

Man kann auf Grund der beim 2-Methyl-, 2,5-Dimethyl- und 2,4,7-Tri-methyl-indol erhaltenen Resultate bestimmt voraussehen, daß alle aus den Homologen der Xylidine erhaltenen Indole bei der Reduktion reine Anilinasen liefern werden, muß aber freilich damit rechnen, daß die Ausbeuten sich vielleicht nur in mäßigen Grenzen halten werden.

**74. Heinz Ohle: Über Aceton-Zucker und ihre Derivate, I.:
Die Konstitution der Diaceton-glucose und über eine neue Benzoyl-
monoaceton-glucose.**

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

(Eingegangen am 5. Januar 1924.)

Die Kenntnis der Konstitution der Aceton-Derivate von Zuckern ist nicht allein für synthetische Zwecke von großer Bedeutung, sie dürfte auch von einigem Nutzen sein für die Ableitung der Ringstruktur und die Erkennung feinerer Konstitutionsunterschiede der Stammsubstanzen. Speziell vom letzten Standpunkt aus gewinnt die Arbeit von Irwine und Patterson¹⁾ über Diaceton-fructose und -glucose an Interesse. Abweichend von den Anschauungen der anderen Forscher, die über diesen Gegenstand gearbeitet haben und als wahrscheinlichen Ausdruck für das chemische Verhalten der Diaceton-glucose Formel I betrachten, gelangen die englischen Autoren zu II, in der also die endständige primäre Alkoholgruppe unsubstituiert ist und der Zuckerkomplex einen 1,3-Oxydring enthält. Ihr Beweis gliedert sich demgemäß in 2 Teile: 1. Die aus der Methyl-diaceton-glucose durch Aceton-Abspaltung erhaltene Monomethyl-glucose liefert bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure bei 60–80° einen Sirup, den die Forscher als ein Methyl-gluconsäure-lacton (VI) ansprechen²⁾, woraus sie folgern, daß die CH₃-Gruppe sich in Stellung 6 befinden müsse. Die Beweiskraft dieses Befundes wird sehr erschüttert durch die Feststellung von Levene und Mayer³⁾, daß die gleiche Monomethyl-glucose bei Behandlung mit dem gleichen Agens, konz. Salpetersäure, aber in der Kälte ein Monolacton einer methylierten Zuckersäure ergibt, dem sie Formel VII zuschreiben. Der Deutung dieses abweichenden Ergebnisses seitens der amerikanischen Autoren als einen durch die amorphe Natur des Irvineschen Präparates bedingten Beobachtungsfehler kann ich mich nicht anschließen. Die Ursache dieser Zweideutigkeit dürfte viel eher in der Methode zu suchen sein. Über Methyl-Wanderungen bei mehrwertigen Alkoholen wissen wir zwar zurzeit noch nichts Sicheres. Jedoch verdient die Beobachtung von Freudenberg und Hixon⁴⁾, daß bei Einwirkung von sehr verdünnter Schwefelsäure auf Methyl-diaceton-mannose nicht nur die Acetonreste, sondern auch das Methyl abgestoßen werden, die nachdrücklichste Beachtung; denn sie zeigt, daß auch ätherartig gebundenes Methyl unter Umständen sehr locker sitzen kann. In Anbetracht dieser Tatsache bin ich eher geneigt, die anscheinend widersprechenden Resultate Irvines und Levenes auf eine Methyl-Wanderung zurückzuführen, und zwar muß dieselbe, wie aus den weiteren Ausführungen hervorgehen wird, bei der energischeren Reaktion Irvines eingetreten sein.

¹⁾ Soc. 121, 2146 [1922].

²⁾ Irvine und Hogg, Soc. 105, 1386 [1914].

³⁾ J. Biol. Chem. 54, 805 [1922].

⁴⁾ B. 56, 2119 [1923].

Der 2. Teil der Irvineschen Beweisführung knüpft an die Monoaceton-glucose an, deren Zuckerskelett er dieselbe Struktur zuerteilt wie der Diaceton-glucose. Die aus der Trimethyl-monoaceton-glucose gewonnene Trimethyl-glucose zeigt chemisch ein durchaus anderes Verhalten als die normalen Methyl-glucosen, insbesondere als die obige Monomethyl-glucose. Sie ist ferner im Gegensatz zu dieser linksdrehend. Da nun die Methyl-derivate der α - und β -Glucose alle dextrogyr sind, die der γ -Glucose aber nach links drehen, so sollen sich die linksdrehenden Acetonverbindungen, sowie die Trimethyl-glucose von dieser γ -Reihe ableiten. Bei der Umwandlung der lävogyren Methyl-diaceton-glucose in die rechtsdrehende Monomethyl-glucose sollte also außer der Aceton-Abspaltung noch eine Ring-Erweiterung stattfinden, die bei der Trimethyl-monoaceton-glucose mangels eines freien Hydroxyls unmöglich ist.

Aus den optischen Eigenschaften dieser Substanzen so weittragende Schlüsse auf ihre Konstitution zu ziehen, scheint mir angesichts des zur Zeit noch unzulänglichen Materials verfrüht und die Zulässigkeit des Irvineschen Verfahrens, aus dem Drehungssinn auf die Konstitution zu schließen, im Hinblick auf die weiter unten mitgeteilten Versuche zum mindesten sehr zweifelhaft zu sein. Das auffallende Verhalten der Irvineschen Trimethyl-glucose ist indessen eine nicht zu leugnende Tatsache und muß für spätere Konstitutionsbetrachtungen im Auge behalten werden. Die Existenz eines 1,3-Oxydringes in diesen Verbindungen wird jedoch von Freudenberg und Doser⁵⁾ auf Grund der Überführung ihrer Hydrazino-diaceton-glucose in 3-Glyceryl-pyrazol in Abrede gestellt. So bestechend ihre Argumente erscheinen, eine schwache Stelle ist auch in ihren Beweisen enthalten. Die Behandlung der Hydrazino-diaceton-glucose mit rauchender Salzsäure ist auch bei Zimmertemperatur ein so energischer Eingriff, daß seine Anwendung zur Konstitutionsermittlung in der Zuckerchemie wenigstens bei dem augenblicklichen Stande unserer Kenntnisse leicht zu Fehlschlüssen Anlaß geben könnte. Die Möglichkeit, daß der Hydrazinrest vor der Kupplung seiner NH_2 -Gruppe mit der freiwerdenden Aldehydgruppe des Zuckers seinen Platz wechselt, liegt nicht so fern, als daß sie in diesem Falle a priori als ausgeschlossen gelten könnte.

Einen wesentlichen Fortschritt für die Lösung dieses Problems versprach ich mir von der Auffindung isomerer Substitutionsprodukte der Monoaceton-glucose und der Untersuchung ihrer Beziehungen zueinander und zu den Stammsubstanzen unter Anwendung möglichst milder Reaktionen. Äußere Gründe veranlaßten mich zunächst zum Studium der Schwefelsäure-halbestere der Monoaceton-glucose⁶⁾. Rückschlüsse auf die uns hier interessierenden Fragen lassen die dort erhobenen Befunde indessen zur Zeit noch nicht zu, weswegen ich von ihrer Erörterung an dieser Stelle Abstand nehme. Günstigere Resultate erzielte ich dagegen bei den Benzoylderivaten.

Die von E. Fischer und Noth⁷⁾ beschriebene Monobenzoyl-monoaceton-glucose ist nicht das primäre Abbauprodukt der Benzoyl-diaceton-glucose. Nimmt man nämlich die Aceton-Abspaltung unter solchen Bedingungen vor, daß bei der Aufarbeitung jegliche Alkalisierung vermieden wird, so gelangt man zu einem Isomeren derselben, das wohl

⁵⁾ B. 56, 1243 [1923].

⁶⁾ Bio. Z. 136, 428 [1923].

⁷⁾ B. 51, 324 [1918].

gegen schwache Säuren, soweit keine Verseifung stattfindet, beständig ist, nicht aber gegen Alkalien. Schon Spuren davon genügen, um die neue, bisher noch nicht krystallisiert erhaltene Substanz in die bekannte von Fischer und Noth umzuwandeln.

Wie E. Fischer⁸⁾ zeigte, findet bei den Acylderivaten des Glycerins eine Wanderung der Substituenten von der sekundären zur primären Carbinolgruppe statt, sofern eine derselben frei ist, und die Experimente von E. Fischer, Pfähler und Brauns⁹⁾ erbringen den Nachweis, daß allgemein Acyl-Wanderungen durch alkalische Mittel katalysiert werden. In Analogie zu diesen Tatsachen dürfte auch die obige Umwandlung als eine Wanderung der Benzoylgruppe von einer sekundären zu der primären Alkoholgruppe zu deuten sein. Dieser Analogieschluß wird durch folgende Tatsachen gestützt: 1. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Monoaceton-glucose in Pyridin entsteht als einziges faßbares Reaktionsprodukt die Fischersche Benzoylverbindung. Die Bildung ihres neuen Isomeren findet unter diesen Bedingungen nicht in nachweisbarem Umfange statt. Da nächst dem glucosidischen OH der Glucose das OH in Stellung 6 am reaktionsfähigsten ist, wäre also jene Substanz als 6-Benzoyl-monoaceton-glucose anzusprechen. 2. Die neue Benzoyl-monoaceton-glucose liefert bei erschöpfender Benzoylierung die gleiche Tribenzoyl-monoaceton-glucose wie das krystallisierte Isomere. Da unter den Reaktionsbedingungen beide Verbindungen beständig sind, ist damit bewiesen, daß die Struktur des Glucose-Komplexes in den beiden Benzoyl-monoaceton-glucosen identisch ist und die Umwandlung des amorphen in das krystallisierte Benzoylderivat nur auf eine Acyl-Wanderung zurückzuführen sein kann. Die Umkehrung des Vorganges, die Gewinnung der neuen Verbindung aus der Fischerschen, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen. Daß diese umgekehrte Isomerisierung aber tatsächlich möglich ist, beweisen die Versuche von Fischer und Noth (l. c.), nach denen die krystallisierte Benzoylverbindung in die bekannte Benzoyl-diaceton-glucose zurückverwandelt werden kann. Allerdings könnte dieser Umstand auch gegen die obige Argumentation geltend gemacht werden.

Um diesem Einwande zu begegnen, muß gezeigt werden, daß die von jenen Autoren als Katalysator verwendete Salzsäure umlagernd wirkt, und daß mehrwertige Alkohole mit 2 benachbarten freien OH-Gruppen auch unter ganz milden Bedingungen, also ohne Gegenwart von Salzsäure oder anderen Säuren, sich mit Aceton kondensieren lassen. Das ist in der Tat der Fall. Monoaceton-glucose geht mit Aceton und entwässertem Kupfersulfat ebenso leicht wie mit HCl in Diaceton-glucose über. Analog reagieren Glycerin und α -Benzoyl-glycerin. Besonders der letzte Fall ist insofern wichtig, als er zeigt, daß eine Benzoylgruppe normalerweise kein Hindernis für die Kondensationsfähigkeit darstellt, natürlich immer unter der Voraussetzung, daß noch zwei freie benachbarte Hydroxyle vorhanden sind. Die Fischersche Monobenzoyl-monoaceton-glucose wird nach diesem Verfahren nicht acetoniert. Diese Feststellung würde endgültig für Formel VIII entscheiden, wenn nicht das Verhalten der neuen, amorphen Monobenzoyl-monoaceton-glucose neue Komplikationen hineinbrächte. Diese Verbindung sollte, gleichgültig ob wir sie

⁸⁾ B. 53, 1621 [1920]. ⁹⁾ B. 53, 1634 [1920].

als 3-Benzoyl-monoaceton-glucose furoider Struktur oder als 4-Benzoyl-monoaceton-glucose mit einem 1,3-Oxydring auffassen, auch unter diesen milden Bedingungen mit Aceton reagieren. Das ist nicht der Fall.

Eine Erklärung für diesen negativen Ausfall ist zwar leicht zu geben; aber ob sie stichhaltig ist, darüber läßt sich vorläufig streiten. Die spielend leichte Umwandlung der amorphen in die krystallisierte Verbindung läßt auf eine Beziehung der primären Carbinolgruppe zu der sekundären, die in der Diaceton-glucose frei ist, schließen. In der neuen Benzoylverbindung könnten diese beiden Gruppen vermittels des Carbonyls der Benzoylgruppe durch einen Nebenvale n z r i n g in Verbindung stehen, wodurch die leichte Reaktionsfähigkeit mit Aceton aufgehoben wird. Die Gruppe $< \text{CH}_2 \cdot \text{O}$ würde also die Valenz des C der CO-Gruppe stärker beanspruchen als die $\cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$ -Gruppe, so daß im ersten Falle weniger Energie zur Bindung des O der CO-Gruppe verfügbar ist und dieser Valenz-Überschuß des O zur Herstellung der Nebenvale n z b i n d u n g dient (vergl. Formel IX). Im andern Falle ist dieser Überschuß zu gering, um als reaktionshindernd in Erscheinung zu treten, wie z. B. beim α -Benzoyl-glycerin. Ist diese Deutung richtig, und ich hoffe den Beweis dafür baldigst erbringen zu können, so ist das refraktäre Verhalten der 6-Benzoyl-monoaceton-glucose nur mit Formel VIII vereinbar, nicht mit Formel X, und daraus würden sich dann für Mono- und Diaceton-glucose die Formeln IV und I ergeben. Ein solches Resultat würde auch alle Zweifel an der Beweisführung von Freudenberg und Doser beheben. Mit Sicherheit läßt sich jedenfalls schon jetzt sagen, daß die obigen Reaktionen mit der Irvineschen Formel II nicht in Einklang gebracht werden können. Als eine zweite Möglichkeit käme nur noch Formel III in Frage. Daß auch die oben angefochtene Schlußfolgerung Irvines aus dem Drehungssinn auf die Ringstruktur bei den Benzoylverbindungen versagt, also bei Verbindungen, denen nachweislich die gleiche Ringstruktur eigen ist, erhellt aus folgender Zusammenstellung:

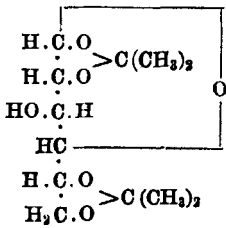
	$[\alpha]_D^{20}$	t	Lösungsmittel
Benzoyl-diaceton-glucose	- 49.7°	18°	Alkohol
Amorphe Benzoyl-monoaceton-glucose	- 26°	20°	"
6-Benzoyl-monoaceton-glucose	+ 7.4°	15°	"
Tribenzoyl-monoaceton-glucose	- 91.87°	23°	CCl ₄

Beschreibung der Versuche.

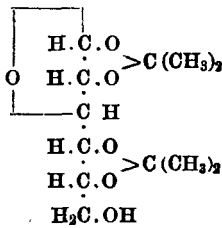
Darstellung der neuen Benzoyl-monoaceton-glucose.

Eine Lösung von 14 g Benzoyl-diaceton-glucose und 5 g Anilinchlorhydrat in 150 ccm absol. Alkohol wird 1 Stde. in gelindem Sieden erhalten, wobei sich die Flüssigkeit allmählich dunkelbraun färbt. Die geringe durch Anilinsalz erzeugte Acidität der Lösung reicht völlig hin, um in dieser Zeit den zweiten Isopropyliden-Komplex zum großen Teil abzuspalten. Die Aufhebung der sauren Reaktion läßt sich nun leicht dadurch erreichen, daß das bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum eingedampfte Reaktionsgut mit viel absol. Äther behandelt wird, wobei das Anilinchlorhydrat als braun gefärbtes Pulver ausfällt. Um den letzten Rest desselben zu entfernen, dampft man das Filtrat nochmals im Vakuum ein, nimmt wieder mit absol. Äther auf und schüttelt die noch stark gefärbte Lösung mehrere Stunden mit Tierkohle. Zur vollständigen Entfernung dieser zähe anhaftenden, gefärbten Verunreinigungen ist eine mehrfache Wiederholung dieser Operation, am besten unter Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel, erforderlich. Wie aus der Drehung und der Analyse dieses Präparates (1) hervorgeht, liegt augenscheinlich ein Gemisch von Benzoyl-mono- und -diaceton-glucose vor, welches durch Umlösen aus Benzol nicht zu trennen ist. 6-Benzoyl-monoaceton-glucose ist sowohl in Äther als auch

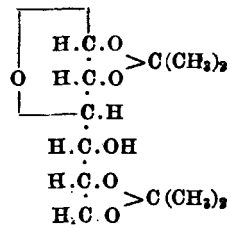
in Benzin praktisch unlöslich, auch in Gegenwart von Benzoyl-diaceton-glucose, kann also nicht vorhanden sein. Wenn sie sich gebildet hätte, müßte sie zusammen mit dem Anilinchlorhydrat ausgefallen sein. Der dort erhaltene Niederschlag macht aber nur 5 g aus, also ebenso viel wie die angewandte Menge des Salzes, und löst sich leicht in Wasser bis auf eine Spur brauner Flocken. 6-Benzoyl-monoaceton-glucose ist also nicht entstanden. Die Abtrennung der neuen Benzoyl-monoaceton-glucose vom unveränderten Ausgangsmaterial gelingt aber durch Fällung der Lösung des Präparates 1 in der 5-fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff mit dem doppelten Volumen Petroläther, wodurch Benzoyl-diaceton-glucose allein nicht ausgeschieden wird; selbst die 3—4-fache Menge Petroläther reicht zu diesem Zweck nicht aus.



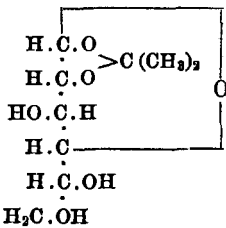
I.



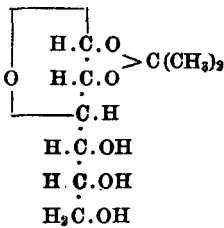
II.



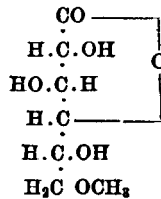
III.



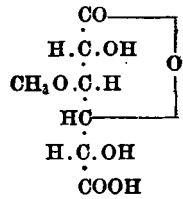
IV.



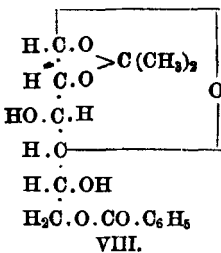
V.



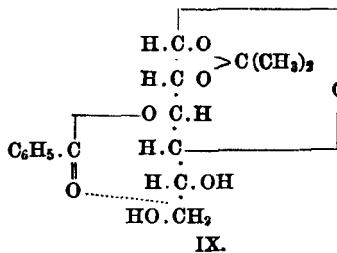
VI.



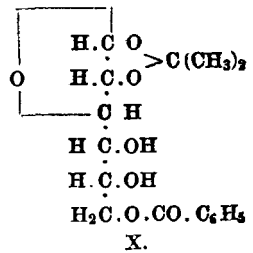
VII.



VIII.



IX.



X.

Die auf diesem Wege durch alternierendes Umfällen und Behandeln mit Tierkohle aus Präparat 1 erhaltenen Fällungen zeigten in alkohol. Lösung folgende Drehungen:

- Präparat 1: $[\alpha]_D^{18} = 83.79^\circ$ ($c = 3.64$; $l = 9.47$ cm).
 » 2: $[\alpha]_D^{17} = 23.10^\circ$ ($c = 4.617$; »).
 » 3: $[\alpha]_D^{20} = 26.40^\circ$ ($c = 4.88$; »).
 » 4: $[\alpha]_D^{20} = 26.06^\circ$ ($c = 4.741$; »).

Für ein anderes analog gewonnenes Präparat wurde gefunden:

$$[\alpha]_D^{18} = -26.00^\circ \quad (c = 2.154; l = 10 \text{ cm}).$$

Analysen:

Präparat 1: 0.1974 g Sbst.: 0.4276 g CO₂, 0.1112 g H₂O. — Präparat 1: 0.1149 g Sbst.: 0.2518 g CO₂, 0.0688 g H₂O.

C₁₆H₂₀O₇. Ber. C 59.22, H 6.23. C₁₉H₂₄O₇. Ber. C 62.67, H 6.65
Gef. 1. » 60.46, » 6.30. Gef. 4. » 59.77, » 6.72.

Die Analysenpräparate wurden im Vakuum über P₂O₅ bei Zimmertemperatur getrocknet.

Das Harz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin und Petroläther leicht löslich, auch in Wasser mäßig löslich. Es ist im Hochvakuum unter teilweiser Zersetzung und Umlagerung in 6-Benzoyl-monoaceton-glucose flüchtig. Die wäßrige Lösung der neuen Verbindung scheidet auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak oder Natronlauge alsbald Krystalle des Isomeren ab. Auf Zusatz größerer Mengen Pyridin bleibt die Flüssigkeit stundenlang homogen; erst am folgenden Morgen war das Isomere auskrystallisiert. In wasserfreiem Pyridin kann die amorphe Benzoyl-monoaceton-glucose 2 Tage bei 50° aufbewahrt werden, ohne daß sich die Drehung des Präparates wesentlich ändert.

Um nachzuweisen, daß in Präparat 1 noch beträchtliche Mengen Benzoyl-diaceton-glucose enthalten sind, wurden die Tetrachlorkohlenstoff-Petroläther-Mutterlaugen von Präparat 2 im Vakuum eingedampft. Der Rückstand war jedoch in der üblichen Weise nicht zum Erstarren zu bringen. Augenscheinlich verhindern die noch in Lösung gebliebenen Reste der Monoacetonverbindung die Krystallisation. Daher wurde der Sirup mit NH₃-haltigem Wasser 1 Stde. maceriert, wodurch er in eine halbsteife, gut filtrierbare Masse übergeht, die reichlich mit Wasser gewaschen und dann mit Äther ausgelaugt wird. Dabei bleibt die nunmehr entstandene 6-Benzoyl-monoaceton-glucose zurück, und aus dem ätherischen Extrakt läßt sich noch ca. 1 g Benzoyl-diaceton-glucose isolieren.

Diese Umesterung gibt nun ein bequemes Verfahren an die Hand, um den Reinheitsgrad der Präparate zu bestimmen. Man läßt das Harz in Berührung mit NH₃-haltigem Wasser unter zeitweiligem Durchkneten der Masse 3—4 Stdn. stehen. Nach dieser Zeit ist der Prozeß beendet. Aus 1.6 g von Präparat 4 wurden 1.4 g 6-Benzoyl-monoaceton-glucose erhalten, die ohne weitere Reinigung schon den höchsten von mir beobachteten Schmp. 191—192° (unkorr.) zeigte. Fischer und Noth geben 195—197° (korr.) an. Das Präparat enthält also keine Benzoyl-diaceton-glucose mehr. Das Defizit von 0.2 g kann nur aus wasserlöslichen Substanzen, Monoaceton-glucose und Benzoesäure, bestehen, die sich durch die Verseifung bilden können. Denn die wäßrigen Mutterlaugen reduzieren Fehling'sche Lösung nicht, wohl aber nach dem Kochen mit verd. Salzsäure. Auch Präparat 2 liefert bereits reine 6-Benzoyl-monoaceton-glucose, allerdings in etwas geringerer Ausbeute: Aus 1.27 g wurden 1.05 g des krystallisierten Isomeren erhalten. In alkohol. Lösung geht die Umesterung viel langsamer vor statten, daher sind die Ausbeuten dann noch schlechter.

Zur Acetonierung wurde Präparat 2 nach der Trocknung im Vakuum über CaCl₂ in der 20-fachen Menge wasserfreien Acetons gelöst und mit dem gleichen Gewicht an entwässertem Kupfersulfat 36 Stdn. geschüttelt. Der nach Entfernung des Kupfersulfats und Verjagen des Lösungsmittels zurückbleibende sirupöse Rückstand wurde, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Aus den angewandten 1.75 g des Präparates 2 wurden nach der Umesterung in verd. Alkohol 1.2 g 6-Benzoyl-monoaceton-glucose zurückgewonnen. Die gleiche Menge desselben Präparates lieferte ohne vorherige Behandlung mit Aceton bei der Umesterung in verd. Alkohol 1.15 g des kry-

stallisierten Isomeren. Die Anwesenheit von Benzoyl-diaceton-glucose war nicht nachzuweisen.

Zur Überführung in Tribenzoyl-monoaceton-glucose diente ein Rohprodukt entsprechend Präparat 1, das also noch viel Benzoyl-diaceton-glucose enthielt. Aus 2.5 g desselben wurden insgesamt 1.4 g zentimeterlange Krystallnadeln vom Schmp. 120—121° und $[\alpha]_D = -94.2^\circ$ ($c = 4.374$; $l = 10$ cm; CCl_4) entsprechend 34% d. Th. gewonnen. Fischer erhielt aus 6-Benzoyl-monoaceton-glucose 61% d. Th. Die schlechte Ausbeute dürfte auf die Gegenwart von Benzoyl-diaceton-glucose zurückzuführen sein.

6-Benzoyl-monoaceton-glucose aus Monoaceton-glucose¹⁰⁾.

Zu 24 g Monoaceton-glucose ($\frac{1}{10}$ Mol. = 22 g) in 75 ccm Pyridin läßt man $\frac{1}{10}$ Mol. Benzoylchlorid langsam unter Rühren innerhalb 1 Stde. eintropfen, wobei die Temperatur auf ca. 35° steigt. Das Lösungsmittel wird nach Aufbewahren über Nacht im Vakuum entfernt, der sirupöse Rückstand mit viel Wasser durchgeknetet, wobei er sofort krystallinisch wird, abgesaugt, auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umgelöst. Ausbeute 18 g. Die alkohol. Mutterlaugen geben noch 0.5 g. Die sofortige Ausscheidung der 6-Benzoyl-monoaceton-glucose unter den obigen Bedingungen beweist, daß sie das primäre Reaktionsprodukt ist und sich nicht erst aus einem Isomeren durch Umesterung gebildet hat. Die wäßrigen Mutterlaugen scheiden selbst nach 2-tägigem Stehen keine Krystalle mehr aus. Sie werden, mit der dem angewandten Benzoylchlorid äquivalenten Menge Natronlauge versetzt, im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol von den Na-Salzen getrennt. Beim Verdunsten hinterläßt die alkohol. Lösung einen Krystallbrei, der an Essigester 5 g Monoaceton-glucose abgibt. Das Auftreten von 6-Benzoyl-monoaceton-glucose im Verlaufe der Aufarbeitung wurde nicht beobachtet, mithin ist das Vorkommen der neuen Benzoyl-monoaceton-glucose unter den Reaktionsprodukten ausgeschlossen. Von den 22 g Monoaceton-glucose wurden also 70.7% d. Th. als solche bzw. als Benzoylderivat wiedergefunden. Ob in den restlichen 30% noch eine andere Substanz vorhanden ist, konnte bisher nicht entschieden werden.

75. William Küster und Paul Schlack: Über die Bildung von Pyrrol-Derivaten aus Amidn von β -Diketonsäure-estern. (Nach Versuchen der HHrn. Dipl.-Ing. E. Erfle und Walter Heess.)
[Aus d. Laborat. für organ. u. pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule zu Stuttgart.]
(Eingegangen am 7. Januar 1924.)

Die mit Hilfe von Oxalester dargestellten Dicarbonylverbindungen eignen sich wenig oder nicht zur Gewinnung von Pyrrol-Derivaten nach der Methode von Knorr, sei es, daß man die Nitroso-Komponente in saurer oder in alkalischer Lösung reduziert. Die ungenügenden Ausbeuten dürften mit dem stark sauren Charakter dieser β -Diketon-Derivate im Zusammenhang stehen, der sich u. a. darin äußert, daß z. B. das komplexe Eisensalz des Oxalyl acetons sich bereits mit Hilfe von frisch gefälltem Ferrihydroxyd herstellen und im krystallisierten Zustande gewinnen läßt. Wir haben daher versucht, die sauren Eigenschaften durch Einführung von Stickstoff

¹⁰⁾ vergl. dazu auch Bio. Z. 131, 613 [1922].