

Waschflasche D durch ein U-Rohr mit flüssiger Luft geleitet und der Quecksilber-Gehalt des Kondensats in der oben beschriebenen Weise bestimmt:

	I.	II.	III.	IV.
Angewendete Luftmenge, l.	200	150	160	160
Strömungs-Geschwindigkeit, stündlich l.	100	60	60	80
Hg in der Waschflasche	30 γ	15 γ	3.5 γ	3.1 γ
Hg im Kondensat	0.4 γ	0.5 γ	0.4 γ	0.1 γ

Bei zwei gleichzeitig in einem Arbeitsraum des hiesigen Instituts durch Kondensation mit flüssiger Luft (I) und nach Moldawskij (II) vorgenommenen Analysen¹⁶⁾ fanden wir I. 3.5 γ, II. 3.3 γ Hg. Das Moldawskij'sche Verfahren in Verbindung mit der mikrometrischen Bestimmung des Quecksilbers ist also ebenfalls durchaus brauchbar.

Auch diese Arbeiten wurden dankenswerterweise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt.

Zusammenfassung: Beschreibung einiger Verfahren zur quantitativen Bestimmung kleiner Quecksilber-Mengen in der Luft, bis hinunter zur Größenordnung von 0.01 γ Hg/m³. Die Abscheidung des Hg kann erfolgen: 1) durch Ausfrieren des Hg mit flüssiger Luft, 2) durch Kondensieren der Luft mit flüssigem Stickstoff, 3) nach Moldawskij durch Beimengen von Brom-Dampf zur Luft und Herauswaschen des HgBr₂ mit H₂O. In allen Fällen empfiehlt sich die früher mitgeteilte mikrometrische Bestimmung des Hg.

26. Percy Brigl und Richard Schinle: Tetrabenzoyl-fructo-furanose (Vorläuf. Mitteil.)

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]

(Eingegangen am 21. Dezember 1933.)

In der Chemie der Zucker nahmen Untersuchungen über Aldosen bisher einen breiten Raum ein, während über Ketosen nur wenig bekannt war. Man war geneigt, die Erkenntnisse bei Aldosen mit gewissen Einschränkungen auch auf Ketosen zu übertragen. Wir hatten¹⁾ deshalb vor einiger Zeit begonnen, an dem wichtigsten Vertreter dieser Gruppe, der Fructose, systematische Untersuchungen anzustellen, und die für unsere Zwecke gegenüber den bekannten Acetaten besser geeigneten, vorher nicht beschriebenen Benzoate herzustellen.

Es stellte sich dabei heraus, daß Ketosen recht verschieden von Aldosen reagieren können. Erhalten wurden von uns drei Benzoate der Fructose, die sich bei verschiedenen Arten der Benzoylierung bildeten. Es waren dies: 1) ein Tetrabenzooat I, von dem wir bewiesen, daß es die β-Form der 1.3.4.5-Tetrabenzoyl-fructose-pyranose war; 2) ein Pentabenzooat. Die Überführung in Pentabenzoyl-fructose-mercaptol zeigte, daß es sich um ein Derivat mit offener Kette handelte, also ein solches der echten Keto-Form; 3) ein weiteres Tetrabenzooat II, das in nur geringer Menge entstand, und von dem wir vermutet hatten, daß es einer anderen Reihe angehörte

¹⁶⁾ 100 l Luft, Strömungs-Geschwindigkeit 60 l stündlich; Luft durch ein Rohr eingesaugt und durch ein T-Stück auf beide Apparaturen verteilt.

¹⁾ B. 66, 325 [1933].

als das Benzoat I. Das Auftreten von Mutarotation — die Drehung fiel von -7° auf -14° — ließ uns annehmen, daß ein Derivat der Furanose vorlag mit dem Ring zwischen den Kohlenstoffen 2 und 5. Versuche, durch Methylierung zu dem bekannten γ -Methyl-fructosid zu gelangen, waren ohne Erfolg, hauptsächlich weil das Tetrabenzoat nur in geringer Ausbeute zu erhalten war. Die mit kleinen Mengen angesetzten Versuche ergaben ein beständiges, nicht reduzierendes, sirupöses Methylderivat, das nach Abspaltung der Benzoyl sehr säure-empfindlich war. Diese Schwierigkeiten der Material-Beschaffung sind jetzt behoben; es ist uns gelungen, durch direkte Benzoylierung der Fructose zu dem gewünschten Benzoat in guter Ausbeute zu gelangen. Damit ist der Weg zum Methylderivat offen. Die Versuche werden später veröffentlicht.

Nun haben Zervas und Sessler²⁾ in jüngster Zeit ebenfalls Untersuchungen über Ketosen aufgenommen. Sie haben, ausgehend vom Fructose-cyanhydrin, ein Dibenzoat erhalten, in dem, nach Abspaltung der Cyangruppe, nur die beiden Hydroxyle 1 und 6 besetzt sind. Dieses Fructose-dibenzoat schien uns geeignet, rasch zu entscheiden, ob unser Tetrabenzoat II tatsächlich die von uns angenommene Furan-Struktur hatte: Im Dibenzoat von Zervas war die Ausbildung eines 2.6-Rings wegen der Besetzung der 6-Stelle auszuschließen. Durch Weiter-benzoylierung mußten wir also zu einem Tetrabenzoat der Furanose-Reihe gelangen, wenn nicht, wie Zervas auch in Betracht zieht, im Dibenzoat ein Derivat mit offener Kette vorlag. Die Weiter-benzoylierung ergab das für uns gewünschte Resultat, nämlich unsere Tetrabenzoyl-fructose II. Die Pentabenzoyl-keto-fructose tritt auch bei vorsichtigster Benzoylierung nicht auf.

Damit ist festgestellt, daß die Benzoyl-fructose von Zervas sich von der Furanose-Form ableitet, nicht von der offenen Ketten-Form, andererseits aber, daß unser Tetrabenzoat II, das durch direkte Benzoylierung von Fructose in guter Ausbeute entsteht, das 1.3.4.6-Tetrabenzoat ist.

Das Tetrabenzoat II ist damit das erste krystallisierte Derivat der Fructo-furanose. Es erscheint uns einmal geeignet zu Untersuchungen in der Furanose-Reihe, ist aber außerdem durch seine freie glykosidische Hydroxylgruppe für Synthesen brauchbar.

Da die sämtlichen Benzoate unter recht milden Bedingungen aus Fructose entstehen, ergibt sich, daß bei der freien Fructose ganz anders als bei der Glucose nicht nur die Pyranose-Form die allein existenzfähige ist. Es muß im Zucker selber ein kleiner Teil schon in der offenen-Ketten-Form vorliegen, wegen der Entstehung der Pentabenzoyl-keto-fructose bei der schonendsten Art der Benzoylierung. Ob daneben wenigstens in gewissen Lösungsmitteln wie Pyridin, auch die Furanose-Form auftritt, bedarf noch näherer Untersuchung. Es wäre ja immerhin denkbar, daß erst partielle Benzoylierung erfolgt sein muß, ehe das Umklappen zur Furanose erfolgt. Immerhin ist deutlich, daß bei der Fructose die Neigung zum Auftreten des 5-Rings viel größer ist, als bei der Glucose.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

²⁾ B. 66, 1698 [1933].

Beschreibung der Versuche.

1.3.4.6-Tetrabenzoyl-fructo-furanose (Tetrabenzoat II).

Neue Darstellungsweise aus Fructose: 18 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Fructose werden mit 300 ccm Pyridin übergossen; dazu gibt man, ohne zu kühlen, 58 ccm ($\frac{5}{10}$ Mol.) Benzoylchlorid in 3 Portionen; $\frac{1}{4}$ Stde. nach Zugabe des Benzoylchlorids wird das Reaktionsgemisch in viel Eiswasser gegossen. Der ausgefallene Sirup wird mit öfters erneuertem Wasser gut durchgerührt, dann das Wasser abgegossen und mit wenig Alkohol verrührt. Dabei tritt sofort Krystallisation ein, und nach einigem Stehen im Eisschrank ist die ganze Masse zu einem Brei feiner Nadeln erstarrt. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder auch Tetrachlorkohlenstoff ist der Körper rein und zeigt die früher angegebenen Eigenschaften. Ausbeute 70 % d. Th. Schmp. 124–125°. Drehung in Chloroform -6.1° bis -13.7° . Misch-Schmp. mit einem früher hergestellten Präparat: 124°.

Tetrabenzoat II aus der Dibenzoyl-fructose von Zervas und Sessler²⁾: Fructose-cyanhydrin und 1.6-Dibenzoyl-fructose-cyanhydrin wurden genau nach der von Zervas und Sessler angegebenen Vorschrift hergestellt. Die Abspaltung des Cyans mit Hilfe von Silbercarbonat in Essigester-Lösung erwies sich als unvorteilhaft: In der von Zervas angegebenen Zeit war eine Abspaltung nicht vollständig zu erreichen, auch zeigte das entstandene Produkt keine allzugroße Krystallisations-Tendenz. Wir arbeiteten daher in Aceton-Lösung und erzielten darin eine rasche Abspaltung. Nachdem die Aceton-Lösung von den Silbersalzen abfiltriert war, hatte man nur nötig, mit Wasser bis zur starken Trübung zu versetzen, um rasch eine Krystallisation des entstandenen Dibenzoats zu erreichen. Dieses zeigte nach dem Umkrystallisieren die von Zervas angegebenen Eigenschaften.

Die Weiter-benzoylierung wurde auf zwei Arten ausgeführt: a) in Pyridin mit Benzoylchlorid ohne Kühlung, b) mit Chloroform als Verdünnungsmittel, Pyridin und Benzoylchlorid bei -15° . Bei beiden Benzoylierungen ließ sich nur das Tetrabenzoat II fassen.

a) 3.9 g Dibenzoyl-fructose wurden in 10 ccm Pyridin gelöst und 3.6 ccm Benzoylchlorid zugegeben. Die eine Hälfte der entstandenen Reaktionsflüssigkeit wurde nach 30 Min. in Wasser gegossen und der ausgefallene Sirup mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Verreiben mit Alkohol trat rasch Krystallisation ein. Die andere Hälfte der Benzoylierung blieb über Nacht bei Zimmer-Temperatur stehen und wurde dann ebenso aufgearbeitet. Auch hier setzte die Krystallisation ein, nur etwas langsamer als bei der ersten Hälfte. Die beiden Krystallisationen wurden getrennt umgelöst. Die entstandenen Substanzen waren identisch, hatten den Schmp. 123° und eine Drehung von -6.1° , die beim Stehen auf -12.0° anstieg. Der Misch-Schmp. mit durch direkte Benzoylierung von Fructose erhaltenem Tetrabenzoat war 123°, also ohne Depression. — b) Zur Benzoylierung unter noch schonenderen Bedingungen wurden die gleichen Mengen-Verhältnisse wie unter a) gewählt, nur wurden Benzoylchlorid und Pyridin, nachdem sie mit je 10 ccm Chloroform verdünnt worden waren, bei -15° gemischt und dann erst das Dibenzoat zugegeben. Das Gemisch wurde 5 Stdn. bei -15° , dann noch 10 Stdn. bei -5° gehalten.

Nach dem Durchschütteln mit Wasser, verd. Schwefelsäure und verd. Natronlauge wurde die Chloroform-Lösung im Vakuum eingengt und der entstandene Sirup mit Alkohol angerieben. Es trat sofort Krystallisation ein. Nach dem Umlösen war der Schmp. 124° ; Misch-Schmp. mit Tetrabenzoat II ohne Depression.

0.1414 g Subst.: 0.3540 g CO_2 , 0.0594 g H_2O .

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ (596.22). Ber. C 68.43, H 4.73. Gef. C 68.27, H 4.7.

27. A. N. Nesmejanow, N. Th. Gluschnew, P. Th. Epifansky und A. I. Flegontow: Aus dem Gebiet der organischen Quecksilber-Verbindungen, VI. Mitteil.¹⁾: Über die Synthese von quecksilber-organischen Verbindungen mit negativen Substituenten mittels der Diazo-Methode.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 30. November 1933.)

Bei Anwesenheit von negativen Substituenten im Benzolkern machen sich bei der Diazo-Synthese von quecksilber-organischen Verbindungen nach der von dem einen von uns vorgeschlagenen Methode²⁾ folgende Hindernisse bemerkbar: Erstens bilden sich statt der gewünschten Doppelsalze vom Typus $\text{RN}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$ in der Hauptsache die ungeeigneten Salze $(\text{RN}_2 \cdot \text{Cl})_2 \cdot \text{HgCl}_2$; hierbei ist bemerkenswert, daß die Koordinationszahl des Quecksilbers von der negativen Natur des Diazoradikals abhängt. Man kann aber, wie wir hier zeigen werden, mit Erfolg von einem äquivalenten Gemisch aus Diazoverbindung und Sublimat, anstatt von dem Doppelsalz, ausgehen. Als zweite Störung kann man die Nebenreaktionen, hauptsächlich den Ersatz der Diazogruppe durch Chlor und Wasserstoff, betrachten, die unter dem Einfluß von negativen Substituenten so in den Vordergrund treten, daß man die Quecksilberverbindung nur in geringer Ausbeute erhält. Die letztere der beiden Nebenreaktionen geht merkwürdigerweise nicht nur in Alkohol, sondern auch in Äther, Aceton und Äthylacetat vor sich. Die erst-erwähnte und zugleich wichtigste Nebenreaktion liefert bei der thermischen Zersetzung der besprochenen Doppelsalze quantitative Ausbeuten an Chloraryl, wie Schwechten³⁾ gezeigt hat.

Man konnte nun erwarten, daß Temperatur-Erniedrigung bei der Zersetzung, sowie die Auswahl eines geeigneten Reaktionsmediums beide Reaktionen zurückdrängen würde. Ferner wurde der Einfluß sorgfältigen Rührens und der Reihenfolge in der Zuführung der Reagenzien untersucht. Als Gegenstände unserer Untersuchung haben wir die Synthesen von *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenyl-mercurichlorid, *o*-Chlormercuri-benzoesäure, *p*-Chlormercuri-benzol-sulfonsäure und 1-Chlormercuri-2,5-dichlor-benzol gewählt. Die Übersicht in den Tabellen (am Schluß) zeigt die günstige Wirkung energischen Rührens, der richtigen („A“) Reihenfolge der Reagenzien-Zuführung und der Temperatur-Erniedrigung. Meist liegt die gün-

¹⁾ V. Mitteil.: B. **66**, 199 [1933].

²⁾ Nesmejanow, B. **62**, 1010 [1929].

³⁾ Schwechten, B. **65**, 1605 [1932].