

Der Ringschluß mit  $\text{AlCl}_3$  lieferte nur eine sehr geringe Menge eines mit Wasserdampf flüchtigen Öls, dessen niedriger ( $120-130^\circ$ , 16 mm) siedender Teil sich als reines  $\gamma$ -Phenyl-propylchlorid erwies. Der höher ( $200-205^\circ$ ) siedende Teil stellte ein rötlich-gelbes Öl dar, ging bei nochmaligem Fraktionieren unter 0.4 mm konstant bei  $160^\circ$  über und besaß die Zusammensetzung des Keto-Benzo-heptamethylensulfids.

0.2088 g Sbst.: 0.2568 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{OS}$ . Ber. S 16.67. Gef. S 16.89.

Während aus 35 g des [ $\beta$ -Phenyl-äthyl]-thioglykolsäure über 3 g des Ringketons gefaßt werden können, sinkt bei der [ $\gamma$ -Phenyl-propyl]-thioglykolsäure die Ausbeute auf 1 g.

Phenacyl-dimethyl-amin,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , das bis jetzt nur in Form des  $\text{BrH}$ -Salzes<sup>11)</sup> gefaßt worden ist, läßt sich leicht gewinnen, wenn man in Benzol (6-fache Menge) gelöstes  $\omega$ -Brom-acetophenon unter Kühlung mit benzolischem Dimethylamin (2 Mol.) versetzt, 24 Stdn. bei Raum-Temperatur stehen läßt, die mit einem Krystallbrei erfüllte Flüssigkeit mit verd. Säure ausschüttelt und alkalisch macht. Die in Freiheit gesetzte Base geht, nur einen kleinen Rückstand hinterlassend, unter 18 mm bei  $126-128^\circ$  in reiner Form als gelbes Öl über. Erwärmt man hingegen bei der Darstellung das Gemisch der Komponenten, so findet leicht eine weitere Veränderung des Reaktionsproduktes unter Bildung höher und nicht einheitlich siedender, N-ärmerer, basischer Verbindungen statt, die zweifellos unter Angliederung von mehr als einem Phenacylrest an den Stickstoff entstehen.

0.1363 g Sbst.: 10.1 ccm N ( $18^\circ$ , 752 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$ . Ber. N 8.59. Gef. N 8.40.

Durch besonders gute Krystallisation zeichnet sich das Pikrat des Dimethylphenacyl-amins aus, das aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp.  $150^\circ$  herauskommt.

Beim Behandeln der salzsauren Lösung der Base mit amalgamiertem Zink beginnt die Flüssigkeit sehr bald sich zu trüben und scheidet, während in Lösung fast nur Dimethylamin bleibt, ein Öl ab, von dem der größte Teil bei  $134-136^\circ$  als Äthyl-benzol übergeht. Ein kleiner Nachlauf enthält Chlor und dürfte aus [ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-benzol bestehen.

### 384. Heinz Ohle und Ladislaus v. Vargha: Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Derivate, XIV. Mitteil.: Iso-diaceton-glucose.

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

(Eingegangen am 5. August 1929.)

In der 10. Mitteilung dieser Reihe haben wir eine neue *p*-Toluol-sulfo-diaceton-glucose beschrieben<sup>1)</sup>, die sich von einer mit der bekannten Diaceton-glucose vom Schmp.  $109-110^\circ$  (I) isomeren Verbindung ableiten muß. Wir können nunmehr die Konstitution dieser Substanz, die wir kurz als Iso-diaceton-glucose bezeichnen möchten, in eindeutiger Weise ableiten.

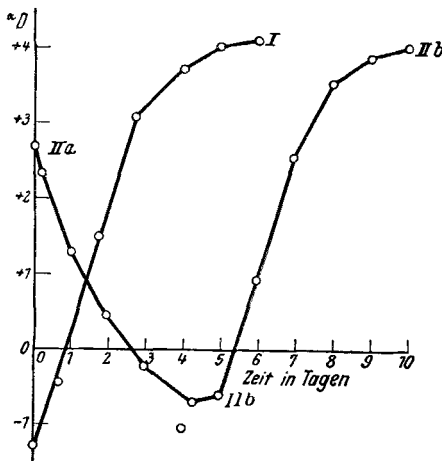
<sup>11)</sup> vergl. H. Rumpel, C. 1897, I 494.

<sup>1)</sup> B. 61, 1208 [1928].

Zur Darstellung der *p*-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose geht man aus von der Mono-*p*-toluolsulfo-monoaceton-glucose vom Schmp. 108°. Als Haftstellen für die Acylgruppe kamen nach den bisherigen Feststellungen nur die Sauerstoffatome 5 und 6 in Frage<sup>2)</sup>. Um zunächst eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu treffen, haben wir diesen Körper zur entsprechenden *p*-Toluolsulfo-glucose verseift, die allerdings noch nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Bei der Acetylierung in Pyridin liefert sie zwei isomere Tetracetate, von denen das eine mit der 6-*p*-Toluolsulfo-1.2.3.4-tetracetyl- $\beta$ -glucose-(1.5) von Helferich und Klein<sup>3)</sup> identisch ist. Das Isomere unterscheidet sich von jener Verbindung durch eine wesentlich höhere Drehung. Wir fassen es daher als die dazu gehörige  $\alpha$ -Form auf. Es könnte auch noch die Konstitution einer 6-*p*-Toluolsulfo-1.2.5.6-tetracetyl- $\alpha$ -glucose-(1.4) in Erwägung gezogen werden. Bildet man indessen nach Hudson die Differenz der molekularen Drehungen, so findet man einen Wert, der sehr nahe bei dem entsprechenden Wert für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pentacetyl-glucose liegt. Wir möchten daher der ersten Auffassung den Vorzug geben. In unserem Ausgangsmaterial liegt also die 6-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-glucose (III) vor.

Es war nun die Frage zu beantworten, ob die Toluolsulfo-gruppe in der Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose noch den gleichen Platz inne hat wie im Ausgangsmaterial. Zu ihrer Lösung beschränkten wir 4 verschiedene Wege, die alle zu dem gleichen Schluß führten:

1. Bei der Umsetzung der *p*-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose mit Bromwasserstoff-Eisessig entsteht ein sirupöser Bromkörper, der bei der Behandlung mit absol. Methylalkohol und Silbercarbonat das 6-*p*-



Toluolsulfo-2.3.4-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid-(1.5) von Helferich, Bredereck und Schneidmüller<sup>4)</sup> lieferte. Die Ausbeuten sind allerdings sehr schlecht. Wie aus den weiteren Ausführungen hervorgehen wird, ist dies darauf zurückzuführen, daß bei der Bromwasserstoff-Eisessig-Reaktion eine Verlagerung der Sauerstoff-Brücke stattfindet und daher die Möglichkeit zur Bildung anderer Isomere gegeben ist.

- I. Spaltung der 6-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-glucose in 70-proz. Essigsäure bei 37°.  
 II. Spaltung der 6-*p*-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose in 80-proz. Essigsäure.  
 a bei 18°; b bei 37°.

2. Bei der partiellen Hydrolyse unserer Substanz mit 80-proz. Essigsäure, die wir optisch verfolgten (vergl. nebenstehende Fig.), konnten wir die Spaltung im Stadium der Monoaceton-Verbindung abbremsen. Diese erwies sich identisch mit der als Ausgangsmaterial verwendeten 6-*p*-Toluolsulfo-

monoaceton-glucose (III). Damit ist gleichzeitig der Beweis erbracht, daß die Iso-diaceton-glucose und ihre Derivate die gleiche Ringstruktur besitzen wie die Diaceton-glucose vom Schmp. 109–110° (I).

<sup>2)</sup> B. 61, 1203 [1928].

<sup>3)</sup> A. 450, 226 [1926].

<sup>4)</sup> A. 458, 115 [1927].

3. Methylalkoholisches Ammoniak wirkt auf die *p*-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose bei Zimmer-Temperatur nicht ein, während die 6-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-glucose unter den gleichen Bedingungen leicht angegriffen wird<sup>5)</sup>. Erst bei 100° findet die Abspaltung der Toluolsulfogruppe statt, und man erhält 3 Verbindungen: Iso-diaceton-glucosyl-6-amin<sup>6)</sup> (VII), Bis-[iso-diaceton-glucosyl-6]-imin (VIII) und eine ungesättigte N-freie Substanz: Diaceton-glucoseen-(5,6)<sup>7)</sup> (VI). Alle drei Stoffe sind sirupös, jedoch geben die beiden Basen gut charakterisierte *p*-toluolsulfosaure Salze.

Das Iso-diaceton-glucosyl-6-amin (VII) liefert bei der Säure-Hydrolyse das bekannte Glucosyl-6-amin, identifiziert durch das *p*-toluol-sulfonsaure Salz seines Hydrazons<sup>8)</sup>.

4. Die direkte Verseifung der *p*-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose mit alkoholischer Natronlauge oder Natriummethylat verläuft nicht einheitlich. In beiden Fällen entsteht neben der Iso-diaceton-glucose (V) das oben erwähnte Diaceton-glucoseen (VI). Da beide Stoffe sirupös sind und ihre Siedepunkte nahe beieinander liegen, ist uns ihre Trennung bisher nicht gelungen.

Vergleich der Eigenschaften der Diaceton-glucose und Iso-diaceton-glucose und ihrer Derivate.

Derivat	Diaceton-glucose			Iso-diaceton-glucose		
	Schmp.	Sdp.	$[\alpha]_D^{20}$	Schmp.	Sdp.	$[\alpha]_D^{20}$
Methyläther . . . . .	109—10° —	— 139 bis 140°/12° <sup>9)</sup>	—13.5° —38.62°	—	140°/0.1 mm 105°/0.1 mm	+42.8° +15.3°
Acetat . . . . .	62—63°	—	—31.10°	—	140°/0.4 mm †)	+32.8°
Benzoat . . . . .	63—64°	—	—53.49°	—	200°/0.6 mm †)	+29.5°
<i>p</i> -Toluolsulfo- . . . . .	120—121°	—	—68.61°	87°	—	+27.1°
Amino- . . . . .	92—93° 10)	—	+40.5°	—	—	—
<i>p</i> -Toluolsulfon-saures Salz . . . . .	—	—	—	172°	—	+30.96°

Die mit †) versehenen Sdpp. geben die Dampf-Temperatur an, die übrigen die Bad-Temperatur. Die Drehungen sind von uns sämtlich in Chloroform bestimmt worden, mit Ausnahme der Amino-Verbindungen. Das toluol-sulfonsaure Salz der Iso-Verbindung ist in wässriger Lösung gedreht worden.

<sup>5)</sup> vergl. IX. Mitteilung dieser Reihe, B. **61**, 1203 [1928].

<sup>6)</sup> Da die Bezeichnung dieser Verbindungen als 6-Amino-iso-diaceton-glucose und 6-Amino-glucose den üblichen Nomenklatur-Regeln der organischen Chemie widerspricht und besonders bei homologen Zuckern zu Verwirrungen Anlaß geben kann, ziehen wir die oben gebrauchte Namengebung vor, die wohl keiner weiteren Erklärung bedarf.

<sup>7)</sup> Die Muttersubstanz dieser Verbindung ist offenbar das von Helferich und Himmen entdeckte Glucoseen-(5,6); vergl. B. **61**, 1825 [1928].

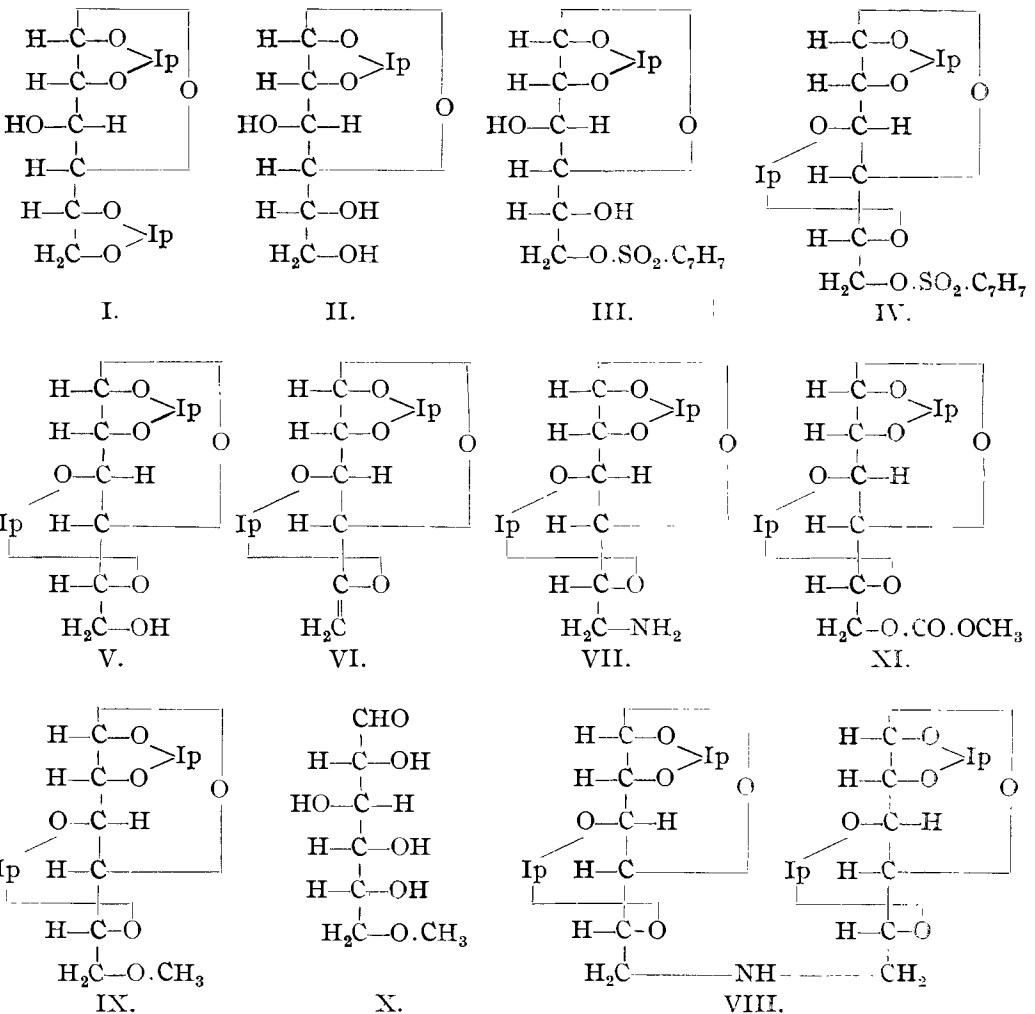
<sup>8)</sup> vergl. IX. Mitteilung, l. c. S. 5.

<sup>9)</sup> vergl. Irvine und Scott, Journ. chem. Soc. London **103**, 564 [1913].

<sup>10)</sup> vergl. Freudenberg, Burkhard und Braun, B. **59**, 716 [1926]. Drehung in Acetylentetrachlorid.

Dagegen ist die Iso-diaceton-glucose (V) durch Desaminierung des Iso-diaceton-glucosyl-6-amins (VII) mit salpetriger Säure leicht zugänglich. Diaceton-glucoseen bildet sich bei dieser Reaktion nicht. Daß tatsächlich die Muttersubstanz unserer Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose vorliegt, folgt eindeutig aus der Rückbildung dieses Derivates bei der Einwirkung von *p*-Toluol-sulfochlorid in Pyridin.

Das Acetat und Benzoat der Iso-diaceton-glucose sind im Gegensatz zu den entsprechenden Derivaten der Diaceton-glucose sirupös, siedend aber im Hochvakuum unzersetzt. Auch ihr Methyläther (IX) ist nicht krystallisierbar. Die Konstanten dieser Verbindungen sind in der Tabelle auf S. 2427 zusammengestellt zum besseren Vergleich mit denselben Abkömmlingen der Diaceton-glucose.



Der Methyläther IX liefert nun bei der Hydrolyse mit verd. Essigsäure den von Helferich und Becker<sup>11)</sup> beschriebenen 6-Methyläther der Glucose (X), identifiziert durch sein Osazon.

Aus allen diesen Umsetzungen folgt also übereinstimmend für die Iso-diaceton-glucose die Konstitution V. Sie gehört mithin zu einem neuen Typus von Aceton-Verbindungen, der in der Zucker-Reihe bis jetzt erst einmal von Haworth und Porter<sup>12)</sup> für die Diaceton-xylose diskutiert worden ist. Es läßt sich am Modell zeigen, daß die Angliederung der Isopropyliden-Gruppe an den Sauerstoffatomen 3 und 5 spannungsfrei möglich ist. Auch das Diaceton-glucose-6-bromhydrin, das von Freudenberg, Toepffer und Andersen<sup>13)</sup> durch Acetonierung des Glucosyl-6-bromids gewonnen worden ist, muß als Derivat unserer Iso-diaceton-glucose aufgefaßt werden, wie in der auf S. 2435 folgenden Arbeit gezeigt wird.

Es scheint demnach, daß Derivate dieser Iso-diaceton-glucose immer nur dann entstehen können, wenn die OH-Gruppe 6 durch einen stark negativen Substituenten ersetzt ist. Den Grund für die bevorzugte Stellung dieser Derivate erblicken wir darin, daß in der Monoaceton-glucose und ihren Derivaten die freie Drehbarkeit der außerhalb des Furan-Ringes stehenden C-Atome 5 und 6 aufgehoben oder jedenfalls erheblich eingeschränkt wird durch Nebenvalenzkräfte, die einerseits vom Ring-Sauerstoff, andererseits von den OH-Gruppen 5 und 6 ausgehen.

Ein ähnliches Beispiel für eine solche Beschränkung der freien Drehbarkeit hat der eine von uns in der ersten Mitteilung dieser Reihe<sup>14)</sup> in der 3-Benzoyl-monoaceton-glucose beschrieben, die sich wider Erwarten nicht mit Kupfersulfat als Katalysator zur Benzoyl-diaceton-glucose acetonieren läßt. Dieser Fall unterscheidet sich von dem in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen dadurch, daß offenbar die OH-Gruppe 6 von der CO-Gruppe des Benzoylrestes in einer Lage festgehalten wird, die die Acetonierung unmöglich macht. In der 3-Acetyl-monoaceton-glucose<sup>15)</sup> sind diese Nebenvalenzkräfte der CO-Gruppe des Acetylrestes indessen nicht stark genug, um in der Konkurrenz mit den Nebenvalenzkräften des Ring-Sauerstoffatoms die Oberhand zu gewinnen. Infolgedessen bleibt hier die freie Drehbarkeit erhalten, was in der überraschend leichten Umesterung zur 6-Acetyl-monoaceton-glucose zum Ausdruck kommt. Mit einer weiteren experimentellen Verfolgung dieser Gedankengänge sind wir noch beschäftigt.

Zum Schluß sei noch über eine interessante Reaktion berichtet, auf die wir durch eine Verwechslung gestoßen sind. Als wir bei der Methylierung der Iso-diaceton-glucose  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  an Stelle von  $\text{Ag}_2\text{O}$  anwandten, entstand statt des 6-Methyläthers eine wohlkrystallisierte Substanz, die sich als das Methyl-carbonat unserer Iso-diaceton-glucose (XI) erwies. Sie wurde durch Verseifung mit alkoholischer Natronlauge und Umwandlung in *p*-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose identifiziert. Ihre Bildung erfolgt offenbar in 3 Etappen:

1.  $\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{CH}_3\text{J} = 2\text{AgJ} + \text{CO}(\text{OCH}_3)_2$ ,
2.  $\text{CO}(\text{OCH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{J} = \text{J} \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)_3$ ,
3.  $\text{R} \cdot \text{OH} + \text{J} \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3 + \text{HJ} + \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ .

<sup>11)</sup> A. **440**, 13 [1924].

<sup>12)</sup> Journ. chem. Soc. London **1928**, 611.

<sup>13)</sup> B. **61**, 1750 [1928].

<sup>14)</sup> B. **57**, 403 [1924].

<sup>15)</sup> Nach bisher unveröffentlichten Versuchen von Hrn. Lichtenstein.

Eine einfache Umesterung des in erster Phase entstandenen Dimethyl-carbonats mit Iso-diaceton-glucose unter dem katalysierenden Einfluß des Silbercarbonats kommt, wie ein Kontroll-Versuch zeigte, nicht in Frage.

Diese Reaktion stellt also ein sehr schonendes und glatt verlaufendes Verfahren zur Herstellung gemischter Kohlensäure-ester<sup>16)</sup> dar, das in manchen Fällen von Nutzen sein dürfte, z. B. zur Trennung von Iso-diaceton-glucose und Diaceton-glucoseen.

### Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf 6-*p*-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose-(1.4).

Eine Lösung von 5 g der Toluolsulfo-Verbindung in 25 ccm Bromwasserstoff-Eisessig zeigte beim Aufbewahren den charakteristischen Farbenwechsel über rot nach violett und wurde am nächsten Morgen in Eiswasser gegossen. Der ausgeschiedene Sirup wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Schicht mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der verbleibende Sirup des Bromkörpers konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden und wurde daher mit 50 ccm absol. Methylalkohol und 3 g Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 24 Stdn. zur Überführung in das Methylglucosid geschüttelt. Die von Silbersalzen befreite Lösung hinterläßt beim Eindampfen im Vakuum wiederum einen Sirup, der in einem Gemisch von Wasser und Alkohol gelöst und im Exsiccator über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> allmählich Krystalle abscheidet, die nach 2-maligem Umlösen aus heißem Alkohol 0.5 g Glucosid vom Schmp. 164° ergeben. Es zeigt sämtliche Eigenschaften des 6-*p*-Toluolsulfo-triacetyl-β-methyl-glucosids-(1.5) von Helferich, Brederick und Scheidmüller. Schmp. des Gemisches gleichfalls 164°.

Hydrolyse der 6-*p*-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose mit Essigsäure: 6-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-glucose aus 6-*p*-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose.

Eine Lösung von 1 g der Diaceton-Verbindung in 10 ccm 80-proz. Eisessigsäure wurde zunächst bei Zimmer-Temperatur, dann im Brutraum aufbewahrt und zeigte dabei folgenden Gang der Drehung:

Zeit in Stdn.	$\alpha_D$	Zeit in Stdn.	$\alpha_D$
0	+2.70	120*)	-0.62
4	+2.35	144	+0.96
23	+1.29	168	+2.55
46	+0.47	192	+3.52
72	-0.21	216	+3.87
96	-1.04	244	+4.04
102	-0.68		

\*) Von dieser Zeit ab bei 37°.

Beim Minimum liegt fast ausschließlich *p*-Toluolsulfo-monoaceton-glucose vor, für die sich  $[\alpha]_D = -11^\circ$  berechnet, während aus dem Endwert für die Drehung der 6-*p*-Toluolsulfo-*d*-glucose  $[\alpha]_D = +50.0^\circ$

<sup>16)</sup> Kohlensäure-ester der Zucker sind bereits von Allpress und Haworth, Journ. chem. Soc. London **125**, 1223 [1924], sowie Haworth und Maw, ibid. **1926**, 1751, durch Einwirkung von Chlor-kohlensäure-ester in Gegenwart von Pyridin oder NaOH dargestellt worden.

folgt (vergl. dazu die Hydrolyse der 6-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-glucose). Zur Isolierung der 6-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-glucose wurde die Lösung, sobald  $\alpha_D = -1^\circ$  war, im Hochvakuum eingedampft, der verbleibende Sirup mit Äther und Wasser aufgenommen, die ätherische Schicht mit Bicarbonat-Lösung und Wasser ausgeschüttelt, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Sirup krystallisierte beim Verreiben mit Toluol und erwies sich als 6-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-glucose vom Schmp.  $107^\circ$ . Ausbeute 0.8 g aus 2 g Diaceton-Verbindung.

#### Hydrolyse der 6-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-glucose.

Eine Lösung von 10 g in 70-proz. Essigsäure zu 100 ccm wurde im Brutraum aufbewahrt und zeigte folgenden Drehungsgang:

Zeit in Stdn.	$\alpha_D$	Zeit in Stdn.	$\alpha_D$
0	-1.28	96	+3.70
16	-0.44	120	+4.02
41	+1.75	144	+4.08
65	+3.09		

Aus dem Anfangswert ergibt sich die Drehung der 6-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-glucose zu  $-12.8^\circ$  aus dem Endwert, die der 6-*p*-Toluolsulfo-glucose zu  $+45.3^\circ$  (vergl. dazu die Zahlen des vorhergehenden Abschnitts). Beim Eindampfen im Vakuum hinterließ die Lösung die 6-Toluolsulfo-glucose als Sirup, der nicht zur Krystallisation zu bringen war. Er ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer löslich in Essigester, Äther und Chloroform, unlöslich in Benzin.

Auch das Hydrazon konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Es fällt aus der wäßrigen Lösung mit Phenylhydrazin-acetat sofort ölig aus.

#### Acetylierung der 6-*p*-Toluolsulfo-glucose.

5 g des im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Ätzkali getrockneten Sirups werden mit 60 ccm Pyridin und 13 ccm Acetanhydrid 3 Tage im Brutraum aufbewahrt. Beim Eingießen in die 5-fache Menge Wasser scheidet sich das Acetat ölig aus, krystallisiert aber allmählich durch. Das Rohprodukt, 6 g, schmilzt bei  $150-180^\circ$ . Aus seiner Lösung in 250-300 ccm Alkohol scheidet sich ein Teil krystallisiert beim Erkalten ab, der nach 3-maligem Umlösen aus absol. Alkohol 1.2 g der 6-*p*-Toluolsulfo-tetracetyl- $\beta$ -glucose-(1.5) von Helferich und Klein lieferte. Schmp. und Misch-Schmp.  $200^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +23.97^\circ$  (Chloroform;  $c = 4.046$ ).

0.1499 g Sbst.: 0.2738 g  $\text{CO}_2$ , 0.0686 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_{12}\text{S}$  (502.3). Ber. C 50.17, H 5.12. Gef. C 49.83, H 5.12.

Die vereinigten alkohol. Mutterlaugen schieden beim Eindampfen im Vakuum ein krystallinisches Produkt ab, das nach 4-maligem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol 1.1 g Nadeln vom Schmp.  $129-130^\circ$  lieferte. Die Analysen stimmten nicht auf eine isomere Toluolsulfo-tetracetylglucose, jedoch auf ein Hydrat derselben. Leider reichte das Material nicht aus, um das Krystallwasser direkt nachzuweisen. Das Präparat ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Wasser und Benzin.  $[\alpha]_D^{20} = +105.7^\circ$  (Chloroform;  $c = 3.008$ ).

0.1085 g Sbst.: 0.1936 g  $\text{CO}_2$ , 0.0536 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_{12}\text{S}, \text{H}_2\text{O}$  (520.3). Ber. C 48.43, H 5.42. Gef. C 48.68, H 5.53.

Verseifung der 6-*p*-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose mit Natrium-methylat.

4.14 g Substanz wurden mit einer Lösung von 1.15 g Na (5 Atome) in 25 ccm absol.  $\text{CH}_3.\text{OH}$  5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neutralisiert, vom  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Essigester-Extrakt des Rückstandes liefert beim Eindampfen im Vakuum einen in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Sirup, der bei 0.1 mm bei einer Badtemperatur von 120° ohne Zersetzung destilliert, aber nicht zur Krystallisation zu bringen ist. Er reduziert Fehlingsche Lösung nicht, entfärbt jedoch eine Bromlösung in Chloroform momentan. Offenbar handelt es sich um kein einheitliches Produkt, sondern um ein Gemisch von Diaceton-glucoseen und Iso-diaceton-glucose:  $[\alpha]_D^{20} = +37.2^0$  (Chloroform;  $c = 5.434$ ).

0.2229 g Sbst.: 0.4629 g  $\text{CO}_2$ , 0.1590 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (260.16). Ber. C 55.35, H 7.79.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$  (242.14). Ber. C 59.47, H 7.49. Gef. C 56.65, H 7.98.

Sirupe ähnlicher Zusammensetzung und Drehung wurden auch bei der Verseifung mit alkohol. Natronlauge gewonnen.

#### Iso-diaceton-glucosyl-6-amin (VII).

70 g 6-*p*-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose wurden mit 700 ccm methylalkohol. Ammoniak (bei 0° gesättigt) im Autoklaven 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Eindampfen im Vakuum hinterläßt die schwach gelb gefärbte Lösung einen krystallisierten Rückstand, der erschöpfend mit siedendem Essigester extrahiert wird. Beim Erkalten und Einengen der Essigester-Lösung krystallisiert das *p*-toluol-sulfonsaure Salz des Iso-diaceton-glucosyl-6-amins in weißen Nadeln aus, die durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt werden. Ausbeute ca. 50 g. Schmp. 172.5°.  $[\alpha]_D^{20} = +30.96^0$  (Wasser;  $c = 4.004$ ).

0.2012 g Sbst.: 5.8 ccm N (22°, 760 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{NS}$  (431.3). Ber. N 3.24. Gef. N 3.26.

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in kaltem Essigester und Benzol, schwerlöslich in Chloroform, unlöslich in Äther, Benzin und Petroläther.

#### Diaceton-glucoseen-(5.6) (VI).

Die Essigester-Mutterlauge von der Darstellung des Diaceton-glucosyl-6-amins hinterließ beim Eindampfen im Vakuum einen roten Sirup, der zur Entfernung von Salzresten in Äther gelöst, mit Wasser ausgeschüttelt und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet wurde. Auf Zusatz von viel Petroläther fallen weitere Verunreinigungen aus. Nach Vertreiben der Lösungsmittel destillierten wir den verbleibenden Sirup im Hochvakuum, wobei zwei Fraktionen aufgefangen werden konnten. Die erste geht bei 0.1 mm und 150° Badtemperatur farblos über, ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Ausbeute 3 g. Sie enthält keinen Stickstoff und entfärbt Brom in Chloroform momentan.  $[\alpha]_D^{20} = +33.2^0$  (Chloroform;  $c = 2.35$ ).

Wie die Analyse zeigt, liegt hier fast reines Diaceton-glucoseen vor.

0.1280 g Sbst.: 0.2772 g  $\text{CO}_2$ , 0.083 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$  (242.14). Ber. C 59.47, H 7.49. Gef. C 59.04, H 7.46.



## Bis-[iso-diaceton-glucosyl-6]-imin (VIII).

Die zweite Fraktion destilliert unter 0.05 mm bei 220° Badtemperatur und erstarrt beim Abkühlen zu einer spröden, kolophonium-artigen Masse. Sie ist gleichfalls in sämtlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, aber unlöslich in Wasser, enthält Stickstoff und addiert kein Brom. Ausbeute 6–7 g. Sie erweist sich auf Grund der Analyse als Bis-[diaceton-glucosyl-6]-amin.  $[\alpha]_D^{20} = +41.4^0$  (Chloroform;  $c = 2.776$ ).

0.2582 g Sbst.: 6.4 ccm N (22°, 765 mm).

$C_{24}H_{39}O_{10}N$  (501.3). Ber. N 2.79. Gef. N 2.84.

Zur Charakterisierung wurde die Base in ihr *p*-toluol-sulfonsaures Salz übergeführt. 1 g des Imins wurden in 5 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 0.35 g (1 Mol.) *p*-Toluol-sulfonsäure versetzt. Auf Zugabe von Petroläther krystallisiert das Salz in feinen Nadeln aus, die in gleicher Weise nochmals umgefällt werden. Schmp. 183° unt. Zers.  $[\alpha]_D^{20} = +20.1^0$  (Chloroform;  $c = 2.336$ ). Das Salz ist gut löslich in Alkohol, Essigester, Benzol, Chloroform, weniger in Wasser und Äther, unlöslich in Petroläther, Benzin.

0.2423 g Sbst.: 4.5 ccm N (20°, 774 mm).

$C_{31}H_{47}O_{13}NS$  (673.46). Ber. N 2.08. Gef. N 2.16.

## Iso-diaceton-glucose.

40 g des toluol-sulfonsauren Salzes des Diaceton-glucosyl-6-amins in 200 ccm Wasser werden mit einer Lösung von 11 g  $NaNO_2$  (50-proz. Überschuß) in 200 ccm Wasser versetzt, mit einigen Tropfen Essigsäure vorsichtig angesäuert und bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung (ungefähr 2 Stdn.) bei Raum-Temperatur aufbewahrt. Die schwach alkalisch gemachte Lösung wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand erschöpfend mit Essigester extrahiert, das Filtrat abermals im Vakuum eingedampft, der braune Rückstand mit Äther aufgenommen, mit Wasser ausgeschüttelt, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingedampft. Der Sirup destilliert bei 0.5 mm und 150° farblos über und ist durchweg leicht löslich, ausgenommen in Petroläther und Wasser.  $[\alpha]_D^{20} = +42.8^0$  (Chloroform;  $c = 4.056$ ).

0.1485 g Sbst.: 0.3026 g  $CO_2$ , 0.0998 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{20}O_6$  (260.16). Ber. C 55.35, H 7.74. Gef. C 55.59, H 7.52.

Zur Identifizierung wurde die Iso-diaceton-glucose in ihr *p*-Toluolsulfo-Derivat übergeführt: 0.5 g des Sirups werden mit 1 g *p*-Toluol-sulfochlorid und 5 ccm Pyridin bei 37° 2 Tage aufbewahrt und wie üblich aufgearbeitet. Die aus 80-proz. Alkohol auskrystallisierte Substanz zeigt sämtliche Eigenschaften der 6-*p*-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose vom Schmp. 87°.

## Acetyl-iso-diaceton-glucose.

1 g Iso-diaceton-glucose wurden mit 0.5 g Acetanhydrid und 10 ccm Pyridin 2 Tage im Brutraum aufbewahrt und wie üblich aufgearbeitet. Das Acetylderivat bleibt sirupös und destilliert unter 0.4 mm bei 140° ohne Zersetzung als farbloses, zähflüssiges Öl, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton und Benzin, unlöslich in Wasser.  $[\alpha]_D^{20} = +32.8^0$  (Chloroform;  $c = 1.946$ ).

0.1175 g Sbst.: 0.2396 g  $CO_2$ , 0.0756 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{22}O_7$  (302.18). Ber. C 55.59, H 7.33. Gef. C 55.63, H 7.22.

## Benzoyl-iso-diaceton-glucose.

1 g Iso-diaceton-glucose in 10 ccm Pyridin wurden mit 1 g Benzoylchlorid versetzt und im Brutraum 2 Tage aufbewahrt. Aufarbeitung

wie üblich. Sirup, der unter 0.6 mm bei 200<sup>0</sup> Badtemperatur unzersetzt und farblos übergeht. Er ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser unlöslich.  $[\alpha]_D^{20} = +29.5^0$  (Chloroform;  $c = 1.694$ ).

0.1289 g Sbst.: 0.2948 g CO<sub>2</sub>, 0.0752 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub> (364.19). Ber. C 62.60, H 6.64. Gef. C 62.40, H 6.52.

#### Methyl-carbonat der Iso-diaceton-glucose.

2 g Iso-diaceton-glucose wurden mit 10 ccm CH<sub>3</sub>J und 4 g Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die von Silbersalzen filtrierte Flüssigkeit wird im Vakuum eingedampft, der verbleibende farblose Sirup in wenig Alkohol aufgenommen und die Lösung vorsichtig bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Anreiben beginnt sofort die Krystallisation. Zur Reinigung wird aus siedendem 50-proz. Alkohol umgelöst, wobei das Methylcarbonat in farblosen Nadeln vom Schmp. 111<sup>0</sup> erscheint, die in Wasser unlöslich, aber in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Die wäßrig-alkoholischen Mutterlaugen enthalten noch erhebliche Mengen unveränderter Iso-diaceton-glucose, die jedoch durch nochmalige Behandlung mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>J quantitativ in das Methyl-carbonat übergeführt werden können.  $[\alpha]_D^{20} = +38.4^0$  (Chloroform;  $c = 3.124$ ).

0.1224 g Sbst.: 0.2382 g CO<sub>2</sub>, 0.0745 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (318.18). Ber. C 52.83, H 6.97. Gef. C 53.09, H 6.81.

Zur Identifizierung wurden 1 g des Methyl-carbonats in 10 ccm CH<sub>3</sub>.OH mit 10 ccm *n*-NaOH einige Stunden aufbewahrt, mit *n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert, im Vakuum eingedampft und die Iso-diaceton-glucose mit Äther extrahiert. Nach Eindampfen der ätherischen Lösung wurde sie in bekannter Weise mit *p*-Toluol-sulfochlorid und Pyridin behandelt und die entstandene 6-*p*-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt identifiziert.

#### 6-Methyläther der Iso-diaceton-glucose.

2 g Iso-diaceton-glucose wurden in 10 ccm CH<sub>3</sub>J und 4 g Ag<sub>2</sub>O über Nacht unter Rückfluß gekocht und nach Abtrennung der Silbersalze im Hochvakuum destilliert. Farbloser Sirup vom Sdp.<sub>0,1</sub> 105<sup>0</sup>, der in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist.  $[\alpha]_D^{20} = +15.3^0$  (Chloroform;  $c = 4.244$ ).

0.1331 g Sbst.: 0.2767 g CO<sub>2</sub>, 0.0929 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (274.18). Ber. C 56.89, H 8.08. Gef. C 56.7, H 7.81.

#### 6-Methyl-glucosazon aus 6-Methyl-iso-diaceton-glucose.

2 g 6-Methyl-iso-diaceton-glucose wurden mit 20 ccm 50-proz. Essigsäure 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Eindampfen im Vakuum wird der sirupöse 6-Methyläther der Glucose nach den Angaben von Helferich und Becker in sein Osazon übergeführt. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Pyridin und Wasser zeigt es den Schmp. 178<sup>0</sup> und  $[\alpha]_D^{20} = -69.6^0 \rightarrow -46.4^0$  (Alkohol;  $c = 0.474$ ).

0.1005 g Sbst.: 13.4 ccm N (23<sup>0</sup>, 764 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (372.33). Ber. N 15.05. Gef. N 15.20.