

# Einige Reaktionen der Zuckersäure

Von

V. Prey und A. Aszalos

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 28. April 1961)

Aralkylaminsalze und das Phenylhydrazid der Zuckersäure werden der trockenen Destillation unterworfen und die Destillate untersucht.

Die Darstellung verschiedener Pyrrolderivate durch Destillation der entsprechenden Aminsalze der Zuckersäure ist in der Literatur beschrieben<sup>1</sup>. In diesen Arbeiten werden die primären Salze aliphatischer Amine von Schleim- oder Zuckersäure trocken destilliert, wobei die entsprechenden N-substituierten Pyrrole entstehen.

Aus diesen Arbeiten geht nicht hervor, wie diese Reaktion abläuft, wenn die Aminkomponente z. B. einen aromatischen Ring enthält.

Wir stellten daher die entsprechenden Derivate aus Zuckersäure und Benzylamin,  $\alpha$ -Phenyläthylamin sowie Phenylhydrazin durch Umsetzung der wäßrigen Lösung oder Emulsion der Amine mit der entsprechenden Menge Zuckersäure her. Die entstandenen Salze (bzw. Hydrazide aus dem Phenylhydrazin) wurden trocken destilliert und die Destillate analysiert.

Aus dem Salz mit Benzylamin, welches nur in geringer Ausbeute erhalten werden konnte (Schmp. 202° C), entstand bei der trockenen Destillation Wasser und eine weiße feste Substanz (I). Diese hat nach Reinigung einen Schmelzpunkt von 71°, sie ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Benzol, Toluol, Chloroform, Äther und Essigester. Die Titration (in alkohol. Lösung) mit NaOH ergab ein Äquivalenzgewicht von 225.

<sup>1</sup> A. Bell, Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 1866, 1962 (1877); F. Reverdin, Helv. chim. acta **10**, 389 (1927).

Das zuckersaure Salz des  $\alpha$ -Phenyläthylamins (Schmp. 159—161°) ergab bei der trockenen Destillation wieder eine weiße kristallisierte Masse, Schmp. 61—63° (II). Die Substanz ist ebenfalls nur in Alkohol löslich, das Äquivalenzgewicht ist 264. Rasch mit H<sub>2</sub>O erhitzt, gibt die Substanz  $\alpha$ -Phenyläthylamin ab.

Das Di-phenylhydrazid der Zuckersäure wurde in einer relativ guten Ausbeute erhalten, Schmp. 210—211°; es gab, trocken destilliert, Wasser,

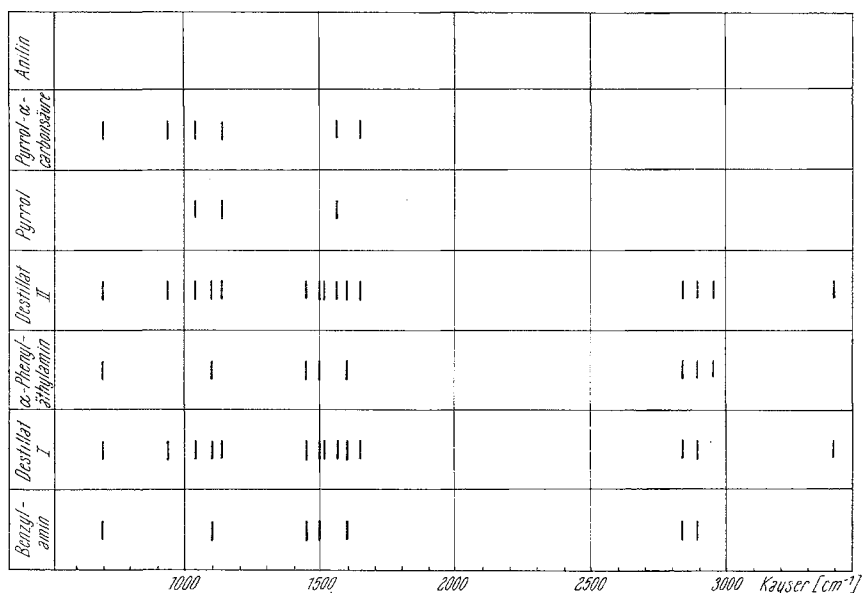


Abb. 1

Anilin (durch den Siedepunkt, Analyse und Infrarotspektren identifiziert), Ammoniak und eine feste weiße Masse. Der Destillationsrückstand war verhältnismäßig groß.

Die erhaltene weiße Masse sublimiert bei 120°, ist löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Toluol und Chloroform. Nachdem wiederholte Versuche dasselbe Material mit derselben analytischen Zusammensetzung (C 14,7; H 6,4; N 16,68) ergaben, scheint es, daß Ammoniumhydrogencarbonat vorliegt.

Die Ermittlung der Konstitution der Destillate I und II beruht auf der Elementanalyse sowie auf U-Rotaufnahmen der beiden Destillate im Vergleich mit U-Rotspektren von Testsubstanzen<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum u. chemische Konstitution, Steinkopff 1955.

Wie aus der Tabelle (Abb. 1) hervorgeht, kann man charakteristische Absorptionsbanden bei 1040, 1140 und 1560 K in den Spektren der Destillate I und II einerseits als auch im Pyrrol und der  $\alpha$ -Pyrrolcarbonsäure andererseits beobachten. Diese Banden sind bei Benzylamin und  $\alpha$ -Phenylamin nicht zu sehen, so daß man wohl die Anwesenheit eines Pyrrolringes in den Destillaten I und II annehmen kann.

In den Spektren der beiden Destillate erscheinen neue Absorptionsbanden bei 1550 und 3400—3440 K, welche die anderen Verbindungen nicht zeigen. Der Literatur nach absorbieren in diesem Bereich Amide, so daß man daher diese Absorptionen einer Amidgruppe zuschreiben kann.

Es kann auch gezeigt werden, daß in den Destillaten substituierte aromatische bzw. substituierte Benzolringe vorhanden sind. Die typische Absorptionsbande dafür bei 700 K fällt leider mit der Absorption des substituierten Pyrrolringes zusammen. Jedoch zeigen die Absorptionen bei 1100, 1500 und 1600 K eindeutig die Anwesenheit eines Benzolringes, da diese Banden dafür charakteristisch sind.

In den Spektren des Benzylamins und im Destillat I findet man die typischen CH-Schwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei 2840 und 2910—2930 K.

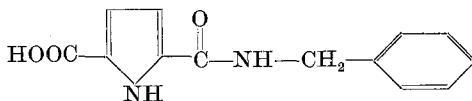
Die Spektren des  $\alpha$ -Phenyläthylamins und des Destillates II zeigen in diesen Bereichen drei Absorptionsbanden bei 2850, 2900 und 2955 K, entsprechend der CH-Schwingung einer CH- und einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe.

Die Anwesenheit einer Carboxylgruppe in den beiden Destillaten zeigt die Absorption um 940 K, die auch die  $\alpha$ -Pyrrolcarbonsäure zeigt. Die Amine haben in diesem Bereich keine Banden. Auch bei 1630 bzw. 1648 K zeigen sowohl Destillat I als auch II charakteristische Absorptionen, die nach der Literatur der Carboxylgruppe zuzuordnen sind.

Zusammenfassend kann man feststellen:

1. Die spektrometrische Konstitutionsermittlung für das erste Destillat ergibt das Vorliegen eines Pyrrol- und monosubstituierten Benzolringes, einer Carboxyl-, einer Amid- und einer Methylene-Gruppe.

2. Für das zweite Destillat kann man aus den Spektren ebenfalls schließen, daß ein Pyrrol- und ein monosubstituierter Benzolring vorliegen und außerdem eine Carboxyl-, eine Amid-, eine Methyl- und eine Methin-Gruppe vorhanden sind.



I

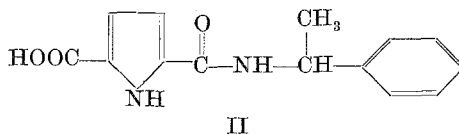
Unter Zugrundelegung der Ergebnisse der Elementaranalyse, der Äquivalentgewichtsbestimmung und des möglichen Reaktionsmechanismus bei der Destillation kann man annehmen, daß die Substanz (I) ein

Amid der Pyrrol- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure ist, wobei die eine COOH-Gruppe in der Amidform vorliegt.

Auch die Substanz II hat zwei Stickstoff- und drei Sauerstoffatome im Molekül. Die Titration ergibt auch die Anwesenheit einer freien Carboxylgruppe. Erhitzt man die Substanz in Gegenwart von Wasser, so erhält man  $\alpha$ -Phenyläthylamin.

Die Infrarotspektren der Substanz müssen mit der größten Vorsicht ausgewertet werden, da die Absorption sehr schwach war, selbst bei großer Konzentration an Substanz in den zur Analyse verwendeten KBr-Preßlingen.

Trotzdem ist es sehr wahrscheinlich, daß die Strukturformel der untersuchten Substanz (II) folgende ist:



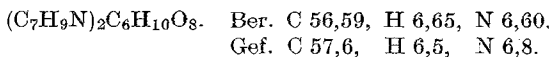
### Experimenteller Teil

#### *Darstellung der Zuckersäure*<sup>3</sup>

25 g saures Kaliumsalz der Zuckersäure<sup>4</sup> werden in 100 ml n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst. Man dampft die Lösung bis zur Sirupdicke im Vak. ein und fällt mit 60—80 ml Alkohol. Das ausgefallene Kaliumsulfat wird abfiltriert und der Alkohol im Vak. abdestilliert. Für die weiteren Umsetzungen wurde die zurückbleibende wäßrige Zuckersäurelösung verwendet.

#### *Di-benzylaminsalz der Zuckersäure*

21 g Zuckersäure, in 30—40 ml Wasser gelöst, wurden mit einer wäßrigen Lösung von Benzylamin (21 g in 40 ml Wasser) vermischt; dabei wird heftig gerührt. Das gewünschte Salz fällt nach kurzer Zeit aus, wird abfiltriert und aus der 200fachen Menge kochenden Wassers umkristallisiert. Nach Trocknen zeigt das Produkt den Schmp. 202°; Ausb.: 25 %.



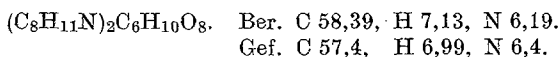
#### *Di- $\alpha$ -Phenyläthylaminsalz der Zuckersäure*

21 g Zuckersäure in 40 ml Wasser gelöst, werden mit 24,2 g  $\alpha$ -Phenyläthylamin in wäßriger Lösung gut vermischt. Die so erhaltene klare Flüssigkeit wird mit der 10fachen Menge Aceton versetzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Dieser Niederschlag wird mehrere Male durch Lösung in Wasser und Fällen mit Aceton umgefällt und zeigt dann einen Schmelzpunkt

<sup>3</sup> G. Serchi, Chem. Zbl. **1953**, 2263; Sperimentale, Sez. chim. biol. **19** (2) 108 (1951).

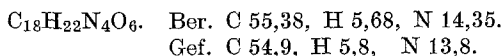
<sup>4</sup> H. Kiliani, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2344 (1925).

von 159—161°. Er ist nur in Wasser löslich und fällt in einer Ausbeute von 80 % an. Die Analyse ergibt:



#### *Zuckersäure-di-phenylhydrazid*

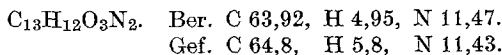
21 g Zuckersäure in 40 ml Wasser werden mit einer Emulsion von 21 g Phenylhydrazin in 40 ml Wasser gut vermischt. Die Mischung wird zuerst klar und nach einer Weile (15—20 Stdn.) fällt langsam eine Substanz aus, die durch Suspendieren in Alkohol und Filtrieren gereinigt wird. Man wiederholt diese Operation einige Male. Dann wird in kochendem Wasser gelöst und der nicht lösliche Anteil abfiltriert. Die wäßrige Lösung scheidet nach Abkühlen einen Niederschlag aus. Durch Einengen der Mutterlauge bekommt man noch weiteres Material. Alles in allem erhält man ca. 45 % Ausb. Nach Behandeln mit Tierkohle und Umkristallisieren aus Wasser erhält man das Dihydrazid mit einem Schmp. von 210—211°.



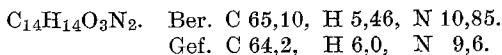
#### *Trockene Destillation der zuckersauren Salze*

Für die trockene Destillation der oben dargestellten Salze wird in einem kleinen Rundkolben mit Destillationsaufsatz und Thermometer das zu destillierende Material in einem Glycerinbad erhitzt. Als Kühler wird ein Glasrohr mit einer lichten Weite von 2,5 cm und einer Länge von 25 cm verwendet. Dieses Kühlrohr wird mittels eines Vakuumvorstoßes an einen Rundkolben angeschlossen.

a) *Destillation des Zuckersäure-Dibenzylaminsalzes.* Man erhitzt auf ca. 210°, wobei etwas Wasser übergeht. Nach Anlegen eines Vakuums von 50 bis 60 Torr destilliert eine weiße Substanz, die sich im oberen Teil des Kühlers kondensiert und nach Waschen mit Alkohol und Äther bei 71° schmilzt; sie ist löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Toluol, Benzol, Chloroform und Wasser. Ausb. 25 %.



b) *Destillation des Zuckersäure-di- $\alpha$ -phenyläthylaminsalzes.* Man erhitzt, wie oben beschrieben, auf 170—180°, bis etwas Wasser überdestilliert. Dann schließt man die Apparatur an ein Vakuum von 0,7 Torr, wobei weitere Destillation erfolgt. Im oberen Teil des Kühlers kondensiert sich eine weiße feste Substanz, welche nach Waschen mit Alkohol und Äther einen Schmp. von 61—63° zeigt. Die Substanz, die in 20proz. Ausb. gewonnen werden kann, ist löslich in Alkohol, nicht löslich in Pyridin, Benzol, Chloroform, Äther und Wasser.



c) *Destillation des Zuckersäure-di-phenylhydrazids.* Es wurde wieder die oben erwähnte Apparatur benützt, jedoch war hier das Kühlrohr rechtwinkelig abgebogen. Man erhitzt auf 220°, wobei ein Destillat übergeht, von dem der größte Teil flüssig ist, bis auf einen kleinen Teil, der sich wieder im oberen

Teil des Kühlrohres niederschlägt. Der Destillationsrückstand ist sehr groß, ca. 30—40 %.

Das flüssige Destillat wurde in Äther mit Aktivkohle behandelt. Ein Teil des Destillates, der in Äther unlöslich war, konnte als Wasser identifiziert werden.

Die Ätherlösung wurde getrocknet, der Äther abdestilliert; der Rückstand konnte einwandfrei als Anilin bestimmt werden.

Die weiße Substanz wurde mit Alkohol und Äther gewaschen. Sie sublimiert bei 120°, ist löslich in Wasser und ergab bei der Analyse: C 14,7, H 6,4, N 16,7 %.

Aus diesen Werten geht hervor, daß vermutlich  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  vorliegt (ber.: C 15,19, H 6,38, N 17,72).

Erwähnenswert ist noch, daß bei der trockenen Destillation auch Ammoniak gebildet wurde.