

braucht. Gegen Alkalien und verd. Mineralsäuren ist das neue Hexacetat sehr empfindlich. In kochendem Wasser schmilzt es erst und löst sich dann, wobei wiederum ein Acetyl abgespalten wird: 0.4877 g, mit 40 ccm Wasser 25 Min. am Rückfluß gekocht, dann bei 0° mit $\frac{1}{10}$ -NaOH und Phenol-phthalein titriert, ergaben einen Verbrauch von 8.40 ccm Lauge statt 8.7 ccm. Längeres Kochen bis zu 1 Stde. ist ohne Einfluß. Das hiernach aus der wäßrigen Lösung in großer Menge krystallisierende Pentacetat erwies sich als identisch mit dem Ausgangsmaterial.

Bei der Verseifung der Verbindung mit Baryt entsteht ein schön krystallisierender Stoff vom Schmp. 175—176°, der völlig verschieden ist vom Cellobial und der 5-Glucosido-mannose.

Ebenso liefert Triacetyl-glucal eine stark reduzierende Verbindung $C_6H_{10}O_4$ vom Schmp. 49—50°.

183. Max Bergmann und Franz Beck: Notiz über Acetolyse von Polysacchariden.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 12. April, vorgetragen in der Sitzung vom 11. April 1921.)

Für das Studium der Polysaccharide schien uns die Auffindung eines hydrolytischen Mittels erwünscht, welches die Spaltung der glucosidischen Bindung auf solche Weise vollzieht, daß in den Spaltprodukten die ursprüngliche Verknüpfungsstelle durch den Eintritt eines charakteristischen Substituenten unzweideutig markiert ist. Unsere ersten Versuche — sie sind noch recht lückenhaft, aber im Hinblick auf verwandte Versuche anderer Autoren sind wir zu einer kurzen Mitteilung gezwungen — galten der Acetolyse mittels Acetylbromids und das Wesentliche unserer Arbeitsweise beruht darin, daß wir das Mittel in Gegenwart von viel freiem Bromwasserstoff (zumeist auch von Eisessig) zur Anwendung bringen. Entsprechend seiner zusammengesetzten Natur, hat das Mittel eine mehrfache Wirkung, die in verschiedenen Fällen wechselt und systematisch variiert werden kann. Sie ist zunächst, ähnlich wie bei reinem Acetylbromid, eine acetylierende, dann aber auch eine stark hydrolysierende, und schließlich werden die Spaltzucker noch bromiert. Je nach der Natur des ursprünglichen Saccharids kann der Eintritt des Halogens entweder auf die an der Glucosidbildung beteiligte Aldehydgruppe beschränkt bleiben, so daß Stoffe vom Typus der Aceto-bromglucose entstehen, oder aber es wird gleichzeitig auch das für die Saccharidbildung benutzte alkoholische Hydroxyl durch Brom ersetzt —

dann gestattet die Natur des gebildeten bromierten Zuckers einen unmittelbaren Rückschluß auf den Bau des ursprünglichen Glucosides oder Saccharides.

Das Spaltungsvermögen unserer acetolytischen Mischung läßt sich besonders eindringlich an gewöhnlicher Stärke demonstrieren. Sie wird davon schon in der Kälte nach mehrstündigem Stehen gelöst und so vollständig in ihre Bausteine zerschlagen, daß man nach 1—2 Tagen unschwer etwa 80 % der theoretisch möglichen Menge an krystallisierter Aceto-bromglucose gewinnen kann. Dies Verfahren zur Bereitung des bromierten Acetylzuckers dürfte auch für präparative Zwecke das bequemste und billigste sein. Während Acetylbromid bei Gegenwart geringerer Bromwasserstoff-Mengen Stärke oder Acetylstärke nur viel langsamer spaltet, so daß ein erheblicher Teil bei der Maltose-Stufe¹⁾ abgefaßt werden kann, zerlegt das bromwasserstoffreiche Reagens auch das Disaccharid rasch vollständig. Glykogen liefert darum je nach den Umständen ebenfalls große Mengen Aceto-bromglucose oder Maltose-Derivate.

Ganz anders ist das Ergebnis, wenn man Cellulose mit Bromwasserstoff-Acetylbromid behandelt. Sie geht zwar auch bald in Lösung, wird aber erheblich langsamer völlig aufgespalten, und wenn man nach mehreren Tagen aufarbeitet, lassen sich nur 40 % des Cellulose-Zuckers in Form von Pentacetyl-glucose (nach Austausch von Aldehyd-Brom gegen Acetyl) gewinnen. Der Rest liegt in Form bromhaltiger Zucker vor, deren Natur wahrscheinlich einen Rückschluß auf die Struktur des Cellobiose zuläßt; denn Cellobiose und auch Milchzucker verhalten sich bei der bromierenden Acetolyse genau so wie Cellulose. Der Vergleich mit Maltose zeigt, daß der Verlauf der Spaltung u. a. auch stark von der Natur der für die Disaccharidbildung verbrauchten alkoholischen Gruppe abhängt.

Um das Verhalten der Acetylbromid-Bromwasserstoff-Mischung gegen nicht-furoide Glucosidbindungen kennen zu lernen, haben wir

¹⁾ Nachdem P. Karrer, *Helv. chim. act.* 4, 263 [1921], soeben über die Bildung von Maltose aus freier Stärke mittels Acetylbromids berichtet hat, ist die Mitteilung dieses Teils unserer Versuche überflüssig. Das Auftreten der Maltose-Abkömmlinge erklärt sich durch die Bildung erheblicher Mengen Bromwasserstoff (3 HBr auf 1 Glucose-Rest) infolge der Acetylierung der Stärke-Hydroxyle. Acetylierte Stärke wird auch bei stundenlangem Kochen mit Acetylbromid nur langsam verändert und bildet dabei weder Acetobrommaltose noch -glucose. Die Wirkung von Acetylbromid wird wegen der Möglichkeit der Bromwasserstoff-Entstehung auch in ähnlichen Fällen (vgl. die Versuche Karrers mit Amylosen) verschieden sein, je nachdem ob man freie oder acetylierte Saccharide anwendet. Dies ist zu berücksichtigen bei theoretischen Schlüssen, die sich auf das Verhalten gegen Acetylbromid gründen.

sie auf das kürzlich beschriebene Triacetyl- γ -methylrhamnosid einwirken lassen, das nach den Ausführungen des einen von uns bestimmt nicht die 1.4-Sauerstoffbrücke der gewöhnlichen, **beständigen** Glucoside enthält¹⁾). Dabei wurde in guter Ausbeute gewöhnliche Aceto-bromrhamnose erhalten. Da diese furoide Struktur hat²⁾, so ist beim Ersatz des Methoxyls durch Halogen auch eine strukturelle Veränderung der Sauerstoffbrücke erfolgt. Der Vorgang ist also die direkte Umkehrung der Bildung des γ -Methylrhamnosidacetats aus der Aceto-bromrhamnose.

Bei Feststellung der Tatsache, daß bei der Umsetzung von Aceto-bromrhamnose mit Methylalkohol und Silbercarbonat oder Chinolin unter Verschiebung der Sauerstoffbrücke und von Acetyl nichtfuroide Rhamnoside entstehen, wurde jüngst die Ansicht ausgesprochen, daß es sich hier um eine allgemeinere Erscheinung handelt. Der eben besprochene Versuch ist ein neues Beispiel dafür. Wir glauben ferner, daß auch die kürzlich von F. Wrede³⁾ mitgeteilte Beobachtung in dieses Kapitel gehört, daß aus Acetobrom-glucose mit Kaliumsulfid (bezw. Kaliumselenid) Derivate der Thio- bezw. Seleno-isotrehalose entstehen, bei Verwendung von Aceto-bromcellose aber Produkte von anderer Struktur der thio- bezw. seleno-glucosidischen Gruppe. Daß das Hydroxyl am Kohlenstoff 4 nicht als Haftstelle des zweiten Zuckerrestes der Cellulose in Frage kommen kann, wie das die Cellobiose-Formel von F. Wrede voraussetzen würde, wurde schon in der voranstehenden Abhandlung gezeigt.

Versuche.

Aceto-bromglucose aus Stärke.

Für unseren Versuch diente Reisstärke. Sie kam sowohl in lufttrockenem wie in wasserfreiem Zustand zur Anwendung, ohne daß das Ergebnis wechselte. Für präparative Zwecke empfiehlt sich folgende Vorschrift:

10 g lufttrockne Stärke werden mit einer Lösung von Bromwasserstoff in einem Gemisch von Acetylbromid und Eisessig übergossen, wie man es unschwer durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in Essigsäure-anhydrid bei 0° bis zur Sättigung erhält. Bei öfterem Umschütteln löst sich schon in der ersten Stunde der größere Teil des Kohlenhydrats. Nach 1—2 Tagen wird die klare, etwas gefärbte Lösung in Eiswasser gegossen, mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses nochmals

¹⁾ E. Fischer †, M. Bergmann und A. Rabe, B. 53, 2362 [1920].

²⁾ M. Bergmann und H. Schotte, B. 54, 440 [1921].

³⁾ F. Wrede, H. 112, 4 Anm. [1920].

mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter geringem Druck verdampft. Der sirupöse Rückstand beginnt gewöhnlich von selbst zu krystallisieren, sicher tut er dies bei allmählichem Zusatz von viel Petroläther. Nach einigem Stehen in der Kälte beträgt die Menge der farblosen und schon ziemlich reinen Aceto-bromglucose 18.3 g. entspr. 85% der Theorie. Zur völligen Reinigung genügt einmalige Krystallisation aus Äther-Petroläther. Um neben dem Schmelzpunkt (88°) und der Drehung noch ein Kriterium für die Natur der Verbindung zu haben, wurde sie noch in Tetracetyl- β -methylglucosid bzw. Pentacetyl-glucose (Ausbeute 70% d. Th. ber. auf die angewandte Stärke) verwandelt.

Aceto-bromglucose aus Maltose.

Als 2 g Maltose mit 34 ccm der oben beschriebenen Bromwasserstoff-Acetylbromid-Mischung übergossen wurden, trat unter Wärmeentwicklung im Lauf von 1½ Stdn. völlige Lösung ein. Aufarbeitung wie oben, Ausbeute über 85% und ebenso, wenn von vorneherein Octacetyl-maltose zur Anwendung kam.

Acetolyse von Cellulose.

Wir beschreiben hier kurz unser Arbeitsverfahren, um zu zeigen, daß die Spaltung von Cellulose ganz anders verläuft als die von Stärke.

Wenn 10 g lufttr. Baumwolle mit 60 ccm der Bromwasserstoff-Acetylbromid-Eisessig-Mischung übergossen werden, wird diese ganz aufgesaugt. Nach mehreren Stunden ist schon ein erheblicher Teil verflüssigt, und nach 16 Stdn. ist alles bis auf bedeutungslose Reste in eine violettbraune Lösung verwandelt. Wird sie nach 2 Tagen in Eiswasser gegossen, der flockige Niederschlag mit Chloroform ausgeschüttelt und dieses nach Filtrieren von ungelösten Resten im Vakuum verdampft, so hinterbleibt ein hellgelber Sirup, der viel Aceto-bromglucose enthält. Da sie aber daraus krystallisiert schwer zu gewinnen ist, setzt man besser mit Silberacetat bei mäßiger Wärme in Eisessig-Lösung um, entfernt etwas gelöstes Silber mit Schwefelwasserstoff, verdampft dann und bringt mit Alkohol zur Krystallisation. Die Menge der abgeschiedenen Pentacetyl-glucose beträgt gegen 4.5 g. Das Filtrat enthält weitere Mengen Traubenzucker, die nicht bis zu Ende acetyliert sind und darum der Krystallisation entgehen. Um sie zu gewinnen, haben wir mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid in der Kälte behandelt, nach einiger Zeit die dunkel gewordene Lösung wieder mit Wasser und Chloroform behandelt und aus dem Chloroform-Rückstand mit Alkohol eine zweite

Krystallisation Pentacetyl-glucose erhalten, so daß die Gesamtausbeute nahezu 7 g betrug. In den Mutterlaugen waren in großer Menge bromhaltige Zucker enthalten. Über ihre Natur kann Genaueres erst später berichtet werden.

Zum Vergleich wurde Acetyl-cellulose mit Bromwasserstofflösung in Eisessig behandelt. Dabei wurden erhebliche Mengen Aceto-bromcellobiose erhalten.

Umwandlung von Triacetyl- γ -methyl-rhamnosid
in Aceto-bromrhamnose.

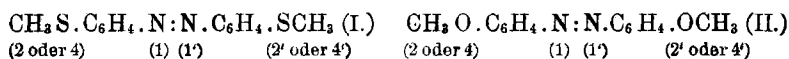
Werden 3 g Rhamnosid-acetat mit der 15-fachen Menge der mehrfach genannten Bromwasserstoff-Acetylbromid-Lösung übergossen, so erfolgt sogleich unter Selbsterwärmung klare Lösung. Wird sie nach 24 Stdn. in der üblichen Weise aufgearbeitet, so lassen sich unschwer 2.5 g krystallisierte Aceto-bromrhamnose gewinnen. Nach 2-maliger Krystallisation aus Essigäther-Petroläther ist sie ganz rein, aber wegen der beträchtlichen Löslichkeit der Verbindung ist dann ihre Menge erheblich geringer. Schmp. 71—72°.

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-21.09^\circ \times 4.8412}{1 \times 1.580 \times 0.8437} = -168.6^\circ \text{ (in Acetylen-tetrachlorid).}$$

**184. K. Brand und Otto Stallmann: Über Thio-phenole,
IV.: Über Thiophenol-äther des Triphenyl-methans und die
auxochrome Wirkung der Alkylmercaptogruppen.
(Vorläufige Mitteilung.)**

(Eingegangen am 12. April 1921.)

Die Salze der Azo-thiophenol-äther, beispielsweise des *o,o'*- und des *p,p'*-Dimethyldimercapto-azobenzols (I.) zeigen in Lösung tief blaue Farbe, während die Salze der entsprechenden Azo-phenol-äther (II.) unter den gleichen Bedingungen nur rot gefärbt sind¹⁾.



Der farbvertiefende Charakter der Methylmercaptogruppe ist also viel stärker ausgebildet als der der Methoxygruppe, Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel wirkt auch hier bathochrom.

¹⁾ K. Brand, B. 42, 3463 [1909]; K. Brand und A. Wirsing, B. 45, 1757 [1912]; B. 46, 820 [1913]; s. a. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, D. R.-P. 228868.