

457. Heinz Ohle, Georg Couticos und Francisco Garcia y Gonzalez: Modellversuche zur Theorie der alkoholischen Gärung, VI. Mitteil.: Die Oxydation der Mono- und Diaceton-glucose und der Monoaceton-glucose-3-schwefelsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 3. Oktober 1931.)

In der II. Mitteilung dieser Reihe¹⁾ ist bereits festgestellt worden, daß die 3,6-Anhydro-monoaceton-glucose bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in anfangs neutraler Lösung erhebliche Mengen von Monoaceton-*d*-xyluronsäure liefert. Ebenso verhält sich die Monoaceton-glucose, was bereits aus ihrer Oxydationskurve (vergl. Figur 1, Kurve 3) hervorgeht. Entsprechend führt die Oxydation der Monoaceton-glucose-3-schwefelsäure zur Monoaceton-xyluronsäure-3-schwefelsäure

(Oxydationskurve vergl. Figur 1, Kurve IV). Die Einführung des Schwefelsäurerestes ändert also das Verhalten der Monoaceton-glucose lediglich in dem Sinne, daß der eine Angriffspunkt für das Oxydationsmittel, nämlich die OH-Gruppe 3, verschlossen wird, gleichzeitig aber die Angreifbarkeit der Monoaceton-xyluronsäure-3-schwefelsäure gegenüber der Muttersubstanz erhöht ist. Die präparative Bearbeitung der Oxydations-Ansätze mit 2 und 6 Sauerstoffatomen lieferte nämlich das Kaliumsalz der Monoaceton-xyluronsäure-3-schwefelsäure nur in Ausbeuten von 15% und 35% d. Th.

In der Diaceton-glucose stellt die Hydroxylgruppe 3 den bevorzugten Angriffspunkt für das Oxydationsmittel dar. Die Bildung von Monoaceton-xyluronsäure ist daher nur in geringem Umfange zu erwarten, was durch

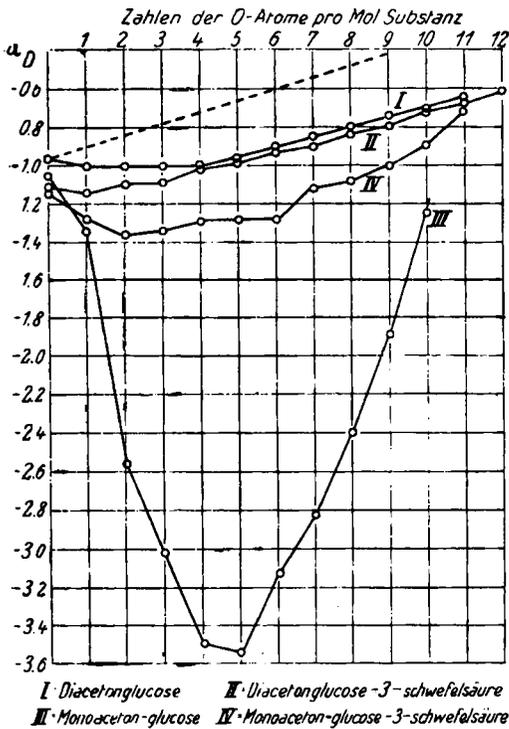


Fig. 1.

die Oxydationskurve (Figur 1, Kurve I) und durch die präparativen Ergebnisse bestätigt wird. Der Umstand, daß bei der Oxydation mit 12 Sauerstoffatomen noch optisch aktive Substanz erhalten bleibt, läßt darauf schließen, daß hier auch die Isopropylidengruppen in Mitleidenschaft gezogen werden. Dies Ergebnis dürfte dadurch zu erklären sein, daß die CO-Gruppe der als

¹⁾ vergl. B. 62, 2758 [1929].

erstes Oxydations-Zwischenprodukt entstehenden 3-Keto-diaceton-glucose auch die CH-Bindungen der Isopropylidengruppen lockert.

Schließlich haben wir auch die Diaceton-glucose-3-schwefelsäure untersucht, doch läßt die Oxydationskurve (Figur 1, Kurve II) bereits erkennen, daß die Verhältnisse hier nicht viel anders liegen als bei der Muttersubstanz. Auf eine präparative Bearbeitung der Reaktion haben wir daher verzichtet.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß bei der Oxydation der hier studierten Glucose-Derivate weder stabile Halbacetale auftreten, noch eine Saccharinsäure-Umlagerung stattfindet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir verbindlichst für die Bereitstellung der erforderlichen Mittel zur Durchführung dieser und der vorhergehenden Untersuchung.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation der Monoaceton-glucose.

Zur Aufstellung der Oxydationskurve wurden je 1.006 g ($\frac{1}{200}$ Mol.) Monoaceton-glucose in 25 ccm Wasser gelöst und mit steigenden Mengen *n*-KMnO₄-Lösung bei Zimmer-Temperatur oxydiert. Die Oxydation erfolgt hier viel rascher als bei den Fructose-Verbindungen, aber die Braunstein-Niederschläge haben eine gallert-artige Beschaffenheit, welche gründliches Auswaschen mit Wasser erfordert. Das Eindampfen des Filtrats und der Waschwässer muß im Vakuum erfolgen, denn auf dem Wasserbade färben sich die Lösungen allmählich dunkelbraun und scheiden braune Flocken aus. Die auf 25 ccm eingeeengte Lösungenn wurden im 1-dm-Rohr polarimetriert.

Zur präparativen Bearbeitung wurden 55 g Monoaceton-glucose in 1 l Wasser mit 1875 ccm 2-*n*. KMnO₄-Lösung = 4.5 Atomen O bei Zimmer-Temperatur oxydiert. Die gesammelten Filtrate und Waschwässer wurden mit zeitweiligen Unterbrechungen zwecks Neutralisation mit *n*-Schwefelsäure im Vakuum bei 40° ca. eingedampft. Der trockne Kolben-Rückstand wurde 3-mal mit siedendem gewöhnlichen Alkohol extrahiert. Die vereinigten Extrakte schieden nach Klärung mit Tierkohle und Einengen beim Stehen im Eisschrank über Nacht 17 g = 28% d. Th. monoaceton-xyluronsaures Kalium aus, welches bereits analysenrein war.

$$[\alpha]_D^{20} = -52.56^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

0.5000 g Sbst.: 0.1790 g K₂SO₄.

C₈H₁₁O₈K (242.1). Ber. K 16.14. Gef. K 16.04.

Oxydation der Diaceton-glucose.

Zur Aufstellung der Oxydationskurve wurden je 1.3006 g ($\frac{1}{200}$ Mol.) Diaceton-glucose in 30 ccm Wasser gelöst und mit steigenden Mengen *n*-KMnO₄-Lösung bei 100° oxydiert. Einengen der Filtrate bei 100° auf 50 ccm. Ablesung der Drehungen im 2-dm-Rohr.

Die präparative Bearbeitung erfolgte an 26.01 g Diaceton-glucose in 600 ccm Wasser mit 1332.8 ccm *n*-KMnO₄-Lösung = 4 Atomen Sauerstoff. Die Aufarbeitung war dieselbe wie bei der Monoaceton-glucose und ergab 1.5 g monoaceton-xyluronsaures Kalium mit $[\alpha]_D = -51.40^{\circ}$ (Wasser;

$c = 2.12$), entsprechend 6% d. Th. Aus den Mutterlaugen wurden 12.5 g unangegriffenen Ausgangsmaterials zurückgewonnen.

Die Xyluronsäure verhält sich wie eine echte Uronsäure, wenigstens in bezug auf die Kohlensäure-Abspaltung durch kochende Mineralsäuren. 0.1554 g monoaceton-xyluronsaures Kalium spalten in siedender 5-n. HCl in 1 Stde. 0.0282 g $\text{CO}_2 = 18.15\%$ ab. Berechnet für die Abspaltung von 1 Mol. CO_2 18.17%. Furfurol kann dabei natürlich nicht gebildet werden. Das entsprechende 2. Spaltstück bzw. dessen Umwandlungsprodukte haben wir bisher noch nicht isoliert.

Kaliumsalz der Diaceton-glucose-3-schwefelsäure: Die Darstellung der Diaceton-glucose-3-schwefelsäure aus Diaceton-glucose und Chlorsulfonsäure in Pyridin ist bereits früher⁴⁾ beschrieben worden. Sie wurde seinerzeit als Pyridinsalz isoliert. Für die Gewinnung des Kaliumsalzes ist jedoch die Isolierung des Pyridinsalzes nicht erforderlich. Das Salz ist in Alkoholen, auch in absol. Äthylalkohol, sehr leicht löslich und krystallisiert daraus erst auf Zusatz von Benzin in langen feinen Prismen, welche 2.5 Mol. Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen auf 100° über P_2O_5 im Vakuum werden nur 2 Mol. abgegeben. Das Produkt mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser zersetzt sich zwischen 185° und 195° .

Das Salz mit 2.5 Mol. Krystallwasser hat in wäßriger Lösung $[\alpha]_D^{20} = -13.17^\circ$ (Wasser; $c = 4.792$).

0.9673 g Sbst.: 0.0863 g H_2O (100° , Vakuum, P_2O_5). — 0.1377 g Sbst.: 0.1714 g CO_2 , 0.0680 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{SK}$, 2.5 H_2O (423.32). Ber. $2\text{H}_2\text{O}$ 8.75, C 34.02, H 5.45.
Gef. „ 8.92, „ 33.95, „ 5.54.

Kaliumsalz der Monoaceton-glucose-3-schwefelsäure: Die Monoaceton-glucose-3-schwefelsäure kann entweder aus dem Pyridinsalz der Diaceton-glucose-schwefelsäure durch Umkrystallisieren aus gewöhnl. Alkohol nach der Vorschrift von Ohle (l. c.) erhalten werden, welche allerdings ziemlich verlustreich ist, oder durch Spaltung des diaceton-glucose-schwefelsauren Kaliums mit *n*-Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur. Wie Vorversuche ergaben, wird unter diesen Bedingungen bei einer Konzentration von 8 g Kaliumsalz auf 100 ccm Lösung die 5,6-ständige Isopropylidengruppe in ca. 110 Min. abgespalten. Nach dieser Zeit beginnt die Lösung, reduzierende Eigenschaften zu entfalten. Daher wird die Reaktion mit verd. KOH unterbrochen und die neutrale Lösung im Vakuum eingedampft. Das Salz ist nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 97-proz. Alkohol analysenrein und zeigt $[\alpha]_D^{20} = -14.56^\circ$ (Wasser; $c = 7.013$). Ausbeute 90% d. Th.

0.2583 g Sbst. 0.0656 g K_2SO_4 . — $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_9\text{SK}$ (338.3). Ber. K 11.56. Gef. K 11.37.

Oxydation der Monoaceton-glucose-3-schwefelsäure.

20 g des Kaliumsalzes wurden in 100 ccm Wasser mit 394.3 ccm *n*- KMnO_4 -Lösung, entsprechend 2 Atomen Sauerstoff, bei Zimmer-Temperatur oxydiert und die gesammelten Filtrate unter zeitweiligem Neutralisieren mit Schwefelsäure im Vakuum bei 40° eingedampft. Aus dem trocknen Rückstand entfernt man zunächst durch wiederholtes Auskochen mit Methanol unverändertes Ausgangsmaterial und löst dann in 14 ccm Wasser. Die noch schwach

⁴⁾ vergl. H. Ohle, Biochem. Ztschr. 186, 436 [1923].

alkalisch reagierende Lösung wird nach genauem Neutralisieren mit verd. Schwefelsäure mit 15 ccm Methanol versetzt, wobei das gesamte Kaliumsulfat ausfällt. Auf Zusatz von absol. Äthylalkohol krystallisieren 4.3 g des Dikaliumsalzes der Monoaceton-xyluronsäure-3-schwefelsäure in schönen Nadeln, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, entsprechend 15% d. Th. Zur Reinigung wurde noch 2-mal durch Fällung der wäßrigen konz. Lösung mit Methanol umkrystallisiert.

Das wasser-freie Präparat zeigte $[\alpha]_D^{20} = -36.94^{\circ}$.

Ein zweiter Ansatz, welcher in der gleichen Weise, aber mit einer 6 Atomen O entsprechenden Menge KMnO_4 durchgeführt worden war, gab eine Ausbeute von 35% d. Th. an Dikaliumsalz.

Dasselbe Salz wurde durch Umsetzung von monoaceton-xyluronsäurem Kalium mit Pyridinium-*N*-sulfonsäure in Pyridin erhalten. Die Reinigung erfolgt auch hier am besten durch Lösen des Kaliumsalzes in wenig Wasser und Ausfällen mit Methanol.

0.3642 g Sbst.: 0.0318 g H_2O (100°, P_2O_5 , Vakuum). — 0.1594 g Sbst. (wasser-frei): 0.0772 g K_2SO_4 .

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_9\text{SK}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (396.3): H_2O 9.08. Gef. 8.73.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_9\text{SK}_2$ (360.3): K 21.72. Gef. K 21.73.

Die Monoaceton-xyluronsäure-3-schwefelsäure spaltet schon beim Kochen mit *n*-Schwefelsäure in 1 Stde. etwa die Hälfte der theoretischen Menge CO_2 ab.

0.4541 g Sbst. (wasser-frei): 0.0282 g $\text{CO}_2 = 6.21\%$, ber. 12.21%. Beim Kochen mit 5-*n*. HCl wird in derselben Zeit das gesamte CO_2 abgespalten: 0.2058 g Sbst.: 0.0252 g $\text{CO}_2 = 12.24\%$.

458. H. van Erp: Vereinfachte Darstellung einiger organischer Präparate, III. Mittel. ¹⁾: 4-Nitro-brenzcatechin.

(Eingegangen am 21. Oktober 1931.)

Die bisher umständliche Darstellung des 4-Nitro-brenzcatechins im Laboratorium scheint zu Arbeiten mit dieser Verbindung, wenigstens in größerem Maßstabe, nicht eingeladen zu haben. Nicht nur die ursprünglichen Verfahren von Benedikt²⁾ bzw. von Weselsky und Benedikt³⁾ leiden an jenem Übelstand, sondern, meines Erachtens und teilweise auch meiner Erfahrung gemäß, ebenfalls die später vorgeschlagenen Methoden und Bildungs-Reaktionen⁴⁾; aus diesem Grunde ist wohl, noch bis vor kurzem, meist auf die ältesten Darstellungsweisen zurückgegriffen worden⁵⁾.

¹⁾ I. u. II. Mittel.: B. 56, 217 [1923], 58, 663 [1925]. ²⁾ B. 11, 362 [1878].

³⁾ Monatsh. Chem. 3, 387 [1882]; vergl. Meulenhoff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 157 [1925].

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 81 298; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. IV, 121; C. 1895, II 272. — Bamberger u. Czerkis, Journ. prakt. Chem. [2] 68, 477, 482, 484 [1903]. — Mameli, Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [5] 14, II 430, 516 [1905]; C. 1906, I 189, 190. — Dakin, Amer. chem. Journ. 42, 490 [1909]; vergl. Böeseken u. Mys, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 760 [1925]. — Dtsch. Reichs-Pat. 264 012; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. XI, 192; C. 1913, II 1181. — Semper u. Lichtenstadt, A. 400, 326 [1913]. — Cardwell u. Robinson, Journ. chem. Soc. London 107, 257 [1915]. — Robinson u. Robinson, Journ. chem. Soc. London 111, II 934 [1917]. — Lindemann u. Cissée, A. 469, 49 [1929].

⁵⁾ Meulenhoff, loc. cit., ³⁾. — Gilbert, Laxton u. Prideaux, Journ. chem. Soc. London 1927, II 2300. — Foglesong u. Newell, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 835 [1930].