

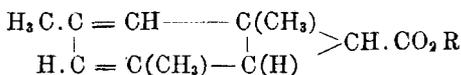
100. Eduard Buchner† und Karl Schottenhammer: Die Einwirkung von Diazo-essigester auf Mesitylen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 3. April 1920.)

Durch die Arbeiten E. Buchners und seiner Mitarbeiter¹⁾ ist festgestellt worden, daß Diazo-essigester auf Benzol und seine Homologen in der Weise einwirkt, daß ein Molekül Stickstoff abgespalten wird, während sich der Rest $>CH.CO_2R$ unter Angliederung eines Dreiringes an zwei benachbarte Kohlenstoffatome des Benzolkernes addiert. Die so erhaltenen Carbonsäureester des Norcarans sind durch die Neigung ausgezeichnet, sich bei höherer Temperatur in Abkömmlinge des Cycloheptatriens umzulagern. Es ergab sich die Regel, daß bei den Homologen des Benzols die Bildung der bicyclischen Ester stets in dem Sinne verläuft, daß die Addition an die nicht substituierten Kohlenstoffatome des Kernes erfolgt, so daß also nie ein quartäres Kohlenstoffatom entsteht.

Es war von Interesse, das Verhalten des Diazo-essigesters gegen Mesitylen zu untersuchen, denn hier ist wegen der symmetrischen Struktur des Kohlenwasserstoffs die Angliederung eines Dreiringes nur in einer einzigen Weise möglich und zwar unter Bildung eines quartären Kohlenstoffatoms:



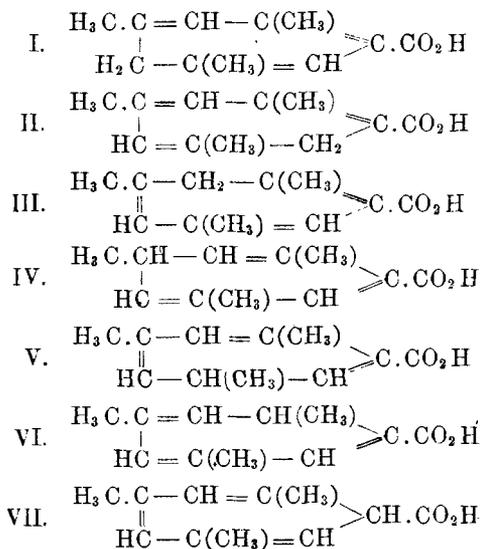
Die Ergebnisse der Versuche waren folgende: Diazo-essigester wirkt auf Mesitylen bei dessen Siedetemperatur (163°) rasch, bei 115—120° nur träge, bei Gegenwart von Kupferpulver als Katalysator²⁾ aber schon bei 110—115° schnell unter Abspaltung eines Moleküls Stickstoff ein. Das Reaktionsprodukt ist unter allen Umständen dasselbe, nicht ein bicyclischer Ester, sondern statt dessen ein Ester der Trimethyl-cycloheptatrien-carbonsäure. Man kann viel-

¹⁾ B. 29, 106 [1896]; 30, 632 [1897]; 31, 2241 [1898]; 33, 684 [1900]; 34, 982 [1901]; 36, 3509 [1903]; A. 358, 1 [1908]; 377, 259 [1910]; K. Sator, Dissertat. Würzburg 1913.

²⁾ A. Loose, J. pr. [2] 79, 505 [1900].

eicht annehmen, daß auch in diesem Fall die Anlagerung zunächst zu dem bicyclischen System führt, daß dieses aber wegen der quartären Bindung eines Kohlenstoffatoms besonders unbeständig ist und sich sofort in den Siebenring umlagert.

Je nach der Lage der doppelten Bindungen sind folgende 7 isomere Dimethyl-cycloheptatrien-carbonsäuren möglich:



Die Kondensation verläuft am günstigsten bei mittlerer Temperatur (135—140°); durch fraktionierte Destillation kann der Ester nicht in völlig einheitlichem Zustand erhalten werden, durch Verseifen mit methylalkoholischem Kali bekommt man aber eine einheitliche, bei 142° schmelzende Säure. Daß diese nicht bicyclisch, sondern ein Abkömmling des Cycloheptatriens ist, ergibt sich aus folgenden Tatsachen:

1. Das Kondensationsprodukt gibt, in konz. Schwefelsäure eingetragen, eine rein pikrinsäure-gelbe Färbung; in früheren Untersuchungen wurde aber nachgewiesen, daß Norcaran-Derivate Schwefelsäure intensiv kirschrot färben, die meisten Abkömmlinge des Cycloheptatriens aber eine rein gelbe Farbe geben. Kleine Beimengungen von Norcaranen verändern dies nach rotgelb.

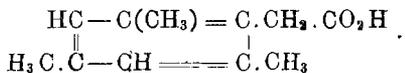
2. Der bei der Kondensation erhaltene Ester wird selbst bei monatelangem Stehen von Ammoniak nicht angegriffen, also nicht in ein Amid übergeführt. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß die Carbäthoxylgruppe an einem tertiären Kohlenstoffatom sitzt, denn

E. Fischer und Dilthey¹⁾ haben gezeigt, daß tertiär gebundene Carbäthoxygruppen der Einwirkung von Ammoniak nur äußerst schwierig unterliegen, während primär oder sekundär gebundene leicht reagieren. Dies Verhalten schließt demnach die Konstitution eines Norcarans aus.

3. Durch Reduktion nach dem Willstätterschen Verfahren²⁾ mit Wasserstoff in Eisessiglösung bei Gegenwart von Platin werden 6 Wasserstoffatome aufgenommen und eine ölige, gegen Permanganat beständige Säure gebildet, die als Trimethyl-cycloheptan-carbonsäure angesprochen werden muß.

Was die Auswahl zwischen den nur durch die Stellung der Doppelbindung verschiedenen 7 Isomeren anbelangt, so fällt Formel VII aus dem Grunde weg, weil in ihr die Carboxylgruppe an einem sekundären Kohlenstoffatom sitzt, was zur Folge haben müßte, daß der Ester mit Ammoniak reagiert. Durch Kochen mit Alkali wird die Säure nicht verändert, nicht in ein *A*-Isomeres umgelagert. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß die Doppelbindungen möglichst benachbart der Carboxylgruppe sitzen. E. Buchner hielt Formelbild I für das wahrscheinlichste. Versuche, durch oxydative Aufspaltung — mit Permanganat, Chromsäure oder Salpetersäure — Einblick in die Konstitution zu erhalten, waren von vornherein nicht sehr aussichtsreich und führten zu keinem Ergebnis; die Säure wurde stets völlig abgebaut zu Oxalsäure und Essigsäure.

Als Nebenprodukt der Kondensation von Diazo-essigester mit Mesitylen findet sich stets der Ester einer Säure, die gegen Kaliumpermanganat beständig ist und sich durch diese Eigenschaft von dem Cycloheptatrien-Derivat trennen ließ. Sie erwies sich als identisch mit der Mesityl-essigsäure:



Der Ester dieser Säure entsteht auch durch längeres Erhitzen der Trimethyl-heptatrien-carbonsäure auf 200°, sowie durch Behandlung desselben mit Eisessig-Bromwasserstoff. Ein Dibrom-Derivat derselben Säure wird durch Bromieren der Trimethyl-heptatrien-carbonsäure in Eisessig-Lösung bei Siedetemperatur erhalten. Diese Umwandlung in ein Benzol-Derivat steht in Einklang mit früheren Untersuchungen E. Buchners, der aus Norcaradien-carbonsäure Tollyl-essigsäure, aus Dimethyl-norcaradien-carbonsäure Dimethylphenyl-essigsäure erhalten hatte.

Als weitere Nebenprodukte des Kondensationsvorganges waren früher Derivate der Hydrozimtsäure aufgefunden worden, aus *p*-Xylol

¹⁾ B. 35, 844 [1902]. ²⁾ B. 41, 1475 [1908].

p-Methyl-hydrozimtsäure, aus *o*-Xylol *o*-Methyl-hydrozimtsäure. Die Bildung dieser Stoffe kann entweder durch Umlagerung des bicyclischen Systems oder auch durch direkte Reaktion des Diazo essigesters mit der Methylgruppe vor sich gegangen sein. Auch bei der Kondensation des Diazo-essigesters mit Mesitylen entsteht nebenher in geringer Menge eine Säure, die wohl als 3,5-Dimethyl-hydrozimtsäure aufzufassen ist.

Wurde nämlich der bei der Kondensation erhaltene Ester mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak versetzt, so zeigten sich bei halbjährigem Stehen geringe Krystallausscheidungen, aus denen — neben dem Amid der Mesityl-essigsäure — ein bei 118° schmelzendes Amid und daraus eine bei 46,5° schmelzende Säure isoliert werden konnten, die wegen ihrer Beständigkeit gegen Permanganat und wegen des Fehlens einer Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure als Benzol-Derivat zu betrachten ist. Die Vermutung erscheint gerechtfertigt, daß in ihr die 3,5-Dimethyl-hydrozimtsäure vorliegt.

Versuche.

Darstellung des Kondensationsproduktes.

100 g Mesitylen, über Natrium getrocknet und fraktioniert, wurden mit 10 g Diazo-essigsäure-äthylester im Ölbad am Rückflußkühler 9 Stunden auf 135—140° erhitzt. Der während der Reaktion entweichende Stickstoff wurde bei den ersten Versuchen in einem Meßzylinder aufgefangen. Dabei zeigte sich, daß die Gasentwicklung während der ersten 4 Stdn. nahezu konstant ist, dann allmählich erlahmt, um nach etwa 9 Stdn. völlig aufzuhören. Es fehlen dann nur etwa 100 ccm an der zu erwartenden Menge (1965 ccm). Das unveränderte Mesitylen wurde im Vakuum abdestilliert: es geht bei 12 mm bei 57—60° über und ist durch beigemengten Diazo-essigester schwach gelblich gefärbt; man kann es zu weiteren Kondensationen verwenden. Der Rückstand, ein rotgelbes Öl, wird durch fraktionierte Destillation im Vakuum weiter gereinigt, dabei wurden meist die Rückstände von 3 Kondensationen vereinigt. Es wurden 4 Fraktionen aufgefangen, eine erste, wesentlich Mesitylen enthaltend, bei 12 mm bis 120° siedend, eine kleine Fraktion (120—137°), die Hauptfraktion (137—148°) und ein Nachlauf (bis 164°). Die Ausbeute an Ester beträgt etwa 40%, sie kann durch nochmalige Fraktionierung des Vorlaufes noch etwas verbessert werden. Bei Verwendung von Methyl ester ist die Ausbeute um etwa 7% kleiner.

Zur weiteren Reinigung wurde der Äthylester, ein schwach gelblich gefärbtes Öl von charakteristisch aromatischem Geruch, noch

einer zweiten und dritten Fraktionierung unterworfen und der zwischen 137 und 143° siedende Teil gesondert aufgefangen. Die Analyse ergab auch dann weniger Kohlenstoff und Wasserstoff als die Theorie verlangt. Dies ist früheren Beobachtungen entsprechend, wohl durch die Beimengung von Fumarsäure-ester zu erklären, der durch Stickstoff-Abspaltung aus dem Diazo-essigester entsteht.

0.1564 g Sbst.: 0.4073 g CO₂, 0.1190 g H₂O. — 0.1345 g Sbst.: 0.3508 g CO₂, 0.1027 g H₂O.

C₁₃H₁₈O₂. Ber. C 75.57, H 8.81.
Gef. » 71.02, 71.12, » 8.52, 8.54.

Molekulargewichtsbestimmung, mit dem Äthylester in Benzol-lösung nach Landsberger: 1.2390 g Sbst. in 12.35 g Benzol: Siedepunkts-erhöhung 1.38°. — 0.7364 g Sbst. in 10.970 g Benzol: Siedepunkts-erhöhung 0.860°.

Mol.-Gew. Ber. 206.14. Gef. 194.1, 208.4.

Das spezifische Gewicht des Esters beträgt bei 15° 1.10.

Da in früheren Versuchen nachgewiesen werden konnte, daß sich Norcaradien-Derivate bei höherer Temperatur leicht in Cycloheptatrien-Derivate umlagern, wurden Kondensationsversuche bei 115—120° ausgeführt. Der Reaktionsverlauf ist dabei sehr träge, und nach 24 Stdn. ist erst die Hälfte der theoretischen Stickstoffmenge abgespalten. Das Reaktionsprodukt ist dasselbe, nur Trimethyl-cycloheptatrien-carbonsäureester, der sich in konz. Schwefelsäure mit rein gelber Farbe löst.

Gibt man zu 100 g Mesitylen und 10 g Diazo-essigester 1 g Naturkupfer C, so entwickelt sich schon bei 110—115° bald Stickstoff, und in 4 Stdn. sind 75% der theoretischen Stickstoffmenge abgespalten. Nach dem Abdestillieren des Mesitylens schieden sich im Fraktionierkolben Krystalle aus, die sich als Fumarsäure-ester erwiesen. Die Ausbeute an Kondensationsester war sehr gering (2 g). Auch hier wird kein bicyclisches Kondensationsprodukt erhalten.

Verseifung des Äthylesters.

10 g Ester wurden mit einer Lösung von 6 g Kaliumhydroxyd in 60 g Methylalkohol 6 Stdn. im Rückflußkühler gekocht, dann wurde der Methylalkohol abdestilliert, zum Rückstand Wasser und verd. Schwefelsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion gegeben und unveränderter Ester durch Ausäthern entfernt. Man dampft ein, saugt vom Kaliumsulfat ab, verdünnt mit Wasser auf 100 ccm und läßt die doppelte der theoretischen Menge 50-proz. Schwefelsäure zutropfen. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Säure (6 g) ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol blieb der Schmelz-

punkt bei 142° konstant. Die Säure krystallisiert in schönen Krystallwarzen und ruft in konz. Schwefelsäure eine pikrinsäure-gelbe Färbung hervor.

0.1374 g Sbst.: 0.3730 g CO₂; 0.0976 g H₂O. — 0.0552 g Sbst.: 0.1500 g CO₂, 0.0394 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 74.15, H 7.92.

Gef. » 74.04, 74.09, » 7.94, 7.99.

Titration: 0.3100 g Sbst.: 17.4 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH. Ber. 17.4 ccm.

Das Amid der Säure wurde dargestellt, indem man 10 g Säure mit 12 g Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid verwandelte und dies, ohne vom Phosphoroxychlorid zu trennen, unter Eiskühlung in bei 0° gesättigtes Ammoniak eintropfte. Es erstarrt nach kurzer Zeit. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 30 proz. Alkohol bleibt der Schmelzpunkt bei 151° konstant. Es krystallisiert in weißen langen Nadeln, färbt Schwefelsäure gelb und wird durch soda-alkalische Permanganat-Lösung oxydiert.

0.1278 g Sbst.: 0.3490 g CO₂, 0.0987 g H₂O. — 0.1301 g Sbst.: 0.3550 g CO₂, 0.1005 g H₂O. — 0.1546 g Sbst.: 11.2 ccm N (22°, 738 mm). — 0.1768 g Sbst.: 12.3 ccm N (22°, 736 mm).

C₁₁H₁₅ON. Ber. C 74.52, H 8.54, N 7.91.

Gef. » 74.48, 74.42, » 8.64, 8.64, » 8.14, 7.79.

Aus dem Amid wird durch 1½-stündiges Kochen mit 15-proz. Natronlauge die ursprüngliche Säure wiedergewonnen.

Versucht man, den Ester, statt mit alkoholischem Kali, mit 20-proz. Schwefelsäure zu verseifen, so bleibt auch nach 20-stündigem Kochen der größte Teil unverändert; man erhält nur eine geringe Menge Säure, die aber nicht Trimethyl-cycloheptatrien-carbonsäure ist, sondern sich mit Mesityl-essigsäure als identisch erwies.

Verseifung des Ester-Vorlaufes: 12 g des bei zweimaligem Destillieren des Esters erhaltenen Vorlaufes wurden mit alkoholischem Kali verseift. Die erhaltene Rohsäure konnte durch fraktionierte Krystallisation in Trimethyl-cycloheptatrien-carbonsäure und Mesityl-essigsäure zerlegt werden. Dieselben Säuren konnten aus dem Nachlauf erhalten werden.

Eine kleine Menge Rohsäure vom Schmp. 115–120°, die aus Krystallisations-Mutterlaugen erhalten war, wurde bei 0° in soda-alkalischer Lösung so lange mit Kaliumpermanganat versetzt, bis die Farbe bestehen blieb; aus dem Filtrat konnte Mesityl-essigsäure erhalten werden.

Umlagerung des Trimethyl-cycloheptatrien-carbonsäure-esters.

10 g zweimal fraktionierter Ester wurden im Einschmelzrohr 9 Stdn. auf 200° erhitzt. Da er sich dabei dunkel färbt, wurde er

zunächst im Vakuum destilliert (Sdp. 139—142° bei 12 mm). Durch Verseifung mit alkoholischem Kali wurde daraus eine weiße, bei 168° schmelzende, gegen Baeyers Reagens beständige, Schwefelsäure nicht färbende Säure erhalten, die sich als Mesityl-essigsäure erwies.

0.1592 g Sbst.: 0.4315 g CO₂, 0.1132 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 74.15, H 7.92.

Gef. > 73.92, > 7.96.

Aus der Mutterlauge konnte noch unveränderte Cycloheptatrien-carbonsäure gewonnen werden. Die Ausbeute an Mesityl-essigsäure betrug bei diesem Versuch 2.5 g; bei 18-stündigem Erhitzen war der Ester stärker verharzt, die Ausbeute an Mesityl-essigsäure aber auf 4 g gestiegen.

Auch mit Eisessig-Bromwasserstoff läßt sich das Cycloheptatrien-Derivat in Mesityl-essigsäure umlagern. - Zu diesem Zweck wurden 1.5 g der Säure in der doppelten Gewichtsmenge Eisessig gelöst und 3 g bei 0° gesättigte Eisessig-Bromwasserstoffsäure zugegeben. Nach 2—3 Tagen scheiden sich Krystalle aus, die sich als bromfrei und identisch mit der Mesityl-essigsäure erwiesen. Sie schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 168°, ihr Amid bei 210° und ihr durch Eintragen in rauchende Salpetersäure erhaltenes Dinitro-Derivat bei 243°.

Für die von Claus¹⁾ zuerst dargestellte Mesityl-essigsäure gibt dieser den Schmelzpunkt 164° an, Viktor Meyer²⁾ 166—167°; den Schmelzpunkt des Amids fanden Sudborough, Jackson und Lloyd³⁾ bei 210°. Der Schmelzpunkt der Dinitro-Verbindung wurde von V. Meyer zu 243° bestimmt.

Behandelt man Mesityl-essigsäure in siedendem Eisessig mit Brom, bis die Bromfarbe bestehen bleibt, so krystallisiert eine Säure aus, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 249.5° liegt. Sie hat die Zusammensetzung eines Dibrom-Substitutionsproduktes, und zwar sind die zwei Wasserstoffatome des Essigsäure-Restes durch Brom ersetzt, was daraus hervorgeht, daß durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge in allerdings sehr schlechter Ausbeute die bei 118° schmelzende Mesityl-glyoxylsäure erhalten wird.

Dieselbe Dibromsäure gewinnt man auch in stürmischer Reaktion, wenn man Trimethyl-cycloheptatrien-carbonsäure in der 5-fachen Menge Eisessig löst und in der Wärme 8 Teile Brom zugibt.

0.1430 g Sbst.: 0.2052 g CO₂, 0.0447 g H₂O. — 0.1844 g Sbst.: 0.2670 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.2436 g Sbst.: 0.2730 g AgBr. — 0.2839 g Sbst.: 0.3180 g AgBr.

¹⁾ J. pr. [2] 41, 508.

²⁾ A. 264, 140.

³⁾ Soc. 76, 232.

$C_{11}H_{12}O_2Br_2$. Ber. C 39.29, H 3.60, Br 47.58.
Gef. » 39.14, 39.49, » 3.50, 3.78, » 47.69, 47.66.

Brom-Addition an die Trimethyl-cycloheptatrien-carbonsäure.

1 g reine Säure wurde in Schwefelkohlenstoff suspendiert und 3 g Brom (berechnet für 3 Mol. 2.79 g) bei Gegenwart von etwas Eisen zugegeben. Unter geringer Bromwasserstoff-Entwicklung wird die berechnete Menge Brom verbraucht. Das gelb gefärbte Reaktionsprodukt ist jedoch sehr unbeständig, entwickelt im Vakuum-Exsiccator reichlich Bromwasserstoff und konnte deshalb nicht in reinem Zustand erhalten werden.

3.5-Dimethyl-hydrozimtsäure.

25 g Äthylester wurden mit $3\frac{1}{2}$ Gew.-Thn. bei 0° gesättigter alkoholischer Ammoniak-Lösung versetzt und so viel bei 0° gesättigtes wäßriges Ammoniak zugegeben, daß eine kaum merkliche Trübung entstand. Nach halbjährigem Stehen zeigte sich geringe Krystallausscheidung. Die Lösung wurde verdunstet, die Krystalle durch Filtration vom Ester getrennt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. So wurde das Amid der Mesityl-essigsäure gewonnen. Aus der Mutterlauge wurde ein zweites Amid erhalten, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin konstant bei 118° schmolz. Durch Erwärmen mit Natronlauge wurde es verseift und so in sehr kleiner Menge (0.5 g) eine Säure gewonnen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 46.5° schmolz. Vermutlich liegt in ihr die 3.5-Dimethyl-hydrozimtsäure vor, doch reichte die kleine Menge nicht zu einer genaueren Konstitutionsbestimmung aus.

0.1202 g Sbst.: 0.3339 g CO_2 , 0.0884 g H_2O . — 0.1101 g Sbst.: 0.2986 g CO_2 , 0.0794 g H_2O .

$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74.11, H 7.92.
Gef. » 74.04, 73.97, » 8.04, 8.07.

Titration: 0.2008 g Sbst.: 11.5 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH. Ber. 11.3 ccm.

Reduktion der Trimethyl-cycloheptatrien-carbonsäure.

2 g reine Säure wurden in 40 ccm chlorfreiem Eisessig gelöst und mit 0.7 g Platinmoor versetzt, das nach der von Willstätter¹⁾ modifizierten Löwschen²⁾ Methode dargestellt war, jedoch mit der Abänderung, daß die Masse nicht auf 50° erwärmt, sondern nach Stehen über Nacht im Exsiccator filtriert wurde.

¹⁾ B. 45, 1471 [1912]. ²⁾ B. 23, 289 [1890].

Der Wasserstoff war aus reinem Zink und Schwefelsäure entwickelt und mit Kalilauge, Permanganat und Hydrosulfit gewaschen. Das Reaktionsgefäß, vorher durch Evakuieren von Luft befreit, wurde geschüttelt und von Zeit zu Zeit in ein auf 50° erwärmtes Wasserbad getaucht. Im Laufe von 2—3 Stunden wurden 690 ccm Wasserstoff aufgenommen, dann verlangsamte sich die Reaktion; nach 4—5 Stdn. waren 760 ccm absorbiert (Theorie 749 ccm). Die Eisessig-Lösung wurde vom Platin abfiltriert und im Vakuum verdunstet. Die rohe Säure ist ölig, gegen Permanganat beständig und besitzt einen an Valeriansäure erinnernden Geruch. Sie färbt konz. Schwefelsäure nicht. Das über das Chlorid dargestellte Amid schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 40-proz. Alkohol konstant bei 148°, es krystallisiert in langen Nadeln.

0.1795 g Sbst.: 0.4738 g CO₂, 0.1854 g H₂O. — 0.1556 g Sbst.: 0.4103 g CO₂, 0.1592 g H₂O. — 0.1609 g Sbst.: 10.8 ccm N (24°, 745 mm). — 0.1755 g Sbst.: 11.7 ccm N (24°, 745 mm).

C₁₁H₂₁ON. Ber. C 72.06, H 11.55, N 7.65.

Gef. » 71.99, 71.92, » 11.55, 11.45, • 7.56, 7.51.

Das Amid wurde mit Schwefelsäure verseift, wobei die reine Säure als geruchloses Öl erhalten wurde, das sich wieder in das ursprüngliche Amid zurückverwandeln läßt.

101. Emil Fischer †, Burckhardt Helferich und Paul Ostmann: Über Verbindungen und Derivate des *d*-Glucose-6-bromhydrins¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. März 1920).

Die Aceto-dibromglucose (Formel I) hat schon mehrfach als Ausgangsmaterial zur Synthese von neuen und interessanten Verbindungen der Zuckergruppe gedient. Erinneert sei besonders an die Arbeiten von Emil Fischer und Karl Zach²⁾, in denen die Darstellung eines Amino-methylglucosids, die Entdeckung der Anhydroglucose und ihrer Glucoside und die Synthese der Isorhamnose beschrieben ist.

In der folgenden Arbeit wird gezeigt, daß eine Reihe von Reaktionen der Aceto-bromglucose sich auch auf die Aceto-di-

¹⁾ Die meisten Versuche dieser Arbeit sind noch unter Leitung von Emil Fischer ausgeführt. Nach seinem Ableben habe ich sie zusammen mit Hrn. Ostmann beendet. B. Helferich.

²⁾ B. 44, 132 [1911]: 45, 456, 2068, 3761 [1912].