

Die ätherische Lösung wurde eingedunstet und der Rückstand 3 Stdn. mit methylalkoholischer Kalilauge gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand einer Dampf-Destillation unterworfen. Dabei wurde eine Menge unverändertes Diphenyl wiedergewonnen. Darauf wurde der Inhalt des Dampfkolbens sauer gemacht und von neuem Dampf durchgeleitet. Im Destillat wurden darauf 0.34 g Benzoesäure und 0.05 g Phenol durch Titration festgestellt.

Im Dampfkolben hinterblieb dabei ein braunes Harz, das gepulvert und scharf getrocknet wurde. Beim Auflösen dieses Harzes in möglichst wenig Benzol und Verdünnen der Lösung mit Alkohol krystallisierten 400 mg einer bei 205–206° schmelzenden Substanz aus, die sich als Terphenyl erwies.

Es wurden also aus 0.0105 Mol des Peroxydes erhalten: 0.0028 Mol in Estern gebundene Benzoesäure, 0.0005 Mol esterifiziertes Phenol, 0.0017 Mol Terphenyl, eine geringe Menge Quaterphenyl und viel Harz.

Nach unserem Reaktionsschema sollte auch eine dem Terphenyl äquivalente Menge (0.2 g) Benzoesäure entstehen; da aber das Volumen der angesäuerten Kalilauge nahezu 100 ccm betrug, ist es verständlich, daß alle Benzoesäure in Lösung blieb. Bemerkenswert ist hier die Bildung einer geringen Menge Phenolester, die wohl nur erklärt werden kann durch die Einwirkung des Peroxyds auf Benzol, das nach der Nebenreaktion: $C_6H_5CO.O.O.COC_6H_5 + H.C_6H_4.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CO.O.C_6H_4.C_6H_5 + C_6H_6 + CO_2$ entstanden ist.

Genauere Versuche über die Einwirkung des Dibenzoylperoxyds auf Diphenyl sind im Gange.

Laborat. d. N. V. Noury & Van der Lande, Deventer und Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Delft, im November 1924.

56. Karl Freudenberg und Arnold Doser: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, V.¹⁾: Die Synthese von Amino hexosen aus Galaktose.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1924.)

Die Chemie der Amino-zucker ist noch recht wenig entwickelt, obwohl die biologische Bedeutung dieser Stoffe längst erkannt ist.

Von natürlichen Amino-zuckern ist, außer dem Glucosamin (Chitosamin), nur das Chondrosamin²⁾, eine 2-Amino-galaktose oder -talose, gut untersucht; eine Amino-galaktose aus Froscheiern ist umstritten³⁾. Als synthetisches Verfahren konnte bis jetzt nur der zunächst zu den 2-Amino-hexonsäuren führende Aufbau der Pentosen mit Ammoniak und Blausäure systematisch angewendet werden, zuerst von E. Fischer und H. Leuchs⁴⁾, dann in großem Maßstabe von P. A. Levene⁵⁾ und seinen Mitarbeitern. Vereinzelt Synthesen führten zu einem 6-Amino-methylglucosid (aus 6-Brom-methylglucosid)⁶⁾ und zur 1-Amino-fructose⁷⁾ aus Glucosazon.

¹⁾ IV. Mitteilung: B. 56, 2119 [1923].

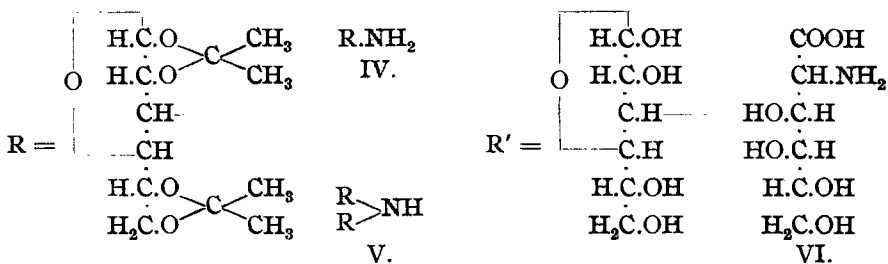
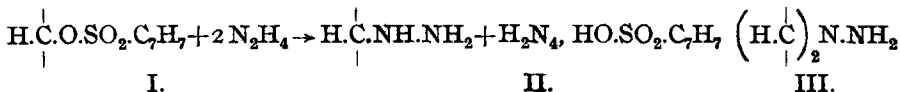
²⁾ P. A. Levene, Journ. Biol. Chem. 36, 73 [1918]; Monographs of the Rockefeller Inst. 18, 20 [1922].

³⁾ Fr. N. Schulz und Fr. Ditthorn, H. 29, 373 [1900]; Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma, Chem. Weekbl. 4, 407 [1907].

⁴⁾ B. 36, 24 [1902]. ⁵⁾ Monographs, I. c.

⁶⁾ E. Fischer und K. Zach B. 44, 132 [1911], 45, 3761 [1912].

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues und, wie wir glauben, allgemeiner verwendbares Verfahren mitgeteilt, das gestattet, einzelne alkoholische Hydroxyle der Monosen gegen die Aminogruppe auszuwechseln. Die Hexosen liefern die bekannten Diacetonverbindungen, in denen eines der 5 Hydroxyle des Zuckers unbesetzt ist; dieses läßt sich im allgemeinen mit Aryl-sulfonsäurechloriden zu den entsprechenden Estern umsetzen. Diese reagieren mehr oder weniger leicht mit den Aminen. In den früheren Arbeiten wurde die Umsetzung der Toluol-sulfoester der Diaceton-glucose⁸⁾ und -galaktose⁹⁾ mit Hydrazin untersucht, das von allen Aminen am energischsten zu wirken scheint. Bei der Glucose wurde außer der Bildung eines ungesättigten Anhydroderivates ein Reaktionsverlauf nach dem Schema I—II beobachtet; bei der Galaktose kam noch die Bildung eines sekundären Hydrazins III hinzu. Dabei trat mit aller Deutlichkeit die ungleich größere Reaktionsfähigkeit der Toluolsulfo-diaceton-galaktose im Vergleich mit der entsprechenden Glucose-Verbindung zutage. Analog verläuft die Umsetzung, wenn statt Hydrazin das viel weniger wirksame Ammoniak angewendet wird. Während dieses nur sehr schwer mit Toluolsulfo-diaceton-glucose reagiert¹⁰⁾, findet bei der Galaktose-Verbindung ein leichter Austausch statt, der wiederum, wie mit Hydrazin, gleichzeitig zum primären (IV) und sekundären (V) Amin führt. Welches Hydroxyl der Galaktose ausgetauscht ist, läßt sich noch nicht angeben; einstweilen sei willkürlich angenommen, daß sich die Umwandlung am Atom 3 vollzieht.



Die Desaminierung des destillierbaren primären Amins IV führt glatt zur Diaceton-galaktose zurück, es haben also keine Umlagerungen im Molekül stattgefunden. Durch verd. Schwefelsäure werden die beiden Aceton Reste abgespalten; der entstehende Amino-zucker R'.NH₂ läßt sich weder frei noch in Form eines Salzes zur Krystallisation bringen. Bei der Desaminierung liefert er ein Zuckergemisch, das mit Salpetersäure neben Oxalsäure nur halbsoviel Schleimsäure liefert als reine Galaktose; mit Phenylhydrazin wurde in dem desaminierten Gemisch die Bildung von zwei verschiedenen Phenyl-hydrazonen beobachtet, die jedoch nicht rein darzustellen waren. Galaktose scheint nicht mehr vorhanden zu sein, denn das charak-

⁷⁾ E. Fischer, B. **19**, 1920 [1886].

⁸⁾ mit Fr. Brauns, B. **55**, 3233 [1922]; mit A. Doser, B. **56**, 1243 [1923].

⁹⁾ mit R. M. Hixon, B. **56**, 2119 [1923].

¹⁰⁾ Über eine 3-Amino-glucose wird demnächst mit Hrn. O. Burkhart berichtet.

teristische *o*-Tolyldiazon der Galaktose war nicht zu gewinnen. Vielleicht liegen Anhydro-zucker vor.

Mit Quecksilberoxyd läßt sich der freie Amino-zucker $R'.NH_2$ zu einer sehr schön krystallisierenden Galaktosaminsäure oxydieren, die wir nicht für identisch halten mit der Chondrosaminsäure (VI) oder ihrem Epimeren, das Levene gleichfalls aus Lyxose bereitet hat.

Wird das Diaceton-galaktosamin benzoyliert und aus dem Benzoyl-derivat $(R.NH.CO.C_6H_5)$ das Aceton entfernt, so entsteht ein amorphes Benzoyl-galaktosamin $(R'.NH.CO.C_6H_5)$, das durch sein schön krystallisierendes Phenyl-hydrazon gekennzeichnet werden konnte.

Das sekundäre Amin (V), das in gleicher Menge neben dem primären entsteht, krystallisiert prachtvoll. Seine Nitrosoverbindung $R_2N.NO$ ist identisch mit einem Produkt, das aus dem eingangs erwähnten sekundären Hydrazin mit salpetriger Säure entsteht nach der Gleichung: $R_2N.NH_2 + N_2O_3 = R_2N.NO + N_2O + H_2O$. Damit ist bewiesen, daß bei allen diesen Umsetzungen die Aceton-Reste keine Verschiebung erleiden.

Das sekundäre Amin R'_2NH , das bei der Abspaltung der Aceton-Gruppen aus dem Amin R_2NH entsteht, gehört einem bisher unbekanntem Typus an; denn die in der nächsten Abhandlung besprochenen isomeren sekundären Amine, die den Stickstoff an der Carbonylgruppe tragen, haben mit unserem Amin nichts gemein. Ein schön krystallisiertes Bis-phenylhydrazon dient zur Kennzeichnung unseres freien sekundären Amino-zuckers.

Zur Konstitutionsermittlung unserer Amino-zucker und der Diaceton-galaktose selbst haben wir zwei Wege eingeschlagen: die Untersuchung der Methylverbindung der Diaceton-galaktose¹¹⁾ sowie des Dimethyl-derivates $RN(CH_3)_2$ unseres Diaceton-galaktosamins, das diesem entsprechend bei Verwendung von Dimethylamin statt Ammoniak entsteht. Ein schönes Jodmethylat bildet den Ausgangspunkt für Umwandlungen, über die wir später berichten wollen.

Beschreibung der Versuche.

Diaceton-galaktose¹²⁾.

120 g fein gepulverte Galaktose werden mit 3 l Aceton und 84 ccm konz. Schwefelsäure 24–48 Stdn. geschüttelt, bis sich nichts mehr löst. Das Ergebnis hängt von der Beschaffenheit des Acetons ab; käufliche Sorten reagieren am besten, verunreinigte oder ganz reine weniger gut. Von unveränderter Galaktose wird abfiltriert und mit 50-proz. Kalilauge bis zur starken Aufhellung und alkalischen Reaktion versetzt. Das Kaliumsulfat wird entfernt, das Filtrat auf $\frac{1}{5}$ seines Volumens konzentriert und dann bei Unterdruck vollends zum Sirup eingedampft. Dieser wird in Äther gelöst, mit Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert, eingengt und in diesem Zustande mit Toluolsulfochlorid umgesetzt.

Diaceton-galaktosamin (IV).

Mit flüssigem Ammoniak im Einschlußrohr setzt sich die Diaceton-toluolsulfo-galaktose¹³⁾ schon bei Zimmertemperatur in 24 Stdn. um. Einfacher ist folgendes Verfahren: 20 g werden in einer Volhard-Bombe¹⁴⁾

¹¹⁾ B. 56, 2120 [1923]. ¹²⁾ B. 56, 2122 [1923].

¹³⁾ K. Freudenberg und R. M. Hixon, B. 56, 2123 [1923].

¹⁴⁾ L. Gattermann, Praxis des Organ. Chemikers, 15. Aufl. [1920], S. 64.

mit 120 ccm Methylalkohol, der bei 25° mit Ammoniak gesättigt ist, 12 Stdn. auf 100° erhitzt. Die Flüssigkeit wird mit 100 ccm Wasser versetzt, bei Unterdruck stark eingengt, mit 25 ccm 10-proz. Essigsäure versetzt, um die Amine in Lösung zu halten, und von etwa noch vorhandenem Ausgangsmaterial abfiltriert. Nun wird mit 50-proz. Kalilauge stark alkalisch gemacht, toluol-sulfonsaures Kalium durch Wasserzusatz gelöst und das abgeschiedene Öl ausgeäthert. Der Ätherauszug wird vorsichtig, zuletzt im Vakuum, eingedampft, der ölige Rückstand mit 20 ccm heißem Alkohol verdünnt und mit heißem Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt. Beim langsamen Erkalten krystallisiert das sekundäre Amin in langen Nadeln aus. Das Filtrat wird bei Unterdruck eingengt, von erneut sich abscheidendem sekundären Amin abfiltriert, wieder mit Lauge versetzt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wird eingedampft, der Rückstand destilliert. Unter 0.5 bis 1 mm geht das Amin bei 122–126° als farbloses Öl über. Die Ausbeute an beiden Aminen beträgt je rund 50% d. Th.

Zur Analyse wurde in verd. Essigsäure gelöst, ausgeäthert, alkalisch gemacht, wieder in Äther übergeführt und destilliert.

0.1603 g Sbst.: 0.3276 g CO₂, 0.1177 g H₂O. — 0.1328 g Sbst.: 6.5 ccm N (20°, 758 mm, 50-proz. KOH).

C₁₂H₂₁O₅N (259.24). Ber. C 55.56, H 8.17, N 5.40. Gef. C 55.73, H 8.21, N 5.63.

$$[\alpha]_{578}^{19} = \frac{-36.60^{\circ}}{1.1742 \times 0.500} = 63.09^{\circ};$$

$$[\alpha]_{638} = -50.42; [\alpha]_{546} = -70.85; [\alpha]_{484} = -127.2 (\pm 4)^{\circ}.$$

Das Amin löst sich leicht in Wasser und den üblichen Lösungsmitteln. Es reagiert stark alkalisch und liefert mit der Kohlensäure der Luft ein festes Carbonat. Das Hydrochlorid fällt aus der ätherischen Lösung desamins bei Zugabe von ätherischer Salzsäure. Es läßt sich aus Chloroform umkrystallisieren. Zersetzungspunkt 229°. Das Salz ist nicht haltbar, die Analysen stimmten angenähert auf ein normales Hydrochlorid. Das Pikrolonat, in Alkohol hergestellt, krystallisiert in filzigen Nadeln. Schmp. 223° unt. Zers.

Wird die Lösung von 2 g desamins in 13 ccm Wasser mit 0.24 g Natriumhydroxyd und unter Umrühren tropfenweise mit Bromwasser versetzt, so fällt ein farbloser Niederschlag, der auf Ton getrocknet und aus Petroläther umkrystallisiert wird. Die Substanz ist sehr zersetzlich, der Stickstoff- und Brom-Gehalt stimmt leidlich auf ein Monobromamin.

Benzoylderivat.

1 g primäres Amin wird mit 7 ccm 2-n. Natronlauge und 0.7 g Benzoylchlorid geschüttelt. Das zunächst ölige Reaktionsprodukt erstarrt bald und wird aus Methylalkohol und Wasser, dann aus Benzin (60–90°) umkrystallisiert und bei 100° und 15 mm getrocknet. Schmp. 132.5°, Ausbeute sehr gut.

0.1654 g Sbst.: 0.3800 g CO₂, 0.1030 g H₂O. — 0.1835 g Sbst.: 6.5 ccm N (18°, 750 mm, 50-proz. KOH).

C₁₉H₂₅O₆N (363.21). Ber. C 62.77, H 6.94, N 3.86. Gef. C 62.66, H 6.97, N 4.10.

$$[\alpha]_{578}^{18} \text{ in Aceton} = \frac{-2.25^{\circ} \times 3.7318}{0.3862 \times 0.8131 \times 1.00} = -26.74^{\circ}.$$

Desaminierung des primärenamins.

2 g werden in 20 ccm Wasser gelöst, mit 0.8 g Natriumnitrit und 10 ccm 10-proz. Essigsäure versetzt. Unter Stickstoff-Entwicklung trübt sich die

Lösung. Nach 1½ Stdn. wird ausgeäthert, der Äther mit konz. Kalilauge gewaschen und verjagt. Der braune Sirup wird in der früher beschriebenen Weise in die Toluolsulfo-diaceton-galaktose verwandelt (Mischprobe). Die Ausbeute ist sehr gut.

Galaktosamin, R'.NH₂.

Die Drehung einer Lösung von 3 g Diaceton-galaktosamin in 30 ccm 2-n. Schwefelsäure (im 10-cm-Rohr) ändert sich von anfänglich -3.8° auf +6.8° (kalt abgelesen), wenn 1½ Stdn. in geschlossener Flasche auf 70° erwärmt wird. Damit ist der Endwert erreicht.

Die Lösung wird noch ½ Stde. erwärmt, mit Wasser verdünnt, mit Bariumhydroxyd vorsichtig von der Schwefelsäure befreit (das Bariumsulfat wird durch ein mit aufgeschlämmtem Talk gedichtetes Filter abgesaugt) und bei 30° eingedampft. Der farblose Amino-zucker krystallisiert nicht.

Nach der Desaminierung mit Bariumnitrit und Schwefelsäure wird ein Zuckersirup erhalten, aus dem zwei Phenyl-hydrzone, Schmp. 143° und 155°, erhalten wurden, die aber beide nicht einheitlich sind. Mit *o*-Tolyl-hydrazin entstanden ölige Kondensationsprodukte. Oxydation mit Salpetersäure (D. 1.15) liefert etwa 30% Schleimsäure neben viel Oxalsäure. Wenn reine Galaktose ebenso oxydiert wird, werden 60% Schleimsäure erhalten. Das Zuckergemisch gärt mit gewöhnlicher Hefe überhaupt nicht, mit einer auf Galaktose gezüchteten Kultur nur höchst unvollkommen.

Galaktosaminsäure.

Die Oxydation wird ebenso ausgeführt, wie sie von H. Pringsheim und G. Ruschmann¹⁵⁾ für das Glucosamin-Hydrochlorid beschrieben wurde. Die Säure ist noch schwerer in Wasser löslich als die Glucosaminsäure. Ausbeute 50% d. Th.

Die Säure krystallisiert in sternförmig angeordneten Nadeln. 1 Tl. braucht zur Lösung etwa 80 Tle. kochendes Wasser; die Säure krystallisiert trotzdem beim Erkalten nur sehr langsam aus. Die Lösung reagiert neutral und reduziert Fehlings Lösung nicht. Die Säure hat keinen Schmelzpunkt. Zur Analyse wurde aus Wasser umkrystallisiert und 4 Stdn. bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1582 g Sbst.: 0.2061 g CO₂, 0.0902 g H₂O. 4.182 mg Sbst.: 0.263 ccm N (16.5°, 753 mm).

C₆H₁₈O₆N (195.11). Ber. C 36.90, H 6.71, N 7.18. Gef. C 36.81, H 6.61, N 7.16.

$$[\alpha]_{578}^{16} \text{ in } n/6\text{-Natronlauge} \quad \frac{+0.34^\circ \times 4.687}{0.1709 \times 1.01 \times 1.00} \quad +9.23^\circ (\pm 1).$$

Die Säure liefert ein krystallisiertes Phenyl-hydrazid.

Benzoyl-galaktosamin, R'.NH.CO.C₆H₅.

1 g Diaceton-benzoyl-galaktosamin, R.NH.CO.C₆H₅, wird in 10 ccm Alkohol und 10 ccm 2-n. Schwefelsäure 2 Stdn. auf 70° erwärmt, der Alkohol im Vakuum eingedampft und die Schwefelsäure entfernt. Zuletzt wird bei Unterdruck eingeengt und in der Kälte mit Phenyl-hydrazin-Hydrochlorid und Natriumacetat das Phenyl-hydrazon bereitet. Schmp. 201°. Das Produkt ist in Alkohol sehr schwer löslich. Es läßt sich daraus umkrystalli-

¹⁵⁾ B. 48, 681 [1915].

sieren sowie aus Pyridin, in dem es sich spielend löst, mit Äther ausfällen. Es gelingt dadurch, farblose Fraktionen zu erhalten, die erneut aus Alkohol umkrystallisiert werden.

0.1273 g Sbst.: 0.2859 g CO₂, 0.0744 g H₂O. — 6.830 mg Sbst.: 0.672 ccm N (19°, 752 mm).

C₁₉H₂₃O₅N₃ (373.20). Ber. C 61.10, H 6.21, N 11.26. Gef. C 61.27, H 6.54, N 11.38.

Bis-[diaceton-galaktos]-amin.

Das sekundäre Amin, das bei der Darstellung des primären abfällt, wird aus Methylalkohol und Wasser umkrystallisiert. Bei langsamem Erkalten werden zentimeterlange Nadeln, Schmp. 108°, erhalten, die kein Krystall-Lösungsmittel enthalten. Aus Ligroin umkrystallisiert, schmilzt das Präparat bei 125—126°. Aus Methylalkohol-Wasser wird wieder das tiefer schmelzende Produkt erhalten. Zur Analyse wurden beide Präparate verwendet.

3.802 mg Sbst.: 8.050 mg CO₂, 2.850 mg H₂O. 6.570 mg Sbst.: 0.185 ccm N (24°, 752 mm). — 7.673 mg Sbst.: 0.197 ccm N (20°, 754 mm).

C₂₄H₃₉O₁₀N (501.44). Ber. C 57.45, H 7.84, N 2.79. Gef. C 57.47, H 8.35, N 3.20, 2.97.

$$[\alpha]_{578}^{18} \text{ in Aceton} = \frac{-6.69^{\circ} \times 4.890}{0.4767 \times 0.8136 \times 1.00} = -84.35^{\circ}.$$

Benzoylderivat.

Aus sekundärem Amin, Pyridin und Benzoylchlorid. Mit Wasser ausgefällt und aus Ligroin, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 129°.

0.1508 g Sbst.: 0.3390 g CO₂, 0.0933 g H₂O. — 13.553 mg Sbst.: 0.292 ccm N (23°, 759 mm). — 8.597 mg Sbst.: 0.1705 ccm N (17°, 749 mm).

C₃₁H₄₃O₁₁N (605.35). Ber. C 61.45, H 7.16, N 2.31. Gef. C 61.33, H 6.92, N 2.47, 2.30.

$$[\alpha]_{578}^{18} \text{ in Aceton} = \frac{-4.66^{\circ} \times 2.328}{0.2483 \times 0.8113 \times 1.00} = -53.9^{\circ}.$$

Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, Aceton; schwerer in Ligroin und Benzol.

Nitrosamin.

1 g sekundäres Amin wird in 30 ccm 10-proz. Essigsäure gelöst und mit verd. Natriumnitrit-Lösung versetzt. Das erst ölig ausfallende Nitrosamin erstarrt bald und wird aus Äthylalkohol mit Tierkohle umkrystallisiert. Zur Analyse wird außerdem aus Methylalkohol umgelöst. Schmp. 181—182°.

0.1509 g Sbst.: 0.3015 g CO₂, 0.1010 g H₂O. — 5.236 mg Sbst.: 0.236 ccm N (20.5°, 755 mm).

C₂₄H₃₈O₁₁N₂ (530.32). Ber. C 54.31, H 7.22, N 5.28. Gef. C 54.37, H 7.49, N 5.17.

$$[\alpha]_{578}^{19} \text{ in Aceton} = \frac{-0.80^{\circ} \times 2.6346}{0.2900 \times 0.9012 \times 1.00} = -7.9^{\circ}.$$

$$[\alpha]_{593}^{19} = -6.8^{\circ}; [\alpha]_{546} = -8.5; [\alpha]_{484} = -33.4 (\pm 3^{\circ}).$$

Dasselbe Nitrosamin bildet sich aus dem früher beschriebenen *asymm.* Di-[diaceton-galaktosyl]-hydrazin¹⁶⁾. 1 g wird in Alkohol gelöst, mit 5 Mol. 10-proz. Essigsäure und 4 Mol. Natriumnitrit versetzt und 1/2 Stde. gelinde erwärmt. Beim Abkühlen fällt das Nitrosamin aus; es wird aus Methyl-

¹⁶⁾ B. 56, 2124 [1923].

alkohol umkrystallisiert. Schmp. 181°. Mit dem vorstehend beschriebenen keine Depression.

Bis-galaktos-amin.

5 g [Bis-diaceton-galaktos]-amin werden in 50 ccm 2-n. Schwefelsäure gelöst und 4 Std. bei 70° aufbewahrt. Nach Entfernung der Schwefelsäure mit Baryt wurde im Vakuum eingedampft. Es hinterbleibt ein hellgelb gefärbter Sirup, der sich leicht in Wasser, Glykol, Glycerin und Pyridin löst, nicht dagegen in Alkohol und Äther. Das Bis-phenylhydrazon, aus 3 g verseifter Acetonverbindung, 6 g wasserhaltigem Natriumacetat und 4 g Phenylhydrazin-Hydrochlorid in 15 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt, läßt sich aus Wasser umkrystallisieren und ist in Alkohol und Äther nicht merkbar löslich. In Pyridin ist es schwer löslich. Farblose Nadeln, in Rosetten angeordnet. Zers.-Pkt. 192°.

0.1597 g Sbst.: 0.3218 g CO₂, 0.0950 g H₂O. — 3.534 mg Sbst.: 0.424 ccm N (18°, 752 mm).

C₂₄H₃₅O₈N₅ (521.32). Ber. C 55.25, H 6.77, N 13.43. Gef. C 54.97, H 6.66, N 13.61.

56. Karl Freudenberg und Anton Wolf: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, VI.¹⁾: Die Konstitution der Diaceton-mannose.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1924.)

Die von K. Freudenberg und R. M. Hixon beschriebene Diaceton-mannose¹⁾ vermag Fehlings Lösung nicht zu reduzieren. Aus diesem Grunde wurde angenommen, daß das Hydroxyl 1 (der Carbonylgruppe) mitsamt dem benachbarten Hydroxyl 2 durch einen der beiden Aceton-Reste besetzt sei. Neuere Beobachtungen zwingen jedoch zu dem Schlusse, daß die Carbonylgruppe frei ist und der Diaceton-mannose die Konstitution I (R = OH) zukommt. Wenn nämlich dieses Zucker-Derivat mit alkohol. Ammoniak erhitzt wird, so findet ein glatter Austausch des Hydroxyls gegen die Aminogruppe statt; das so entstehende primäre Amin (I, R = NH₂) ist einigermäßen beständig gegen Alkalien, dagegen höchst empfindlich selbst schwächsten Säuren gegenüber, die sofort Diaceton-mannose zurückbilden. Mit Benzoylchlorid und wäßrigem Alkali entsteht ein Monobenzoylderivat (I, R = NH.CO.C₆H₅). Neben dem primären Amin C₁₂H₁₉O₅.NH₂ bildet sich ein sekundäres (C₁₂H₁₉O₅)₂NH, das gleichfalls mit Säuren Diaceton-mannose zurückbildet.

Bereits dieses sekundäre Amin macht es unwahrscheinlich, daß die primäre Aminoverbindung statt der oben gegebenen Formel (I, R = NH₂) die andere mögliche Konstitution II aufweist. Wir können diese Formel vollends ausschließen durch den Nachweis, daß sich auch Dimethylamin genau wie Ammoniak mit Diaceton-mannose umsetzen läßt.

Nummehr erklärt sich ohne Schwierigkeit, warum das Methylderivat der Diaceton-mannose, dem jetzt die schon früher²⁾ diskutierte Formel eines Diaceton-methylmannosids (I, R = OCH₃) zugeteilt werden muß, mit Säuren Mannose zurückbildet. Auch die früher beobachtete Reaktionsfähigkeit der (nicht gefaßten) Toluolsulfoverbindung (I,

¹⁾ V. Mitteilung voranstehend.

²⁾ B. 56, 2121 [1923].