

## Molekulargewichts-Bestimmungen in Campher:

Neues Acetat: 0.0146 g Subst. in 0.1540 g Campher.

Acetat von Jackson: 0.0147 g Subst. in 0.1601 g Campher.

Die durchschnittliche Depression war im ersten Falle beim neuen Acetat 7.92° und beim Jackson-Acetat 6.91°, woraus sich Molgew. = 479 resp. 532 (Theorie 576) berechnet.

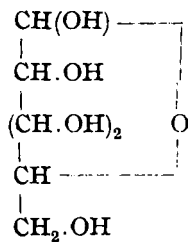
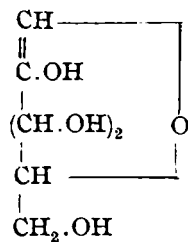
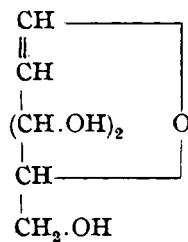
## 222. Max Bergmann und Leonidas Zervas: Neue Dismutationsprodukte der Zucker<sup>1)</sup>.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden.]

(Eingegangen am 18. April 1931.)

Die relative Beständigkeit der Zucker unter nicht-biologischen Bedingungen stellt dem Chemiker die Aufgabe, einfache Abwandlungsprodukte der Zucker zu suchen, die reaktionsbeweglicher sind als die Zucker selbst, und die darum als Brücke zwischen den Zuckern und ihren verschiedenartigen biologischen Umformungsprodukten angesprochen werden können. Derartige reaktionsfähige Abwandlungsprodukte der Zucker sind die Glucale. Die von uns aus den Glucalen erhaltenen 2-Desoxyzucker (Desosen) sind verschiedentlich in der Pflanzen- und Tierwelt aufgefunden worden. Damit ist die biologische Bedeutung der Glucale hinreichend sicher gestellt.

Eine strukturelle Zwischenstufe zwischen Zuckern und Glucalen repräsentieren die von K. Maurer entdeckten Oxy-glucale, wie folgende Formeln zeigen:

Glucose,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .Oxy-glucal,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ .Glucal,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ .

Oxy-glucal enthält alle Struktur-Elemente des Glucals und außerdem noch ein Hydroxyl an Stelle eines Wasserstoffatoms neben der Doppelbindung. Man hat also bei den Oxy-glucalen eine ähnliche Umlagerungs-Tendenz zu erwarten, wie wir sie für die Glucale nachgewiesen haben. Darum sind die Oxy-glucale bisher nur in Form ihrer Acetylverbindungen bekannt geworden, und alle von Maurer angestellten Versuche, sie von den Acetylen zu befreien, hatten weitergehende Abwandlungen unbekannter Natur im Gefolge. Auch Bemühungen, zugleich mit der Verseifung der Acetylene Wasser an die Doppelbindung anzulagern und so zurück zu den Zuckern zu gelangen, blieben bisher völlig ergebnislos. Dagegen glaubt Maurer<sup>2)</sup> bei vorsichtiger Behandlung von Tetracetyl-Oxy-glucal mit Phenyl-hydrazin unter

<sup>1)</sup> 16. Mittel. über ungesättigte Reduktionsprodukte der Zuckerarten, 15. Mittel. vergl. B. 64, 158 [1931].

<sup>2)</sup> B. 62, 332 [1929].

Abspaltung sämtlicher Acetylglycosazon erhalten zu haben. Diese Angabe widerspricht so sehr den Erfahrungen in der Glucal- und Zuckergruppe<sup>3)</sup>, daß wir sie nachgearbeitet haben in der Erwartung, zu neuen Umwandlungsprodukten der Zucker zu gelangen.

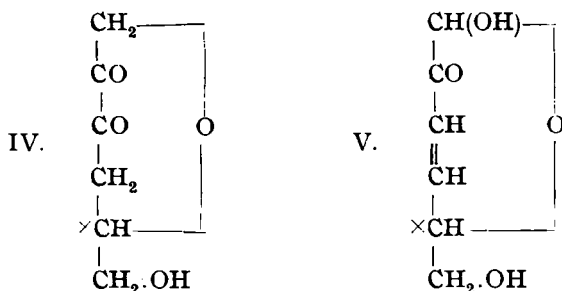
Tatsächlich erhielten wir bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Tetracetyl-Oxy-glucal in großer Ausbeute das bei 205° schmelzende monacetylierte Osazon  $C_{20}H_{22}O_3N_4$  einer Dicarbonylverbindung  $C_6H_8O_4$ . Die unserm Osazon zugrunde liegende Verbindung  $C_6H_8O_4$  ist im Endeffekt aus Glucose über Oxy-glucal nach dem Schema  $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_{10}O_6 \rightarrow C_6H_8O_4$  durch stufenweise Abspaltung von 2 Mol. Wasser unter Ausbildung einer zweiten Carbonylgruppe entstanden. Die neue Verbindung ist also ein intramolekulares Dismutationsprodukt der Glucose.

Der letzte Schritt dieser Umwandlungsreihe, die Bildung des acetylierten Osazons aus Tetracetyl-Oxy-glucal vollzieht sich nach der Gleichung:  $C_6H_6O_5(CO.CH_3)_4 + 2C_6H_5.NH.NH_2 = C_6H_7O_2(CO.CH_3)(N_2H.C_6H_5)_2 + 3CH_3.COOH$ . Das Phenylhydrazin wirkt also im Endergebnis nur hydrazonbildend, nicht dehydrierend.

Dasselbe acetylierte Osazon der Dicarbonylverbindung  $C_6H_8O_4$  erhielten wir aus Tetracetyl-Oxy-galaktal mit Phenylhydrazin. Galaktosazon tritt hierbei nicht auf. Die gegenteilige Behauptung von K. Maurer und A. Müller<sup>4)</sup> beruht auf Irrtum.

Die Entstehung des gleichen Osazons aus den Acetaten von Oxy-glucal und Oxy-galaktal beweist, daß der sterische Unterschied zwischen Glucose und Galaktose am Kohlenstoff 4 bei der Bildung des neuen Osazons verschwindet. Die Dismutation hat sich also vom glucosidischen Kohlenstoffatom aus bis zum Kohlenstoff 4 erstreckt und hat es symmetrisch gemacht. Unser Osazon zeigt eine hohe Drehung ( $[\alpha]_D = -98.6^\circ$  in Pyridin), muß also noch mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten.

Das Monacetyl-osazon lieferte beim Verseifen mit Natrium-methylat ein acetyl-freies Osazon der erwarteten Zusammensetzung  $C_{18}H_{20}O_2N_4$ , dem Zers.-Pkt. 182° und der spezif. Drehung  $[\alpha]_D = -160^\circ$  (in Pyridin). Für die dem Osazon zugrunde liegende Biscarbonyl-Verbindung



<sup>3)</sup> Dies gilt ebenso für die Angabe von N. Fröschl, J. Zellner und H. Zak (Sitzungsber. Akad. d. Wiss., Wien, Math.-naturwiss. Klasse 138, 623 [1929]), daß aus Aceto-chlorfructose mit essigsäurem Phenyl-hydrazin in Alkohol die „gelbroten Blättchen“ des Glucosazons vom Schmp. 206° entstehen sollen. Vermutlich handelt es sich um ein ähnliches oder das gleiche neue Osazon, wie wir es in vorliegender Mitteilung vom Zers.-Pkt. 205° (korr.) beschreiben. <sup>4)</sup> B. 63, 2069 [1930].

$C_6H_8O_4$  kommen die beiden Formeln IV und V in Betracht. Zugunsten von Formel IV spricht das Verhalten des zugehörigen monacylierten Osazons gegen Pyridin-Essigsäure-anhydrid. Bei dieser Behandlung tritt nämlich kein zweites Acetyl ein. Das Osazon der Verbindung V würde zwei acetylierbare Hydroxyle enthalten, das Osazon der Verbindung IV dagegen nur eines. Wir werden versuchen, die definitive Entscheidung durch Beibringung von weiterem Material zu erzielen und insbesondere die Verbindung  $C_6H_8O_4$  in freiem Zustand zu gewinnen.

Einem anderen neuen Dismutationsprodukt der Glucose sind wir begegnet, als wir Tetracetyl-Oxy-glucal mit methylalkohol. Ammoniak verseiften. Auf Zusatz von Phenylhydrazin zur Verseifungs-Flüssigkeit entstand in der Kälte ein gelbes, optisch aktives, acetyl-freies Osazon von der Formel  $C_{18}H_{22}O_5N_4$  oder  $C_{18}H_{20}O_5N_4$  und dem Schmp.  $187^\circ$ . Die leichte Osazon-Bildung spricht dafür, daß die beiden hydrazonbildenden Carbonyle schon bei der Verseifung des Acetyl-Oxy-glucals entstanden sind.

Acetyl-Oxy-galaktal liefert nach Behandlung mit Ammoniak ein anderes Osazon. Die Konfiguration am Kohlenstoffatom 4 bleibt also bei dieser Osazon-Bildung erhalten.

Anmerkung bei der Korrektur: Bei Versuchen, die gemeinsam mit Herrn Dr. Karl Grafe ausgeführt wurden, erhielten wir aus Acetyl-Oxy-cellobial mit Phenylhydrazin ein Osazon vom Zers.-Pkt.  $173^\circ$ . Acetyl-Oxy-lactal gibt ebenfalls ein Osazon. Verseift man zuerst die Acetylene, so entstehen mit Phenylhydrazin andere Osazone.

Der Deutschen Gemeinschaft zur Erhaltung und Förderung der Forschung (Notgemeinschaft) sprechen wir für die Gewährung von Mitteln zu dieser Arbeit unseren ehrerbietigsten Dank aus.

### Beschreibung der Versuche.

#### Tetracetyl-Oxy-glucal und Phenyl-hydrazin.

2 g Tetracetyl-Oxyglucal wurden in 30 ccm 50-proz. Essigsäure gelöst, mit 4 ccm Phenyl-hydrazin versetzt und erhitzt. Sobald die Lösung anfang zu sieden, wurde das weitere Erhitzen unterbrochen. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung langer Prismen, die keine Ähnlichkeit mit Glucosazon haben. Die Ausbeute von 1.6 g entsprach genau der von Maurer angegebenen. Dagegen fanden wir den Zers.-Pkt. des Rohproduktes bei  $202-203^\circ$  (korr.) und konnten ihn durch Umkrystallisieren aus Pyridin-Wasser und weiterhin aus Alkohol nur auf  $205^\circ$  (korr.) hinauftreiben.

Zur Analyse wurde bei  $78^\circ$  über Phosphorpentoxyd bei 0.2 mm getrocknet. — 0.1346 g Sbst.: 0.3246 g  $CO_2$ , 0.0738 g  $H_2O$ . — 4.284 mg Sbst.: 0.581 ccm N ( $22^\circ$ , 747 mm).

$C_{20}H_{22}O_5N_4$  (366.2). Ber. C 65.54, H 6.06, N 15.3.

Gef. „ 65.69, „ 6.14, „ 15.42.

$[\alpha]_D^{25} = -4.53^\circ \times 3.4512/1 \times 0.978 \times 0.1622 = -98.6^\circ$  (in Pyridin,  $1/2$  Stde. nach der Auflösung).

Das Acetyl-osazon ist in Pyridin leicht, in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich. In viel heißem Alkohol gelöst, scheidet es sich beim Abkühlen in Form hellgelber, langgestreckter Blätter aus.

Die Umsetzung des Tetracetyl-Oxy-glucals mit Phenyl-hydrazin-Acetat kann auch in wäßrig-alkohol. Lösung erfolgen, wie folgender Versuch zeigt: 1 g Tetracetyl-Oxy-

glucal wurde in 10 ccm 90-proz. Alkohol und 2 ccm Eisessig gelöst, mit 2 ccm Phenylhydrazin versetzt und 2 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Zusatz von wenig Wasser schied sich bald das Osazon in Form hellgelber, langer Blättchen aus. Die Ausbeute betrug allerdings nur 0.5 g, dafür war das Produkt aber sofort rein. Zers.-Pkt. 205° (korr.).

Umsetzung von Tetracetyl-Oxy-galaktal mit Phenylhydrazin.

Sie wurde unter denselben Bedingungen, wie beim Tetracetyl-Oxy-glucal, bewerkstelligt und führte mit etwas besseren Ausbeuten zu demselben Acetyl-osazon. Schmp. beim raschen Erhitzen 205° (korr.). Eine Mischung mit dem Acetyl-osazon aus Tetracetyl-Oxy-glucal zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

6.620 mg Sbst.: 15.922 mg CO<sub>2</sub>, 3.585 mg H<sub>2</sub>O. — 4.452 mg Sbst.: 0.602 ccm N (22°, 739 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (366.2). Ber. C 65.54, H 6.06, N 15.3

Gef. ,, 65.60, ,, 6.06, ,, 15.21.

$[\alpha]_D^{25} = -4.61^\circ \times 3.0571/1 \times 0.978 \times 0.1467 = -98.2^\circ$  (in Pyridin, 1/2 Stde. nach der Auflösung).

Verseifung des Acetyl-osazons: 1.8 g Acetyl-osazon vom Schmp. 205° wurden in 25 ccm trockenem Chloroform suspendiert, mit etwas mehr als der berechneten Menge *n*-Natrium-methylat-Lösung versetzt und kurz geschüttelt, wobei bald Lösung eintrat. Nach 1/2-stdg. Stehen bei gewöhnl. Temperatur wurde mit Essigsäure angesäuert, das Ganze zur Trockne verdampft und der Rückstand mit verd. Essigsäure auf das Filter gebracht. Ausbeute 1.5 g vom Schmp. 175° (unkorr.). Nach wiederholter Krystallisation aus Aceton-Wasser und aus Alkohol stieg der Zers.-Pkt. auf 183° (korr.), wobei die Ausbeute aber stark zurückging.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 78° über Phosphorpentoxyd bei 0.2 mm getrocknet. — 5.450 mg Sbst.: 13.350 mg CO<sub>2</sub>, 3.080 mg H<sub>2</sub>O. — 4.150 mg Sbst.: 0.637 ccm N (22°, 745 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (324.2). Ber. C 66.63, H 6.22, N 17.28.

Gef. ,, 66.81, ,, 6.32, ,, 17.41.

$[\alpha]_D^{25} = -2.84^\circ \times 2.5939/1 \times 0.981 \times 0.0469 = -159.8^\circ$  (in Pyridin, 1/2 Stde. nach der Auflösung).

Osazon aus verseiftem Tetracetyl-Oxy-glucal.

7 ccm Methanol wurden bei 0° mit Ammoniak-Gas gesättigt, darin 1.5 g Tetracetyl-Oxy-glucal gelöst und das Ganze über Nacht im Eisschrank (5°) aufbewahrt. Dann wurde unter geringem Druck verdampft, der sirupöse Rückstand in stark verdünnter Essigsäure gelöst und mit 2 ccm Phenylhydrazin versetzt. Nach kurzer Zeit hatten sich 0.45 g Krystalle abgeschieden vom Zers.-Pkt. 177°. Wir krystallisierten sie zuerst aus Aceton-Wasser, dann 2-mal aus Chloroform und erhielten so große, rein gelbe Blätter vom Zers.-Pkt. 187° (korr.).

Zur Analyse wurde bei 78° und 0.2 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. — 4.970 mg Sbst.: 11.505 mg CO<sub>2</sub>, 2.630 mg H<sub>2</sub>O. — 2.463 mg Sbst.: 0.352 ccm N (22.5°, 759 mm, nach Pregl).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (342.2). Ber. C 63.12, H 6.43, N 16.37.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (340.2). Ber. ,, 63.53, ,, 5.80, ,, 16.47.

Gef. ,, 63.13, ,, 5.92, ,, 16.49.

Zum gleichen Osazon gelangt man, wenn man die Verseifung des Tetracetyl-Oxy-glucals mit Natronlauge vornimmt. Dabei muß man die Lauge allerdings portionsweise zugeben und einen Überschuß vermeiden. Die Verseifungs-Flüssigkeit reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte und rötet fuchsin-schweflige Säure sofort. Zers.-Pkt. 186° (korr.).

Gef. C 63.65, H 6.12, N 16.16.

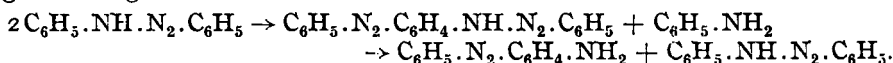
Bei der Verseifung von Tetracetyl-Oxy-galaktal mit methylalkohol. Ammoniak erhielten wir ein in Nadeln krystallisierendes Osazon, das ohne Zweifel verschieden war von dem oben beschriebenen Osazon und sich viel schwerer in Chloroform löste.

### 223. Erich Rosenhauer: Über die Umwandlung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol (Bemerkungen zu der Arbeit von John Campbell Earl).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. März 1931.)

Im Juli-Heft der vorjährigen „Berichte“ teilt J. C. Earl<sup>1)</sup> mit, daß er bei der Einwirkung von sehr verdünnter alkohol. Salzsäure, wie auch von kaltem Eisessig auf Diazoaminobenzol außer Amino-azobenzol auch noch ein zweites Reaktionsprodukt isoliert habe, das er als Benzoldiazoaminobenzol erkannte. Er faßt diese Verbindung als wichtiges Zwischenprodukt bei der Umwandlung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol auf und formuliert den Vorgang bei der Umwandlung ganz allgemein folgendermaßen:



Dazu sei bemerkt: Irgendeine Erklärung für die Bildung von Benzoldiazoaminobenzol bei der Einwirkung von Salzsäure bzw. von Eisessig auf Diazoaminobenzol bedeutet das Earlsche Reaktionsschema nicht. Diese Erklärung läßt sich aber ohne weiteres geben, wenn man primär eine Spaltung des Diazoaminobenzols in Diazoniumchlorid (Diazoniumacetat) und Anilin annimmt. Das im Verlauf der Spaltung bis zum vollständigen Verbrauch des Diazoaminobenzols immer wieder neu entstehende Diazoniumsalz kuppelt nun nicht nur mit dem Anilin zu Amino-azobenzol, sondern auch mit diesem selbst zu Benzoldiazoaminobenzol<sup>2)</sup>:  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2 + \text{HCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HCl}$ ; das bei der Umwandlung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol gebildete Benzoldiazoaminobenzol ist also nicht als Zwischenprodukt einer Umlagerung, sondern als sekundäres Umwandlungsprodukt von bereits gebildetem Amino-azobenzol aufzufassen.

<sup>1)</sup> B. 63, 1666 [1930].

<sup>2)</sup> Diese Kupplung erfolgt in sehr guter Ausbeute, wenn man zu einer wäßrig-alkohol. Lösung von Amino-azobenzol und Natriumacetat eine konz. wäßrige Lösung von Diazoniumchlorid unter guter Kühlung gibt (1 Mol. Diazoniumsalz auf 1 Mol. Amino-azobenzol).