

## 468. Heinz Ohle:

**Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Derivate,  
III.: Zur Konstitution der  $\beta$ -Diaceton-fructose.**

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

(Eingegangen am 15. September 1925.)

In der voraufgegangenen Mitteilung<sup>1)</sup> wurde aus der relativ großen Beständigkeit der  $\beta$ -Diaceton-fructose in Gegenwart von Säuren der Schluß gezogen, daß der nicht an der reduzierenden Gruppe haftende Aceton-Rest an zwei sekundäre Carbinolgruppen gebunden ist. Demnach stehen für die  $\beta$ -Diaceton-fructose die 4 Formeln I—IV zur Diskussion, nach denen sie sich nicht von der normalen Fructose ableitet, sondern nur von Formen mit anderer Sauerstoff-Brücke.

Um eine Auswahl zwischen diesen Formeln treffen zu können, studierte ich zunächst den Abbau ihres Methyläthers. Diese Substanz war schon seinerzeit dargestellt worden, jedoch habe ich sie erst jetzt in krystallisiertem Zustand gewonnen. Bei der Abspaltung der Isopropylidengruppen mit verdünnten Säuren entsteht daraus eine Methyl-fructose, die nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Der Sirup erstarrte auch nicht beim Animpfen mit derjenigen Methyl-fructose, die zum Vergleich aus der Methyl- $\alpha$ -diaceton-fructose nach Irvine und Hynd<sup>2)</sup> bereitet worden war, und die als 3-Methyl-fructose anzusprechen ist. Die neue Methyl-fructose kann also die Methoxylgruppe nicht am C<sup>3</sup> tragen.

Es dürfte bei dieser Gelegenheit nicht unwichtig sein darauf hinzuweisen, daß bei der Aceton-Abspaltung aus der Methyl- $\beta$ -diaceton-fructose die Drehungsänderung denselben charakteristischen Verlauf zeigt wie bei der gleichen Behandlung der Muttersubstanz, d. h. die Drehung passiert ein negatives Minimum. Man erkennt daraus, sowie aus der spezifischen Drehung des Methyläthers, daß bei der Methylierung der  $\beta$ -Diaceton-fructose keine Strukturänderung eingetreten ist, und daß bei der Abspaltung der Aceton-Reste das Derivat einer instabilen Fructose in ein Derivat der stabilen Fructose übergeht. Erst durch diese Feststellung gewinnt der obige Schluß, daß die neue Methyl-fructose die Methoxylgruppe nicht an C<sup>3</sup> trägt, die volle Sicherheit. Folglich kann auch in der  $\beta$ -Diaceton-fructose am C<sup>3</sup> keine freie OH-Gruppe stehen. Formel II scheidet also für die weitere Erörterung aus.

Wären die Formeln III oder IV ein richtiger Ausdruck für die Konstitution der  $\beta$ -Diaceton-fructose, so müßte die neue Methyl-fructose die Methoxylgruppe am C<sup>6</sup> tragen und ein Osazon liefern, das mit dem 6-Methyl-glucosazon von Helferich und Becker<sup>3)</sup> identisch sein sollte. Dieses Osazon ist ein in gelben Nadelchen krystallisierendes Produkt, während die neue Methyl-fructose mit Phenyl-hydrazin rotbraune, leicht verharzende Flocken liefert, aus denen nur Spuren von Glucosazon isoliert werden konnten. 6-Methyl-fructose kann demnach nicht vorliegen und daher die  $\beta$ -Diaceton-fructose nicht den Formeln III und IV entsprechen.

<sup>1)</sup> B. 57, 1566 [1924].      <sup>2)</sup> Soc. 95, 1220 [1909].

<sup>3)</sup> A. 440, 1 [1924]; vergl. dazu auch Hudson, Am. Soc. 47, 872 [1925].

Mithin sollte ihr Formel I zukommen und die Methyl-fructose die Methoxylgruppe am C<sup>1</sup> tragen. Mit dieser Auffassung steht ihr Verhalten gegen Phenyl-hydrazin im besten Einklang. 1-Methyl-fructose (V) kann kein normales Osazon bilden<sup>3a)</sup>.

Nach allem erscheint also Formel I als der plausibelste Ausdruck für die Konstitution der  $\beta$ -Diaceton-fructose. Da aber dieser Konstitutionsbeweis sich nur auf negativen Daten aufbaut, versuchte ich, das Ergebnis noch auf einem anderen Wege sicherzustellen, und zwar durch oxydativen Abbau.

Die Oxydation von Aceton-zuckern mit Kaliumpermanganat hat bisher in keinem Falle zu greifbaren Resultaten geführt<sup>4)</sup>, jedoch nur aus dem Grunde, weil sie an ungeeigneten Objekten und unter unzweckmäßigen Bedingungen versucht wurde. Diaceton-glucose und  $\alpha$ -Diaceton-fructose werden nämlich von Kaliumpermanganat völlig zertrümmert. Ganz anders verläuft die Oxydation der  $\beta$ -Diaceton-fructose. In neutraler Lösung greift sie Kaliumpermanganat nur äußerst langsam an. Durch Alkali wird die Reaktion beschleunigt, jedoch geht sie auch dann bei weitem nicht so rasch vonstatten wie bei der Diaceton-glucose oder der  $\alpha$ -Diaceton-fructose unter den gleichen Bedingungen und bleibt nahezu stehen, wenn eine 2 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat verbraucht ist. Es muß also eine CH<sub>2</sub>OH-Gruppe zur COOH-Gruppe oxydiert worden sein. In der Tat läßt sich in ausgezeichneter Ausbeute das gut krystallisierende Kaliumsalz einer Säure von der Formel C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> isolieren, die also noch alle Kohlenstoffatome des Ausgangsmaterials enthält. Die Säure selbst konnte bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden, läßt sich aber im Vakuum ohne Zersetzung destillieren. Ihre Salze sind durchweg in Wasser leicht löslich. Ich habe noch ihr Anilinsalz dargestellt in der Hoffnung, durch pyrogene Zersetzung desselben CO<sub>2</sub> abspalten zu können. Jedoch zerfällt es beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Anilin und die freie Säure, wobei nur eine Spur einer absublimerenden, anfangs roten, dann braun werdenden Substanz auf eine tiefergehende Veränderung hindeutet.

Nimmt man für  $\beta$ -Diaceton-fructose Formel I an, so wäre diese Säure nach VI zu formulieren, und man müßte durch Hydrolyse derselben zur 2-Keto-gluconsäure (VII) gelangen. Diese Säure ist bereits von Boutroux<sup>5)</sup> und neuerdings von Kiliani<sup>6)</sup>, sowie von Hönig und Tempus<sup>7)</sup> durch Oxydation von Glucose dargestellt worden. Die aus der Säure C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> durch Aceton-Abspaltung hervorgehende Säure, die bisher noch nicht krystallisiert erhalten werden konnte, reduziert zwar in der Hitze kräftig Fehlingsche Lösung, liefert aber keine schwer löslichen Metallsalze, insbesondere nicht die für die 2-Keto-gluconsäure charakteristischen Calcium- und Cadmiumsalze. Dagegen konnte ich die Säure in ein gut krystallisierendes Brucinsalz vom Schmp. 166<sup>0</sup> (unt. Zers.) über-

<sup>3a)</sup> Das dabei aufgefundene Glucosazon (nur wenige Milligramme) dürfte von geringen Mengen Diaceton-fructose herrühren, die dem Methyläther noch anhafteten. Zwar nimmt die Ausbeute an Glucosazon noch etwas zu, wenn man die Methyl-fructose vor der Einwirkung des Phenyl-hydrazins mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, jedoch berechtigt diese geringfügige Vermehrung kaum zur Annahme einer Abspaltung von Methylalkohol und einer glucosidischen Bindung desselben.

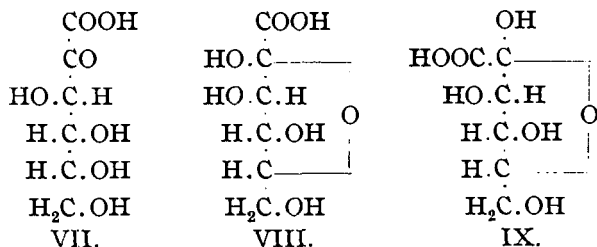
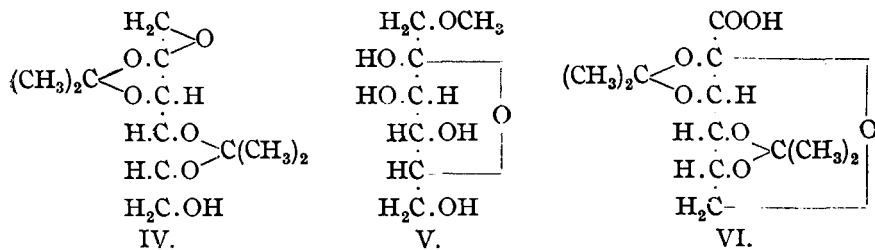
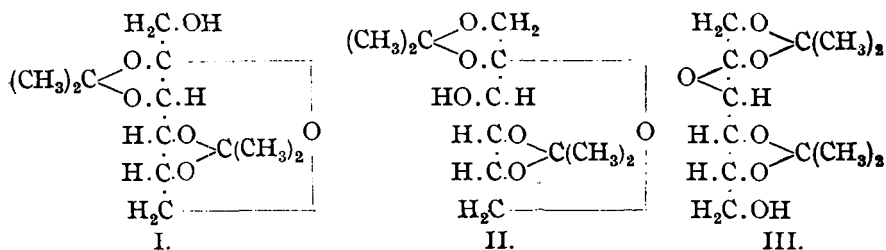
<sup>4)</sup> vgl. Karrer und Hurwitz, *Helv.* **4**, 728 [1921].

<sup>5)</sup> *A. ch.* [6] **21**, 567 [1890].

<sup>6)</sup> *B.* **55**, 2817 [1922].

<sup>7)</sup> *B.* **57**, 787 [1924].

führen. Während Hönig und Tempus für das optische Drehungsvermögen der 2-Keto-gluconsäure in wäßriger Lösung  $[\alpha] = -9.56^{\circ}$  und Boutroux  $[\alpha]_D^{20} = -14.5^{\circ}$  angeben, zeigt die neue Säure  $[\alpha]_D^{20} = -74^{\circ}$ . Mit Phenylhydrazin und Essigsäure erhielt ich aus der neuen Säure durch 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade das Phenylhydrazin-Salz eines Osazons als roten, körnigen Niederschlag vom Schmp.  $102-103^{\circ}$ , während Hönig und Tempus das Osazon der 2-Keto-gluconsäure als hellgelbe Krystalle vom Schmp.  $174^{\circ}$  beschreiben. Leider ist den Autoren bei der Bezeichnung ihres Präparates ein Irrtum unterlaufen. Sie haben nicht das Osazon der 2-Keto-gluconsäure in Händen gehabt, sondern das Phenylhydrazin-Salz des Phenylhydrazons. Denn ihre Analysenzahlen stimmen nicht auf die Osazon-Formel  $C_{18}H_{20}O_6N_4$ , sondern, wie sie auch richtig angeben, auf die Formel  $C_{18}H_{24}O_6N_4$  des Phenylhydrazin-Salzes<sup>8)</sup>.



Die neue Ketosäure kann also nicht die bekannte 2-Keto-gluconsäure sein, möglicherweise aber ein Stereomeres derselben. Wenn man nämlich annimmt, daß die 2-Keto-gluconsäure nicht in der Keto-Form (VII), sondern in der Cyclohalbacetal-Form vorliegt, so wären 2 Stereomere (VIII und IX) entsprechend den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen der Zucker möglich. Die Annahme einer 2.5-Sauerstoff-Brücke in der neuen Ketosäure wird aus denselben Gründen

<sup>8)</sup> Leider bemerkte ich diesen Irrtum erst bei der Niederschrift der Arbeit.

nahegelegt, die weiter oben für die Ringstruktur der Methyl-fructose geltend gemacht wurden. Es wäre nun ferner denkbar, daß diese 2.5-Sauerstoff-Brücke durch die Nachbarschaft der COOH-Gruppe derart stabilisiert würde, daß diese Cyclohalbacetal-Formen VIII und IX nicht mehr ineinander übergehen können, also keine Mutarotation zeigen, und eine Lacton-Bildung nicht möglich ist, ähnlich wie bei der Chitose, der Chitonsäure sowie bei den 2.5-Anhydro-tetraoxy-adipinsäuren<sup>9)</sup>. Die beiden Stereoisomeren wären dann zwei völlig verschiedene, auch in Lösung beständige Individuen und würden in dem gleichen Verhältnis zueinander stehen wie Chitonsäure und Chitarsäure. In der Tat zeigt die neue Säure weder in wäßriger Lösung noch in der schwach alkalisch reagierenden Lösung ihrer Salze Mutarotation. Wie sich die 2-Keto-gluconsäure von Boutroux in dieser Hinsicht verhält, ist leider nicht bekannt.

Nachschrift bei der Korrektur: Während sich die Arbeit im Druck befand, erschien eine Veröffentlichung von van Niel und Visser 't Hooft<sup>10)</sup>, in der die Beweisführung von Hönig und Tempus angefochten und gezeigt wird, daß die Säure von Boutroux von Hefe nicht vergoren wird. Ferner wies Kiliani<sup>11)</sup> nach, daß seine Keto-gluconsäure, die offenbar mit der von Boutroux identisch ist, sich gegen Phenyl-hydrazin ganz anders verhält wie die Keto-gluconsäure von Hönig und Tempus. Auch ich habe inzwischen Versuche in dieser Richtung angestellt und kann Kilianis Ergebnisse bestätigen. Die Keto-gluconsäure von Boutroux-Kiliani ist also verschieden von der Säure Hönigs und Tempus' und gleichfalls verschieden von der in dieser Mitteilung beschriebenen Keto-hexonsäure, die übrigens auch ein schön krystallisiertes Phenyl-hydrazin-Salz eines Phenyl-hydrazons liefert. Dieses ist verschieden von der entsprechenden Verbindung der Hönig-Tempusschen Säure. Mit der Aufklärung dieser interessanten Isomerie-Verhältnisse bin ich beschäftigt und hoffe, in Kürze darüber Bericht erstatten zu können.

### Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Ilse Koller und Gertrud Berend.)

#### Methyl- $\beta$ -diaceton-fructose.

Die Darstellung der Methyl- $\beta$ -diaceton-fructose erfolgte nach allen drei zur Verfügung stehenden Vorschriften. In allen Fällen wurde die gleiche Verbindung erhalten.

1. Mit Jodmethyl und Silberoxyd: Verwendet man einen großen Überschuß von Jodmethyl als Lösungsmittel, so findet fast gar keine Umsetzung statt, wohl infolge zu niedriger Reaktionstemperatur. Die gleiche Beobachtung wurde gemacht, wenn anstelle des überschüssigen Jodmethyls Aceton als Lösungsmittel gebraucht wurde. 20 g  $\beta$ -Diaceton-fructose und eine 2 Molen entsprechende Menge von frisch制备tem  $\text{Ag}_2\text{O}$  wurden mit 30 ccm Jodmethyl (7 ccm = 1 Mol.) 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, der Überschuß des Jodmethyls abdestilliert und der Rückstand mit absol. Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers verblieb ein hellgelber Sirup, der beim Anreiben

<sup>9)</sup> vergl. dazu Levene, J. biol. Chem. 59, 135 [1924]. und Levene und Simms, ebenda 62, 351 [1925].

<sup>10)</sup> B. 58, 1606 [1925].

<sup>11)</sup> B. 58, 2352 [1925].

mit Benzin zum größten Teil erstarrte. Der krystallisierende Anteil bestand aus unverändertem Ausgangsmaterial. Das gesamte Produkt wurde daher nochmals unter den gleichen Bedingungen methyliert, jedoch wurde die Einwirkungsdauer auf 2-mal 8 Stdn. erhöht. Der anfallende Sirup wurde in ca. 50 ccm Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim allmählichen Verdunsten des Alkohols scheidet sich nach Animpfen die Methyl- $\beta$ -diaceton-fructose in schönen, glasklaren Krystallen ab, deren Form mit den Krystallisationsbedingungen wechselt. Mitunter erhielt man große rhombische Platten mit gerippter Oberfläche, in anderen Fällen schön ausgebildete monokline oder triklone, vierseitige Prismen. Die Ausbeute betrug 11.4 g. Das zum Animpfen benutzte Präparat stammte von der in der vorigen Mitteilung beschriebenen sirupösen Probe, die beim Anreiben mit einem Glasstabe spontan erstarrt war.

Bei einem anderen Versuch, der mit den gleichen Mengenverhältnissen angesetzt worden war, konnte nach 8-stdg. Kochung ebenfalls keine merkliche Einwirkung festgestellt werden. Daher wurde ein großer Teil (ca. 20 ccm) des Jodmethyls abdestilliert und die Kochung weitere 3 Tage fortgesetzt. In diesem Falle wurden gleich bei der ersten Methylierung 10 g Methyl- $\beta$ -diaceton-fructose erhalten.

2. Die Methylierung nach dem Verfahren von Freudenberg und Hixon<sup>12)</sup> lieferte keine besseren Ausbeuten, obgleich unter sorgfältigstem Ausschluß von Wasser und Kohlensäure gearbeitet wurde.

3. Die Methylierung mittels Dimethylsulfats und Natronlauge erwies sich am ungeeignetsten. Um die Abscheidung des Aceton-zuckers durch die zutropfende Lauge zu vermeiden, wurde ein Gemisch von gleichen Teilen Wasser und Aceton als Lösungsmittel angewendet. Jedoch trennt sich die Flüssigkeit bald in zwei Schichten, für deren gute Durchmischung durch kräftiges Turbinieren gesorgt wurde. Obwohl die Reaktion bei 40° und mit der 3-fachen Menge des erforderlichen Dimethylsulfats durchgeführt wurde, blieb ein sehr großer Teil des Ausgangsmaterials unverändert. Erst nach 3-maliger Wiederholung dieses Vorgangs erhielt man einen Sirup, dessen Methoxyl-Gehalt 9.13 % betrug, und der demnach nur zu ca. 80 % aus dem Methyläther bestand.

Die Methyl- $\beta$ -diaceton-fructose schmilzt bei 48–49° und zeigt in absol. Alkohol  $[\alpha]_D^{20} = -38.26^\circ$  ( $c = 2.07$ ), in Chloroform  $[\alpha]_D^{20} = -29.53^\circ$  ( $c = 5.08$ ).

0.2180 g Sbst.: 7.9 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. — C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Ber. CH<sub>2</sub>O 11.31. Gef. CH<sub>2</sub>O 11.23.

#### Die Spaltung der Methyl- $\beta$ -diaceton-fructose

wurde mit 3-n. alkoholischer Schwefelsäure bei 38–40° ausgeführt. 0.4538 g Methyl- $\beta$ -diaceton-fructose, in 10 ccm dieser Säure gelöst, gaben folgende Drehungswerte: nach 10 Min.  $[\alpha]_D^{20} = -30.3^\circ$ , nach 2 Stdn.:  $-27.55^\circ$ , nach 19 Stdn.  $-50.69^\circ$ , nach 25 Stdn.  $-52.4^\circ$ ; dann bleibt die Drehung konstant. Auf Methyl-fructose umgerechnet, ergibt sich daraus  $[\alpha]_D^{20} = -73.9^\circ$ . Bei zwei anderen Ansätzen wurden die End-Drehungen  $-52.32^\circ$  und  $-51.85^\circ$  beobachtet. Die Flüssigkeit wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und mit Äther ausgefällt. Der so erhaltene Sirup krystallisierte nicht auf

Animpfen mit der zum Vergleich aus Methyl- $\alpha$ -diaceton-fructose hergestellten 3-Methyl-fructose. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet, da bei höherer Temperatur allmähliche Zersetzung unter Braunfärbung eintritt.

0.1765 g Sbst.: 0.2757 g CO<sub>2</sub>, 1.0167 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (194.1). Ber. C 43.28, H 7.27. Gef. C 42.58, H 7.40.

Die Drehung der Substanz in Methylalkohol betrug  $[\alpha]^{20} = -49.82^{\circ}$  ( $c = 2.162$ ), bei einem andern Präparat  $-50.52^{\circ}$  ( $c = 2.118$ ).

Beim Erhitzen einer wäßrigen Lösung der Methyl-fructose mit Phenylhydrazin und verd. Essigsäure auf dem Wasserbade schied sich zuerst eine ganz geringe Menge mikroskopischer, hellgelber Nadelchen, dann reichlich braune, allmählich dunkler werdende Flocken ab, die, abgesaugt und mit kaltem Alkohol verrieben, schließlich gelbe Nadelchen vom Schmp. 190° hinterließen. Es liegt vermutlich Glucosazon vor. Zu einer weiteren Reinigung reichte die Menge nicht aus. Bei einem andern Ansatz zeigte das Osazon den Schmp. 202°. Eine Mischprobe mit Glucosazon schmolz bei der gleichen Temperatur. Eine etwas größere Menge, aber auch nur wenige Milligramme, wurde erhalten, als 1.2 g der Methyl-fructose in 25 ccm 1-proz. Schwefelsäure 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit der berechneten Menge Natriumacetat versetzt, um die freie Schwefelsäure zu entfernen, und schließlich mit Phenylhydrazin zur Reaktion gebracht wurden. Die Hauptmenge, d. h. der in Alkohol lösliche Anteil des Osazon-Niederschlages trotzte jeder weiteren Reinigung. Ebenso wenig habe ich bisher andere Derivate der neuen Methyl-fructose in krystallisiertem Zustand erhalten können.

#### Die Oxydation der $\beta$ -Diaceton-fructose.

Als günstigste Reaktionsbedingungen ermittelte ich die folgenden: 30 g  $\beta$ -Diaceton-fructose löst man unter Turbinieren in 4.5 l Wasser, fügt dann 31 ccm 33-proz. Kalilauge, entsprechend 2 Mol. KOH auf 1 Mol. Aceton-zucker, hinzu und trägt 25.4 g möglichst fein gepulvertes Kaliumpermanganat ein. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei kaum. Kühlung ist also nicht notwendig. Die Oxydation ist nach 24—36 Stdn. beendet. Die vom Mangan-Schlamm filtrierte Lösung wird mit Kohlensäure neutralisiert und bei 40° im Vakuum eingedampft. Um geringe Mengen unangegriffenen Ausgangsmaterials zu entfernen, extrahiert man den krystallinischen Rückstand mit Äther und löst dann das Kaliumsalz der entstandenen Säure mit kaltem 95-proz. Alkohol heraus, bis eine Probe nach der Hydrolyse mit Salzsäure kein Reduktionsvermögen mehr zeigt. In dem dann verbleibenden unlöslichen Anteil wurde auf Oxalsäure geprüft, jedoch mit negativem Ergebnis. Die vereinigten alkoholischen Extrakte engt man zweckmäßig auf 150—200 ccm ein und fügt nun langsam gewöhnlichen Äther bis zur beginnenden Trübung hinzu. Durch Kratzen an den Gefäßwänden wird die Krystallisation eingeleitet und nach einiger Zeit durch Zusatz von neuem Äther vervollständigt. Das Salz scheidet sich in schönen Nadeln aus, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, und ist bereits analysenrein. Die Ausbeute betrug 33 g, entsprechend 87% d. Th. Verwendet man wasserfreie Lösungsmittel, so fällt das Salz flockig aus ohne Krystallwasser.

0.1150 g lufttrockner Sbst.: 0.1762 g CO<sub>2</sub>, 0.0570 g H<sub>2</sub>O. — 0.3989 g Sbst. verlieren beim Trocknen im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei ca. 130° 0.0211 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>K + H<sub>2</sub>O (330.2). Ber. C 41.80, H 5.75, H<sub>2</sub>O 5.45. Gef. C 41.79, H 5.55, H<sub>2</sub>O 5.29

0.3982 g getrockneter Subst.: 0.1126 g  $K_2SO_4$ .

$C_{12}H_{17}O_7K$ . Ber. K 12.40. Gef. K 12.68.

Das bei 130° getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch, das krystallwasserhaltige nicht mehr. Beide lösen sich in Wasser spielend leicht.  $[\alpha]_D^{21} = -31.75^\circ$  (Wasser,  $c = 1.748$ ). Versuche, durch trockne Destillation im Vakuum unter  $CO_2$ -Abspaltung zur Diaceton-arabinose zu gelangen, führten oberhalb 350° (15 mm) zu völliger Zersetzung, ohne daß ein destillierbares Produkt entstand.

Zur Darstellung des Anilinsalzes wurden 5 g des Kaliumsalzes in absol.-alkoholischer Lösung mit einer ebensolchen von 4 g Anilin-Chlorhydrat versetzt, vom ausfallenden Chlorkalium filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand löste sich nicht klar in absol. Alkohol, wurde daher mit Tierkohle geklärt, abermals im Vakuum eingedampft und aus Benzin umkrystallisiert. Es schieden sich 4 g des Anilinsalzes in feinen Nadelchen aus, die bei 120° schmolzen und  $[\alpha]_D^{20} = -31.3^\circ$  (Chloroform,  $c = 1.237$ ) zeigten.

0.1334 g Subst.: 4 ccm N (14°, 733 mm).

$C_{18}H_{25}O_7N$  (367.2). Ber. N 5.80. Gef. N 3.53.

Bei der Destillation im Hochvakuum begann die Zersetzung bei einer Bad-Temperatur von ca. 120°, wobei zunächst das Anilin bei ca. 70° überging, dann eine geringe Menge einer roten Substanz sublimierte. Schließlich destillierte bei 151° (0.1 mm) die freie Säure als braunes, sehr viscoses Öl, das in der Vorlage glasig erstarrte. Es wurde mit Äther herausgelöst und, da es allen Entfärbungsversuchen trotzte, nochmals im Hochvakuum destilliert. Bis jetzt ist die Verbindung nicht krystallisiert. Wie eine Titration zeigte, liegt in diesem schwach bräunlichen Harz die reine Diaceton-keto-hexonsäure vor.

0.3510 g Subst. verbrauchen 12.65 ccm  $n/_{10}$ -NaOH. —  $C_{12}H_{16}O_7$  (274.2). Ber. 12.8 ccm.

Sauberer, aber ziemlich verlustreich ist ihre Darstellung auf folgendem Wege: 16.5 g des Kaliumsalzes werden in der berechneten Menge eiskalter 2-n. Schwefelsäure gelöst, rasch mit viel Äther ausgeschüttelt, die ätherische Schicht mit etwas Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Ausbeute 9.5 g. Die Säure ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und liefert weder schwer lösliche Metall- noch Alkaloidsalze.

#### Zur Abspaltung der Aceton-Reste

wurden 6.6 g des Kaliumsalzes in  $n$ -Schwefelsäure zu 100 ccm gelöst und bei ca. 40° bis zur Drehungskonstanz aufbewahrt.

Die Drehung zeigte dabei folgenden charakteristischen Gang: Nach der Auflösung  $\alpha_{11} = -2.1^\circ$ , nach 1 Stde.  $-1.65^\circ$ , nach 2 Stdn.  $-1.45^\circ$ , nach 3 Stdn.  $-1.27^\circ$ , nach 20 Stdn.  $-3.1^\circ$ , nach 21 Stdn.  $-3.2^\circ$ , nach 22 Stdn.  $-3.37^\circ$ , nach 24 Stdn.  $-3.5^\circ$ , dann konstant. Auf eine Keto-hexonsäure bezogen, bedeutet dieser Endwert  $[\alpha]_D^{20} = -89.8^\circ$ .

Neutralisiert man die Lösung mit Bariumcarbonat, so werden beträchtliche Mengen der Keto-hexonsäure vom Niederschlag zurückgehalten, die nur durch Auskochen mit Wasser gewonnen werden können. Dann enthält die Lösung beträchtliche Mengen Barium. Man vermeidet diesen Übelstand nahezu, wenn man mit Barytwasser neutralisiert. Die dann in Lösung bleibenden geringen Barium-Mengen fällt man durch vorsichtigen Zusatz von sehr verdünnter Schwefelsäure, filtriert und engt im Vakuum auf ein kleines Volumen ein. Aus dieser Lösung fällt das Kaliumsalz der Keto-hexonsäure auf Zusatz von Methylalkohol als mikrokrystallinisches, sehr

hygroskopisches Pulver aus, das 1 Mol. Krystallwasser enthält. Man läßt absitzen, dekantiert, wäscht mehrmals mit reinem Methylalkohol durch Dekantieren und bringt den Niederschlag schließlich auf eine Glasnutsche, die durch einen mit Chlorcalcium-Rohr versehenen Gummistopfen verschlossen werden kann.

Zur Analyse wurde bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0.1477 g Sbst.: 0.1583 g CO<sub>2</sub>, 0.0546 g H<sub>2</sub>O. — 0.2372 g Sbst.: 0.0838 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>K + H<sub>2</sub>O (250.1). Ber. C 28.80, H 4.40, K 15.6. Gef. C 28.66, H 4.14, K 15.8.

Es wurden folgende Drehungen bestimmt: In Wasser  $[\alpha]_D^{20} = -70^\circ$  ( $c = 1.620$ ), in  $n_{10}$  Salzsäure  $[\alpha]_D^{20} = -74^\circ$  ( $c = 1.608$ ), d. h. auf die freie Keto-hexonsäure bezogen, —95.35°, in guter Übereinstimmung mit dem bei der Hydrolyse der Diaceton-Verbindung gefundenen Endwert.

Obleich die Lösungen möglichst rasch und bei 0° bereitet worden waren, konnte keine Mutarotation beobachtet werden.

Um die unbequeme Neutralisation mit Bariumcarbonat oder Barytwasser zu umgehen, wurde auch die freie Diaceton-keto-hexonsäure mit *n*-Salzsäure hydrolysiert. 9.5 g derselben in 100 ccm bei 40° gaben eine End-Drehung von —49°, auf Keto-hexonsäure bezogen —69.13°. Dieser von den früheren stark abweichende Wert ist durch Versuchs- oder Ablesungsfehler nicht zu erklären, sondern dürfte im wesentlichen auf eine Wirkung der Salzsäure zurückzuführen sein. Denn bei der Spaltung der Methyl-β-diaceton-fructose gelangte ein ganz ähnlicher Unterschied zur Beobachtung. Als nämlich die Salzsäure im Vakuum bei 30° abdestilliert wurde, färbte sich die wasserklare Lösung allmählich immer stärker braun, ohne daß das Destillat auch nach wiederholter Zugabe frischen Wassers neutral wurde. Die Keto-hexonsäure wird also durch konz. Salzsäure offenbar zersetzt.

Die Metallsalze der neuen Keto-hexonsäure sind in Wasser sämtlich leicht löslich, insbesondere konnte aus der Lösung des Kaliumsalzes weder ein Cadmium- noch ein Calciumsalz abgeschieden werden, ebensowenig gab sie einen Niederschlag mit basischem Bleiacetat.

Das Brucinsalz wurde aus der Lösung der freien Säure mit der berechneten Menge Brucin erhalten und durch Zusatz von Aceton zur Krystallisation gebracht. Nochmals aus Wasser und Aceton umkrystallisiert, schmolz es bei 166° unter Aufschäumen und Zersetzung. Es enthält 3 Mol. Krystallwasser, die es im Vakuum bei 80° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verliert.

0.1154 g Sbst. verlieren 0.0093 g H<sub>2</sub>O. — 0.1212 g (bei Zimmertemperatur getr.) Sbst.: 0.2412 g CO<sub>2</sub>, 0.0720 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O (462.4). Ber. C 54.17, H 6.60, H<sub>2</sub>O 8.41. Gef. C 54.28, H 6.65, H<sub>2</sub>O 8.0.  
 $[\alpha]_D^{20} = -56.9^\circ$  (Wasser,  $c = 1.124$ ).

Erwärmt man die Lösung der Keto-hexonsäure in verd. Essigsäure mit Phenyl-hydrazin 1 Stde. auf dem Wasserbad, so färbt sie sich allmählich gelb, und beim Aufbewahren über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich ein tiefrot gefärbtes Pulver ab, das in Alkohol leicht löslich ist und auf Zusatz von Wasser erst allmählich wieder abgeschieden wird. Das Produkt zeigte den Schmp. 102—103° und erwies sich auf Grund einer Mikrostickstoff-Bestimmung als das Phenyl-hydrazin-Salz eines Osazons.

3.350 mg Sbst.: 0.506 ccm N (18°, 754 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>. Ber. N 17.53. Gef. N 17.58.