

### 303. Gerhard Hesse, Friedrich Rämisch<sup>1)</sup> und Kurt Renner<sup>2)</sup>: Zur Kenntnis des Isomerenpaares Hydroxybrenztraubenaldehyd-Triose- reduktion

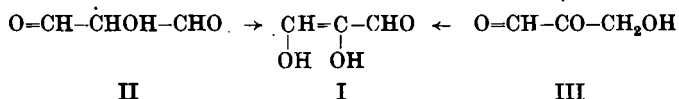
[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]  
(Eingegangen am 18. Juni 1956)

Die Darstellung des trimeren Hydroxybrenztraubenaldehyds wird verbessert und dieser erstmals lösungsmittelfrei erhalten. Er lagert sich nicht spontan in Triosereduktion um, jedoch unter der Einwirkung von Säure oder Alkali. Aus Dihydroxyaceton wurde Triosereduktion in reiner Form synthetisch hergestellt.

Triosereduktion (I) entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Natronlauge auf Glucose<sup>3)</sup> und einige andere Zucker<sup>4)</sup> durch Aldolspaltung.

In Gegenwart von Blei-Ionen wird das alkaliempfindliche Reduktion als schwer lösliches Salz ausgefällt, und man kann im besten Fall 7% d. Th. (etwa 3.5% des Zuckers) kristallisiert erhalten<sup>5)</sup>. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß bei der Einwirkung von Alkalien auf Zucker noch weitere Reduktionen<sup>6)</sup> entstehen können, da die Spaltung der Kette auch zwischen zwei anderen Hydroxymethylen-Gruppen möglich ist. Außerdem bildet sich eine große Zahl weiterer Stoffe<sup>7)</sup>, von denen viele ebenfalls schwerlösliche Bleisalze geben. Schließlich kann ein Teil des ursprünglichen Zuckers mitgefällt werden. Die Reinheit des so hergestellten Triosereduktions bleibt in jedem Falle fraglich. Daher bestehen in der Literatur noch immer Unstimmigkeiten über die einfachsten Konstanten und Eigenschaften dieser Verbindung, und ein einwandfreies Ultraviolettpektrum ist z. B. bis heute nicht mitgeteilt worden.

Eine Synthese der viel untersuchten Verbindung, ist nicht bekannt. Da man noch keine Methoden hat, um die Dihydroxyäthen-Gruppierung direkt aufzubauen, ist man hierfür auf die Synthese der isomeren  $\alpha$ -Aldole (II) und  $\alpha$ -Ketole (III) angewiesen.



Tartrondialdehyd (II) sollte man durch Hydrolyse der Halogenmalondialdehyde oder ihrer Acetale erhalten können. Alle Versuche in dieser Richtung<sup>8)</sup> waren bisher erfolglos, da das Halogen sehr schwer austauschbar

<sup>1)</sup> Dissertat. Erlangen 1955.                          <sup>2)</sup> Dissertat. Erlangen 1956.

<sup>3)</sup> H. v. Euler u. C. Martius, Liebigs Ann. Chem. 505, 73 [1933].

<sup>4)</sup> F. Weygand, Ark. Kemi 3, Nr. 2, 11 [1950].

<sup>5)</sup> B. Eistert, F. Arnemann u. F. Haupter, Chem. Ber. 88, 939 [1955], S. 953; H. F. Bauer u. C. Teed, Canadian J. Chem. 33, 1824 [1955].

<sup>6)</sup> H. v. Euler u. H. Hasselquist, Chem. Ber. 88, 991 [1955].

<sup>7)</sup> J. H. Nef, Liebigs Ann. Chem. 403, 204 [1914]; W. L. Evans u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 48, 2703 [1926]; 50, 486, 2543 [1928]; 52, 3680 [1930]; F. Fischler u. A. F. Lindner, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 175, 237 [1928] u. a.

<sup>8)</sup> W. Dieckmann u. L. Platz, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4644 [1904]; J. Grard, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 190, 187 [1930]; F. Arnemann, Dissertat. Darmstadt 1955.

ist. Auch unseren Bemühungen am freien Chlormalondialdehyd und seinem zweifachen Äthylenacetal<sup>9)</sup> erging es nicht besser.

Hydroxybrenztraubenaldehyd (III) ist in schlecht definierter Form durch Oxydation des Dihydroxyacetons mit Kupfer(II)-Salzen nach der Zinckeschen Methode erhalten worden<sup>10)</sup>. Evans, Carr und Krantz jr.<sup>10)</sup> beschreiben ihn als gelbliches amorphes Pulver, dessen Analyse auf eine Äthanolverbindung des Trimeren stimmt. Wir können ihre Ergebnisse im wesentlichen bestätigen. Durch eine andere Aufarbeitung kamen wir zu einem vollkommen farblosen Präparat. Daraus erhielten wir durch 8stdg. Trocknen bei 60°/0.007 Torr erstmals lösungsmittelfreien Hydroxybrenztraubenaldehyd. Beim Umlösen aus Äthanol gibt er die Alkoholverbindung zurück.

Ein Nachteil des bisherigen Verfahrens ist die lange Dauer der Oxydation, die in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur 8 Tage beansprucht; dann sind erst 90% der erwarteten Menge Kupfer(I)-oxyd ausgeschieden. Auch durch Temperaturerhöhung kann man keine Verbesserung erreichen<sup>11)</sup>, weil die Oxydation in Wasser dann nicht mehr beim Hydroxybrenztraubenaldehyd stehen bleibt. Spezifischer verläuft sie in Methanol bei 55°. Bei einem Umsatz von 98% erhielten wir in 1/2 Stde. das analysenreine Methanol-Addukt des trimeren Hydroxybrenztraubenaldehyds mit 77% Ausbeute. Von Derivaten ist besonders das Disemicarbazon leicht erhältlich und charakteristisch. Wir fanden den Zersetzungspunkt bei 214°; in der Literatur wird auch 221° angegeben<sup>12)</sup>.

Hydroxybrenztraubenaldehyd ist nicht identisch mit Trioseredukton. Hierauf muß ausdrücklich hingewiesen werden, da beide Verbindungen in der Literatur gewöhnlich gleichgesetzt werden<sup>13)</sup>. Wesentliche Unterschiede sind aus der folgenden Tafel zu entnehmen (s. S. 2139).

Nicht nur im festen Zustand oder in frisch bereiteter wäßriger Lösung bestehen diese Unterschiede zwischen den beiden Verbindungen. Auch in der Lösung kann kein freiwilliger Übergang der Ketoverbindung Hydroxybrenztraubenaldehyd in ihr Enol Trioseredukton stattfinden, sonst würde dieses bei der 8 bis 10 Tage dauernden Einwirkung von Kupfer(II)-acetat während der Herstellung aus Dihydroxyaceton alsbald oxydiert werden. A. T. Küchlin und J. Böeseken<sup>14)</sup> haben Hydroxybrenztraubenaldehyd sogar durch Behandlung mit Silberacetat gereinigt. Unseres Wissens hat

<sup>9)</sup> Dissertat. Kurt Renner, Erlangen 1956.

<sup>10)</sup> W. E. Evans, C. J. Carr u. J. C. Krantz jr., *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 1628 [1938]; R. G. W. Norrish u. J. A. Griffiths, *J. chem. Soc. [London]* **1928**, 2829; W. L. Evans u. C. E. Waring, *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 2678 [1926]; A. T. Küchlin u. J. Böeseken, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **47**, 1011 [1928]; A. Hynd, *Biochem. J.* **25**, 11 [1931]; *Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl)*, **7/1**, 191 (Thieme-Verlag, Stuttgart 1954).

<sup>11)</sup> W. L. Evans u. C. E. Waring, *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 2678 [1926].

<sup>12)</sup> A. T. Küchlin u. J. Böeseken, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **47**, 1011 [1928].

<sup>13)</sup> R. G. W. Norrish u. J. A. Griffiths, *J. chem. Soc. [London]* **1928**, 2829; H. S. Forrest u. J. Walker, ebenda **1949**, 2004; R. Kuhn, F. Zilliken u. H. Trischmann, *Chem. Ber.* **83**, 304 [1950]; *Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl)*, **7/1**, 435 (Thieme-Verlag, Stuttgart 1954).

<sup>14)</sup> *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **47**, 1011 [1928].

	Hydroxybrenztrauben- aldehyd	Trioseredukton
Zers.-P.	ab 152° (Äthanolverb.)	147°
Kupfer(II)-acetat in der Kälte	wird nicht angegriffen	wird sofort reduziert
Silbernitrat in der Kälte	wird nicht angegriffen	wird sofort reduziert ( $p_H$ 3-4)
Eisen(III)-chlorid	keine Farbreaktion	vorübergehend blaugrün
Titan(III)-chlorid-Pyri- din n. Weygand <sup>15)</sup>	keine Reaktion	typische Reaktion; ziegelroter Niederschlag
<i>o</i> -Nitrilanilin	kein Derivat	rote Kristalle des Mono- anils, Zers.-P. 218-220°
Semicarbazid-acetat in der Kälte	Disemicarbazon, Zers.-P. 214°	zunächst keine Fällung
Tillmans Reagens	wird nicht entfärbt	wird entfärbt
Sublimiert	nicht	bei 80-90°/0.1 Torr
Jodlösung bei $p_H$ 4	wird nicht reduziert	wird reduziert

Petuely<sup>16)</sup> zuerst mit Nachdruck darauf hingewiesen, daß Hydroxybrenztraubenaldehyd keineswegs spontan enolisiert. Die beiden Verbindungen stehen zueinander im Verhältnis der Isomerie. Für die weitere Bearbeitung war es wesentlich, Methoden zu finden, nach denen die Isomeren nebeneinander nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden können.

Trioseredukton kann neben Hydroxybrenztraubenaldehyd mit Hilfe der inzwischen von Eistert<sup>17)</sup> eingehend untersuchten Derivate mit substituierten Anilinen erfaßt werden. *o*-Nitrilanilin ist dabei der *p*-Amino-benzoesäure<sup>18)</sup> vorzuziehen, weil es in allen Fällen nur ein Monoanil gibt, das in Wasser schwer löslich ist und leicht aus Alkohol umkristallisiert werden kann; es hat einen scharfen Zersetzungspunkt bei 218-220°. Auch *p*-Nitrilanilin ist unter bestimmten Bedingungen zur Abscheidung und Charakterisierung des Triosereduktions brauchbar. Das Anil fällt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig in gelben Nadeln an, die aber beim Aufbewahren rasch in rote Kristalle übergehen und dann bei 220-223° unter Zersetzung schmelzen. Alle Anilinderivate ohne *o*-ständigen Substituenten können auch „Dianilsalze“ und noch komplizierter zusammengesetzte Derivate des Reduktions geben und sind daher zur quantitativen Bestimmung nicht geeignet.

Hydroxybrenztraubenaldehyd neben Trioseredukton kann als Disemicarbazon abgeschieden werden, wenn man in der Kälte arbeitet und freie

<sup>15)</sup> F. Weygand u. E. Csendes, Chem. Ber. 85, 45 [1952].

<sup>16)</sup> F. Petuely u. U. Künßberg, Mh. Chem. 83, 80 [1952]; F. Petuely u. H. F. Bauer, Mh. Chem. 83, 758 [1952]; siehe auch B. Eistert, Angew. Chem. 67, 309 [1955].

<sup>17)</sup> B. Eistert u. H. Hasselquist, Ark. Kemi 4, 223 [1952]; B. Eistert, F. Arne-  
mann u. F. Haupter, Chem. Ber. 88, 939 [1955].

<sup>18)</sup> Vergl. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 2, 397 (Thieme-Verlag, Stuttgart 1954).

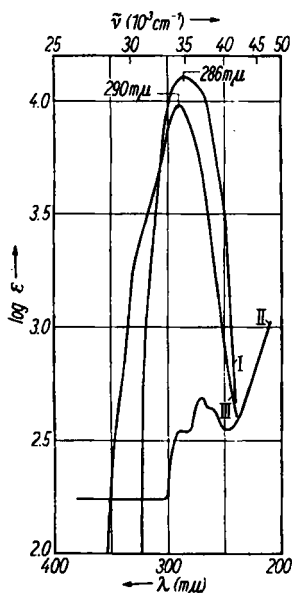
Mineralsäure vermeidet. In diesem Fall darf der Ansatz nicht länger als 2 Stdn. stehen, da sonst auch das Redukton eine Fällung geben kann. Eine hohe Genauigkeit ist nicht zu erreichen.

Da eine spontane Umwandlung des Hydroxybrenztraubenaldehyds nicht stattfindet, haben wir uns bemüht, die Bedingungen für die katalytische Umlagerung in Trioseredukton zu finden. Daß eine solche möglich ist, geht schon daraus hervor, daß manche der vorgenannten Unterscheidungsreaktionen versagen, wenn man nicht unter den im Versuchsteil angegebenen milden Bedingungen arbeitet.

Dem Wesen nach handelt es sich um die Enolisierung der Ketogruppe im Hydroxybrenztraubenaldehyd. Hierfür kamen in erster Linie die starken Laugen in Betracht, da sie enolisierbare  $\alpha$ -Ketole durchweg in die Endiolate umwandeln; beim Ansäuern sollte das Endiol selbst erhalten werden. Tatsächlich wurden auf diese Weise mit  $2n$  NaOH in der Kälte 5.5% d. Th., mit

$2n$  NaOCH<sub>3</sub> 10.5% d. Th. von einem Stoff gebildet, der nach dem Ansäuern auf  $p_H$  4 mit Jod titrierbar ist. Die Kondensation mit *o*-Nitrilanilin erwies ihn als Trioseredukton. Bei längerer Einwirkung von kalter Lauge wurde die Ausbeute nicht höher, andererseits ging aber der Jodtiter unter diesen Bedingungen auch nicht wesentlich zurück. Das schlechte Ergebnis ist also nicht auf eine Zersetzung bereits gebildeten Reduktions zurückzuführen, sondern auf Nebenreaktionen bei der Umlagerung selbst.

Die Enolisierung des Hydroxybrenztraubenaldehyds gelingt weit besser in mineral-saurer Lösung. Nach 8stdg. Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure wurden etwa 30% d. Th. Trioseredukton als *o*-Nitrilanil abgeschieden. Zur Reindarstellung des Reduktions verhalf uns die Beobachtung, daß von den beiden Isomeren nur dieses im Vakuum sublimierbar ist. So wurden 28.4% analysenreines Trioseredukton



UV-Spektrum

des synthet. Triosereduktions:

I, in dest. Wasser frisch gelöst; II, Lösg. I nach 10 stdg. Stehenlassen bei 5° unter Wasserstoff; III, in 0.05  $n$  NaOH

erhalten. Dieses stimmt im  $R_F$ -Wert und in allen anderen Eigenschaften mit den reinsten Präparaten überein, die nach der klassischen Methode aus Glucose erhalten wurden.

Von diesem synthetischen Redukton wurde das Ultraviolettspektrum aufgenommen. Seine genaue Kenntnis ist insofern von erheblicher Bedeutung,

als daraus schon weitgehende Schlüsse auf das Verhalten der Zucker in alkalischer Lösung gezogen worden sind<sup>19)</sup>.

Die bisherigen Literaturangaben sind widerspruchsvoll. Für die Lage des Maximums in wäßriger Lösung wird einmal<sup>20)</sup> 287  $\mu$  im  $p_H$ -Bereich 5.7–10 und später<sup>19)</sup> 267  $\mu$  bei  $p_H$  6 angegeben. Zwischen  $p_H$  11 und 13.5 soll eine starke Verschiebung zu längeren Wellen hin eintreten.

Wir finden eine erhebliche Abhängigkeit der maximalen Absorption vom Lösungsmittel. Reines Trioseredukton in Wasser ( $p_H$  4–5) hat bei 286  $\mu$  ein hohes und scharfes Maximum ( $\log \epsilon > 4$ ); in Äthanol wurde es bei 273  $\mu$  gefunden. Eigenartigerweise geht aber in beiden Fällen die Höhe der Extinktion beim Stehenlassen der Lösung sehr rasch zurück, und im Laufe von 10 Stdn. ändert sich die Absorptionskurve auch unter Schutzgas bei tiefer Temperatur von Grund auf. Dimethylreduktion, von dem in einer folgenden Arbeit berichtet werden soll, zeigt dieses Verhalten nicht. Es geht also offenbar auf die Anwesenheit der Aldehydgruppen zurück, und wir vermuten, daß entweder eine Reaktion mit dem Lösungsmittel oder eine Trimerisation – ähnlich wie beim Acetaldehyd und dem Hydroxybrenztraubenaldehyd – die Ursache hierfür ist. Dies wird Gegenstand einer besonderen Untersuchung sein.

#### Andere Wege zum Trioseredukton

In einer Arbeit von Th. Wieland und G. Pfeleiderer<sup>21)</sup> findet sich die Bemerkung, daß auch Glycerinaldehyd bei der Oxydation mit Kupfer(II)-acetat trimeren Hydroxybrenztraubenaldehyd gibt. In wäßriger Lösung gelang uns der Nachweis seiner Bildung über das Semicarbazon nicht. Es fiel uns auf, daß Glycerinaldehyd von Kupfer(II)-acetat wesentlich langsamer oxydiert wird als Dihydroxyaceton. Auch hier erfolgt die Umsetzung in Methanol rascher. Bei 65° wurde schon in  $\frac{1}{2}$  Stde. die berechnete Menge Kupfer(I)-oxyd ausgeschieden und neben anderen Oxydationsprodukten auch Hydroxybrenztraubenaldehyd gebildet (Semicarbazon 31 % d.Th.). Durch saure Umlagerung erhielten wir aus dem Gemisch das *o*-Nitranyl des Triosereduktons mit 11 % Ausbeute. In der Annahme, daß die Nebenreaktionen mindestens zum Teil auf die freie Aldehydgruppe zurückzuführen seien, haben wir auch das Glykol-acetal des Glycerinaldehyds zu oxydieren versucht. Es zeigte sich aber, daß es gegen Kupfer(II)-Ionen beständig ist.

Bessere Ergebnisse brachte die Verseifung von 1.1.3-Tribrom-aceton mit eiskalter Natronlauge. Dabei tritt zugleich die Isomerisierung des erwarteten Hydroxybrenztraubenaldehyds zum Redukton ein. Durch Titration mit Jodlösung wurden etwa 26 % d.Th. ermittelt. Entsprechende Ansätze gaben das *o*-Nitranyl (28.4 %) bzw. *p*-Nitranyl (24 %) des Triosereduktons in reiner Form. Die Ausarbeitung einer Reduktonsynthese auf diesem Wege erscheint aussichtsreich.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Roche-Fonds) und dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>19)</sup> H. v. Euler, H. Hasselquist u. G. Hanshoff, *Z. Naturforsch.* **8 b**, 636 [1953]; dort weitere Literatur.

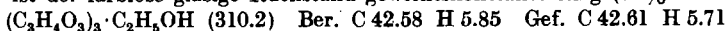
<sup>20)</sup> H. v. Euler u. H. Hasselquist, *Reduktone*. Verlag F. Enke, Stuttgart 1950.

<sup>21)</sup> *Chem. Ber.* **88**, 645 [1955].

## Beschreibung der Versuche

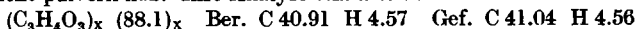
## Hydroxybrenztraubenaldehyd aus Dihydroxyaceton

1. Oxydation in Wasser: In einer Pulverflasche wurde eine Lösung von 9.0 g (0.1 Mol) Dihydroxyaceton in 36 ccm ausgekochtem Wasser mit 44.5 g (0.2 Mol) neutralem Kupfer(II)-acetat bei Raumtemperatur unter Kohlendioxyd geschüttelt. Die Abscheidung von Kupfer(I)-oxyd begann nach wenigen Stunden, erreichte aber erst nach 8 Tagen 90% der berechneten Menge. Der Niederschlag war frei von metallischem Kupfer, denn er löste sich vollständig in verdünnter Salzsäure. Er wurde abzentrifugiert, nachgewaschen und in einer Probe der vereinigten Lösungen das restliche Kupfer-Ion jodometrisch bestimmt. Hieraus wurde die zur Fällung erforderliche Menge Oxalsäure berechnet und in 10-proz. Lösung zugegeben. Das Kupferoxalat wurde nach Stehenlassen im Kühlschrank ebenfalls abgeschleudert und die schwach gelbe Lösung bei 30° i. Vak. unter Kohlendioxyd trocken gedampft. Der Rückstand wurde dreimal in 50 ccm absol. Äthanol gelöst, blank filtriert und wieder eingedampft. Dann wurde in 50 ccm absol. Äthanol aufgenommen, mit wenig Aktivkohle entfärbt und die vollkommen klar filtrierte Lösung unter 12 Torr eingedampft. Nach 6stdg. Trocknen des Rückstands bei 55°/0.1 Torr ist der farblose glasige Rückstand gewichtskonstant: 6.2 g (70% d.Th.).

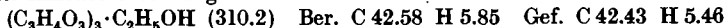


Die Substanz ist amorph und ohne definierten Schmelzpunkt; sie zersetzt sich rasch ab 152°.

Wurde 8 Stdn. bei 55–60°/0,007 Torr getrocknet, so blieb eine weiße Masse zurück, die sich leicht pulvern ließ. Ihre Analyse stimmte auf die alkoholfreie Substanz:

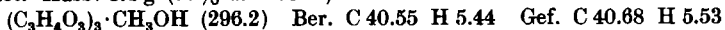


Umlösen aus Äthanol und Trocknen unter den Bedingungen des ersten Versuchs gab wieder die Alkoholverbindung zurück:



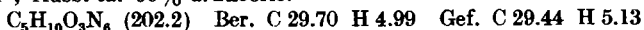
Die alkoholfreie Substanz löst sich in Wasser und Alkohol; in Äther und Benzol ist sie praktisch unlöslich. Auch unter dem Mikroskop konnten Kristalle nicht erkannt werden, im Polarisationsmikroskop keine Auslöschung. Mit Silbernitrat, Fuchsinchwefeliger Säure und Eisen(III)-chlorid werden keine Reaktionen erhalten. Sie sublimiert nicht bei 80–90°/0.1 Torr, was für die präparative Trennung vom Trioseredukton wichtig ist.

2. Oxydation in Methanol: In einem Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr wurde die Lösung von 4.50 g (0.05 Mol) Dihydroxyaceton in 90 ccm Methanol und 5 ccm Wasser mit 22 g (0.1 Mol) neutralem Kupfer(II)-acetat versetzt. Unter Rühren und Durchleiten von Kohlendioxyd wurde sie auf dem Wasserbad innerhalb von 10 Min. auf 55° gebracht und noch 30 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Danach waren 7.00 g Kupfer(I)-oxyd (98% d.Th.) ausgeschieden, das frei von metallischem Kupfer war. Die Lösung wurde mit der aus der Titration des Kupfer(II)-Ions berechneten Menge Oxalsäure in konz. wäßriger Lösung versetzt, der Niederschlag abzentrifugiert und dann bei 30° unter Kohlendioxyd eingedampft. Die weitere Reinigung erfolgte wie unter 1., jedoch wurde an Stelle von Äthanol jeweils absol. Methanol verwendet. Ausb. 3.4 g (77% d.Theorie).



Die Methanolverbindung zersetzt sich auf dem Heizmikroskop ab 119° unter Schmelzen. Im Röhrchen sintert sie von 74° an und wird gegen 135° braun. Löslichkeit und Reaktionen wie bei der lösungsmittelfreien Substanz.

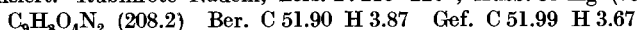
Disemicarbazon des Hydroxybrenztraubenaldehyds: Einer Lösung von ca. 100 mg Hydroxybrenztraubenaldehyd in 5 ccm Wasser wurden 0.4 g Semicarbazid-hydrochlorid und 0.6 g Natriumacetat in wenig Wasser zugesetzt. Beim Reiben in der Kälte bildete sich bald ein blaßgelber Niederschlag, der nach 24 Stdn. abgesaugt und mit Methanol gewaschen wurde. Umkristallisieren aus Methanol am Extraktor, Zers.-P. 214°; Ausb. ca. 90% d.Theorie.



Dihydroxyaceton gibt unter den gleichen Bedingungen das Disemicarbazon des durch Umlagerung entstandenen Methylglyoxals<sup>22)</sup>; Zers.-P. 247°.

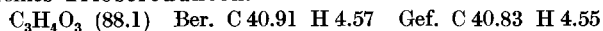
Trioseredukton: Die Vergleichspräparate wurden im wesentlichen nach der Vorschrift von H. v. Euler und H. Hasselquist<sup>23)</sup> hergestellt und aus Wasser umkristallisiert, das unter Kohlendioxyd ausgekocht und abgekühlt war. Sublimation bei 80–90°/0.1 Torr verändert die Substanz nicht; dies wurde sowohl durch papierchromatographischen Vergleich als auch durch Herstellung des Derivats mit *o*-Nitranilin bewiesen.

Kondensation mit *o*-Nitranilin<sup>23 a)</sup>: 30 mg Trioseredukton wurden mit einer filtrierten Lösung von 100 mg *o*-Nitranilin in 10 cem 75-proz. Methanol und 3 Tropfen konz. Salzsäure 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Es bildete sich ein dichter roter Niederschlag. Nach 2stdg. Stehenlassen im Kühlschrank wurde abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Rubinrote Nadeln, Zers.-P. 218–220°; Ausb. 53 mg (75% d.Th.).

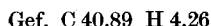


Die Verbindung löst sich in 2*n* NaOH mit violetter Farbe.

Umlagerung von Hydroxybrenztraubenaldehyd mit Säure: Eine Lösung von 314 mg  $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in 60 cem 96-proz. Äthanol wurde mit 4.5 cem konz. Salzsäure angesäuert und unter Kohlendioxyd 8 Stdn. gekocht. Sie nahm eine gelbgrüne Färbung an und hinterließ nach dem Eindampfen bei 40°/12 Torr einen braunen Rückstand, der Silbernitratlösung schon in der Kälte sofort reduzierte. Er wurde fein gepulvert und bei 80–90°/0.1 Torr innerhalb etwa einer Stunde sublimiert. Der verbleibende braune Rückstand reduzierte nicht mehr. Das farblose krist. Sublimat, 76 mg (28.4% d.Th.), war reines Trioseredukton.



Ein entsprechendes Ergebnis wurde mit methylalkohol. Salzsäure erhalten (24% d.Th.).



Neutrale Silbernitratlösung, Jodlösung und Tillmans Reagens werden sofort reduziert. Mit Eisen(III)-chlorid in wäßriger Lösung erhält man eine rasch verschwindende blau-grüne Färbung.

Reaktion mit Titantrichlorid<sup>24)</sup>: Zur Lösung von 3 mg Substanz in 3 cem 95-proz. Methanol wurden 1 cem Pyridin und 1 Tropfen einer 5-proz. wäßrigen Lösung von eisenfreiem Titan(III)-chlorid zugesetzt. Die zunächst braunschwarze Farbe schlug beim Schütteln mit Luft bald in Orange um, und es fiel ein ziegelroter Niederschlag aus.

Zur Aufnahme des Ultraviolettpektrums, das wir Herrn Dipl.-Chem. H. Stahl danken, wurde die frisch sublimierte Substanz in Wasser gelöst, das luftfrei und mit Kohlendioxyd gesättigt war, und sofort vermessen. Die gleiche Lösung gibt ein total anderes Spektrum, wenn sie 10 Stdn. im Kühlschrank gestanden hat. Die Ursache dieser Veränderung können wir noch nicht angeben.

#### Papierchromatographischer Vergleich<sup>25)</sup>:

Es wurden verglichen:

1. synthetisches Redukton,
2. Redukton aus Glucose, lediglich aus Wasser umkristallisiert,
3. Redukton aus Glucose, sublimiert.

Als Entwickler diente die obere Phase des Gemisches aus 800 cem Butanol, 200 cem Eisessig und 1000 cem Wasser, das mit Schwefelwasserstoff gesättigt war. Auch die Kammer war zum Schutze der luftempfindlichen Substanzen mit Schwefelwasserstoff ange-

<sup>22)</sup> P. W. Clutterbuck u. H. S. Raper, *Biochem. J.* **20**, 66 [1926].

<sup>23)</sup> *Ark. Kem., Mineralog. Geol.*, Ser. B **26**, Nr. 25 [1948].

<sup>23 a)</sup> Dissertat. I. Kaufmann, Dresden 1945.

<sup>24)</sup> F. Weygand u. E. Csendes, *Chem. Ber.* **85**, 45 [1952].

<sup>25)</sup> F. Weygand, *Ark. Kemi* **3**, Nr. 2, 11 [1950], modifiziert von Dr. H. Schildknecht.

füllt. Der Papierstreifen mit den aufgebrachtten Substanzen wurde zur Sättigung zunächst 6 Stdn. in der Dampfphase belassen und dann 16 Stdn. bei 10–15° aufsteigend chromatographiert. Nach dem Trocknen (10 Min. im Vakuumtrockenschrank bei 60°) wurde mit einer Mischung Methanol-Pyridin 3:1, anschließend mit einer 5-proz. wäßrigen Titan(III)-chloridlösung besprüht. Alle drei Stoffe gaben einen charakteristischen orangefarbenen Fleck in der gleichen Höhe ( $R_F$  0.59). Ein entsprechender Versuch in einer mit Kohlendioxyd gefüllten Kammer ergab ebenfalls je einen orangefarbenen Fleck bei  $R_F$  0.60. Die Färbung war noch kräftiger.

**Triosereduktion-*o*-nitranil aus Glycerinaldehyd:** Oxydierte man Glycerinaldehyd<sup>26)</sup> mit Kupfer(II)-acetat auf die beim Dihydroxyaceton angegebene Weise in Methanol bei 63–65°, so erreichte man in 30 Min. einen Umsatz von 99%, gemessen am abgeschiedenen Kupfer(I)-oxyd. Aus diesem Ansatz wurde das Disemicarbazon des Hydroxybrenztraubenaldehyds erhalten (31% d.Th.). Nach saurer Umlagerung ergab ein entsprechender Versuch etwa 10% d.Th. von dem *o*-Nitro-anilin-Derivat des Triosereduktions; Zers.-P. 218–220°.

**Triosereduktion-*o*-nitranil aus 1.1.3-Tribrom-aceton:** 3.0 g Tribrom-aceton<sup>27)</sup> wurden in 30 ccm Methanol gelöst und mit 30 ccm Wasser verdünnt. Die auf –10° abgekühlte Mischung wurde mit eiskalter Natronlauge (aus 5 g Natriumhydroxyd und 20 ccm Wasser) unter gutem Durchschütteln vermischt. Dabei stieg die Temperatur an, und die Lösung färbte sich intensiv gelb. Der Ansatz wurde 2 Min. lang zwischen 5 und 8° gehalten, dann gab man sofort starke Salzsäure zu, bis die Lösung farblos und kräftig Mineralsäuer war. Auf Zusatz von 3.0 g *o*-Nitranilin in 50 ccm Äthanol schied sich nach wenigen Minuten reichlich rotbraune Flocken ab, die nach 2stdg. Stehenlassen im Kühlschränk abgesaugt wurden (1.2 g). Aus Methanol erhielt man 0.6 g (28.4% d.Th.) 3-*o*-Nitranilino-2-hydroxy-propen-(2)-al-(1), Zers.-P. 215°.

$C_9H_9O_4N_2$  (208.2) Ber. C 51.92 H 3.87 N 13.46 Gef. C 52.28 H 4.05 N 13.28

Dieselbe Substanz wurde erhalten, wenn das *o*-Nitranilin bereits im alkalischen Medium zugegeben und erst dann angesäuert wurde. Auch die Ausbeute war ungefähr die gleiche.

**Derivat mit *p*-Nitranilin:** Ein gleicher Ansatz wie vorstehend wurde nach Hydrolyse und Ansäuern mit 3 g *p*-Nitranilin in Methanol versetzt. Nach Zugabe weiterer Salzsäure fielen augenblicklich orangefarbene Flocken aus (1.2 g, Zers.-P. 227–230°). Aus Eisessig erhielt man zunächst gelbe Nadeln, die aber beim Aufbewahren<sup>28)</sup> oder beim Erwärmen mit Alkohol (Wasser, Äther) rot wurden und dann bei 220–223° unter Zers. schmelzen. 0.5 g, 24% d.Theorie.

$C_9H_9O_4N_2$  (208.2) Ber. C 51.92 H 3.87 N 13.46 Gef. C 52.23 H 3.99 N 13.73

<sup>26)</sup> E. Waldmann u. V. Prey, Mh. Chem. 84, 543 [1953].

<sup>27)</sup> F. Weygand u. V. Schmied-Kowarzik, Chem. Ber. 82, 333 [1949].

<sup>28)</sup> Den gleichen Farbwechsel beobachtete auch H. v. Euler am *p*-Nitranil des Triosereduktions; vergl. H. v. Euler, H. Hasselquist u. U. Lööv, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 26, Nr. 17 [1948]; H. v. Euler u. H. Hasselquist, Ark. Kemi 3, 81 [1950].