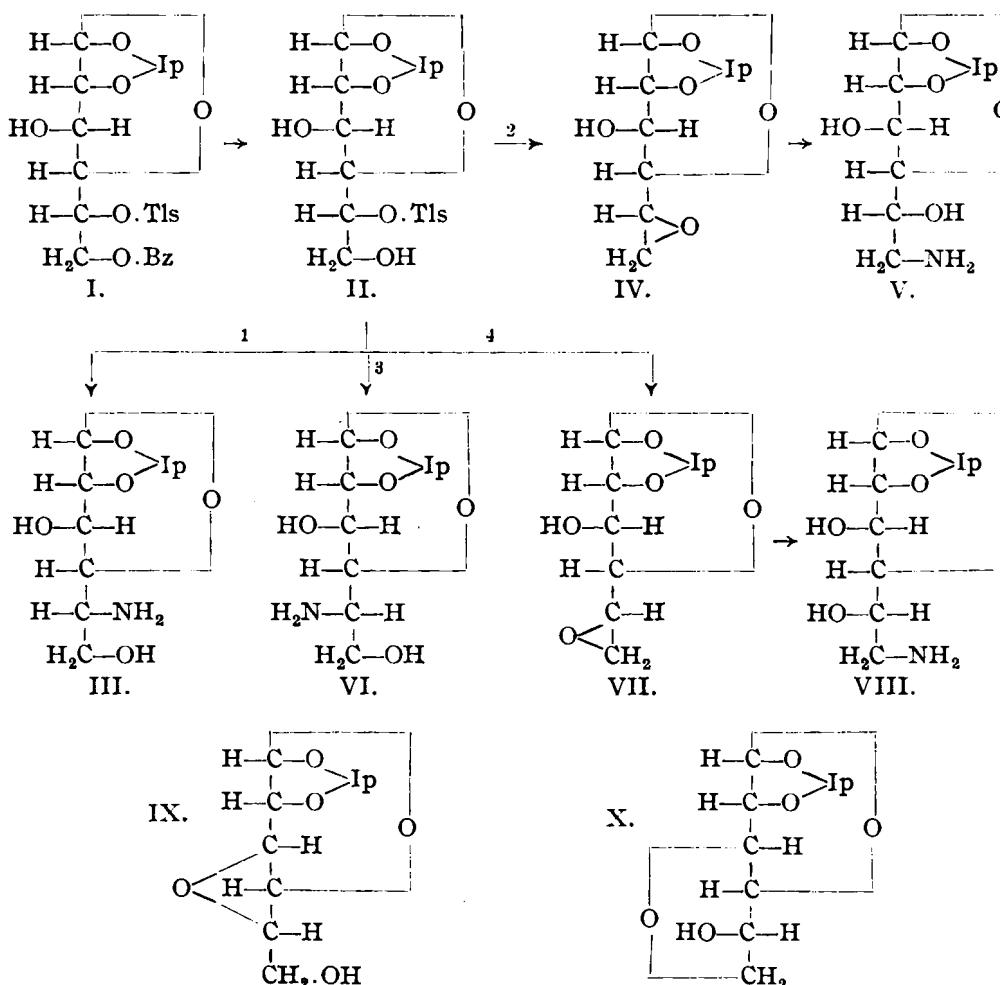
<sup>2)</sup> Statt der Bezeichnung „Amino-glucose“, die nach der bestehenden Nomenklatur der organischen Chemie ein falsches Bild von der Konstitution dieser Verbindungen geben würde, und des richtigen, aber schleppenden Namens Desoxy-amino-glucose dürfte es sich vielleicht empfehlen, die obige Bezeichnungsweise einzuführen.

<sup>3)</sup> vergl. Schmuck, B. **56**, 1817 [1923].

<sup>4)</sup> B. **59**, 714 [1926].

<sup>5)</sup> B. **44**, 132 [1911].

zuerst die Abstoßung der Benzoylgruppe erfolgt. Die intermediär gebildete 5-p-Toluolsulfo-monoaceton-glucose (II) kann dann 1.) durch einfachen Austausch von  $\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$  gegen  $\text{NH}_2$  in das Monoaceton-glucosyl-5-amin (III) übergehen, 2.) Toluol-sulfonsäure abspalten unter Bildung von 5,6-Anhydro-monoaceton-glucose (IV) und  $\text{NH}_3$ , addieren zum Monoaceton-glucosyl-6-amin (V) von Ohle und v. Vargha<sup>6)</sup>. Weitere Möglichkeiten ergeben sich aus dem Umstand, daß sowohl bei dem Austausch nach 1., wie bei der Spaltungsreaktion 2 eine Waldensche Umkehrung am Kohlenstoffatom 5 stattfinden kann, welche 3.) die Entstehung von Monoaceton-idosyl-5-amin (VI) bzw. 4.) von Monoaceton-idosyl-6-amin (VIII) über das Äthylenoxyd (VII) gestatten würde. Das folgende Schema gibt eine übersichtliche Darstellung dieser Reaktionswege:



<sup>6)</sup> B. 61, 1203 [1928].

In Wirklichkeit verläuft aber diese Umsetzung wesentlich komplizierter. Ihre völlige Aufklärung ist uns noch nicht gelungen. Eine Veröffentlichung von Josephson<sup>7)</sup>, in welcher er Versuche zur Darstellung von Monoaceton-glucose-5-phosphorsäure ankündigt, ein Ziel, welches auch wir anstreben, und zu dessen Gelingen uns die in dieser und den vorhergehenden Mitteilungen beschriebenen Voraarbeiten zweckmäßig erschienen, veranlaßt uns, unsere bisherigen Befunde schon jetzt mitzuteilen.

Läßt man die Einwirkung des methylalkoholischen Ammoniaks auf I bei Zimmer-Temperatur vor sich gehen, so schreitet sie nur langsam fort. Selbst nach 3 Wochen ist die Drehung der Reaktionsflüssigkeit noch nicht konstant geworden. Bricht man den Versuch nach 14 Tagen ab, so kann man zwei Stoffe isolieren: Das *p*-toluol-sulfonsaure Salz eines Monoaceton-hexosamins und eine sirupöse, stickstoff-freie, neutrale Substanz.

Das Salz ist verschieden von dem *p*-toluol-sulfonsauren Salz des Monoaceton-glucosyl-6-amins (V), und auch die Acylderivate der beiden Basen weichen in ihren Eigenschaften erheblich voneinander ab. Damit wird die Reaktion 2 ausgeschlossen.

Um die Frage zu entscheiden, ob unser neues Amin überhaupt noch ein Glucose-Derivat ist, ließen wir salpetrige Säure darauf einwirken. Während V dabei glatt in Monoaceton-glucose übergeht, resultiert in unserem Falle eine Monoaceton-anhydro-hexose, welche weder mit der 3.6-, noch mit der 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose identisch ist und auch auf Grund ihres einfachen Molekulargewichts und ihres niedrigen Siedepunktes nicht als ein Dimeres dieser Substanzen betrachtet werden kann. Sie addiert Ammoniak selbst bei 100° nicht. Das Vorliegen einer 5.6-Anhydro-monoaceton-idose, die aus VI hätte hervorgehen können, kommt daher nicht in Frage. Auch von Säuren, selbst von *n*-Schwefelsäure bei 100°, wird der Oxydring nicht gesprengt, man erhält lediglich den freien Anhydro-zucker, der ebenso wie die 3.6-Anhydro-glucose süß schmeckt und keine Mutarotation zeigt. Die Beständigkeit gegen heiße verdünnte Mineralsäuren macht es nun auch sehr unwahrscheinlich, daß die Sauerstoff-Brücke vom C-Atom 5 zum C-Atom 3 gespannt ist, wie z. B. in IX. Eine solche Konstitution könnte dem Anhydro-zucker zukommen, wenn das Amin nach III oder VI gebaut wäre. Bei der ausgeprägten Neigung der Glucose, in den pyroiden Modifikationen aufzutreten, sollte man erwarten, daß ein am C-Atom 5 angreifender, stark gespannter Propylenoxyd-Ring unter jenen immerhin recht energischen Bedingungen glatt gesprengt wird. Wir nehmen daher an, daß in unserem neuen Anhydro-zucker die 3.6-Anhydro-idose vorliegt und mithin unser neues Amin als Monoaceton-idosyl-6-amin (VI) anzusprechen ist. Der eindeutige Beweis für unsere Auffassung läßt sich natürlich nur durch die Synthese dieser Verbindungen von der Idose aus erbringen, mit welcher wir beschäftigt sind.

Von den vier eingangs erörterten Reaktions-Möglichkeiten bei der Umsetzung von I mit methylalkoholischem Ammoniak ist also offenbar nur die letzte verifiziert. Daneben finden aber noch andere Vorgänge statt, wovon das 2. *N*-freie Reaktionsprodukt Zeugnis ablegt. Durch Acetylierung läßt sich dieser Sirup, in eine Monoacetyl-di-*p*-toluolsulfo-monoaceton-hexose überführen, welche nicht identisch ist mit der 3-Acetyl-5.6-di-*p*-toluolsulfo-monoaceton-glucose und sich durch eine überraschend

<sup>7)</sup> A. 481, 91 [1930].

große Resistenz gegen verd. Mineralsäuren auszeichnet. Gleichgültig welche Konstitution und Konfiguration diese Verbindung besitzen mag, ihre Entstehung ist ein völliges Novum in der Zucker-Chemie. Da im Molekül des Ausgangsmaterials nur eine Toluolsulfogruppe enthalten ist, muß unter dem Einfluß des alkohol. Ammoniaks eine Toluol-sulfonierung eines Teiles des Ausgangsmaterials auf Kosten des anderen, also eine intermolekulare Umesterung stattgefunden haben. Diese Erscheinung, die zwar bei den Estern von Carbonsäuren schon lange bekannt ist, aber unseres Wissens bei Sulfonsäure-estern noch niemals beobachtet wurde, glauben wir mit der 5-Stellung der Toluolsulfogruppe in einen kausalen Zusammenhang bringen und dem Übergang von Hexose-mono-phosphorsäure in Hexose-diphosphorsäure an die Seite stellen zu sollen. Mit der Aufklärung des Reaktions-Mechanismus, der höchstwahrscheinlich ein anderer sein wird als bei der Wanderung von Carbonsäure-Gruppen, und mit der Übertragung dieser Reaktion auf die Monoaceton-glucose-5-schwefelsäure und -phosphorsäure sind wir zur Zeit beschäftigt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir verbindlichst für die Unterstürzung dieser Arbeit.

### Beschreibung der Versuche.

Umsetzung von 5-p-Toluolsulfo-6-benzoyl-monoaceton-glucose mit methylalkoholischem Ammoniak.

44 g des Glucose-Derivates wurden in 220 ccm absol., bei 0° mit NH<sub>3</sub> gesättigtem Methylalkohol gelöst und bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Die Lösung zeigte im 1-din-Rohr eine Anfangs-Drehung von  $[\alpha]_D = +4.17^\circ$ , nach 4 Tagen  $-0.43$ , nach 7 Tagen  $-1.09$  nach 9 Tagen  $-1.32^\circ$ , nach 14 Tagen  $-1.79$ , nach 18 Tagen  $-1.97^\circ$ . Nach 14 Tagen wurde die Hauptmenge im Vakuum eingedampft. Der Rückstand hinterließ bei der Extraktion mit Essigester das p-toluol-sulfonsaure Salz des Monoaceton-idosyl-6-amins, verunreinigt mit wenig toluol-sulfonsaurem Ammonium. Dieses ließ sich durch Umkristallisieren aus Propylalkohol abtrennen. Die Ausbeute an reinem Salz betrug 15 g. Es schmolz bei 173–174° unt. Zers., löste sich sehr leicht in Wasser, Methanol und Alkohol, wenig in Aceton und war in Essigester fast unlöslich. Seine alkoholische Lösung gelatinierte beim Versetzen mit Äther, während das toluol-sulfonsaure Salz des isomeren Monoaceton-glucosyl-6-amins dabei in feinen Nadelchen ausfällt.  $[\alpha]_D^{20} = -23.49^\circ$  (Wasser; c = 3.150). Das Isomere besitzt zwar einen sehr nahe-liegenden Zers.-Pkt., 176–177°, dagegen eine viel geringere Drehung,  $[\alpha]_D^{20} = -7.02^\circ$  (Wasser; c = 5.01).

0.0974 g Sbst.: 0.1754 g CO<sub>2</sub>, 0.0570 g H<sub>2</sub>O. — 0.1431 g Sbst.: 0.0820 g BaSO<sub>4</sub>. C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>NS (391.2). Ber. C 49.08, H 6.44, S 8.18. Gef. C 49.12, H 6.55, S 7.90.

Der Essigester-Extrakt wurde im Vakuum eingedampft und der Rest des gebildeten Benzoesäure-methylesters schließlich im Hochvakuum entfernt. Beim erneuten Aufnehmen mit wenig Essigester fielen 3 g Benzamid aus, nach deren Entfernung wiederum im Vakuum eingedampft wurde. Den sirupösen Rückstand nahmen wir mit Äther auf und schüttelten mit Wasser aus. Die wäßrige Schicht reduzierte Fehlingsche Lösung nach Kochen mit Salzsäure nur sehr wenig und wurde daher verworfen. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Eindampfen wiederum nur

sirupöses Material. Da alle Krystallisationsversuche fruchtlos verlaufen waren, wurde es in Pyridin gelöst und mit 3 Mol. Acetanhydrid (ber. unter der Annahme, daß die Gesamtmenge des Sirups als Monoaceton-glucose vorlag) 3 Tage bei 37° acetyliert. Bei der üblichen Aufarbeitung erhielten wir die

#### neue Acetyl-di-p-toluolsulfo-monoaceton-hexose,

welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol in Nadeln vom Schmp. 112° gewonnen wurde. Sie ist leicht löslich in Essigester und Chloroform, schwer löslich auch in heißem Alkohol, sehr wenig in Benzin und unlöslich in Wasser. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht und wird von siedender verd. Salzsäure, wohl wegen ihrer Unlöslichkeit, nicht angegriffen. Aber auch alkohol. Salzsäure greift die Substanz nach kurzen Kochen nicht an, trotzdem sie in Lösung geht. Eine deutliche Reduktion Fehlingscher Lösung tritt erst nach Behandlung mit konz. Schwefelsäure ein. Nach Erhitzen mit methylalkohol. Ammoniak bei 100° wird sie in leicht lösliche Produkte umgewandelt, welche nunmehr schon nach kurzem Kochen mit verd. Salzsäure Fehlingsche Lösung reduzieren.  $[\alpha]_D^{20} = +2.87^\circ$  (Chloroform; c = 2.436). Die isomere 3-Acetyl-5,6-di-p-toluolsulfo-monoaceton-glucose schmilzt bei 92° und zeigt  $[\alpha]_D^{19} = -28.76^\circ$  (Chloroform; c = 4.347).

0.1122 g Sbst.: 0.2173 g CO<sub>2</sub>, 0.0559 g H<sub>2</sub>O. — 0.1667 g Sbst.: 0.1362 g BaSO<sub>4</sub>.  
 $C_{13}H_{18}O_7S_2$  (370.4). Ber. C 52.60, H 5.30, S 11.24. Gef. C 52.82, H 5.58, S 11.22.

Die Benzoylierung der neuen, sirupösen Di-p-toluolsulfo-monoaceton-hexose hat bisher zu keinem krystallisierten Produkt geführt. Ebenso wie die 5-p-Toluolsulfo-6-benzoyl- verhält sich die 5-p-Toluolsulfo-6-acetyl-monoaceton-glucose gegen methylalkohol. Ammoniak.

#### Hydrolyse des Monoaceton-idosyl-6-amins.

Um den Vergleich dieser Base mit dem Glucosyl-6-amin weiter durchführen zu können, versuchten wir zunächst, den freien Amino-zucker darzustellen.  $n/20$ -Schwefelsäure spaltet das Aceton bei 37° erst in 8 Tagen vollständig ab, wobei die Drehung im 1-dm-Rohr von  $[\alpha]_D = -1.0^\circ$  auf  $-0.25^\circ$  fiel (c = 10). Daraus würde sich für die Gleichgewichts-Drehung der Amino-hexose in saurer Lösung  $[\alpha]_D = -5.4^\circ$  berechnen. Die Abscheidung von Salzen derselben in krystallisierter Form glückte nicht. Bei der direkten Behandlung der Hydrolysen-Flüssigkeit (nach Abdestillieren des entstandenen Acetons und Abstumpfen der Schwefelsäure mit Kaliumacetat) mit Phenylhydrazin bei Zimmer-Temperatur fiel sofort ein hellgelbes, krystallisiertes Produkt aus, welches nach Waschen mit Wasser den Schmp. 130° zeigte. Aus heißem Wasser ließ es sich nicht umkristallisieren. In heißem Essigester löste sich das Produkt anfangs leicht, fiel aber bei weiterem Kochen in schneeweissen Nadeln vom Schmp. 183—184° (unt. Zers.) wieder aus und war nunmehr in heißem Essigester schwer löslich. Es zeigte sich indessen, daß kein Derivat des Hexosamins vorlag, sondern einfach das p-toluol-sulfon-saure Salz des Phenyl-hydrazins, welches auffälliger Weise nicht in der Literatur beschrieben ist. Es krystallisiert mit 1 Mol. Wasser, selbst aus siedendem Essigester, und hat daher den gleichen N-Gehalt wie das toluol-sulfonsaure Salz des Phenyl-hydrazons eines Hexosamins.

0.1850 g Sbst.: 0.0119 g H<sub>2</sub>O. — 0.1600 g Sbst.: 0.1218 g BaSO<sub>4</sub>.  
 $C_{13}H_{16}O_3SN_2$ , H<sub>2</sub>O (298.2). Ber. H<sub>2</sub>O 6.04, S 10.76, N 9.40. Gef. H<sub>2</sub>O 6.43, S 10.46.  
 $C_{19}H_{27}O_7N_3S$  (441.3). Ber. S 7.27, N 9.52.

Diese Beobachtungen veranlaßten uns, die von Ohle und v. Vargha als *p*-toluol-sulfonsaures Salz des Phenyl-hydrazons des Glucosyl-6-amins beschriebene Substanz erneut zu untersuchen. Sie zeigte beim Umkristallisieren aus Essigester das gleiche Verhalten, war also nichts anderes als toluol-sulfonsaures Phenyl-hydrazin, welches mit einer Phenyl-hydrazin-Verbindung des Zuckers verunreinigt war.

Auch das Phenylosazon des Idosyl-6-amins konnte nicht krystallisiert gewonnen werden. Dagegen wurde bei der Umsetzung mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin bei 100° ein dunkelrotbraunes, krystallinisches Pulver erhalten, welches in Benzol, Alkohol und Wasser sehr schwer löslich ist. Das gründlich mit Alkohol ausgekochte Produkt schmolz unscharf bei 227° und hatte den für das *p*-Nitrophenyl-osazon des Idosyl-6-amins berechneten N-Gehalt.

0.1537 g Sbst.: 28.9 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{18}H_{21}O_7N_7$  (447.2). Ber. N 21.93. Gef. N 21.92.

Das Glucosyl-6-amin liefert unter den gleichen Bedingungen kein krystallinisches Produkt.

#### Tribenzoyl-monoaceton-idosyl-6-amin.

Diese Substanz wurde durch Umsetzung des *p*-toluol-sulfonsauren Salzes des Monoaceton-idosyl-6-amins in Pyridin mit Benzoylchlorid bei 37° gewonnen. Nach 2-tägiger Reaktion goß man die Flüssigkeit in Eisswasser, wobei das Tribenzoat als bald krystallisierendes Öl ausfiel. Durch Umlösen aus verd. Alkohol läßt sich die Substanz nicht reinigen, weil dabei bereits eine partielle Alkoholyse stattfindet. Die eine Benzoylgruppe sitzt offenbar außerordentlich lose. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wenig Essigester, in dem sie auch in der Kälte ziemlich leicht löslich ist, zeigt sie den Schmp. 192°. Sie löst sich auch leicht in Aceton und Benzol, ist aber unlöslich in Ligroin.  $[\alpha]_D^{20} = -19.30^\circ$  (Chloroform; c = 2.280).

4.596 mg Sbst.: 11.360 mg CO<sub>2</sub>, 2.25 mg H<sub>2</sub>O.

$C_{30}H_{29}O_8N$  (531.2). Ber. C 67.77, H 5.50. Gef. C 67.41, H 5.48.

Ein entsprechendes Acetyl- und *p*-Toluolsulfo-Derivat konnte bisher nicht krystallisiert erhalten werden.

Zum Vergleich wurden noch einige  
Derivate des Glucosyl-6-amins  
dargestellt.

Triacetyl-monoaceton-glucosyl-6-amin: 1 g Monoaceton-glucosyl-6-amin-*p*-Toluol-sulfonat blieb mit 5 ccm Pyridin und 1 g Acetanhydrid (4 Mol.) 3 Tage bei 37° stehen. Die Flüssigkeit wurde mit Chloroform verdünnt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterblieb ein farbloser Sirup, der nach einigen Tagen spontan krystallisierte. Aus Essigester schied sich die Verbindung nach vorsichtigem Zusatz von Benzin, worin sie unlöslich ist, in feinen Nadeln vom Schmp. 86° ab.  $[\alpha]_D^{18} = +18.35^\circ$  (Chloroform; c = 2.452).

3.045 mg Sbst.: 0.109 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{15}H_{23}O_8N$  (345.2). Ber. N 4.06. Gef. N 4.14.

Tribenzoyl-monoaceton-glucosyl-6-amin: Die Darstellung erfolgte in derselben Weise wie bei dem Isomeren, doch läßt sie sich ohne merkliche Hydrolyse aus Alkohol, in dem sie viel schwerer löslich ist, umkristal-

lisieren. Die Verbindung schmilzt bei  $198-199^{\circ}$ .  $[\alpha]_D^{20} = -76.43^{\circ}$  (Chloroform;  $c = 2.682$ ).

5.013 mg Sbst.: 12.415 mg CO<sub>2</sub>, 2.50 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>N (531.2). Ber. C 67.77, H 5.50. Gef. C 67.54, H 5.58.

**Di-p-toluolsulfo-monoaceton-glucosyl-6-amin:** Während die Acetylierung und Benzoylierung des Monoaceton-glucosyl-6-amins glatt zu den Triacyl-Derivaten führte, reagierte es mit *p*-Toluol-sulfochlorid unter denselben Bedingungen ähnlich wie die Monoaceton-glucose nur unter Bildung eines Di-*p*-toluolsulfo-Derivates. Dieses krystallisiert aus wenig Methylalkohol in Nadeln, welche bei  $172^{\circ}$  unt. Zers. schmelzen.  $[\alpha]_D^{18} = -2.54^{\circ}$  (Chloroform;  $c = 3.145$ ).

4.758 mg Sbst.: 9.100 mg CO<sub>2</sub>, 2.34 mg H<sub>2</sub>O. — 14.479 mg Sbst.: 12.63 mg BaSO<sub>4</sub>. C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>9</sub>NS<sub>2</sub> (527.4). Ber. C 52.33, H 5.54, S 12.16. Gef. C 52.16, H 5.50, S 11.98.

Die Stellung der beiden Toluolsulfon-Gruppen ist wahrscheinlich die gleiche wie in der 5.6-Di-*p*-toluolsulfo-monoaceton-glucose. Auch die Drehungen der Triacyl-Derivate zeigen dieselben charakteristischen Unterschiede wie die entsprechenden Abkömmlinge der Monoaceton-glucose.

**Hexabenzoyl-glucosyl-6-amin:** Schließlich haben wir noch versucht, das Glucosyl-6-amin selbst durch Acyl-Derivate besser zu charakterisieren. Zu diesem Zwecke wurden 10 g des *p*-toluol-sulfonsauren Salzes des Monoaceton-glucosyl-6-amins mit der 10-fachen Menge  $n/10$ -Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur bis zum Eintritt der Drehungs-Konstanz verseift. Die mit BaCO<sub>3</sub> neutralisierte Lösung hinterließ beim Eindampfen im Vakuum einen sehr hygroskopischen Sirup, welcher im Hochvakuum möglichst weitgehend getrocknet und dann in Pyridin gelöst wurde. Die Flüssigkeit teilten wir in zwei gleiche Portionen, von denen die eine acetyliert und die andere benzoziert wurde. Aus dem Acetylierungs-Ansatz ließ sich kein definiertes Produkt erhalten, dagegen lieferte die Benzoylierung bei der üblichen Aufarbeitung ein krystallisiertes Produkt. Zur Reinigung wurde es wiederholt in heißem Toluol gelöst und nach dem Abkühlen mit Methylalkohol versetzt. Dabei schied sich die Substanz in Nadeln vom Schmp.  $188^{\circ}$  ab. Ihre Zusammensetzung entspricht einem Hexabenzoyl-glucosyl-6-amin, welches 1 Mol. Krystall-Toluol enthält. Sie ist leicht löslich in Essigester und Benzol, schwer löslich in Propylalkohol, unlöslich in Methylalkohol, Wasser und Benzin und reduziert Fehlingsche Lösung ohne vorheriges Kochen mit verd. Säuren.  $[\alpha]_D^{20} = +22.89^{\circ}$  (Chloroform;  $c = 0.830$ ).

4.940 mg Sbst.: 13.395 mg CO<sub>2</sub>, 2.22 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>55</sub>H<sub>45</sub>O<sub>11</sub>N (895.4). Ber. C 73.71, H 5.07. Gef. C 73.95, H 5.03.

### Monoaceton-3.6-anhydro-idose.

5 g des *p*-Toluol-sulfonats der 6-Amino-monoaceton-hexose und 1.32 g (1.5 Mol) Na-Nitrit wurden in 50 ccm Wasser gelöst und bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung auf dem Wasserbade erhitzt. Dauer ca. 5 Stdn. Nach dem Eindampfen im Vakuum extrahierten wir den zurückgebliebenen Krystallbrei mit heißem Essigester, aus dem sich die Verbindung beim Eindunsten krystallisiert abschied. Nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol erhält man Nadeln vom Schmp.  $105^{\circ}$ . Ausbeute 2.1 g = 80% d. Th. Mitunter ist es schwierig, die Substanz auf diesem Wege

ganz rein zu erhalten, offenbar infolge einer Verunreinigung mit toluolsulfonsaurem Natrium. In diesem Falle führt die Destillation im Hochvakuum leicht zum Ziel. Bei 0.8 mm Druck und 147–148° Badtemperatur geht die Verbindung unzersetzt über und erstarrt in der Vorlage.  $[\alpha]_D^{20} = +24.94^\circ$  (Wasser; c = 2.566).

4.736 mg Sbst.: 9.280 mg CO<sub>2</sub>, 2.88 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (202.1). Ber. C 53.44, H 6.99. Gef. C 53.41, H 6.80.

Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser: c = 1.022; Δ = 0.088°. — M.-G. Ber. 202.1, gef. 216.

Die charakteristischen Konstanten für die beiden Isomeren sind: 3,6-Anhydro-monoaceton-glucose: Schmp. 56–57°;  $[\alpha]_D^{20} = +29.33^\circ$  (Wasser). 5,6-Anhydro-monoaceton-glucose, Schmp. 133.5°;  $[\alpha]_D^{20} = -26.5^\circ$  (Wasser).

### 3,6-Anhydro-idose.

1 g des Aceton-Derivates wurde mit 10 ccm n-Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur hydrolysiert, wobei die Drehung im 1-dm-Rohr von +2.33° in 13 Stdn. auf den konstanten Endwert 1.97° fällt, woraus sich für die Gleichgewichts-Drehung  $[\alpha]_D^{20} = +24.6^\circ$  berechnet. Die mit BaCO<sub>3</sub> neutralisierte Flüssigkeit hinterläßt beim Eindampfen im Vakuum einen farblosen Sirup, der nach einigen Stehen von selbst durchkristallisiert. Die Reinigung erfolgt am besten durch Lösen in wenig Propylalkohol und Zutropfen von Benzol bis zur beginnenden Trübung. Die abgeschiedenen Nadelchen sind meist etwas schmierig, können aber durch Waschen mit Aceton von diesen Verunreinigungen restlos befreit werden. Die Substanz schmilzt bei 105–106°, ist merklich hygroskopisch, schmeckt nicht stark, aber rein süß und reduziert warme Fehlingsche Lösung kräftig.  $[\alpha]_D^{20} = +25.36^\circ$  (Wasser; c = 3.510). Die isomere 3,6-Anhydro-glucose vom Schmp. 118° zeigt  $[\alpha]_D^{20} = +55.39^\circ$  (Wasser; c = 2.888).

4.120 mg Sbst.: 6.66 mg CO<sub>2</sub>, 2.23 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (162.1). Ber. C 44.42, H 6.22. Gef. C 44.09, H 6.09.

## 448. Heinz Ohle und Georg Coutsicos: Modellversuche zur Theorie der alkoholischen Gärung, III.: Der Abbau der α-Diaceton-fructose-schwefelsäure<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1930.)

In der ersten Mitteilung dieser Reihe konnte gezeigt werden, daß die β-Diaceton-fructose-1-schwefelsäure (I) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßriger neutraler Lösung intermediär das Trikaliumsalz eines Schwefelsäure-halbesters der Hydrat-Form der Monoaceton-[dioxy-acetyl]-malonsäure (II) liefert. Um diese etwas langatmige Bezeichnung zu vermeiden, schlagen wir vor, die Muttersubstanz (IIa) als Furtondisäure zu bezeichnen. Da unsere Säure der l-Reihe angehört, wie ein Vergleich mit dem l-Glycerin-aldehyd zeigt, wäre also II als 2,3-Monoaceton-β-l-furtondisäure-1-schwefelsäure zu bezeichnen. Das Präfix β bezieht sich dabei auf den Zusammenhang mit der β-Diaceton-fructose. Inzwischen haben wir die Darstellung dieser Verbindung erheblich verbessert und vereinfacht, so daß sie relativ leicht zugänglich

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: B. 62, 1651 [1929]; II. Mitteil.: B. 62, 2758 [1929].