

3. Perchlorat des Benzal-acetophenons.

Man verreibt das fein pulverisierte, gelblich-weiße Keton (Schmp. 57⁰) mit überschüssiger 70-proz. wäßriger Überchlorsäure. Es bildet sich ein kanariengelbes, krystallinisches Pulver, welches auf Ton an der Luft getrocknet wird. Unbegrenzt haltbar neben P₂O₅.

0.1411 g Sbst. verbraucht. 4.6 ccm *n*₁₀-NaOH.

C₁₅H₁₂O, HClO₄. Ber. HClO₄ 32.57. Gef. HClO₄ 32.76.

Bonn, Chem. Institut, im Juni 1933.

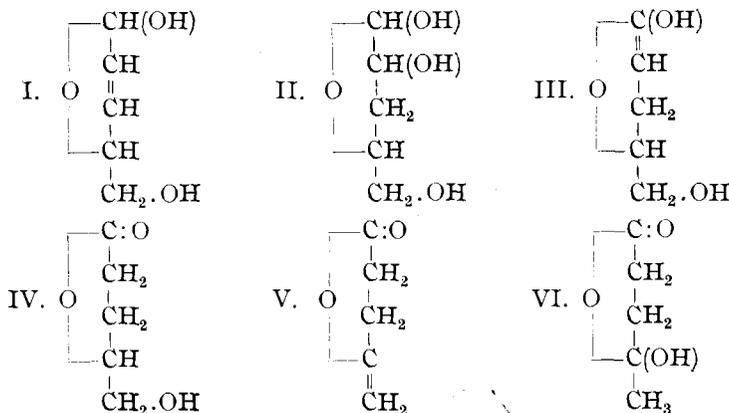
226. Max Bergmann und Hans Machemer: Umwandlung der Glucale in γ -Ketosäuren¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden.]

(Eingegangen am 29. Juni 1933.)

Bei der Behandlung der Glucale mit Mineralsäuren fanden M. Bergmann, Schotte und Leschinsky²⁾ als erste Umwandlungsprodukte die 2-Desoxy-zucker (Desosen) und erkannten alsbald die Sonderstellung der Desosen innerhalb der Zuckergruppe, die sich u. a. in ihrer großen Empfindlichkeit gegen Säuren ausdrückt. P. A. Levene³⁾ hat in den letzten Jahren beobachtet, daß Pentodesosen von starken Mineralsäuren in Lävulinsäure umgewandelt werden. Dies hat uns veranlaßt, eine alte Untersuchung unseres Laboratoriums wieder aufzugreifen und das Verhalten der Glucale gegen verdünnte methylalkoholische Salzsäure zu untersuchen. Wir fanden, daß Pentale mit diesem Reagens große Mengen Lävulinsäure bildeten, während Hexale und ψ -Glucal zu δ -Oxymethyl-lävulinsäure führten.

Auf dem Wege zur Lävulinsäure und zur Oxymethyl-lävulinsäure müssen die Glucale und ψ -Glucale ihre Bindungsverhältnisse an den 5 benachbarten Kohlenstoffatomen des Aldehyd-Moleküles von Grund aus verändern. Wir glauben nicht, daß derartig durchgreifende und relativ glatte Dismutationen in offener Kette vollzogen werden, sondern möchten, gerade auf Grund unserer Erfahrungen über die leichten Dismutationen im Glucal-Gebiet, die folgende Reaktionsfolge (I—VI) zur Diskussion stellen:



¹⁾ 18. Mittell. über ungesättigte Reduktionsprodukte der Zucker; 17. Mittell. vergl. B. 64, 2032 [1931].

²⁾ B. 55, 158 [1922].

³⁾ P. A. Levene u. T. Mori, Journ. biol. Chem. 83, 803 [1929].

(In den vorstehenden Formeln sind stets anstelle der Methyl-lactolide, Methyläther und Methylester die methyl-freien Grundstoffe geschrieben. Anstelle der Formeln I—VI kommen auch die entsprechenden Pyran-Isomeren in Betracht.)

Der nahe genetische Zusammenhang von Glucalen, Desoxy-zuckern und ψ -Glucalen ist aus unseren früheren Mitteilungen dieser Reihe bekannt. Darum führen wir in unserer Formelreihe nur die ψ -Glucale (I) auf. Bemerkenswert ist, daß auch der Furfuralkohol strukturell der Formel I nahesteht und sich davon nur durch den Mindergehalt von 1 H₂O unterscheidet. Es ist darum beachtlich, daß R. Pummerer und W. Gump⁴⁾ den Furfuralkohol bereits vor längerer Zeit in Lävulinsäure übergeführt haben. Allerdings legen diese Forscher ihrer Interpretation des Reaktions-Mechanismus als ersten Schritt eine Ringöffnung zugrunde und lassen die weitere Dismutation zwischen C 1 und C 5 in offener Kette vor sich gehen. Das von uns zur Diskussion gestellte cyclische und ungesättigte Zwischenprodukt V zeigt in der Kombination von Heterocyclus und Methylengruppe Ähnlichkeit mit dem Glucoseen von B. Helferich und E. Himmen⁵⁾.

Zu unseren oben gegebenen Formeln bemerken wir noch, daß es selbstverständlich nicht ausgeschlossen ist, daß die Umwandlungen an den Kohlenstoffatomen 1 und 2 der Formeln II—IV gleichzeitig mit der Umwandlung der Kohlenstoffatome 4 und 5 der Formeln V und VI stattfinden.

Beschreibung der Versuche.

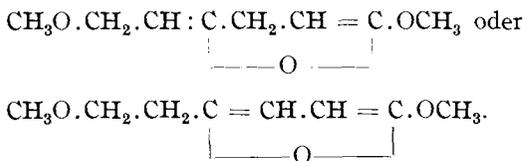
Umwandlung der Hexale in δ -Methoxymethyl-lävulinsäure-methylester.

100 g Triacetyl-glucal wurden mit wasser-freiem Methylalkohol, der 0.5% HCl enthielt, rückfließend gekocht, der Halogenwasserstoff mit Silbercarbonat entfernt, das Filtrat unter geringem Druck verdampft und destilliert. Fraktion I vom Sdp._{1.5} 50—55°: 4 g. Fraktion II vom Sdp._{1.5} 80—100°: 38 g. Beide Fraktionen waren noch durchaus nicht einheitlich.

Fraktion I wurde zur Reinigung mit wäßriger Semicarbazid-Lösung behandelt, ausgeäthert, der Äther mit Bicarbonat gewaschen, getrocknet und destilliert. Sdp._{1.5} 53°. Das erhaltene Öl war optisch inaktiv, reduzierte Fehlingsche Lösung nicht und wurde von heißer starker Salzsäure unter Dunkelfärbung zersetzt; es nahm bei der Hydrierung in Eisessig-Lösung und in Gegenwart von Palladiummohr innerhalb 1 Stde. 2 Mol. Wasserstoff auf, dann innerhalb 6 Stdn. noch 1 weiteres Mol. $n_D^{17} = 1.4610$.

C₈H₁₂O₃ (156.1). Ber. C 61.50, H 7.75, OCH₃ 39.72.
Gef. „ 61.58, „ 7.94, „ 39.23.

Vielleicht kommen Formeln wie die beiden folgenden in Betracht:

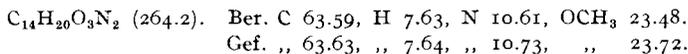


⁴⁾ B. 56, 1003 [1923].

⁵⁾ B. 61, 1825 [1928].

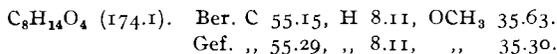
Die nähere Untersuchung steht aber noch aus. Bei erneutem Verkochen mit methylalkohol. Salzsäure entstand in bescheidener Menge der auch in der Fraktion II enthaltene δ -Methoxymethyl-lävulinsäure-methylester.

Fraktion II ergab mit Phenyl-hydrazin in verd. Essigsäure das Phenyl-hydrazon des δ -Methoxymethyl-lävulinsäure-methylesters vom Schmp. 74° . Ausbeute 0.6 g aus 1.4 g der Fraktion II.

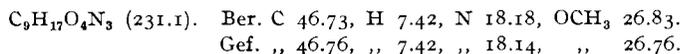


Das Phenyl-hydrazon ist wenig beständig und zerfließt innerhalb 1–2 Tagen zu einem roten Öl.

12 g Phenyl-hydrazon ergaben bei der Spaltung mit 9.6 g reinem Benzaldehyd, in 150 ccm Alkohol von 60% unter einer CO_2 -Atmosphäre gekocht, nach dem Abkühlen, Filtrieren, Verdampfen des Filtrates, wiederholtem Ausschütteln mit Äther, Verdampfen des Äthers und Destillieren 5.8 g reinen δ -Methoxymethyl-lävulinsäure-methylester vom Sdp.₃ 90° . $n_D^{17} = 1.4382$.



Das Semicarbazon des Esters schmilzt bei 117° (korr.).

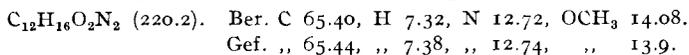


(Ausbeute an Semicarbazon bei der Bereitung aus Fraktion II etwas über 50%.)

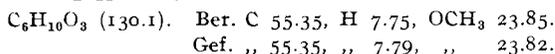
Beim Verkochen von Triacetyl- ψ -glucal mit methylalkohol. Salzsäure und entsprechender Aufarbeitung wurden das Phenyl-hydrazon vom Schmp. 74° und das Semicarbazon vom Schmp. 117° etwa in derselben Ausbeute erhalten wie aus Triacetyl-glucal. Auch aus Triacetyl-galaktal wurden dasselbe Phenyl-hydrazon und Semicarbazon erhalten, wenn auch bei dem einzigen von uns ausgeführten Versuch in recht bescheidener Ausbeute. Bei der Verarbeitung von Gluco-desose mit methylalkohol. Salzsäure betrug die Ausbeute an Semicarbazon vom Schmp. 117° nur wenige Prozent der Theorie.

Umwandlung der Pentale in Lävulinsäure.

Die Verarbeitung war ganz analog, wie die im vorhergehenden Abschnitt für die Hexale geschilderte. Aus 33 g Diacetyl-xylal wurden 12 g 1-mal destilliertes Rohöl erhalten, von dem 8.7 g unter 0.3 mm bei $45\text{--}50^{\circ}$ übergingen. Daraus wurde das Phenyl-hydrazon des Lävulinsäure-methylesters in einer Menge von 4 g mit dem Schmp. 105° *) erhalten.



Mit Hilfe von Benzaldehyd wurde daraus Lävulinsäure-methylester regeneriert. Sdp.₁₄ 85° (aus dem Wasserbade destilliert). $n_D^{20} = 1.4232$.



Das Semicarbazon des Esters zeigte Schmp. 151° (korr.).

Dasselbe Semicarbazon wurde bei der Verarbeitung von Diacetyl-arabinal erhalten.