

Thermische Dissoziation des „labilen“ Adduktes Anthracen—Azodicarbonsäure-dimethylester.

Wird das „labile“ Addukt einer vorsichtigen Destillation im luftverdünnten Raum aus einem Ölbade unterworfen, so schmilzt es zunächst, und bei einer Badtemperatur von etwa 220° destilliert der abgespaltene Azoester über, der als Dipiperidid leicht identifiziert werden kann. Das im Destillationskolben zurückbleibende Produkt wird auf Ton abgepreßt und durch Umkrystallisieren aus siedendem Benzol gereinigt. Es besteht aus Anthracen.

„Stabiles Addukt“: Dicarboxymethyl-9.10-diamino-anthracen.

Versetzt man eine Lösung von 6 g des „labilen“ Adduktes in 50 ccm heißem Eisessig mit 6 ccm konz. Salzsäure, so scheidet sich augenblicklich ein weißes bis schwach gelbliches, feinkrystallines Produkt aus, das nach dem Erkalten abfiltriert und auf Ton abgepreßt wird (6 g). Zur Analyse wurde es aus siedender wasserfreier Ameisensäure und aus Acetonitril umkrystallisiert.

4.611, 4.568 mg Sbst.: 11.255, 11.165 mg CO₂, 2.040, 2.040 mg H₂O. — 2.990, 3.242 mg Sbst.: 0.231, 0.248 ccm N (23°, 22°, 746 mm).

C₁₈H₁₆O₄N₂. Ber. C 66.63, H 4.97, N 8.64.
Gef. „ 66.60, 66.70, „ 4.93, 4.99, „ 8.75, 8.69.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 267°. — Sie ist in siedendem Acetonitril, Eisessig und Ameisensäure reichlich löslich, schwer dagegen in Äthylalkohol.

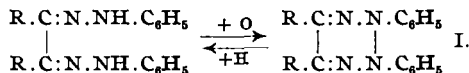
Sie wird ebenso wie das „stabile Addukt“ des Azodicarbonsäure-diäthylesters auch durch Umlagerung mit wasserfreier Ameisensäure gewonnen.

Verseifungsversuche sind bis jetzt gescheitert, da das „stabile Addukt“ auch durch 24-stdg. Kochen mit 25-proz. methylalkoholischer Kalilauge nicht verändert werden konnte.

189. Otto Diels, Erhard Cluß, Hans Joachim Stephan und Rudolf König: Zur Kenntnis der Osazone, III. Mittell.¹⁾: Dehydroosazone.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]
(Eingegangen am 26. April 1938.)

Nach Beobachtungen von H. v. Pechmann²⁾ lassen sich die Osazone einfacher 1.2-Diketone zu Osotetrazinen (I) dehydrieren:



und diese durch geeignete Reduktionsmittel, wie z. B. Phenylhydrazin, in Osazone zurückverwandeln.

Während nun eine Anzahl der von v. Pechmann beschriebenen „Osotetrazine“ starke Farbe zeigt, erscheinen andere farblos, so daß man die Möglichkeit einer grundsätzlichen Verschiedenheit bei diesen Verbindungen

¹⁾ I. Mittell.: A. 519, 157 [1935]; II. Mittell.: A. 525, 94 [1936].

²⁾ B. 21, 2751 [1888].

erwogen hat. So vertritt R. Stollé³⁾ die Ansicht, daß nur die farblosen Verbindungen wahre „Osotetrazine“ (I) vorstellen, daß dagegen die farbigen als Azo-Verbindungen (II) aufzufassen sind.

R.C.N:N.C₆H₅ v. Pechmann hat ferner darauf hingewiesen, daß
 R.C.N:N.C₆H₅ II. die Dehydrierung der Osazone zu „Osotetrazinen“ nicht
 immer gelingt, daß sich z. B. die besonders charakteristischen „Zucker-Osazone“, etwa *d*-Glucosazon, dieser Reaktion versagen. „Das Glucosazon bietet chemischen Agenzien so vielfache Angriffspunkte, daß ein anderer Verlauf des Oxydationsprozesses kaum überraschen kann“⁴⁾.

Nach diesen Befunden, die unseres Wissens inzwischen keine Revision erfahren haben, waren wir sehr überrascht durch die Beobachtung, daß sich die Osazone der Mono- und Disaccharide in alkalischer Lösung mit größter Leichtigkeit durch Luftsauerstoff zu Verbindungen dehydrieren lassen, die äußerlich den Osazonen sehr ähnlich sind, aber 2 Atome Wasserstoff weniger enthalten als diese.

Wir haben diese Reaktion zunächst an den Osazonen der *d*-Glucose, *d*-Galaktose, der Maltose und des Milchzuckers studiert und die entsprechenden Dehydro-osazone sämtlich im reinen Zustand gewinnen können.

Wenn auch ihre eingehende Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, so berichten wir doch schon heute über unsere experimentellen Ergebnisse, weil sie uns geeignet erscheinen, zur Klärung des noch immer etwas unscharfen Bildes der „Zucker-Osazone“ beizutragen.

Im Vordergrund des Interesses steht natürlich die Frage, an welcher Stelle des Moleküls die Dehydrierung einsetzt. Die nächstliegende Annahme, nämlich die Bildung von Osotetrazinen, scheidet aus. Nicht so sehr wegen der negativen Ergebnisse v. Pechmanns, sondern vor allem deswegen, weil es uns auf keine Weise gelungen ist, unsere „Dehydro-osazone“ in Osazone zurückzuverwandeln.

Eine weitere, wenn auch nicht sehr wahrscheinliche Möglichkeit, daß nämlich die Dehydrierung der Osazone eine andere Stelle im Molekül der Kohlenhydrate erfaßt, hat sich experimentell dadurch widerlegen lassen, daß weder die mit *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin dargestellten Osazone, noch auch die von O. Diels, R. Meyer und O. Onnen⁵⁾ aufgefundenen Anhydro-osazone dehydriert werden können.

Danach scheint es sicher, daß sich die Dehydrierung an dem stickstoffhaltigen Komplex abspielt, daß aber der Reaktionsmechanismus von dem bei den einfachen Osazonen abweicht. Man würde für dieses unterschiedliche Verhalten die Möglichkeit einer Deutung haben, wenn sich erweisen sollte, daß sich die „Zucker-Osazone“ von denjenigen der einfachen -CO.CO-Verbindungen im strukturellen Aufbau unterscheiden.

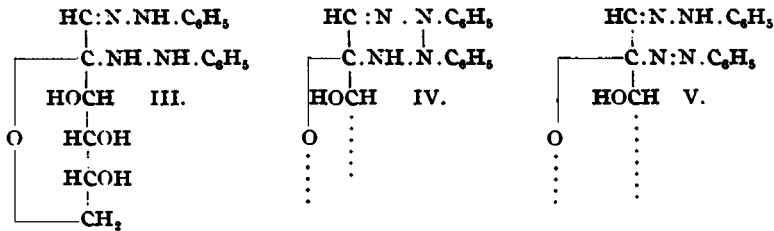
Auf Grund eingehender Forschungen leiten nun E. E. Percival und E. G. V. Percival⁶⁾ das Osazon der *d*-Glucose von einer Fructopyranose ab und erteilen ihm die Struktur III:

³⁾ B. 59, 1742 [1926].

⁴⁾ B. 21, 2753 [1888].

⁵⁾ A. 519, 157 [1935]; 525, 94 [1936].

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1935 (II), 1398; 1936 (II), 1770.



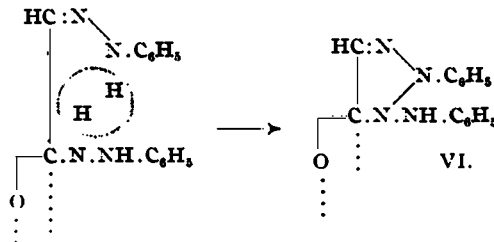
Die Tatsache, daß weder *d*-Glucosazon noch unsere „Dehydro-Osazone“ mit Triphenylchlormethan zu reagieren vermögen, kann als wertvolle Stütze dieser Anschauung gelten, denn es wird dadurch die Abwesenheit einer intakten $-\text{CH}_2.\text{OH}$ -Gruppe so gut wie sichergestellt.

Versucht man nun, unter Zugrundelegung eines derartigen Strukturbildes der Osazone den von uns beobachteten Dehydrierungsvorgang zu deuten, so ergibt sich das Folgende:

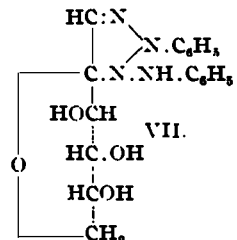
1) Der Annahme eines einfachen Übergangs der Osazone in die entsprechenden Osotetrazine steht das völlig negative Ergebnis bei dem Versuch der Rückverwandlung der Dehydrierungsprodukte in die Osazone entgegen. Auch Farbe und Schmelzpunkt der „Dehydro-osazone“ lassen sich damit nur schwer in Einklang bringen.

2) Ebenso wenig kann die Bildung eines $-\text{N}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$ (V) Restes bei der Dehydrierung in Frage kommen. Nicht nur wegen des unter 1) betonten Unvermögens der Dehydro-osazone zur Rückverwandlung in die Osazone, sondern auch deswegen, weil sich der am endständigen C-Atom hängende Rest $:\text{N}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$ durch Kochen mit Nitro-benzaldehyd abspalten lassen müßte. Dies gelingt indessen nicht.

3) Eine Möglichkeit der Deutung bietet sich dagegen in der freilich überraschenden Bildung von „spiranartig“ mit dem Kohlehydrat-Ring verankerten Osotriazol-Derivaten (VI):



Macht man sich diese Auffassung zu eigen, so könnte man sich vorstellen, daß bei der Dehydrierung zunächst Dihydro-oso-tetrazine (vom Typus IV) gebildet und daß diese dann zu den weit stabileren Osotriazolen (VI)⁷⁾ umgelagert werden. Die endgültige Struktur etwa des Dehydro-*d*-glucosazons entspräche danach Formel VII, die durch seine glatte Überführbarkeit in eine Triacetyl-Verbindung gestützt wird.



⁷⁾ vergl. dazu R. Stollé, B. 59, 1742 [1926].

Recht eigenartige Beobachtungen wurden beim Dehydro-galaktosazon gemacht, das aus Äthylalkohol in bei 208° schmelzenden gelben Nadeln krystallisiert, die 1 Mol. C₂H₅OH so fest gebunden enthalten, daß seine Entfernung auch durch Erhitzen auf 140° nicht gelungen ist.

Wird nun diese Verbindung vorsichtig mit Essigsäureanhydrid behandelt, so erhält man ein Osazon, das dieselbe Zusammensetzung hat wie das bei 203° schmelzende, aber bei 180° schmilzt und nicht mit Alkohol zu krystallisieren vermag. Noch eigenartiger erscheint es, daß das bei 208° schmelzende „Dehydro-galaktosazon“ durch Behandlung mit Hydrazin oder mit Diazomethan in ein isomeres, bei 212° schmelzendes Osazon übergeht, dem gleichfalls die Fähigkeit fehlt, mit Äthylalkohol zu krystallisieren.

Es muß der weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben, die Ursache dieser Erscheinungen zu ergründen und den von uns gemachten Versuch zur Deutung des Dehydrierungsverlaufs bei den „Zucker-Osazonen“ durch Um- und Abwandlungen der „Dehydro-osazone“ nach Möglichkeit exakt zu beweisen.

Der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ sprechen wir für die gewährte Unterstützung unseren ergebenen Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

Dehydrierung von *d*-Glucosazon.

1) In Methylalkohol: 10 g *d*-Glucosazon werden in einer Lösung von 4.8 g Ätzkali in 200 ccm reinem Methanol aufgeschlämmt. In die Suspension wird durch ein mit einer Glasfilterplatte versehenes Glasrohr durch Kalilauge gewaschener Sauerstoff oder Luft solange eingeleitet, bis eine klare dunkelbraune Lösung entstanden ist (mit Sauerstoff nach 40, mit Luft nach etwa 90 Stdn.). Wird diese mit der 4-fachen Menge Wasser und dann mit 60 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt, so wird die Lösung milchig trübe, und nach 2-tägigem Stehenlassen in Eis scheiden sich dunkle, flockige, ölige Harze an der Oberfläche ab, die bei längerem Stehenlassen erstarren. Das Rohprodukt wird aus einem Gemisch von Acetonitril und Wasser in Verhältnis 8 : 2 umkrystallisiert und dann in schönen, hellgelben, langgestreckten Prismen gewonnen, deren Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisieren aus reinem Acetonitril bis auf 203° (unt. schwacher Zers.) steigt.

Der Mischschmelzpunkt mit *d*-Glucosazon zeigt eine erhebliche Depression.

2.880, 2.892 mg Sbst.: 6.41, 6.45 mg CO₂, 1.41, 1.45 mg H₂O. — 3.121, 3.677 mg Sbst.: 0.429, 0.503 ccm N (24°, 747 mm).

C₁₈H₂₀O₄N₄. Ber. C 60.7, H 5.6, N 15.7.

Gef. „ 60.7, 60.8, „ 5.5, 5.6, „ 15.5, 15.5.

2) In Pyridin: Werden 20 g Glucosazon mit 120 ccm Pyridin und 10 ccm 50-proz. Kalilauge durchgeschüttelt, so erhält man nach kurzer Zeit eine klare dunkelrotbraune Lösung, unter der sich ein Teil der Kalilauge als farblose Schicht ansammelt. Man saugt nun einen kräftigen Luftstrom hindurch, so daß die beiden Schichten möglichst vollkommen miteinander emulgiert werden. Innerhalb von 36 Stdn. ist die Menge der Lösung auf etwa die Hälfte zurückgegangen, und der Versuch wird unterbrochen. Man gibt zur Reaktionsflüssigkeit 250 ccm Wasser und 50 ccm 50-proz. Essigsäure hinzu und überläßt die trübe hellbraune Flüssigkeit mehrere Tage bei 0° sich selbst.

Das zunächst ölig ausgefallene, bald aber krystallinisch erstarrte Produkt wird im Vak.-Exsiccator über Schwefelsäure vom anhaftenden Pyridin befreit und dann in 50—60 ccm siedendem Chloroform aufgenommen. Die rotbraune Lösung läßt man bei Zimmertemperatur abkühlen und bewahrt sie dann 1—2 Stdn. bei 0° auf. Sie erstarrt dabei zu einem Brei feiner, gelber Nadeln, die abgesaugt und mit Chloroform gewaschen werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Acetonitril bilden sie ziemlich große, langgestreckte gelbe Prismen vom Schmp. 203°. — Ausb. 4—5 g.

5.218, 4.565 mg Sbst.: 11.615, 10.145 mg CO₂, 2.670, 2.300 mg H₂O. — 2.874, 3.231 mg Sbst.: 0.398, 0.444 ccm N (23°, 759 mm, 23.5°, 759 mm).

C₁₈H₂₀O₄N₄. Ber. C 60.7, H 5.6, N 15.7.

Gef. „ 60.72, 60.60, „ 5.73, 5.64, „ 15.95, 15.80.

Triacetyl-Verbindung.

Eine eisgekühlte Lösung von 1 g Dehydro-*d*-glucosazon in 5 ccm trockenem Pyridin wird mit 3 ccm eiskaltem Essigsäure-anhydrid versetzt und 4—5 Stdn. bei 0° sich selbst überlassen. Dann fügt man vorsichtig Wasser hinzu und preßt das dabei ausfallende, feinkrystallinische Produkt auf Ton ab. Wird es aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, so erhält man feine, langgestreckte, seidenweiche, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 173°.

4.159, 5.203 mg Sbst.: 9.095, 11.395 mg CO₂, 2.000, 2.510 mg H₂O. — 2.808, 2.056 mg Sbst.: 0.293, 0.215 ccm N (22°, 753 mm, 25°, 753 mm).

C₂₄H₂₆O₇N₄. Ber. C 59.72, H 5.44, N 11.61.

Gef. „ 59.63, 59.72, „ 5.38, 5.40, „ 11.96, 11.87.

Dehydro-galactosazon: Schmp. 208° (mit 1 Mol. Krystallalkohol).

1) In Methylalkohol: In eine Suspension von 10 g Galaktosazon in einer Lösung von 4 g KOH in 100 ccm Methanol wird solange Sauerstoff eingeleitet, bis — nach etwa 20 Stdn. — eine klare dunkelrotbraune Lösung entstanden ist. Dabei empfiehlt es sich, zum Einleiten des Sauerstoffs kein Glasfilter zu verwenden, da sonst die Oxydation zu weit geht, und das Reaktionsprodukt unter starker Erwärmung zerstört wird. Die Reaktionslösung wird mit der 3-fachen Menge Wasser versetzt und in die milchig getrübe Flüssigkeit etwa 20 Stdn. gasförmige Kohlensäure eingeleitet, bis sich eine klare Flüssigkeit gebildet hat und die zuerst ölig ausgefallenen Flocken sich am Boden des Gefäßes abgesetzt haben. Das Rohprodukt, dessen Menge nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Vak. über CaCl₂ 5—6 g beträgt, wird in der 4-fachen Menge siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich feine, hellgelbe, zu Fächern vereinte, lange Nadeln ab, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 208° unter schwacher Zersetzung schmelzen. Nach der Analyse enthält dieses Produkt 1 Mol. Krystallalkohol in so fester Bindung, daß er auch durch Erhitzen in der Trockenpistole über P₂O₅ bei 144° (Xylol) im Vak. nicht ausgetrieben werden kann.

5.152, 4.923 mg Sbst.: 11.270, 10.770 mg CO₂, 2.980, 2.840 mg H₂O. — 2.835, 2.992 mg Sbst.: 0.360, 0.370 ccm N (26°, 744 mm, 23°, 753 mm).

C₂₀H₂₆O₆N₄(C₁₈H₂₀O₄N₄ + 1C₂H₅OH). Ber. C 59.7, H 6.50, N 13.9.

Gef. „ 59.7, 59.7, „ 6.5, 6.5, „ 14.2, 14.1.

2) In Pyridin: Durch die klare Lösung aus 40 g Galaktosazon, 240 ccm Pyridin und 20 ccm 50-proz. Kalilauge wird 48 Stdn. ein kräftiger

Luftstrom durchgesaugt; dann fügt man 50 ccm 50-proz. Essigsäure und 500 ccm Wasser hinzu und bewahrt die Reaktionsmasse etwa 24 Stdn. bei 0° auf. Das ausgeschiedene dunkle Öl wird dekantiert, mit 50 ccm Propylalkohol verrührt und abermals bei 0° sich selbst überlassen. Die ausgefallene schwarzbraune Krystallmasse wird darauf abgesaugt, aus siedendem Äthylalkohol umkrystallisiert und in Form von fächerartig angeordneten, weichen, hellgelben Nadeln erhalten. Wird die Propylalkohol-Mutterlauge mit Wasser versetzt, so fällt ein Öl aus, das, in der eben beschriebenen Weise behandelt, eine weitere Menge des Reaktionsproduktes ergibt. Ausb. gegen 3 g. Nach dem Trocknen im Vak.-Exsiccator über CaCl_2 , 2-maligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol und Trocknen über P_2O_5 im Vak. bei 100° schmolz die Substanz bei 208° (Zers.).

4.645 mg Sbst.: 10.190 mg CO_2 , 2.730 mg H_2O . — 2.840 mg Sbst.: 0.362 ccm N (28.5°, 751 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_4$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Ber. C 59.70, H 6.50, N 13.90.

Gef. „ 59.82, „ 6.58, „ 14.26.

Dehydro-galaktosazon: Schmp. 180° (ohne Krystallalkohol).

5 g Dehydro-galaktosazon, gelöst in 120 ccm eisgekühltem Dioxan, werden mit 20 ccm, gleichfalls auf 0° abgekühltem Essigsäure-anhydrid und etwas Pottasche versetzt. Nachdem die Lösung etwa 20 Stdn. bei 0° aufbewahrt worden ist, wird sie mit viel Wasser versetzt, der blaßgrüne Niederschlag abgesaugt, im Vak. über CaCl_2 getrocknet und aus 50-proz. Acetonitril umkrystallisiert. Die so gewonnenen, blaßgelben, sehr feinen Nadeln schmelzen bei 180°. Beim Umkrystallisieren dieser Verbindung aus Äthylalkohol wird nicht das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Dehydro-galaktosazon mit 1 Krystallalkohol (Schmp. 208°) gebildet.

5.066, 4.957 mg Sbst.: 11.215, 10.985 mg CO_2 , 2.670, 2.600 mg H_2O . — 2.780, 2.299 mg Sbst.: 0.371, 0.305 ccm N (24°, 762 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 60.67, H 5.62, N 15.73.

Gef. „ 60.39, 60.43, „ 5.90, 5.87, „ 15.38, 15.29.

Dehydro-galaktosazon: Schmp. 212° (ohne Krystallalkohol).

1) Mit Hydrazin: 0.5 g Dehydrogalaktosazon (vom Schmp. 208°) werden mit etwa 50 ccm Hydrazinhydrat aufgeköcht und unter weiterem Sieden mit etwas Wasser versetzt, bis eine Lösung entstanden ist. Beim Abkühlen in Eis scheiden sich daraus feine hellgelbe Nadeln ab, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 60-proz. Acetonitril und nach dem Trocknen im Vak. über P_2O_5 bei 100° einen Schmp. von 212° (Zers.) besitzen.

4.827 mg Sbst.: 10.670 mg CO_2 , 2.440 mg H_2O . — 2.137 mg Sbst.: 0.289 ccm N (22°, 766 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 60.67, H 5.62, N 15.73. Gef. C 60.28, H 5.66, N 15.77.

2) Mit Diazomethan: Eine aus 10 g Nitrosomethylharnstoff, 100 g Äther und 30 ccm 40-proz. KOH gewonnene ätherische Lösung von Diazomethan wird mit einer ätherischen Aufschlammung von 4 g Dehydrogalaktosazon (Schmp. 208°) unter Kühlung durch eine Kältemischung allmählich versetzt, und danach werden noch 15—20 ccm Aceton hinzugefügt. Nach 6-tägigem Stehenlassen in Eis unter öfterem Umschwenken wird die klare Lösung im Vak. eingedampft. Das hierbei zurückbleibende, zunächst rotbraune, krystalline Rohprodukt erscheint aus siedendem Äthylalkohol in hellgelben, sternförmig angeordneten, schönen Nadeln, die nach wieder-

holtem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol und Trocknen im Vak. über P_2O_5 bei 100^0 wie das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Produkt bei 212^0 schmelzen.

4.619 mg Sbst.: 10.170 mg CO_2 , 2.490 mg H_2O . — 2.401 mg Sbst.: 0.314 ccm N (20.5^0 , 765 mm).

$C_{18}H_{20}O_4N_4$. Ber. C 60.67, H 5.62, N 15.73. Gef. C 60.04, H 6.03, N 15.31.

Diacetyl-dehydro-galaktosazon.

1 g Dehydrogalaktosazon, gelöst in 30 ccm eiskaltem Dioxan wird mit 30 ccm auf 0^0 abgekühltem Essigsäure-anhydrid und etwas Pottasche versetzt. Nachdem die Flüssigkeit etwa 20 Stdn. auf 0^0 gekühlt worden ist, versetzt man sie mit ziemlich viel Wasser, läßt sie noch einige Zeit bei 0^0 stehen und krystallisiert das abgeschiedene hellgelbe, feste Produkt aus 70-proz. Acetonitril um. Man erhält so kräftige, schön ausgebildete Nadelbüschel, die nach 2-maligem Umkrystallisieren und nach dem Trocknen über P_2O_5 im Vak. bei 100^0 bei 188^0 (Zers.) schmelzen.

4.842 mg Sbst.: 10.650 mg CO_2 , 2.300 mg H_2O . — 3.240 mg Sbst.: 0.350 ccm N (19^0 , 760 mm).

$C_{22}H_{24}O_6N_4(C_{18}H_{20}O_4N_4 + 2 C_2H_2O)$. Ber. C 60.00, H 5.45, N 12.73.
Gef. „ 59.98, „ 5.32, „ 12.63.

Dehydro-maltosazon.

Durch eine Suspension von 20 g Maltosazon in 120 ccm Dioxan und 10 ccm 50-proz. Kalilauge wird 48 Stdn. ein kräftiger Luftstrom durchgesaugt, wobei sich innerhalb von 1 Stde. eine dunkelbraune klare Lösung bildet. Wird diese mit 20 ccm 50-proz. Essigsäure und mit etwa 500 ccm Wasser versetzt, so scheidet sich beim mehrstündigen Kühlen eine zähbreiige Masse ab, die man von der gelben wäßrigen Flüssigkeit trennt und im Vak.-Exsiccator über H_2SO_4 trocknet. Man erhält so ein zunächst rotbraunes, festes, glänzendes, sprödes Produkt, das sich aber aus 75-proz. Propylalkohol in kräftigen, balkenartigen, gelben Krystallen abscheidet. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel und Trocknen über P_2O_5 im Vak. bei 100^0 schmilzt die Verbindung bei 246^0 (Zers.).

5.395 mg Sbst.: 10.655 mg CO_2 , 3.040 mg H_2O . — 3.186 mg Sbst.: 0.290 ccm N (24^0 , 757 mm).

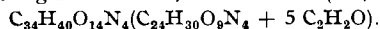
$C_{24}H_{32}O_{10}N_4(C_{24}H_{30}O_8N_4 + 1 H_2O)$. Ber. C 53.73, H 5.97, N 10.45.
Gef. „ 53.85, „ 6.31, „ 10.42.

Pentaacetyl-dehydro-maltosazon.

20 g Maltosazon werden unter den soeben beschriebenen Bedingungen 48 Stdn. durch einen Luftstrom oxydiert. Nach Isolierung des zähbreiigen Reaktionsproduktes und dessen Trocknen im Vak.-Exsiccator über H_2SO_4 wird es im Mörser zerrieben. 17 g davon werden dann mit 75 ccm entwässertem Pyridin und 50 ccm Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die Lösung einige Stunden auf 0^0 abgekühlt worden ist, fügt man unter weiterer Kühlung soviel Eiswasser hinzu, bis sich ein trüber, brauner, flockiger Niederschlag deutlich absetzt, den man abfiltriert und über Schwefelsäure im Vak. trocknet. Das Produkt wird dann mit wenig Acetonitril verrieben, wobei es zunächst verschmiert, bei weiterer vorsichtiger Zugabe des Lösungsmittels sich aber in einen gleichmäßigen breiartigen Niederschlag verwandelt, den man abfiltriert und in wenig siedendem Eisessig löst. Beim Abkühlen scheiden sich schöne, gelbe

Nädelchen ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus wenig Eisessig bei 220° (Zers.) schmelzen.

4.700, 4.792 mg Sbst.: 9.660, 9.825 mg CO₂, 2.315, 2.340 mg H₂O. — 3.147, 2.840 mg Sbst.: 0.210, 0.186 ccm N (23°, 751 mm, 16.5°, 751 mm).



Ber. C 56.04, H 5.50, N 7.69. Gef. C 56.04, 55.91, H 5.51, 5.47, N 7.60, 7.63.

Penta-acetyl-maltosazon⁸⁾.

15 g Maltosazon werden mit 100 ccm wasserfreiem Pyridin und 75 ccm Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. auf einem mäßig siedenden Wasserbade acetyliert. Die Lösung wird dann auf 0° abgekühlt, mit viel Eiswasser versetzt, nochmals einige Stunden abgekühlt, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und im Vak. über Schwefelsäure getrocknet. Das so gewonnene, teils feste, teils ölig-zähe Produkt wird in Propylalkohol aufgenommen, die Lösung im Vak.-Exsiccator zur Trockne eingedunstet und der Rückstand in heißem 70-proz. Propylalkohol gelöst. Beim Abkühlen scheiden sich dann Krystalle in gelben Garbenbündeln ab, die nach 2-maligem Umkrystallisieren und Trocknen über P₂O₅ im Vak. bei 100° bei 159° (Zers.) schmelzen.

5.015 mg Sbst.: 10.155 mg CO₂, 2.500 mg H₂O. — 3.346 mg Sbst.: 0.204 ccm N (25°, 757 mm).

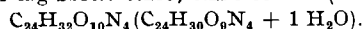
$\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{O}_{16}\text{N}_4(\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{N}_4 + 5 \text{C}_2\text{H}_2\text{O} + 1 \text{CH}_3\text{COOH})$. Ber. C 54.70, H 5.82, N 7.09.

Gef. „ 55.21, „ 5.58, „ 6.96.

Dehydro-lactosazon.

20 g Lactosazon werden mit 120 g Pyridin und 10 ccm 50-proz. KOH in der beschriebenen Weise oxydiert, und die Reaktionsflüssigkeit wird mit 20 ccm 50-proz. Essigsäure und viel Wasser versetzt. Das sich beim Stehenlassen in der Kälte abscheidende Produkt bildet zunächst ein dunkelrot-braunes Öl, das, von der wäßrigen Lösung getrennt und dann über H₂SO₄ im Vak.-Exsiccator getrocknet, eine rotbraune Masse darstellt, die aus 60-proz. Äthylalkohol in schön ausgebildeten, dicken, gelben Krystallen herauskommt, die nach wiederholtem Umkrystallisieren und Trocknen über P₂O₅ im Vak. bei 100° bei 238° (Zers.) schmelzen.

5.023, 4.860 mg Sbst.: 9.845, 9.610 mg CO₂, 2.660, 2.610 mg H₂O. — 3.140, 3.289 mg Sbst.: 0.283, 0.296 ccm N (19°, 750 mm, 20°, 750 mm).

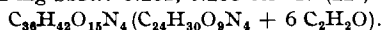


Ber. C 53.73, H 5.97, N 10.45. Gef. C 53.45, 53.92, H 5.93, 6.01, N 10.40, 10.35.

Hexaacetyl-dehydro-lactosazon.

0.5 g Dehydro-lactosazon, gelöst in 10 ccm wasserfreiem Pyridin, werden unter guter Eiskühlung und häufigem Umschwenken mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid vermischt und die Lösung etwa 20 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Darauf wird sie mit viel Wasser versetzt und das beim Stehenlassen in der Kälte sich abscheidende Produkt abfiltriert und getrocknet. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 80-proz. Acetonitril und Trocknen über P₂O₅ im Vak. bei 100° bildet es derbe, schön gelbe Nadeln, die bei 139° schmelzen.

5.036, 4.945 mg Sbst.: 10.375, 10.175 mg CO₂, 2.470, 2.450 mg H₂O. — 3.191, 3.212 mg Sbst.: 0.201, 0.208 ccm N (22°, 759 mm, 22.5°, 759 mm).



Ber. C 56.10, H 5.45, N 7.27. Gef. C 56.18, 56.11, H 5.49, 5.54, N 7.28, 7.47.

⁸⁾ Wurde dargestellt, um die Verschiedenheit von der entsprechenden Dehydroverbindung sicherzustellen.