

saugen der ungelöste Anteil aus 120 ccm Toluol zweimal umkrystallisiert. Die Substanz scheidet sich in feinen Nadeln ab, die nach dem Waschen erst mit viel Alkohol, dann mit Äther den Schmp. 240° zeigen.

0.1133 g Sbst.: 0.3768 g CO₂, 0.0634 g H₂O. — 0.1645 g Sbst.: 4.65 ccm N (19°, 754 mm).

C₃₁H₂₅N (411.37). Ber. C 90.47, H 6.13, N 3.40. Gef. C 90.73, H 6.25, N 3.28.

Die Molekulargewichts-Bestimmung ergab bei Toluol — 18.45 g — als Lösungsmittel die folgenden Werte:

0.1345 g, 0.3565 g, 0.5766 g Sbst.: Siedepunkts-Erhöhung 0.052°, 0.153°, 0.251° (K = 32.4).

Ber. Mol.-Gew. 411. Gef. Mol.-Gew. 464, 409, 403.

Die Substanz ist in Methanol, Alkohol, Aceton und Petroläther so gut wie unlöslich, sehr schwer löslich in Ligroin und Eisessig, leicht in der Wärme in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Essigester, Toluol, Xylol und Nitrobenzol.

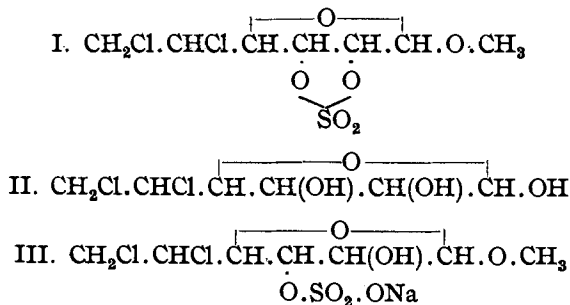
Eine Abspaltung des Triphenylmethyl-Restes gelang bisher weder mit sauren noch mit alkalischen Mitteln. Konz. Schwefelsäure löst die Substanz zum Teil und langsam. Es tritt dabei aber nicht Verseifung in Diphenylamin und Triphenyl-carbinol ein⁸⁾, sondern es treten andere noch nicht näher untersuchte Veränderungen auf.

170. Burokhardt Helferich, Gottfried Sprock und Eduard Besler: Über ein *d*-Glucose-5.6-dichlorhydrin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

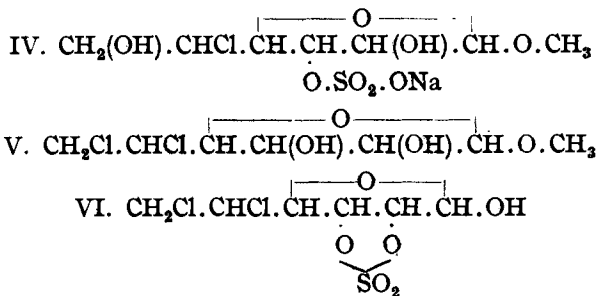
(Eingegangen am 26. März 1925.)

Die Konstitution des vor längerer Zeit beschriebenen α -Methyl-*d*-glucosid-dichlorhydrin-sulfats¹⁾ war bisher nach der Stellung der Cl-Atome und des Schwefelsäure-Restes unbekannt geblieben. Da die Substanz als gut krystallisierendes Derivat der *d*-Glucose für eine Reihe von Synthesen und Umsetzungen ein wertvolles Zwischenprodukt zu sein verspricht, haben wir uns weiter mit ihr beschäftigt und in der Konstitutionsbestimmung einen erheblichen Schritt vorwärts getan. Unter den weiter unten angegebenen Voraussetzungen ist als Ergebnis der Versuche dieser Arbeit die Formel I anzusehen.



⁸⁾ A. 381, 214 [1911].

¹⁾ B. 54, 1082 [1921].



Die Verseifung der Substanz nach verschiedenen Richtungen führte zu einigen interessanten Derivaten der *d*-Glucose, deren wichtigstes ein *d*-Glucose-5.6-dichlorhydrin (II) ist. Diese Verbindung ist das erste kristallisierte Halohydrin eines reduzierenden Zuckers.

Das α -Methyl-*d*-glucosid-5.6-dichlorhydrin-sulfat (I) gibt, wie schon früher beschrieben²⁾, als erstes Verseifungsprodukt in alkalischer Lösung das schön kristallisierte Natriumsalz einer α -Methyl-*d*-glucosid-5.6-dichlorhydrin-schwefelsäure (III).

In diesem Salz wird bei weiterer Einwirkung von Natronlauge ein Chloratom, vermutlich das primär gebundene, gegen Hydroxyl ausgetauscht, es entsteht das kristallisierte Salz einer α -Methyl-*d*-glucosid-5-chlorhydrin-schwefelsäure (IV).

Die saure Verseifung des α -Methyl-*d*-glucosid-dichlorhydrin-sulfats (I) führt je nach den Bedingungen zu verschiedenen Substanzen: Einwirkung von starker Schwefelsäure bei ca. 70° spaltet den Schwefelsäure-Rest schneller als das Methoxyl ab, so daß sich auf diese Weise das schon früher beschriebene α -Methyl-*d*-glucosid-5.6-dichlorhydrin (V) nachweisen läßt. In ihm wurden die beiden Hydroxylgruppen durch Veresterung an Essigsäure, an Benzoesäure und an Toluol-sulfonsäure sicher nachgewiesen.

Die Einwirkung von konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur greift im wesentlichen nur die Methoxylgruppe an, und es entsteht ein *d*-Glucose-5.6-dichlorhydrin-2.3-sulfat (VI). Die Substanz kristallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser, das sich wegen der Empfindlichkeit der Verbindung gegen höhere Temperatur nicht entfernen läßt. Es wurde die nach dem Analysenresultat auch mögliche Entstehung einer Esterschwefelsäure — man kann sich z. B. die Verseifung am Kohlenstoffatom 2 eingetreten denken (wie bei den Substanzen III und IV) — dadurch ausgeschaltet, daß die Verbindung bei Titrierversuchen praktisch neutral reagiert, dagegen durch Alkali bei Zimmertemperatur fast momentan in eine einbasische Säure — eben durch Verseifung der Estergruppe wahrscheinlich an dem Kohlenstoffatom 2 — übergeführt wird. Diese Veränderung wurde durch Bestimmung der Drehung wahrscheinlich gemacht, durch Titration sichergestellt. Die Säure selbst oder Salze von ihr wurden bisher nicht gewonnen.

Läßt man dagegen auf das Natrium- (oder Ammonium-)Salz der Dichlorhydrin-glucosid-schwefelsäure (III) 2 Tage konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur oder 2 Stdn. bei ca. 70° 12-n. Schwefelsäure einwirken, so werden Schwefelsäure- und Methoxy-Gruppe abgespalten und es entsteht das schön kristallisierende *d*-Glucose-5.6-dichlorhydrin (II). Aus der Bildung

²⁾ B. 56, 1086 [1923].

von Phenyl-osazon und *p*-Nitrophenyl-osazon dieser Verbindung — allerdings amorphe Substanzen, deren Analyse aber trotzdem keinen Zweifel an ihrer Zusammensetzung lassen — folgt, daß im *d*-Glucose-dichlorhydrin das 2-Hydroxyl vorhanden sein muß, daß es nicht durch Chlor ersetzt ist. Macht man weiter die wahrscheinliche Voraussetzung, daß im Ausgangsmaterial, dem Methylglucosid-dichlorhydrin-sulfat (I) die Schwefelsäure zwei benachbarte Hydroxyle verbindet, so folgt daraus eindeutig die Stellung der beiden Chloratome im 5- und 6-Kohlenstoffatom. Unter dieser Voraussetzung gelten alle oben beschriebenen Formeln. Durch die Reduktion Fehlingscher Lösung und durch die Mutarotation wird die Abspaltung der glucosidischen Methoxylgruppe am Kohlenstoffatom 1 bestätigt.

Es ist weiter noch die folgende Erwägung über die räumliche Anordnung in dem Molekül der beschriebenen Verbindungen anzustellen. Durch den Eintritt des Chloratoms am Kohlenstoffatom 5 und vielleicht auch durch die Verseifung des Schwefelsäure-Restes können am Kohlenstoffatom 2, 3 und 5 Waldensche Umkehrungen eingetreten sein. Ob also die Verbindungen wirklich die gleiche Konfiguration wie die *d*-Glucose an diesen Kohlenstoffatomen besitzen, wird erst die Fortsetzung der Untersuchung lehren.

Beschreibung der Versuche.

α -Methylglucosid-5-chlorhydrin-schwefelsaures Natrium (IV).

0.6 g Natriumsalz der α -Methylglucosid-dichlorhydrin-schwefelsäure (III)³⁾ wurden, in 3.9 ccm 5-n. Natronlauge gelöst, einen Tag bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Es krystallisiert ein weißes Salz in schönen Blättchen aus, deren Menge beim Reiben rasch zunimmt. Die Substanz wurde abgesaugt und aus 95-proz. Alkohol umkrystallisiert. (1 Gew.-Tl. aus 30 Vol.-Tln.) So gereinigt, krystallisiert die Substanz mit einem Molekül Krystallwasser. Sie schmilzt unter Aufschäumen und Dunkelfärbung bei 131°, nach dem Trocknen (bei 100° unter 15 mm Druck) bei 135°. Die Ausbeute an reinem Salz war 0.35 g = 62% d. Th. Es reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse mit Salzsäure. Beim kurzen Kochen mit Silbernitrat ließ sich kein Chlor abspalten.

0.1816 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 100° und 15 mm über P₂O₅ 0.0104 g.

Für 1 H₂O ber. 5.4%, gef. 5.7%.

0.0556 g Sbst.: 0.0536 g CO₂, 0.0192 g H₂O. — 0.1058 g Sbst.: 0.0476 g AgCl. — 0.0615 g Sbst.: 0.0457 g BaSO₄.

C₇H₁₂O₈ClNa (314.6). Ber. C 26.7, H 3.84, Cl 11.27, S 10.19.

Gef. „ 26.3, „ 3.86, „ 11.13, „ 10.21.

Die Drehung wurde in Wasser bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = (+ 1.51^\circ \times 0.3012) / (0.0092 \times 1.0108) = + 48.9^\circ.$$

Das Salz ist in Wasser leicht, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer bis unlöslich.

Diacetyl- α -Methyl-*d*-glucosid-5.6-dichlorhydrin.

Die Substanz wurde durch 3-stdg. Aufbewahren einer Mischung von α -Methyl-*d*-glucosid-5.6-dichlorhydrin, 2 Tln. absol. Pyridin und 2 Tln. Essigsäure-anhydrid, Eingießen in Eiswasser und Umkrystallisieren des beim Reiben rasch festgewordenen Niederschlags aus wenig absol. Alkohol hergestellt. Schmp. 110°.

³⁾ B. 56, 1086 [1923].

0.0580 g Sbst.: 0.0522 g AgCl.

$C_{11}H_{16}O_6Cl_2$ (315.11). Ber. Cl 22.5. Gef. Cl 22.26.

Die Substanz ist leicht löslich in Pyridin und Chloroform, ebenso in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Das Dibenzoyl-Produkt wurde auf die gleiche Weise mit Benzoylchlorid (0.15 ccm auf 0.1 g Glucosid) hergestellt. Schmp. 117°.

Eine Mikrobestimmung ergab die folgenden Werte:

$C_{21}H_{20}O_6Cl_2$ (439.18). Ber. C 57.40, H 4.59. Gef. C 57.10, H 4.41.

Die Drehung wurde in Pyridin bestimmt:

$$[\alpha]_D^{22} = (+ 7.38^\circ \times 0.2759)/(0.0222 \times 0.5 \times 1.0157) = + 180.60^\circ.$$

Auf die gleiche Weise, nur mit etwas mehr Pyridin, wurde der Di-toluol-p-sulfonsäureester hergestellt. Die Substanz färbt sich gegen 117° grau unter Sintern, verändert sich dann äußerlich bis 220° nicht weiter.

Eine Mikroverbrennung ergab die folgenden Werte:

$C_{21}H_{24}O_8S_2Cl_2$ (539.34). Ber. C 46.70, H 4.48. Gef. C 46.25, H 4.68.

Die Drehung wurde in Pyridin bestimmt:

$$[\alpha]_D^{22} = (+ 1.24^\circ \times 0.3042)/(0.0078 \times 0.5 \times 1.010) = + 95.8^\circ.$$

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Pyridin, Chloroform und in heißem Alkohol.

d-Glucose-5.6-dichlorhydrin (II).

5 g α -Methylglucosid-dichlorhydrin-sulfat (I)⁴ werden in 60 ccm 95-proz. Methanol, das bei 0° mit Ammoniakgas gesättigt ist, gelöst und bei Zimmer-temperatur 24 Stdn. aufbewahrt. Der nach dem Eindampfen unter vermindertem Druck zurückbleibende gelbliche Sirup wird in 100 ccm konz. Salzsäure gelöst und die Lösung 2 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. (Da bei unreiner Salzsäure [eisenhaltig?] starke Nebenreaktionen [Dunkelfärbung] auftraten, haben wir die dazu verwandte Salzsäure durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Wasser selbst hergestellt.) Die braungefärbte Lösung wurde unter vermindertem Druck bis auf etwa 10 ccm eingedunstet. Es krystallisiert dabei das Dichlorhydrin, gemischt mit Ammoniumchlorid bzw. -sulfat aus. Das Gemisch wird abgesaugt, mit ganz wenig Wasser gewaschen, und mit 70 ccm, danach mit 20 ccm und schließlich mit 10 ccm absol. Alkohol heiß ausgezogen. Beim Abkühlen krystallisieren 1.7 g des Glucose-dichlorhydrins, die durch Umkrystallisieren aus 30 ccm Methanol gereinigt werden. Ausbeute 1.2 g (32% d. Th.). Aus den verschiedenen alkoholischen Mutterlaugen lassen sich noch weitere Anteile der Substanz gewinnen.

0.1357 g Sbst.: 0.1655 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.0486 g Sbst.: 0.0636 g AgCl.
 $C_6H_{10}O_4Cl_2$ (217.03). Ber. C 33.15, H 4.64, Cl 32.7. Gef. C 33.27, H 4.92, Cl 32.38.

Die Substanz schmilzt, nach Dunkelfärbung bei etwa 168°, bei 180°. Sie löst sich leicht in heißem Alkohol und in Pyridin, ist in Wasser mäßig leicht-, in Äther unlöslich. Von gewöhnlicher Bierhefe wird die Substanz nicht vergoren.

Die Drehung wurde in Pyridin bestimmt: Die Substanz zeigt Mutarotation.

Nach 1/4 Stde. $[\alpha]_D^{17} = (+ 8.57^\circ \times 3.1385)/(0.1483 \times 1.007) = + 180.05^\circ.$

Nach 86 Stdn. $[\alpha]_D^{17} = (+ 6.0^\circ \times 3.1385)/(0.1483 \times 1.007) = + 126.1^\circ.$

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung stark. Sie entsteht auch bei 2-stdg. Erhitzen von α -methylglucosid-dichlorhydrin-schwefelsaurem Salz (III)⁵ in 12-n. Schwefelsäure (2 zu 7) auf 70°.

⁴) B. 54, 1082 [1921].

⁵) B. 56, 1086 [1923].

Das Phenyl-osazon, hergestellt durch kurzes Erhitzen von 1 Tl. Glucose-dichlorhydrin, 2 Tln. Phenyl-hydrazin, 2 Tln. Eisessig und 20 Tln. Wasser, konnte nur amorph erhalten werden. Es wird bei seiner Bildung kein Chlor als Salzsäure abgespalten, und Chlor- sowie Stickstoff-Bestimmung stimmen auf ein Glucose-dichlorhydrin-phenylosazon.

0.1330 g Sbst. (bei 14 mm und 56° 36 Stdn. getrocknet): 0.0916 g AgCl. — 0.0619 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{18}H_{20}O_2N_4Cl_2$ (395.3). Ber. Cl 17.9, N 14.18. Gef. Cl 17.0, N 13.51.

Das Osazon ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff.

Das Glucose-dichlorhydrin-*p*-nitrophenylosazon entsteht durch $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen einer Lösung von 0.6 g Glucose-dichlorhydrin in 12 ccm Essigsäure (50%) mit einer Lösung von 1.8 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin (4 Mol.) in 9 ccm Eisessig. Beim Erkalten scheidet es sich als rotbrauner, amorpher fester Niederschlag ab (ca. 0.4 g). Durch Absaugen und Umfällen aus ca. 10 ccm Pyridin mit Äther konnte es einigermaßen gereinigt werden.

Zur Analyse wurde es bei 14 mm und 100° über P_2O_5 getrocknet.

0.0996 g Sbst.: 0.1626 g CO_2 , 0.0341 g H_2O . — 0.2031 g Sbst.: 0.1039 g AgCl. — 0.1939 g Sbst.: 30.9 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{18}H_{18}O_6N_4Cl_2$ (485.12). Ber. C 44.53, H 3.74, Cl 14.61, N 17.31.

Gef. „ 44.54, „ 3.83, „ 12.65, „ 18.38.

d-Glucose-5.6-dichlorhydrin-2.3-sulfat (VI).

5 g α -Methylglucosid-dichlorhydrin-sulfat (I) werden in 100 ccm konz. Salzsäure (wie oben hergestellt) durch 3—4-stdg. Schütteln bei Zimmertemperatur in Lösung gebracht und dann diese Lösung etwa 2 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Eindampfen unter vermindertem Druck auf etwa 5 ccm scheiden sich weiße Krystalle ab, die abgesaugt und mit ganz wenig Wasser gewaschen werden. Ausbeute 3.8 g, die durch Umfällen aus Äther (ev. mit Tierkohle klären) mit Petroläther 3.2 g reine Substanz ergeben. Im Röhrchen erhitzt, wird die Substanz bei etwa 103^0 weich und schmilzt dann bei $104-106^0$ unter Zersetzung.

0.1716 g Sbst.: 0.1520 g CO_2 , 0.0501 g H_2O . — 0.1359 g Sbst.: 0.1316 g AgCl. — 0.1908 g Sbst.: 0.1460 g $BaSO_4$.

$C_6H_8O_6Cl_2S + H_2O$ (297.09). Ber. C 24.24, H 3.39, Cl 23.87, S 10.79.

Gef. „ 24.16, „ 3.27, „ 23.96, „ 10.51.

Die Substanz ist leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig, Aceton, Essigester, schwer in Chloroform, Benzol, sehr schwer in Ligroin. Sie reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen. Gegen Lackmus reagiert die wäßrige Lösung neutral. Aus der wäßrigen Lösung läßt sie sich mit Äther leicht ausschütteln.

Die nach der Indicator-Methode von Michaelis gemessene Wasserstoff-ionen-Konzentration ergab folgende Werte:

Wäßrige Lösung 5%	p = 3.8	0.05%	p = 6.2.	
	0.5%	p = 5.2	0.005%	p = 6.4.

Die Veränderung durch Natronlauge (Verseifung zum Halbester der Schwefelsäure) wurde auf folgende Weise untersucht:

Eine Lösung von 0.1167 g Sbst. in Wasser wurde mit 6.95 ccm n_{10} -Natronlauge versetzt und sofort mit n_{10} -Salzsäure zurücktitriert (Methylorange).

Verbraucht 2.92 ccm n_{10} -HCl. Ber. (1 Mol. NaOH auf 1 Mol. Sbst.) 3.93 ccm. Gef. 4.03 ccm.

Fügte man zu dieser Lösung nun die auf die Natronlauge eingestellte Menge Salzsäure (n_{10}) ganz hinzu, so reagierte die Lösung stark sauer, und die Substanz ließ sich nicht mehr ausäthern oder durch Eindampfen unter vermindertem Druck isolieren. Sie war demnach durch die kurze Einwirkung der Natronlauge verändert; da sich in der Lösung keine Schwefelsäure nachweisen ließ, muß die Schwefelsäure halbseitig verseift sein.

Die Drehung des *d*-Glucose-5.6-dichlorhydrin-2.3-sulfats wurde in wäßriger Lösung bestimmt. Die Substanz zeigt langsame Mutarotation, die aber von einer tieferen Zersetzung begleitet ist, da schließlich deutliche Reaktion auf Schwefelsäure eintritt.

$[\alpha]_D^{17} = (-3.15^\circ \times 3.1619) / (0.1480 \times 1.0181) = -66.10^\circ$ (ca. $\frac{1}{4}$ Stde. nach dem Auflösen.)

Nach 75 Stdn. $[\alpha]_D^{17} = -45.47^\circ$, nach 242 Stdn. $= -11.54^\circ$, nach 292 Stdn. 11.09° . Die Messung wurde dann nicht weiter verfolgt.

Andere Bestimmungen der Anfangswerte ergaben:

$$[\alpha]_D^{20} = -67.96^\circ \text{ und } [\alpha]_D^{19} = -62.29^\circ.$$

171. Arthur Rosenheim und Iwan Baruttschisky: Über Wismut-brenzcatechinate.

(Eingegangen am 4. April 1925.)

In Fortsetzung früherer Arbeiten unseres Laboratoriums über Komplexsalze des Wismuts von A. Rosenheim und W. Vogelsang¹⁾, sowie von Marta Ehrlich²⁾, in deren ersterer unter anderem zum ersten Male die neuerdings pharmazeutisch so viel verwendeten Tribismutyltartrate erhalten wurden, wurde das Studium innerkomplexer Salze des Wismuts vor längerer Zeit wieder aufgenommen. Hierbei ergab sich, daß alkalische Brenzcatechin-Lösungen Wismuthydroxyd und sogar Wismutcarbonat in außerordentlich großen Mengen mit tiefgelber Farbe — ein Zeichen der Komplexbindung des Wismuts — lösen, und daß aus diesen Laugen Komplexsalze von außerordentlicher Beständigkeit leicht zu erhalten sind, die in die Reihe der zuerst von Weinland und seinen Mitarbeitern vielfach dargestellten Brenzcatechinosäuren gehören.

Die von uns bei der Untersuchung dieser Verbindungen gemachten vielfältigen Beobachtungen sollen ausführlich später im Zusammenhang mit der gesamten Untersuchung veröffentlicht werden; Beobachtungen von F. Feigl³⁾, der in zwei interessanten Arbeiten die Anwendung von Pyrogallol und Brenzcatechin zur analytischen Bestimmung des Antimons, sowie von Pyrogallol zur Bestimmung des Wismuts beschreibt, nötigen uns, schon jetzt auf den Stand unserer Untersuchungen hinzuweisen. Feigl findet, daß, während Pyrogallol mit dreiwertigem Antimon und dreiwertigem Wismut in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche krystallinische Niederschläge liefert, die zur quantitativen Bestimmung beider Metalle sehr geeignet sind, zwar auch das Antimon eine entsprechende Brenzcatechin-Verbindung bildet, vom Wismut aber nur wasserlösliche Alkalisalze einer Wismut-brenzcatechinosäure zu erhalten sind. Die weitere Untersuchung dieser Alkalisalze stellt er in Aussicht.

¹⁾ Z. a. Ch. 48, 205 [1906]. ²⁾ Dissertat., Berlin 1919.

³⁾ Fr. 64, 41 [1924], 65, 448 [1925].