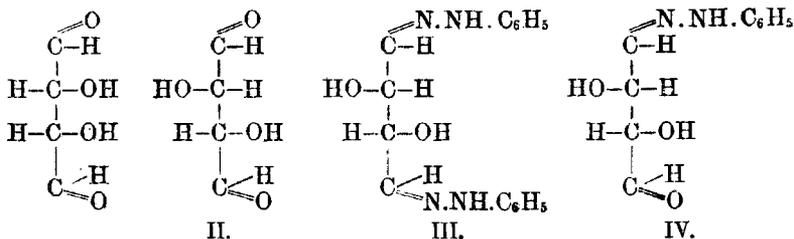


296. Max Bergmann: Abbau von *d*-Zuckersäure zum Dialdehyd der *l*-Weinsäure.

[Ans dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 31. August 1921.)

Von den Aldehyden der Weinsäure ist bisher nur der Dialdehyd der Mesoweinsäure (I.) bekannt geworden, den A. Wohl und B. Mylo¹⁾, vom Acetylen ausgehend, auf sehr elegante Weise aufgebaut haben. Bei der Einwirkung von Bromlauge auf das Diamid der Zuckersäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH} \cdot \text{OH}]_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, bin ich jetzt dem Dialdehyd der *l*-Weinsäure (II.) begegnet.



Er kann aus der salzreichen Reaktionsflüssigkeit mittels Phenylhydrazins verhältnismäßig leicht als Di-phenylhydrazon (III.) abgeschieden werden. Aber die Rückverwandlung in den freien Aldehyd ist mir bisher nicht gelungen. Beim Erwärmen mit Benzaldehyd wird nur ein Teil des Hydrazins abgegeben und unter anderem das Mono-phenylhydrazon (IV.) gebildet. Sein unsymmetrischer Aufbau lädt zu Versuchen ein, den Dialdehyd in die zugehörige Weinaldehydsäure überzuführen. Ich habe sie aber noch nicht ausgeführt.

Dagegen konnte ich feststellen, daß das Monohydrazon bei der Behandlung mit verdünnter methylalkoholischer Salzsäure unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser in das salzsaure Salz einer Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2$ übergeht, die offenbar cyclisch gebaut und ein Pyridazin-Derivat ist.

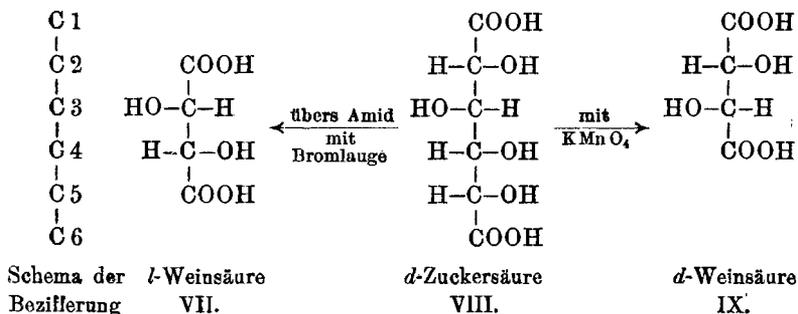
Über die Beziehung des Aldehyds zu den Weinsäuren gab die Brom-Oxydation Klarheit. Sie führte zur *l*-Weinsäure, die unschwer als saures Kaliumsalz von der richtigen Drehung erhalten wurde.

Die Wirkung der Bromlauge auf das Zuckersäure-amid vollzieht sich offenbar ganz auf die gleiche Art, wie sie jüngst auch am Halbamid der Schleimsäure nach dem Verfahren von Weermann zum Abbau von α -Oxysäure-amiden durchgeführt wurde²⁾. Dabei wird

¹⁾ B. 45, 322 [1912].

²⁾ M. Bergmann, B. 54, 1362 [1921].

der ganze Säureamid-Komplex aboxydiert und die benachbarte sekundäre Alkoholgruppe zur Aldehydgruppe umgewandelt. Beim Zuckersäure-diamid kann der Prozeß an beiden Enden eintreten, so daß der Dialdehyd der Weinsäure entsteht. Es kann nicht zweifelhaft sein, daß bei der Verkürzung der Kohlenstoffkette die Kohlenstoffatome 2 bis 5 erhalten bleiben, daß also der Prozeß durch die Formeln VIII und VII wiederzugeben ist.



Andererseits hat E. Fischer schon vor längerer Zeit das Kaliumsalz der Zuckersäure mit Permanganat zu *d*-Weinsäure oxydiert und dafür eine Deutung gegeben entsprechend (VIII.) und (IX.). Man hat also hier ein neues¹⁾ Beispiel für die Möglichkeit, aus der einen optisch-aktiven Form einer Verbindung mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen (*d*-Zuckersäure) durch Herausschlagen wechselnder Bruchstücke je nach dem angewandten Verfahren die *d*- oder die *l*-Form einer zweiten Verbindung (*d*- oder *l*-Weinsäure) zu gewinnen. Schon früher konnte ich zeigen, daß man aus dem *d*-Halbamid der Schleimsäure durch Abbau am einen oder anderen Molekülende zur *d*- oder zur *l*-Lyxuronsäure gelangen kann. Diese Möglichkeit ist der inneren Symmetrie der Schleimsäure, welche in ihrem Halbamid allerdings verdeckt ist, zu danken; denn da die in Form der Lyxuronsäure herausgeschälten Molekül-Fragmente nicht nur strukturidentisch sind, sondern innerhalb des Schleimsäure-Moleküls zu dessen Symmetrieebene im Verhältnis von Bild und Spiegelbild stehen, so folgt ohne weiteres, daß die auf beide Arten gewonnenen Lyxuronsäuren Antipoden sein müssen²⁾. Bei der Verwandlung der *d*-Zuckersäure in die beiden Weinsäuren werden dagegen strukturell ungleichwertige Molekülteile herausgeschält, und dasselbe Kohlenstoffatom 3, welches im einen Fall ein linksdrehendes

¹⁾ Vergl. M. Bergmann, a. a. O., S. 1366.

²⁾ Die konfiguratorische Formulierung ist an der eben genannten Stelle schon gegeben.

Element der *l*-Weinsäure liefert, gibt im anderen einen rechts orientierten Teilkomplex der *d*-Weinsäure.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Zuckersäure-diamid ist zuerst von Heibtz¹⁾ auf dem Umweg über den Diäthylester hergestellt worden. Viel bequemer ist es, die freie Zuckersäure nach dem Entwässern bei 100° im Vakuum mit starkem Ammoniak zu behandeln. Dabei entsteht sofort das Diamid in großer Reinheit und guter Ausbeute. Man kann daraus den Schluß ziehen, daß die Zuckersäure unter diesen Bedingungen zuerst in ihr Dilacton übergegangen ist. Damit verliert aber die Manno-Zuckersäure die Sonderstellung unter den Tetraoxy-adipinsäuren, welche man früher daraus ableiten wollte, daß von ihr allein ein Dilacton bekannt war.

Neue Darstellung des *d*-Zuckersäure-diamids.

Löst man 25 g saures zuckersaures Kalium in 100 ccm warmer *n*-Schwefelsäure und verdampft dann unter vermindertem Druck bis zum dünnen Sirup, so tritt beim Stehen meist nach kurzer Zeit und besonders bei allmählichem Zusatz von absol. Alkohol die Krystallisation des schwefelsauren Kaliums ein. Sie wird durch viel Alkohol möglichst vervollständigt. Aus dem Filtrat davon wird das Lösungsmittel unter geringem Druck verjagt und der Rückstand zur völligen Entfernung des Alkohols noch zweimal in Wasser gelöst und wieder verdampft. Schließlich erhitzt man bei 9–11 mm Druck 1 Stde. im Bad von 100°.

Jetzt wird die zähe, klare, braungefärbte Masse abgekühlt und bei 20° mit 50 ccm starkem wäßrigem Ammoniak übergossen. Bei andauerndem, kräftigem Schütteln geht sie allmählich in Lösung, und nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation des Amids, welche in dem Maße fortschreitet, wie der Sirup verschwindet. Wenn er ganz gelöst ist, fügt man zu der breiigen Masse noch 100 ccm Alkohol, saugt nach einigem Stehen ab und wäscht mit verd. Alkohol. Nun schlämmt man das Produkt in 100 ccm Alkohol von 70 % auf und fügt bei 0° tropfenweise rauchende Salzsäure zu, bis schwach saure Reaktion auf Kongorot besteht. Nach dem Waschen mit Alkohol wiegt das rohe, aber farblose Diamid 12–13 g, entspr. etwa 60 % der Theorie. Man krystallisiert schließlich aus 50 ccm warmem Wasser und vervollständigt die Abscheidung durch Zusatz der gleichen Menge Alkohol.

Zur Analyse wurde nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Die lufttrockne Substanz verlor bei 70° und 15 mm nicht an Gewicht.

¹⁾ J 1859, 290.

0.1699 g Sbst.: 0.2148 g CO₂, 0.0871 g H₂O. — 0.1655 g Sbst.: 19.1 ccm N (18°, 767 mm, üb. 33-proz. KOH).

C₈H₁₂O₆N₂ (208.15). Ber. C 34.60, H 5.81, N 13.46.

Gef. » 34.49, » 5.74, » 13.48.

Das Amid krystallisiert aus Wasser in gut ausgebildeten, sechsseitigen Tafeln, die sich beim raschen Erhitzen gegen 170° unter Aufschäumen und Braunfärbung zersetzen. Beim Erhitzen mit Alkalien entweicht viel Ammoniak.

Zum gleichen Amid gelangt man übrigens auch, wenn man Diacetyl-zuckersäure-dilacton¹⁾ mit methylalkoholischem Ammoniak behandelt. (Gef. 34.50 % C, 5.96 % H und 13.49 % N.)

Abbau des *d*-Zuckersäure-diamids mit Brom und Alkali.

Als die heiß bereitete und rasch wieder abgekühlte Lösung von 8 g Zuckersäure-diamid in der 10-fachen Wassermenge mit 14 g Brom (etwas über 2 Mol.) und dann unter Kühlung und dauerndem Umschütteln im Laufe einer Minute mit starker Kalilauge in solcher Menge versetzt wurde, daß völlige Entfärbung eintrat, waren in erheblicher Menge Stoffe entstanden, die Fehlingsche Lösung reduzieren. Einer davon war der Dialdehyd der *l*-Weinsäure.

Da es wenig aussichtsreich erschien, den empfindlichen Aldehyd aus dem komplizierten Reaktionsgemisch zu isolieren, habe ich ihn zunächst mittels Phenyl-hydrazin in schwer lösliche Derivate übergeführt; und zwar erwies es sich als notwendig, die Base unverzüglich zuzusetzen, sobald das Zuließen der Kalilauge beendet war.

Als 10 g Base in die Reaktionsflüssigkeit eingetragen wurden, schied sich sofort ein gelbes, dickes Öl ab, das nach wenigen Minuten krystallinisch erstarrte. Nach einstündigem Stehen wurden 10 ccm Essigsäure (50-proz.) zugesetzt, der Niederschlag filtriert und wiederholt mit Wasser gewaschen. Ausbeute wechselnd, durchschnittlich gegen 2.5 g. Das Rohprodukt wurde erst mit etwa 15 ccm Essigäther aufgekocht, wobei viel in Lösung ging und in der Kälte mit viel Benzin versetzt. Dabei ging die Farbe meist in hellbraun über, besonders wenn die Operation wiederholt wurde. Jetzt erwärmte ich mit verd. Alkohol (75 proz.) und erzielte dadurch eine Trennung in zwei Hydrazone. Das in Lösung gegangene nenne ich *l*-Weinsäurealdehyd- α -diphenylhydrazon, das schwerer lösliche wird als β -Form bezeichnet. Bei allen diesen Operationen ging aber die Ausbeute stark zurück.

l-Weinsäuredialdehyd- α -di-phenylhydrazon: Es krystallisierte aus der verdünnt-alkoholischen Lösung in eigentümlichen,

¹⁾ Baltzer, A. 149, 241 [1869]; Maquenne, Bl. [2] 48, 720 [1887]; Kiliani, B. 22, 525 [1889].

3-6-seitigen Blättern, deren Menge auf Wasser-Zusatz noch zunahm. Durch erneute Krystallisation aus wasserhaltigem Alkohol erhielt ich sie so gut wie farblos mit nur ganz geringem Stich ins gelbliche.

Beim Erhitzen auf 100° unter 17 mm Druck verlor die lufttrockne Substanz nicht an Gewicht.

0.1514 g Sbst.: 0.3582 g CO₂, 0.0849 g H₂O. — 0.1661 g Sbst.: 26.7 ccm N (17°, 757 mm, üb. 33-proz. KOH). — 0.1548 g Sbst.: 25.8 ccm N (22°, 758 mm).

C₁₆H₁₈O₂N₄ (298.26). Ber. C 64.39, H 6.08, N 18.79.

Gef. » 64.54, » 6.28, » 18.62, 18.90.

Für die optische Untersuchung diente die Lösung in Pyridin. Ein 5-mal aus verd. Alkohol krystallisiertes Präparat zeigte

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-2.24^\circ \times 2.5270}{1 \times 0.9869 \times 0.0576} = -99.6^\circ \text{ (in Pyridin).}$$

Und bei nochmaliger Krystallisation änderte sich der Wert nur wenig. Trotzdem muß das Präparat noch nicht einheitlich gewesen sein, denn ich habe gelegentlich und bei systematischen Fraktionierungsversuchen noch höherdrehende Präparate erhalten bis zu -116°. In Anbetracht der schwierigen Materialbeschaffung habe ich auf völlige Entwirrung des Gemisches der Isomeren verzichten müssen.

Statt in den zuvor erwähnten 3-6-seitigen Blättern, wird das α -Dihydrizon öfters auch in mikroskopischen Nadelchen erhalten. Es färbt sich bei ziemlich raschem Erhitzen von etwa 160° an zunehmend braun und zersetzt sich bei 177—179° (unkorr.) völlig. Sie lösen sich ziemlich leicht in Aceton, Essigäther und Alkohol, besonders in der Wärme, schwer in Wasser, Benzol und Chloroform.

Die Löslichkeit ist also in einer Reihe von Lösungsmitteln erheblich größer als beim Di-phenylhydrizon des Meso-weinsäurealdehyds von Wohl und Mylo¹⁾. Trotzdem konnten wir auch aus unserem Präparat kein Osazon erhalten. Beachtenswert erscheint ferner die nahezu fehlende Färbung unseres Hydrazons, da das Derivat des Meso-aldehyds nach den Beobachtungen der eben genannten Forscher rein gelb ist.

l-Weinsäuredialdehyd- β -di-phenylhydrizon: Es ist in wechselnden, oft auch nur sehr geringen Mengen dem rohen Hydrizon beigemischt, bildet dessen schwer löslichen Anteil und bleibt beim Auslaugen mit warmem, wäßrigem Alkohol zum großen Teil zurück. Um es von beigemischten Fremdstoffen zu trennen, haben wir zunächst im Soxhlet-Apparat mit Methylalkohol extrahiert, solange im Siedekolben noch erhebliche Krystallisation erfolgte, und diese

¹⁾ B. 45, 346 [1912].

Abscheidung dann wiederholt durch Aufnahme in warmem Pyridin und Wiederabscheiden mit verd. Essigsäure umgelöst. Auch dieses Isomere kristallisiert wie die α -Form ohne Lösungsmittel.

0.1331 g Sbst.: 0.3144 g CO₂, 0.0725 g H₂O. — 0.1509 g Sbst.: 25.2 ccm N (23°, 752 mm, üb. 33-proz. KOH).

C₁₆H₁₈O₂N₄ (298.26). Ber. C 64.39, H 6.08, N 18.79.

Gef. » 64.42, » 6.09, » 18.72.

Das Drehungsvermögen war recht gering. Bei verschiedenen Präparaten fanden wir Werte für $[\alpha]_D$ zwischen -1° und -2° . Da die verwendete Pyridin-Lösung aber nur 2-proz. war, können diese Zahlen keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen, um so mehr als auch geringfügige Beimengungen des hochdrehenden α -Isomeren einen erheblichen Einfluß auf die beobachteten Werte ausüben mußten.

Schiefwinklige, oft langgestreckte, flache, 4—6-seitige Formen. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Wie die α -Form nahezu farblos. Beim raschen Erhitzen erfolgt von etwa 170° an zunehmende Bräunung, die bei 190° stark wird, bis schließlich bei 195° unter Aufschäumen völlige Zersetzung eintritt.

Mono-phenylhydrazon des *l*-Weinsäuredialdehyds.

5 g α -Di-phenylhydrazon wurden mit der Lösung von 6 g Benzaldehyd in 40 ccm 50 proz. Alkohol unter häufigem Umschütteln auf 70—75° erwärmt. Bei dieser Temperatur löste sich die Substanz bald zum größten Teil und nach etwa 10 Min. trat an ihre Stelle ein dicker Niederschlag farbloser Nadelchen des Benzaldehyd-phenylhydrazons. Nach weiteren 20 Min. wurde abgekühlt und allmählich mit der mehrfachen Menge Wasser versetzt, wobei schließlich beträchtliche ölige Abscheidung erfolgte. Unbekümmert um diese, wurde abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Im Filtrat begann manchmal schon hierbei die Abscheidung farbloser, glänzender Nadeln oder Prismen, oder die Krystallisation erfolgte doch beim Verdampfen des ausgeätherten Filtrates unter vermindertem Druck auf 10—20 ccm. Die Ausbeute betrug bis zu 2.2 g, war aber meist geringer. Das so erhaltene Mono-phenylhydrazon des Dialdehyds war schon ziemlich rein. Zur völligen Reinigung wurde in sehr wenig heißem Alkohol von 50 % gelöst, durch Wasser-Zusatz in der Kälte wieder abgeschieden und nach Wiederholung der Operation im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1519 g Sbst.: 0.3212 g CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.1565 g Sbst.: 17.5 ccm N (13°, 765 mm, über 33-proz. KOH). — 0.0727 g Sbst.: 8.2 ccm N (13°, 763 mm).

C₁₀H₁₂O₃N₂ (208.17). Ber. C 57.67, H 5.81, N 13.46.

Gef. » 57.68, » 5.95, » 13.31, 13.39.

Für das Mono-phenylhydrazon läßt sich kein bestimmter Schmelzpunkt angeben, weil verschiedene Präparate, deren elementare Zusammensetzung durch die Analyse kontrolliert war, sich beim Erhitzen ungewöhnlich stark voneinander unterschieden. Eines schmolz schon bei 93—94°, ein anderes erst bei 122—123°, und in einem dritten Fall wurden noch höhere Werte (145° unter Zersetzung) gefunden. Dagegen stimmten die Drehungswerte mehrerer Präparate hinreichend überein:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-2.73^{\circ} \times 3.6292}{1 \times 0.9222 \times 0.0588} = -182.7^{\circ} \text{ (in 50-proz. Alkohol).}$$

Anderer Präparate zeigten $[\alpha]_D = -183.2^{\circ}$ und 182.5° .

Das Hydrazon löst sich leicht in Essigäther, warmem Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Wasser, Äther und Petroläther.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Genau so verhält sich das Di-phenylhydrazon

Bei der Behandlung mit Phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Lösung wird das Di-phenylhydrazon zurückerhalten. (Gef. 64.39 % C, 6.29 % H, 18.69 % N, statt 64.39 % C, 6.08 % H und 18.79 % N.)

Umwandlung in *l*-Weinsäure: Da bei der Brom-Oxydation die Anwesenheit von Phenylhydrazin stört, habe ich dafür nicht Mono- oder Dihydrazon direkt verwendet, sondern bin folgendermaßen verfahren: 2 g Dihydrazon wurden in der oben geschilderten Weise mit Benzaldehyd behandelt, das größtenteils entstandene Monophenylhydrazon wie angegeben entfernt, die wäßrige Mutterlauge davon auf 20 ccm verdünnt und mit 3 g Brom versetzt, wobei stark milchig-ölige Abscheidung erfolgte. Dann wurde im zugeschmolzenen Rohr unter häufigem Umschütteln 4 Stdn. auf 50° erwärmt. Von dem abgeschiedenen dunklen Öl, das seine Entstehung der Einwirkung des Halogens auf noch vorhanden gewesene Derivate des Phenylhydrazins verdanken dürfte, konnte leicht abgegossen werden. Als jetzt auf wenige ccm verdampft und mit essigsauerm Kalium versetzt wurde, trat beim Reiben sofort erhebliche Krystallisation ein. Beigemengte, stark gefärbte Substanzen ließen sich durch Krystallisation der Substanz aus heißem Wasser unter Anwendung von Tierkohle unschwer entfernen. Aus dem farblosen Filtrat krystallisierte das saure Kaliumsalz der *l*-Weinsäure bald in sehr hübschen, glasglänzenden Formen. 0.16 g.

Das Salz war frei von Krystallwasser.

0.1017 g Sbst.: 0.0463 g K_2SO_4 .

Ber. K 20.77. Gef. K 20.61.

Die Lösung des Salzes in der 10-fachen Menge *n*-Salzsäure drehte 0.83° nach links, während Fischer für das Salz der *d*-Säure unter den gleichen Umständen +0.82° fand¹⁾.

¹⁾ B. 29, 1332 [1896].

Umwandlung des Weinsäuredialdehyd-mono-phenyl-
hydrazons in die Verbindung $C_{10}H_8ON_2$.

Die Lösung von 1 g Hydrazon in 50 ccm trockenem Methylalkohol, der etwa 1 % Salzsäuregas enthielt, wurde 1—2 Tage bei 20° aufbewahrt. Beim Verdampfen hinterblieb dann eine schwach gefärbte, krystallinische Substanz, das salzsaure Salz der Base $C_{10}H_8ON_2$, das aus Methylalkohol leicht rein zu erhalten war. Sechseckige, langgestreckte Platten oder feine Nadeln, die sich im Capillarrohr gegen 213° (unkorr.) unter Braunfärbung und Aufschäumen zersetzen. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol. Die Bildung der Verbindung aus dem Hydrazon verläuft nahezu quantitativ. Das Salz ließ keine optische Aktivität erkennen.

0.1519 g Sbst.: 0.3217 g CO_2 , 0.0615 g H_2O . — 0.1522 g Sbst.: 17.5 ccm N (19°, 759 mm, über 33 proz. KOH). — 0.1942 g Sbst.: 0.1339 g AgCl.

$C_{10}H_8ON_2, HCl$ (208.59). Ber. C 57.55, H 4.31, N 13.44, Cl 17.07.

Gef. » 57.78, » 4.53, » 13.25, » 17.05.

Die freie Base entsteht daraus bei der Einwirkung von Pottasche in konzentrierter wäßriger Lösung als rasch erstarrendes Öl. Aus Alkohol oder Essigäther glasglänzende, sechseckige Tafeln oder flächenreiche Formen. Beim Erhitzen im Capillarrohr erfolgt je nach dem Tempo der Wärmezufuhr bei 160—170° völlige Zersetzung unter Schwarzfärbung. Die Base reduziert Silberlösung nicht.

Ber. N 16.28. Gef. N 16.22.

Nitrat: Aus dem Chlorhydrat mit starker Salpetersäure in schönen Platten, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten (ber. N 16.60, gef. N 16.80). Beim Trocknen bei 36° und 1 mm Druck über P_2O_5 ging das Gewicht der lufttrocknen Substanz um 7.4 % zurück (ber. 7.1 %). Jetzt wurde gef. N 18.00 % statt ber. N 17.88 %.

Pikrat: Hell kanariengelbe Prismen, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, leichter in verdünntem.

Ber. N 17.46. Gef. N 17.63.

Das Nitrit scheint in den mikroskopischen Nadelchen vorzuliegen, welche sich bei der Umsetzung des Chlorhydrats mit Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung abscheiden. Sie zersetzen sich beim Stehen mit der Mutterlange unter dauernder Abgabe von nitrosen Gasen. In der Wärme vollzieht sich der Vorgang rasch, und die erhaltene wäßrige Lösung scheidet mit Pottasche eine krystallisierte Base ab, welche die größte Ähnlichkeit mit der Base $C_{10}H_8ON_2$ hat und auch deren Zersetzungspunkt, Krystallform und analytische Zusammensetzung besitzt.

Bei diesen Versuchen hatte ich mich wieder der eifrigen und geschickten Hilfe von Frl. L. Witte zu erfreuen.