

**466. Heinz Ohle und Ewald Dickhäuser:  
Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Derivate,  
VI: Über Acylderivate der Monoaceton-glucose.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. September 1925.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> konnte gezeigt werden, daß die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Monoaceton-glucose in Pyridin zu einer Monoaceton-glucose-schwefelsäure führt, die verschieden ist von derjenigen Säure, die bei der partiellen Aceton-Abspaltung aus Diaceton-glucose-schwefelsäure entsteht. In der gleichen Mitteilung wurde ferner angedeutet, daß sich in diese Mono-schwefelsäure-Verbindungen noch ein weiterer Schwefelsäure-Rest einführen läßt, und daß die dabei resultierenden Monoaceton-glucose-dischwefelsäuren gleichfalls nicht miteinander identisch sind. Es wollte dagegen nie gelingen, die in diesen Substanzen noch freie dritte OH-Gruppe mit Schwefelsäure zu verestern. Über die Konstitution dieser Säuren ließen sich seinerzeit nur Vermutungen anstellen.

Auf eine ganz analoge Isomerie ist der eine von uns bei den Monobenzoylderivaten der Monoaceton-glucose gestoßen<sup>2)</sup>. Die Abspaltung der 5,6-Isopropylidengruppe aus der Benzoyl-diaceton-glucose war seinerzeit in alkoholischer Lösung mit Anilin-Chlorhydrat ausgeführt worden. Wir haben nunmehr nachweisen können, daß auch bei dem von Fischer und Noth<sup>3)</sup> angewendeten Hydrolysierungsverfahren primär die gleiche sirupöse 3-Benzoyl-monoaceton-glucose gebildet wird, die sich auch ohne Schwierigkeit isolieren läßt, sofern man das Alkaliswerden der Versuchsflüssigkeit sorgfältig vermeidet. Daß dem krystallisierten Isomeren die Konstitution einer 6-Benzoyl-monoaceton-glucose zukommt, wurde damals aus Analogiegründen gefolgert und ist durch neue, zusammen mit Hrn. Spencker ausgeführte Versuche einwandfrei bewiesen worden. Bei der direkten Benzoylierung der Monoaceton-glucose tritt also der Benzoesäure-Rest in Stellung 6 ein. Es ist daher mit sehr großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß auch die durch direkte Veresterung bereitete Monoaceton-glucose-schwefelsäure die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe in Stellung 6 trägt.

In bezug auf diese Isomerie besteht also sowohl bei den Schwefelsäure- wie bei den Benzoyl-Derivaten völlige Gleichartigkeit. Dagegen weichen die beiden 3-Acylverbindungen in ihrem chemischen Verhalten stark voneinander ab. Im Gegensatz zum 3-Benzoyl-Derivat läßt sich die 3-Schwefelsäure-Verbindung nicht in das in 6 substituierte Isomere umlagern. Andererseits kann das Pyridinsalz der Monoaceton-glucose-3-schwefelsäure durch Acetonierung mit Kupfersulfat leicht in die Diaceton-glucose-schwefelsäure umgewandelt werden, während diese Umsetzung bei dem 3-Benzoyl-Derivat nicht möglich ist.

Ein weiterer Unterschied zwischen diesen beiden Gruppen von Acylderivaten besteht darin, daß man von der Monoaceton-glucose nur zu zweifach substituierten Esterschwefelsäuren gelangen kann, während sich leicht 3 Benzoylgruppen einführen lassen.

Es war nun die Frage, ob dieses unterschiedliche Verhalten dadurch zustande kommt, daß durch die Substitution mit dem  $\text{SO}_3\text{H}$ -Rest die Derivate

<sup>1)</sup> Bio. Z. 136, 428 [1922].

<sup>2)</sup> B. 57, 403 [1924].

<sup>3)</sup> B. 51, 324 [1918].

der Monoaceton-glucose in den ionogenen Zustand übergeführt werden, oder ob allein die Natur des Schwefels dafür verantwortlich zu machen ist. Wir haben daher die *p*-Toluolsulfoderivate der Monoaceton-glucose einem eingehenden Studium unterworfen und können diese Frage nunmehr in dem Sinne beantworten, daß nur das Schwefelatom die oben angeführten Unterschiede bedingt. Denn 1. wird auch die 3-Mono-*p*-toluolsulfo-monoaceton-glucose mit Kupfersulfat acetoniert, 2. zeigt diese Verbindung in Gegenwart von Alkalien keine Umlagerungstendenz, 3. läßt sich sowohl in diese Substanz wie in das isomere 6-*p*-Toluolsulfoderivat nur noch eine *p*-Toluolsulfogruppe einführen, wobei wiederum 2 isomere Di-*p*-toluolsulfo-monoaceton-glucosen resultieren. Dagegen nahmen bei der erschöpfenden Benzoylierung beide Monotoluolsulfo-monoaceton-glucosen 2 Benzoylgruppen auf.

Was nun die weitere Substitution der Ditoluolsulfo-monoaceton-glucosen anbelangt, so können sichere Angaben nur über das eine Isomere gemacht werden, das man durch direkte Einwirkung von *p*-Toluol-sulfochlorid auf Monoaceton-glucose bzw. ihr 6-Toluolsulfoderivat erhält, da nur dieses in kristallisiertem Zustand isolierbar ist. Es liefert wohl eine sirupöse Acetylverbindung, wird aber bei der Einwirkung von 1 Mol. Benzoylchlorid nicht verändert. Wendet man indessen einen großen Überschuß (2 Mol. statt 1 Mol.) dieses Säurechlorids an, so entsteht kein Derivat der Di-, sondern ein Benzoat der Mono-toluolsulfo-monoaceton-glucose. Auf Grund der Reaktionsbedingungen scheint nur eine Verdrängung einer Toluolsulfogruppe durch die Benzoylgruppe in Betracht zu kommen. Würde erst die freie OH-Gruppe benzoyliert und während der Aufarbeitung eine Toluolsulfogruppe abgestoßen, so müßte man auch bei Anwendung äquimolekularer Mengen eine erhebliche Umsetzung erzielen. Auf das Verhalten der sirupösen Ditoluolsulfo-monoaceton-glucose kommen wir noch in anderem Zusammenhang weiter unten zurück.

Das letzte Ergebnis warf nun die Frage auf, ob überhaupt die Monoaceton-glucose 2 Toluolsulfo- und 1 Benzoyl-Gruppe gleichzeitig zu tragen vermag. Es wurde daher die 6-Benzoyl-monoaceton-glucose in Pyridin der Einwirkung von Toluolsulfochlorid ausgesetzt. Man gelangte dabei, je nach den Bedingungen zu zwei sehr schön kristallisierten Substanzen, einer Monotoluolsulfo-6-benzoyl-monoaceton-glucose und zur Ditoluolsulfo-6-benzoyl-monoaceton-glucose. Daraus geht also hervor, daß für die Zugänglichkeit 3-fach substituierter Monoaceton-glucosen, die 2 Toluolsulfogruppen enthalten, 1. die Natur des zweiten Substituenten, 2. aber die Stellung der Toluolsulfogruppen maßgebend ist.

Die Frage, welcher der beiden Toluolsulfo-Reste bei der Umsetzung der kristallisierten Ditoluolsulfo-monoaceton-glucose mit Benzoylchlorid ausgetauscht wird, hängt nun aufs engste mit der Frage nach der Konstitution dieser Verbindung zusammen, worauf zunächst eingegangen werden soll.

Was die Konstitution der Monotoluolsulfo-monoaceton-glucosen anbetrifft, so kommt der aus Toluolsulfo-diaceton-glucose erhältlichen sirupösen Verbindung unzweifelhaft Formel I zu, während für das aus Monoaceton-glucose gewonnene Isomere vorerst aus Analogiegründen Formel II angenommen wird. Die Einführung eines zweiten Toluolsulfo-Restes in I kann nur zwei isomere Ditoluolsulfo-Verbindungen III und IV hervorbringen. Aus dem Isomeren II leiten sich

entsprechend IV und V ab. Theoretisch könnte also die Einführung eines zweiten Toluolsulfo-Restes in I und II die gleiche Ditoluolsulfo-Verbindung liefern. Da dies nicht der Fall ist, so bleiben nur folgende Möglichkeiten: Entweder die sirupöse Ditoluolsulfo-Verbindung ist III, dann kann die kristallisierte IV oder V sein; ist die sirupöse IV, dann muß der kristallisierten Formel V zukommen.

Bei dieser Ableitung haben wir die stillschweigende Voraussetzung gemacht, daß die sirupöse Ditoluolsulfo-Verbindung einheitlich ist. Es erscheint uns am Platze, auf diese Frage hier näher einzugehen; denn die beiden fraglichen Substanzen zeigen nahezu das gleiche Drehungsvermögen. Die sirupöse Verbindung drehte in Chloroform  $-4.92^{\circ}$ , die kristallisierte in dem gleichen Solvens  $-6.37^{\circ}$ . Daß trotzdem völlig verschiedene Substanzen vorliegen, ergibt sich aus der stark ausgeprägten Krystallisationsfähigkeit des einen Isomeren, das sich aus Gemischen mit anderen, als Beimengungen in Frage kommenden Stoffen mit Leichtigkeit abtrennen läßt, selbst wenn nur geringe Mengen davon vorhanden sind. Aber auch durch Animpfen mit dieser Substanz war aus dem amorphen Produkt nichts Krystallisierbares abzutrennen. Es ist also ausgeschlossen, daß das kristallisierte Isomere in wesentlicher Menge darin enthalten ist.

Das Ausgangsmaterial für die amorphe Ditoluolsulfo-Verbindung war ebenfalls sirupös. Es dürfte nicht ohne Belang sein, daß auch diese 3-Toluolsulfo-monoaceton-glucose nahezu das gleiche Drehungsvermögen ( $-12.2^{\circ}$ ) besitzt wie das kristallisierte Isomere ( $-9.3^{\circ}$ ). Die Verschiedenheit beider Produkte konnte indessen durch ihr Verhalten gegen Aceton und Kupfersulfat einwandfrei bewiesen werden. Da nun die 3-Toluolsulfo-monoaceton-glucose (I) gegen Alkalien beständig ist, so können in Anbetracht ihrer Darstellungsweise als Verunreinigungen lediglich die entsprechende Diaceton-Verbindung und Monoaceton-glucose in Frage kommen. Jene wird aber bei der weiteren Acylierung nicht verändert und im Laufe der Aufarbeitung entfernt; die Monoaceton-glucose würde in die 6-Monotoluolsulfo-Verbindung übergehen können, die gleichfalls durch das Reinigungsverfahren entfernt wird, oder in die kristallisierte Ditoluolsulfo-Verbindung, die aber, wie bereits gesagt, nicht nachgewiesen werden konnte. Es bleibt also nur noch die Möglichkeit, daß das amorphe Produkt ein Gemisch von III und IV ist; denn eine Verschiebung der Sauerstoff-Brücke dürfte unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen ausgeschlossen sein.

Eine Entscheidung haben wir durch Benzoylierung des amorphen Produktes herbeizuführen gesucht. III müßte dabei in die oben erwähnte Ditoluolsulfo-6-benzoyl-monoaceton-glucose (VI) übergehen, die wegen ihres ausgezeichneten Krystallisationsvermögens leicht zu identifizieren ist. Wir haben die Bildung dieser Substanz indessen nicht nachweisen können und nehmen daher an, daß unsere amorphe Ditoluolsulfo-monoaceton-glucose in der Hauptsache aus der Verbindung IV besteht, im Einklang mit der für die Benzoylgruppe bewiesenen Annahme, daß bei freier primärer Carbinolgruppe diese zuerst bei der Acylierung reagiert.

Eine zweite Identifizierungsmöglichkeit unserer amorphen Ditoluolsulfo-monoaceton-glucose würde die partielle Verseifung von VI bieten, doch dürfte dieser Weg weniger beweiskräftig sein wie der von uns eingeschlagene, da der Vergleich von zwei amorphen Präparaten stets mit großer Unsicherheit behaftet ist. Da die Verseifung in alkalischer Lösung erfolgen muß, so sind auch Acylverschiebungen in Betracht zu

ziehen. Zudem zeigten Vorversuche, daß auch ein Toluolsulfo-Rest leicht abgespalten wird.

Wir haben weiterhin versucht, sowohl in die 3- wie in die 6-Toluolsulfo-monoaceton-glucose nur einen Benzoylrest einzuführen, und die erhaltenen Verbindungen weiter mit Toluol-sulfochlorid zu verestern, um daraus neue Anhaltspunkte für die Konstitution unserer Ditoluolsulfo-Verbindungen zu gewinnen. Jedoch erhielten wir in beiden Fällen nur amorphe Produkte.

Wenn also die Konstitution der amorphen Ditoluolsulfo-monoaceton-glucose durch IV richtig wiedergegeben wird, so muß dem krystallisierten Isomeren Formel V zukommen. Zu dem gleichen Ergebnis würde man auch dann gelangen, wenn man die sehr unwahrscheinliche Annahme machte, daß die krystallisierte Monotoluolsulfo-monoaceton-glucose die Toluolsulfo-Gruppe in Stellung 5 trägt gemäß Formel VII. Denn in diesem Falle könnten der krystallisierten Ditoluolsulfo-Verbindung nur die Formeln III oder V zukommen, von denen III hier mit Sicherheit auszuschließen ist.

Wir sind nun auch in der Lage, festzustellen, welcher der beiden Toluolsulfo-Reste durch Benzoyl verdrängt wird. Die resultierende Monotoluolsulfo-monoaceton-glucose ist nämlich nicht identisch mit der durch Einführung von einem Toluolsulfo-Rest in 6-Benzoyl-monoaceton-glucose entstehenden Verbindung. In Analogie zu dem Übergang von II in V sollte man diesem Körper die Formel VIII zuschreiben. Die andere, weniger wahrscheinliche Möglichkeit findet ihren Ausdruck in Formel IX. Nun sind wir aber durch partielle Benzoylierung von I zu einem sirupösen, augenscheinlich einheitlichen Isomeren gelangt, dem wir — allerdings wiederum aus Analogiegründen — die Konstitution IX erteilen möchten. Dann bleibt für die krystallisierte 6-Benzoylverbindung nur Formel VIII, mithin für das aus der Ditoluolsulfo-monoaceton-glucose hervorgehende Benzoyl-toluolsulfo-Derivat Formel X. Der in Stellung 5 befindliche Toluolsulfo-Rest ist also durch die Benzoylgruppe verdrängt worden. Die Erklärung findet eine weitere Stütze in der Beobachtung, daß die Bildungstendenz von V recht gering ist. Um gute Ausbeuten daran zu erzielen, ist die Anwendung eines großen Überschusses von Toluol-sulfochlorid unerläßlich.

Die leichte Beweglichkeit des in Stellung 5 haftenden Toluolsulfo-Restes wird wahrscheinlich auch dafür verantwortlich zu machen sein, daß bei der oben erwähnten alkalischen Verseifung der Ditoluolsulfo-6-benzoyl-monoaceton-glucose (VI) die eine Toluolsulfo-Gruppe so leicht abgestoßen wird.

Der gleichen Erscheinung begegneten wir bei der sauren Hydrolyse der 5,6-Ditoluolsulfo-monoaceton-glucose, die eigentlich zu einer 5,6-Ditoluolsulfo-glucose führen sollte. Das Resultat war in zweifacher Hinsicht überraschend: 1. wurde ein Toluolsulfo-Rest sehr leicht abgespalten, und 2. reduzierte das Reaktionsprodukt Fehlingsche Lösung selbst nicht nach längerem Kochen. Erst nach mehrstündigem Stehen zeigte sich ein rötlicher Anflug an den Glaswänden. Wir haben leider dieses Produkt, das nach seiner Bildungsweise die schützende Isopropylidengruppe nicht mehr enthalten kann, bisher nur in amorphem Zustand isolieren können. Die Analyse des so weitgehend wie möglich gereinigten Sirups stimmte recht gut auf eine Monotoluolsulfo-anhydro-glucose. Nach dem Kochen mit verd. Salzsäure

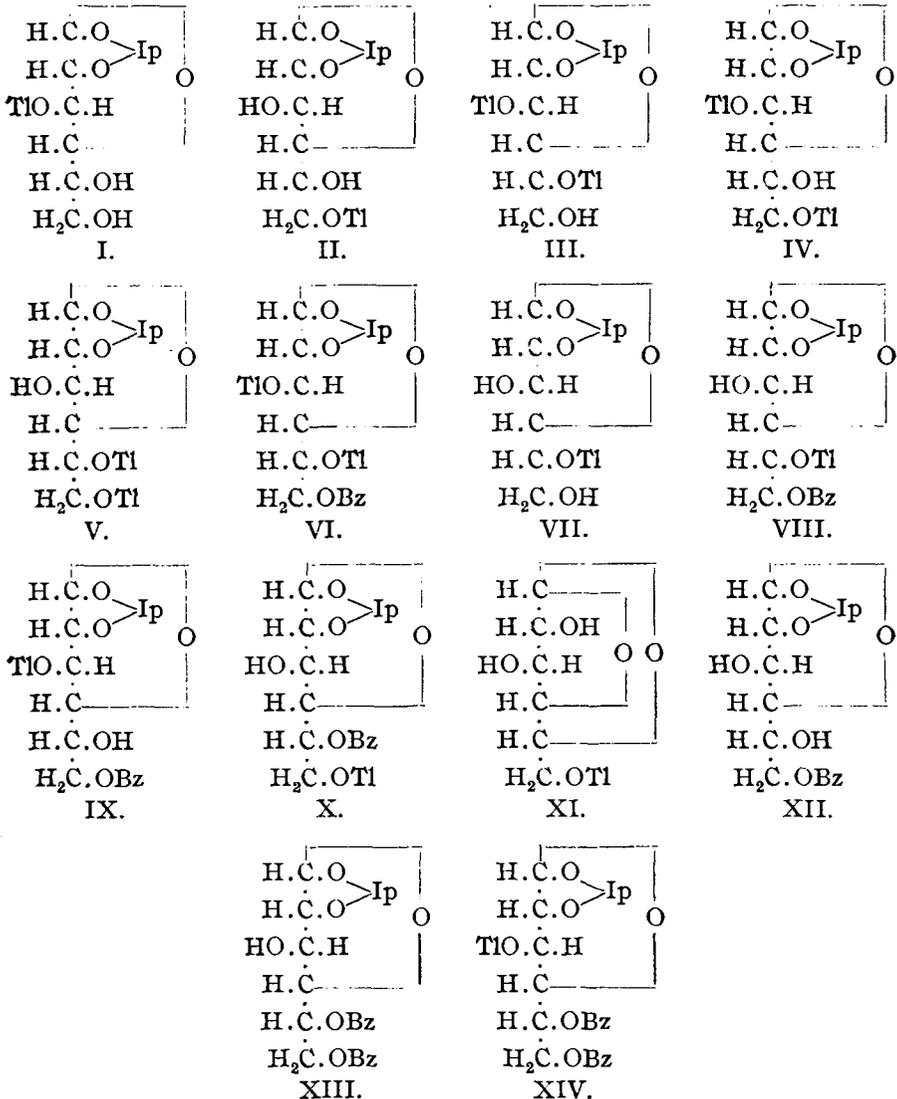
tritt in der Tat die Reaktion mit Fehlingscher Lösung wieder ein, was wir auf die Öffnung der Sauerstoff-Brücke zurückführen. Wir können diesen Befund vorläufig nur so deuten, daß nach der Entfernung des Acetons 1 Mol. Toluol-sulfonsäure abgestoßen wird unter gleichzeitiger Schließung eines zweiten Oxydringes von C<sup>5</sup> nach C<sup>1</sup>. Vermutlich wird also diese Verbindung als ein 6-Toluol-sulfonyl-glucoseanhydrid-(1.4)(1.5) gemäß XI zu formulieren sein. Leider reichten die Substanzmengen nicht aus, um die Arbeit schon jetzt nach dieser Richtung weiter ausbauen zu können. Das eingehende Studium derartiger Verbindungen dürfte die Mühen ihrer Darstellung lohnen und wertvolles Material zur Beurteilung der Ringstrukturen der Zucker und der Konstitution der chemischen Elementarkörper von Polysacchariden, z. B. des Lichosans<sup>4)</sup> zur Verfügung stellen und wird daher auf möglichst breiter Basis fortgeführt.

	Derivat der Monoaceton-glucose	$[\alpha]_D$ (°)	Lösungsmittel	Schmp. (°)
1	x-Acetyl- .....	— 5.9	Alkohol	142—143
2	3-Benzoyl- .....	—26.0	Alkohol	—
3	3-Toluolsulfo- .....	—12.2	Chloroform	—
4	6-Benzoyl- .....	+ 7.4	Alkohol	—
5	6-Toluolsulfo- .....	— 9.3	Chloroform	108
6	x-Toluolsulfo- .....	+ 34.3	Chloroform	131
7	5,6-Dibenzoyl- (?) .....	ca. 0	Chloroform	—
8	3,6-Ditoluolsulfo- .....	— 4.92	Chloroform	—
9	5,6-Ditoluolsulfo- .....	— 6.4	Chloroform	160
10	3-Toluolsulfo-6-benzoyl- (?) .....	—11.2	Chloroform	—
11	5-Toluolsulfo-6-benzoyl- (?) .....	+ 9.34	Chloroform	142
12	6-Toluolsulfo-5-benzoyl- (?) .....	—29.5	Chloroform	—
13	Acetyl-dibenzoyl- .....	—74	Aceton	114—115
14	Tribenzoyl- .....	—91.9	CCl <sub>4</sub>	120—121
15	Dibenzoyl-3-toluolsulfo- .....	—68.38	Chloroform	156
16	Dibenzoyl-6-toluolsulfo- .....	—51.38	Chloroform	—
17	3-Acetyl-5,6-ditoluolsulfo- .....	—28	Chloroform	—
18	6-Benzoyl-3,5-ditoluolsulfo- .....	+ 1.6	Chloroform	113

Es war nun noch interessant, festzustellen, wie sich die 6-Benzoyl-monoaceton-glucose (XII) bei der weiteren Benzoylierung verhält. Dibenzoate der Monoaceton-glucose sind nämlich bis jetzt noch nicht bekannt. Es gelang uns indessen nicht, auf diesem Wege eine krystallisierte Verbindung zu gewinnen. Die Reaktion ging nur sehr langsam vonstatten und führte zu einem Gemisch von viel Dibenzoat (ca. 75 %) und wenig Tribenzoat (ca. 25 %). Die Drehung des Sirups betrug  $-16.32^\circ$ . Da die Tribenzoyl-monoaceton-glucose stark links dreht ( $-91.9^\circ$ ), so berechnet sich aus dem obigen Wert die Drehung des reinen Dibenzoats zu ca.  $0^\circ$ . Dieses Produkt sollte also die 5,6-Dibenzoyl-monoaceton-glucose (XIII) enthalten und müßte demnach bei der weiteren Behandlung mit Toluol-sulfochlorid in die 3-Toluolsulfo-dibenzoyl-monoaceton-glucose (XIV) übergehen, die wir durch erschöpfende Benzoylierung von I dargestellt haben.

<sup>4)</sup> vergl. dazu Pringsheim, Knoll und Kasten, B. 58, 2135 [1925].

Jene wohl definierte Substanz war aber aus dem sirupösen Dibenzoat nicht zu erhalten. Es ist indessen in diesem Falle möglich, daß die Anwesenheit von Tribenzoyl-monoaceton-glucose Komplikationen verursacht, der Mißerfolg braucht daher nicht notwendig gegen die obige Annahme zu sprechen.



Ip = Isopropyliden,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , Bz = Benzoyl,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}$ ,  
Tl = *p*-Toluolsulfo,  $(p\text{-})\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2$ .

Jedenfalls hat es den Anschein, als ob die Substitution der Monoaceton-glucose in der Weise erfolgt, daß bei freier primärer Carbinolgruppe diese zuerst reagiert, und zwar bei weitem schneller als die beiden sekundären. Ist Stellung 6 besetzt, so tritt der nächste Acylrest vorwiegend in Stellung 5

ein. Die Darstellung von Monosubstitutionsprodukten in Stellung 3 ist also nur auf indirektem Wege möglich. Wir beabsichtigen selbstverständlich, diese Regel an weiteren Beispielen zu prüfen.

Die bisher angeführten Acylderivate der Monoaceton-glucose wurden alle bei Zimmertemperatur, höchstens aber bei 40° dargestellt. Es ist also kaum zweifelhaft, daß in ihnen die gleiche Sauerstoff-Brücke vorhanden ist wie in der Muttersubstanz. Bei Versuchen, die Einführung von 3-Toluolsulfo-gruppen bei höherer Temperatur, d. h. bei 100°, zu erzwingen, wurde nun ein sehr merkwürdiges Resultat erhalten. Es konnte dabei nur eine Mono-toluolsulfo-monoaceton-glucose — naturgemäß in schlechter Ausbeute — isoliert werden, die nicht mit den beiden vorhergenannten Isomeren I und II identisch ist. Sie unterscheidet sich von ihnen durch viel geringere Löslichkeit und eine erhebliche Rechtsdrehung. Wir glauben mit der Vermutung nicht fehlzugehen, daß in diesem neuen Isomeren eine Sauerstoff-Brücke von anderer Spannweite vorliegt.

In der Tabelle auf S. 2597 stellen wir der besseren Übersicht halber noch einmal die Konstanten der bisher bekannten Acylderivate der Monoaceton-glucose zusammen.

Betrachtet man diese Zahlen, so springt sofort in die Augen, daß lediglich die 6-Benzoyl- und die davon abgeleiteten Toluolsulfo-Derivate 11 und 18 Rechtsdrehung zeigen, was bei letzterem umso auffälliger ist, als die Triacylverbindungen im allgemeinen eine hohe Linksdrehung zeigen. Allerdings liegen diese Werte noch beträchtlich unterhalb der Drehung der  $\alpha$ -Toluolsulfo-Verbindung, so daß wir kaum glauben, daß hier irgend welche Zusammenhänge bezüglich der Ringstruktur bestehen. Eine eingehendere Diskussion wollen wir zurückstellen, bis weiteres Material vorliegt.

### Beschreibung der Versuche.

Neue Darstellung von 3-Benzoyl-monoaceton-glucose:

Die Hydrolyse der Benzoyl-diaceton-glucose wurde genau nach den Angaben von E. Fischer und Noth<sup>3)</sup> ausgeführt, nur mit dem Unterschied, daß nach beendeter Reaktion die Säure mit verdünnter Sodalösung nur zum Teil, nicht vollständig neutralisiert wurde. Dabei fiel ein Teil der 3-Benzoyl-monoaceton-glucose als Öl aus, das mit Äther ausgeschüttelt wurde. Das 6-Isomere kann sich nicht gebildet haben, da dieses sowohl in Wasser wie in Äther sehr schwer löslich ist. Die mit Kaliumbicarbonat gewaschene und mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Schicht wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in der 5-fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit der doppelten Menge Petroläther wieder gefällt. Das in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbte Produkt zeigt die Drehung  $[\alpha]_D^{20} = -29.5^\circ$  (Alkohol,  $c = 4.072$ ), gegenüber dem früher gefundenen Wert  $-26^\circ$ . Es enthält also offenbar noch geringe Mengen der Diaceton-Verbindung.

Versuche zur Darstellung einer Dibenzoyl-monoaceton-glucose.

1. Zu 4.4 g Monoaceton-glucose in 50 ccm Pyridin wurden unter gutem Rühren und ohne zu kühlen 5.7 g Benzoylchlorid (2 Mol.) zugetropft, wobei die Temperatur vorübergehend auf 40° steigt. Die Flüssigkeit blieb über Nacht sich selbst überlassen und wurde dann bei 40° im Vakuum eingedampft. Der Rückstand lieferte beim Aufnehmen mit Wasser und Äther

4.5 g 6-Benzoyl-monoaceton-glucose vom Schmp. 190° Wesentliche Mengen Dibenzoat konnten sich also nicht gebildet haben.

2. 4.3 g 6-Benzoyl-monoaceton-glucose in 40 ccm Pyridin wurden mit 2 g Benzoylchlorid 5 Tage bei 37° aufbewahrt, mit Chloroform aufgenommen, mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit warmem Äther aufgenommen und mit Benzin versetzt, wobei sich anfangs Krystalle, dann viel öliges Material abschied. Dieses ging beim Auskochen mit Äther in Lösung, während 1.2 g unangegriffene 6-Benzoyl-monoaceton-glucose zurückgewonnen wurden. Der durch Eindampfen der ätherischen Lösung erhaltene Sirup wurde bei 80° im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

0.1602 g Sbst.: 0.3830 g CO<sub>2</sub>, 0.0812 g H<sub>2</sub>O.

Dibenzoyl-monoaceton-glucose. Ber. C 64.46, H 5.65.

Tribenzoyl- „ „ „ Ber. „ 67.67, „ 5.30.

Gef. „ 65.20, „ 5.67.

Auf Grund der Kohlenstoff-Werte stellt dieses Produkt mithin ein Gemisch von ungefähr 3 Teilen Dibenzoat mit 1 Teil Tribenzoat dar.

Die Drehung des Sirups betrug  $[\alpha]_D^{25} = -16.32^\circ$  (Chloroform,  $c = 1.409$ ). Aus der Zusammensetzung des Präparats und der Drehung der Tribenzoylverbindung folgt, daß das entstandene Dibenzoat nur ein sehr geringes Drehungsvermögen besitzen muß, was mit den Eigenschaften der Ditoluolsulfoderivate gut übereinstimmt. Doch läßt dieser Umstand leider keinen Schluß auf die Stellung der zweiten Benzoylgruppe zu.

Da unser Präparat jeder weiteren Reinigung trotzte, wurde es in Pyridin mit Toluol-sulfochlorid zur Umsetzung gebracht. Die Aufarbeitung wurde in üblicher Weise durchgeführt und ergab einen in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslichen Sirup, aus dem sich auch durch Animpfen mit der Dibenzoyl-3-toluolsulfo-monoaceton-glucose (XIV) keine krystallisierende Substanz abtrennen ließ.

#### 6-Benzoyl-5-toluolsulfo-monoaceton-glucose (VIII).

3 g 6-Benzoyl-monoaceton-glucose in 30 ccm Pyridin bleiben mit 2 g *p*-Toluol-sulfochlorid (für 1 Mol. ber. 1.8 g) in 40 ccm Chloroform 4 Tage bei 37°. Nach der üblichen Reinigung schied sich bereits beim Eindampfen der Chloroform-Schicht ein Teil des Materials krystallinisch aus. Nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol wurden 1.5 g reiner Substanz vom Schmp. 142° erhalten.

0.0596 g Sbst.: 0.1256 g CO<sub>2</sub>, 0.0302 g H<sub>2</sub>O. — 0.1978 g Sbst.: 0.1008 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>S (478.3). Ber. C 57.71, H 5.48, S 6.71. Gef. C 57.47, H 5.67, S 7.00.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, weniger in Chloroform, schwer in Äther, kaltem Alkohol und Benzin.  $[\alpha]_D^{25} = +9.34^\circ$  (Chloroform,  $c = 2.142$ ).

#### 6-Benzoyl-3.5-ditoluolsulfo-monoaceton-glucose (VI).

Man erhält diese Verbindung in derselben Weise wie VIII, wenn man statt 1 Mol. 2.5 Mol. Toluol-sulfochlorid einwirken läßt, in einer Ausbeute von 2.4 g. Sie krystallisiert aus heißem Alkohol in feinen Nadelchen, die bei 113° schmelzen, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzin, gut löslich in Chloroform und Äther sind und in Chloroform folgende Drehung zeigen:  $[\alpha]_D^{25} = +1.61^\circ$  ( $c = 2.482$ ). Eine zweite Bestimmung ergab  $+1.56^\circ$  bei  $c = 2.572$ .

0.1909 g Sbst.: 0.3965 g CO<sub>2</sub>, 0.0888 g H<sub>2</sub>O. — 0.2366 g Sbst.: 0.1712 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub> (632.4). Ber. C 56.93, H 5.11, S 10.14. Gef. C 56.65, H 5.21, S 9.94.

## 3-Toluolsulfo-monoaceton-glucose (I).

Die zu ihrer Darstellung verwendete Toluolsulfo-diaceton-glucose wurde nach dem Verfahren von Freudenberg und Ivers<sup>5)</sup> bereitet. 0.2 g dieser Verbindung wurden in 5 ccm Methylalkohol gelöst, mit 2 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt und mit Methylalkohol auf 10 ccm aufgefüllt. Eine Drehungsänderung konnte auch nach 48 Stdn. nicht wahrgenommen werden. Daher wurde eine Lösung von 0.2 g in 7.5 ccm Eisessig mit Wasser auf 10 ccm aufgefüllt. Nunmehr trat eine langsame Abnahme der Drehung ein, die nach 48 Stdn. zum Stillstand kam. Beim Verdünnen mit Wasser fiel kein Ausgangsmaterial mehr aus, ebensowenig wurde Fehlingsche Lösung reduziert. Es mußte sich also unter diesen Bedingungen nur die 3-Toluolsulfo-monoaceton-glucose gebildet haben. Dementsprechend wurde in größerem Maßstabe gearbeitet.

Nach eingetretener Drehungskonstanz wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 30–40° möglichst vollständig verdampft und das verbleibende Öl, das unlöslich war in Wasser und Benzin, leicht löslich in Äther, Essigester, Chloroform und Alkohol, mit Äther aufgenommen, mit Kaliumbicarbonat-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Zur Abtrennung etwa noch vorhandenen Ausgangsmaterials lösten wir den Sirup in warmem Chloroform und versetzten mit viel Benzin, wodurch Toluolsulfo-diaceton-glucose nicht ausgefällt wird. Das abgeschiedene Harz wurde nochmals in der gleichen Weise behandelt und beim Trocknen über konz. Schwefelsäure amorph fest, so daß es sich pulvern ließ. Beim längeren Aufbewahren an der Luft wurde es jedoch wieder ölig. Zur Analyse wurde im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 80° getrocknet.

0.2046 g Sbst.: 0.3834 g CO<sub>2</sub>, 0.0984 g H<sub>2</sub>O. — 0.1606 g Sbst.: 0.0984 g BaSO<sub>4</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>S (374.25). Ber. C 51.30, H 5.93, S 8.45. Gef. C 51.11, H 5.93, S 8.42.

Die Drehung wurde in Chloroform bestimmt und ergab für zwei verschiedene Präparate  $[\alpha]_D^{20} = -11.65^\circ$  ( $c = 1.202$ ) und  $[\alpha]_D^{20} = -12.6^\circ$  ( $c = 2.334$ ).

Durch 24-stdg. Schütteln der Lösung von 3-Toluolsulfo-monoaceton-glucose in trockenem Aceton mit wasserfreiem Kupfersulfat geht sie fast quantitativ in die Toluolsulfo-diaceton-glucose über.

Von einer konz. alkohol. Lösung der 3-Toluolsulfo-Verbindung wurden 8 ccm mit 3 Tropfen 10-n. Natronlauge versetzt und mit Wasser auf 10 ccm aufgefüllt.  $[\alpha]_D = -20^\circ$  ( $c = 4.24$ ). Die Drehung war stärker negativ als erwartet, vielleicht eine Folge der höheren Konzentration und der Gegenwart von Alkali. Jedenfalls aber blieb sie beim Aufbewahren innerhalb 48 Stdn. konstant. Ein Übergang in das 6-Isomere müßte mit einer Drehungsabnahme verknüpft sein.

## 6-Benzoyl-3-toluolsulfo-monoaceton-glucose (IX).

2 g 3-Toluolsulfo-monoaceton-glucose (I) in 25 ccm Pyridin wurden mit 0.8 g Benzoylchlorid 4 Tage bei 40° aufbewahrt und wie üblich aufgearbeitet. Nach dem Verdampfen des Chloroforms verblieb ein in Alkohol und Äther leicht löslicher Sirup, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, auch nicht durch Animpfen mit der 6-Benzoyl-5-toluolsulfo-Verbindung (VIII). Er wurde mit Äther und Benzin umgefällt und nach dem Trocknen bei 80° im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> analysiert.

<sup>5)</sup> B. 55, 934 [1922].

0.2236 g Sbst.: 0.4680 g CO<sub>2</sub>, 0.1166 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>S (478.3). Ber. C 57.59, H 5.48. Gef. C 57.08, H 5.84.

Es liegt also eine nahezu reine Monobenzoyl-3-toluolsulfo-monoaceton-glucose vor.

$[\alpha]_D^{21} = -11.21^{\circ}$  (Chloroform, c = 2.676).

5.6-Dibenzoyl-3-toluolsulfo-monoaceton-glucose (XIV).

2 g 3-Toluolsulfo-monoaceton-glucose (I) in 25 ccm Pyridin werden mit 1.9 g Benzoylchlorid (= 2.5 Mol.) 4 Tage bei 40° aufbewahrt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die Substanz krystallisiert aus heißem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 156°. Ausbeute 2.2 g.

Zur Analyse wurde nochmals aus viel heißem Alkohol umgelöst.

0.1596 g Sbst.: 0.3606 g CO<sub>2</sub>, 0.0794 g H<sub>2</sub>O. — 0.1846 g Sbst.: 0.0726 g BaSO<sub>4</sub>. C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>S (582.3). Ber. C 61.82, H 5.19, S 5.51. Gef. C 61.62, H 5.57, S 5.40.

$[\alpha]_D^{22} = -68.38^{\circ}$  (Chloroform, c = 1.828).

Die Substanz wurde leicht aufgenommen von Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und ist in kaltem Alkohol, Äther und Benzin sehr schwer löslich.

3.6-Ditoluolsulfo-monoaceton-glucose (IV).

2.2 g 3-Toluolsulfo-monoaceton-glucose (I) in 25 ccm Pyridin werden mit 2.5 g Toluol-sulfochlorid (2 Mol.) in 25 ccm Chloroform 4 Tage bei 40° aufbewahrt und wie üblich aufgearbeitet. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms erhaltene Sirup löste sich leicht in Äther, Aceton, Essigester und warmem Alkohol, wenig dagegen in kaltem und war praktisch unlöslich in Benzin. Er wurde aus Alkohol umgelöst und im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet, wobei er amorph fest wurde und sich zu einem luftbeständigen Pulver verreiben ließ. Zur Analyse wurde bei 80° getrocknet.

0.1826 g Sbst.: 0.1670 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub> (528.3). Ber. S 12.13. Gef. S 12.56.

$[\alpha]_D^{20} = -4.92^{\circ}$  (Chloroform, c = 2.032).

0.4 g dieses Produktes wurden in 15 ccm Pyridin mit 0.2 g Benzoylchlorid 4 Tage bei 40° aufbewahrt und wie üblich aufgearbeitet. Der anfallende Sirup war in Alkohol leicht löslich und schied auch nach dem Animpfen mit 6-Benzoyl-3.5-ditoluolsulfo-monoaceton-glucose (VI) keine krystallisierende Substanz ab. Zur weiteren Reinigung und Untersuchung reichte das Material nicht aus.

6-Toluolsulfo-monoaceton-glucose (II).

Zu 4.5 g Monoaceton-glucose in 50 ccm Pyridin tropft man unter Rühren 3.5 g Toluol-sulfochlorid (1 Mol.) in 30 ccm Chloroform, wobei sich die Flüssigkeit vorübergehend stark gelb färbt und die Temperatur bis 28° steigt. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wird im Vakuum bei 40° eingedampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen, dieser in der üblichen Weise gewaschen, getrocknet und eingedampft, am besten im Vakuum, da der Rückstand sich bei 100° zersetzt. Das sirupöse Produkt erstarrt im Exsiccator nach einigen Stunden. Es wurde in möglichst wenig warmem, absol. Äther gelöst, den man vorsichtig mit Benzin bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Anreiben scheiden sich sofort an der Glaswand Kryställchen ab, die sich beim Nachgeben von Benzin und Verdunsten des Äthers rasch vermehren. Nach 2-

maligem Umfällen in dieser Weise zeigte das Präparat den konstanten Schmelzpunkt  $108^{\circ}$ .

Zur Analyse wurde über  $P_2O_5$  im Vakuum bei  $80^{\circ}$  getrocknet.

0.0994 g Sbst.: 0.1868 g  $CO_2$ , 0.0532 g  $H_2O$ . — 0.1556 g Sbst.: 0.0978 g  $BaSO_4$ .  
 $C_{16}H_{22}O_8S$  (374.25). Ber. C 51.30, H 5.93, S 8.56. Gef. C 51.26, H 5.99, S 8.63.

$[\alpha]_D^{20} = -9.29^{\circ}$  (Chloroform,  $c = 2.152$ ).

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, warmem Äther, wenig in kaltem, unlöslich in Benzin.

Merkwürdigerweise scheint auch die 7-Toluolsulfoverbindung beim Schütteln mit Aceton und Kupfersulfat eine Veränderung zu erfahren, jedoch bildet sich dabei nicht die Toluolsulfo-diaceton-glucose von Freudenberg und Ivers<sup>6)</sup>.

### 3.5-Dibenzoyl-6-toluolsulfo-monoaceton-glucose.

1.6 g 6-Toluolsulfo-monoaceton-glucose (II) in 20 ccm Pyridin wurden mit 1.5 g Benzoylchlorid (für 2 Mol. ber. 1.2 g) versetzt, wobei sich die Flüssigkeit unter Erwärmen schwach rosa färbte. Nach 6-tägigem Aufbewahren bei  $40^{\circ}$  wurde mit Chloroform aufgenommen und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Der sirupöse Rückstand war leicht löslich in kaltem Alkohol, Methylalkohol und Chloroform, wurde aber beim Behandeln mit absol. Äther amorph fest und war selbst in einer großen Menge dieses Lösungsmittels auch in der Wärme nicht in Lösung zu bringen. Der Äther wurde dekantiert und das Produkt noch 2-mal mit dem gleichen Solvens warm extrahiert. Die gesammelten Äther-Auszüge wurden eingedampft, doch zersetzte sich der anfallende Sirup beim Aufbewahren im Exsiccator allmählich. Der in Äther unlösliche Anteil wurde mit Alkohol aufgenommen und im Vakuum über konz. Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Er kristallisierte dabei nicht, wurde aber amorph fest und ließ sich pulvern ohne zu verschmieren.

Zur Analyse wurde bei  $80^{\circ}$  über  $P_2O_5$  im Vakuum getrocknet.

0.0960 g Sbst.: 0.2180 g  $CO_2$ , 0.0478 g  $H_2O$ .

$C_{30}H_{30}O_{10}S$  (582.3). Ber. C 61.82, H 5.19. Gef. C 61.93, H 5.57.

$[\alpha]_D^{21} = -51.38^{\circ}$  (Chloroform,  $c = 1.012$ ).

### 5.6-Ditoluolsulfo-monoaceton-glucose (V).

Diese interessante Substanz haben wir auf zwei im Prinzip allerdings gleichen Wegen dargestellt: 1. durch Einwirkung von Toluol-sulfochlorid auf Monoaceton-glucose, 2. durch Einwirkung von Toluol-sulfochlorid auf 6-Toluolsulfo-monoaceton-glucose. Dabei ist, wie schon im theoretischen Teil bemerkt, von Wichtigkeit, einen Überschuß von Toluol-sulfochlorid anzuwenden, da mit der äquimolekularen Menge die Substanz nur in ganz untergeordnetem Maße entsteht. Ferner erwies sich, daß die Gegenwart von Chloroform die Reaktion sehr begünstigte. Aber selbst bei Anwendung von 4 Mol. Säurechlorid konnte die Ausbeute nicht über 80% von der angewandten Menge Monoaceton-glucose gesteigert werden.

Zur Orientierung wurden mit je 2.2 g Monoaceton-glucose folgende Ansätze gemacht: a) mit 4.0 g Toluol-sulfochlorid (2 Mol.) ohne Chloroform, b) mit 4.0 g Toluol-sulfochlorid (2 Mol.) in 25 ccm Chloroform, c) mit 6.0 g Toluol-sulfochlorid (3 Mol.) in 25 ccm Chloroform, die nach 3-tägigem Aufbewahren bei  $40^{\circ}$  genau in der gleichen Weise aufgearbeitet wurden. Man erhielt aus Versuch a) ca. 0.1 g, aus b) 0.5 g, aus c) 1.4 g Substanz.

Zur Darstellung der Verbindung wurde folgendermaßen verfahren: 4.5 g Monoaceton-glucose in 30 ccm Pyridin wurden mit 9 g Toluol-sulfochlorid (ber. für 2 Mol. 7.8 g) in 45 ccm Chloroform 4 Tage bei 40° aufbewahrt, dann nach Zugabe neuen Chloroforms 2-mal mit Wasser, 3-mal mit 5-proz. Schwefelsäure, 1-mal mit Kaliumbicarbonat-Lösung und schließlich noch 1-mal mit Wasser ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet, mit Tierkohle durchgeschüttelt, filtriert, im Vakuum eingedampft. Der Rückstand löste sich zunächst leicht in Alkohol, begann aber beim Anreiben und Impfen sofort zu krystallisieren. Das Produkt ist dann in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. Nach 3-maligem Umlösen aus heißem Alkohol blieb der Schmelzpunkt konstant bei 160°.

0.1772 g Sbst.: 0.3380 g CO<sub>2</sub>, 0.0868 g H<sub>2</sub>O. — 0.1654 g Sbst.: 0.1480 g BaSO<sub>4</sub>.  
 C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub> (528.3). Ber. C 52.24, H 5.34, S 12.12. Gef. C 52.02, H 5.48, S 12.24.  
 $[\alpha]_D^{20} = -6.37^{\circ}$  (Chloroform, c = 1.2726).

Die Substanz war leicht löslich in Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzin.

Aus 6-Toluolsulfo-monoaceton-glucose wird die Substanz in ganz analoger Weise bereitet. Auf 1 g derselben wandten wir 15 ccm Pyridin, 1.2 g Toluol-sulfochlorid (für 1 Mol. ber. 0.5 g) und 10 ccm Chloroform an. Die Angabe weiterer Einzelheiten erübrigt sich. Die Ausbeute ist nicht besser als beim ersten Verfahren.

### 3-Acetyl-5.6-ditoluolsulfo-monoaceton-glucose.

2.1 g 5.6-Ditoluolsulfo-monoaceton-glucose in 15 ccm Pyridin bleiben mit 1 g (für 1 Mol. ber. 0.4 g) Acetanhydrid 3 Tage bei 40°, werden mit Chloroform aufgenommen und in üblicher Weise verarbeitet. Der anfallende Sirup war leicht löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in heißem Benzin und fiel daraus beim Abkühlen wieder ölig aus. Zur Reinigung wurde das Produkt nochmals mit Chloroform gelöst und mit Benzin ausgefällt.

Zur Analyse wurde über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.1986 g Sbst.: 0.1614 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub> (570.4). Ber. S 11.24. Gef. S 11.16.  
 $[\alpha]_D^{20} = -28.02^{\circ}$  (Chloroform, c = 1.856).

Für ein anderes Präparat wurden fast dieselben Werte gefunden.

### 5-Benzoyl-6-toluolsulfo-monoaceton-glucose (X) (?).

Bei der Umsetzung von 5.6-Ditoluolsulfo-monoaceton-glucose mit der äquimolekularen Menge Benzoylchlorid wurden über 80% des Ausgangsmaterials zurückerhalten, eine Reaktion hatte also, wenn überhaupt, nur in ganz geringem Umfange stattgefunden. Daher wurden 2.1 g von V in 15 ccm Pyridin mit 1 g Benzoylchlorid (ber. für 1 Mol. 0.56 g) 4 Tage im Brutraum aufbewahrt, wobei sich die Flüssigkeit anfangs vorübergehend stark rosa färbte. Die Aufarbeitung erfolgte wie üblich. Der resultierende Sirup war in kaltem und warmem Äther unlöslich, wurde aber von heißem Alkohol aufgenommen. Beim Abkühlen und Anreiben zeigten sich einige Krystalle, die sich über Nacht im Eisschrank vermehrten. Es wurden 0.7 g gewonnen, die bei 148° schmolzen und sich nach nochmaligem Umlösen aus Alkohol als unverändertes Ausgangsmaterial vom Schmp. 160° erwiesen. Die alkoholische Mutterlauge hinterließ beim Eindunsten im Exsiccator eine teils feste, teils sirupöse Masse, aus der sich keine krystallisierende Substanz mehr abtrennen ließ. Sie wurde mit Chloroform aufgenommen und mit

Benzin gefällt. Die Fällung wurde durch Einstellen in Kältemischung vervollständigt, die Mutterlauge dekantiert und der Sirup im Vakuum-Exsiccator getrocknet, wobei er sich in ein amorphes Pulver verwandelte.

Zur Analyse trocknete man bei 80° im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

0.1020 g Sbst.: 0.0514 g BaSO<sub>4</sub>.

Benzoyl-ditoluolsulfo-monoaceton-glucose. Ber. S 10.14.

„ -monotoluolsulfo- „ „ „ Ber. S 6.71. Gef. S 6.92.

$[\alpha]_D^{20} = -29.6^{\circ}$  (Chloroform,  $c = 0.912$ ).

Die Drehung ist für eine 5,6-Diacyl-monoaceton-glucose auffallend hoch (vergl. die Tabelle auf S. 2597).

#### 6-Toluolsulfo-glucose-anhydrid-(1.4)(1.5) (XI) (?).

4 g 5,6-Ditoluolsulfo-monoaceton-glucose wurden in 100 ccm gewöhnlichem Alkohol auf dem Wasserbade gelöst, mit 40 ccm 5-n. Schwefelsäure versetzt, ca. 5 Min. gekocht, dann im Brutraum aufbewahrt. Das Ausgangsmaterial fiel dann nicht mehr aus. Nach ca. 18 Stdn. betrug die Drehung im 1-dm-Rohr  $\alpha_D = +0.38^{\circ}$ , nach 2 Tagen  $+0.64^{\circ}$  und kam nach 6 Tagen mit  $0.66^{\circ}$  zum Stillstand. Daraus berechnet sich für die vermutete 6-Toluolsulfo-glucose-anhydrid-(1.4)(1.5) (XI) ungefähr  $[\alpha]_D = +38.6^{\circ}$ . Beim Verdünnen mit Wasser trübte sich die Lösung nur ganz schwach, ohne daß bei längerem Aufbewahren eine Ausscheidung stattfand. Sie wurde mit Barytwasser genau neutralisiert, klar filtriert und im Vakuum bei 30--40° eingedampft. Aus dem Barium-Niederschlag konnte mit siedendem Alkohol kein Zuckerderivat mehr extrahiert werden. Der Verdampfungsrückstand der wäßrigen Lösung wurde mit Alkohol ausgekocht, wobei 0.8 g Bariumsalz der Toluol-sulfonsäure zurückblieben. Das in die alkoholischen Auszüge gegangene Bariumsalz wurde nach Einengen derselben mit viel Äther ausgefällt und die Mutterlauge im Vakuum eingedampft. Der erhaltene gelbliche Sirup war nicht zur Krystallisation zu bringen.

1 g desselben wurde in verd. Alkohol gelöst, mit 1.8 g 50-proz. Essigsäure und 1.3 g Phenyl-hydrazin versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei fiel ein gelbbraunes Öl aus, wahrscheinlich ein Osazon, das gleichfalls nicht krystallisieren wollte.

In der Absicht, die Abspaltung der Toluol-sulfonsäure zu verhindern, wiederholten wir den gleichen Ansatz, unterbrachen die Hydrolyse jedoch schon nach 24 Stdn.;  $\alpha$  hatte nach dieser Zeit den Wert  $+0.48^{\circ}$  erreicht. Aber auch in diesem Falle wurden 0.9 g toluol-sulfonsaures Barium isoliert. Für die Abspaltung von 1 Mol. Toluol-sulfonsäure berechnen sich ca. 3 g Bariumsalz. Es wurde also in der Lösung nur etwa ein Drittel der erforderlichen Menge aufgefunden. Der Rest befindet sich wahrscheinlich im Barium-Niederschlag. Wir haben nicht danach gefahndet, da es uns bei diesen orientierenden Versuchen nur darauf ankam, die Bedingungen zu finden, unter denen die Abspaltung der Toluol-sulfonsäure unterblieb. Auf den Gedanken, daß in dem Reaktionsprodukt ein Derivat einer Anhydro-glucose vorliegen könnte, kamen wir erst nach Abschluß der Versuche.

Das in der gleichen Weise wie beim ersten Ansatz isolierte Reaktionsprodukt wurde zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei 80° im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet, wobei es zuletzt nur noch sehr wenig abnahm.

0.1646 g Sbst.: 0.3002 g CO<sub>2</sub>, 0.0851 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>S (316.1). Ber. C 49.35, H 5.00. Gef. C 49.63, H 5.78.

Auch in Chloroform drehte die Substanz ziemlich stark rechts. Fehling'sche Lösung wurde selbst nach langem Kochen höchstens spurenweise reduziert. Nach dem Kochen mit Salzsäure setzte dagegen die Reduktion schon weit unterhalb des Siedepunktes ein.

Darstellung der dritten Monotoluolsulfo-monoaceton-glucose.

2.2 g Monoaceton-glucose in 25 ccm Pyridin werden mit 6.3 g Toluol-sulfochlorid (ber. für 3 Mol. 5.8 g) in 25 ccm Chloroform vermischt und am Rückflußkühler mit Chlorcalcium-Rohr 8 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit stark dunkelbraun färbt. Am nächsten Morgen wurde erneut Chloroform zugegeben und die Flüssigkeit nacheinander mit Wasser, 5-proz. Schwefelsäure und Kaliumbicarbonat Lösung gut ausgewaschen. Die mit Chlorcalcium getrocknete Chloroform-Schicht wurde mit Tierkohle teilweise entfärbt und im Vakuum bei 40° eingedampft. Der dunkelbraune sirupöse Rückstand krystallisierte beim Anreiben mit Alkohol. Aus siedendem Alkohol scheidet sich die Verbindung in feinen Plättchen aus, die nach 2-maligem Umlösen aus dem gleichen Solvens bei 132° schmolzen. Aus der ersten dunkelgefärbten Mutterlauge fiel auf Wasserzusatz nur noch eine geringe Menge des gleichen Produktes aus. Trotz des großen Überschusses an Toluol-sulfochlorid und der energischen Reaktionsbedingungen hatte sich nur eine Monotoluolsulfo-Verbindung gebildet. Die Ausbeute ist nur sehr gering, ca. 25% von der angewandten Monoaceton-glucose. Der überwiegende Teil derselben dürfte also einer tiefgreifenden Zerstörung anheim gefallen sein.

Daß in der Tat eine Monotoluolsulfo-monoaceton-glucose vorliegt, geht aus den folgenden Analysenzahlen hervor.

0.1038 g Sbst.: 0.1949 g CO<sub>2</sub>, 0.0546 g H<sub>2</sub>O. — 0.1156 g Sbst.: 0.0726 g BaSO<sub>4</sub>.  
 C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>S (374.25). Ber. C 51.30, H 5.93, S 8.56. Gef. C 51.21, H 5.89, S 8.62.  
 $[\alpha]_D^{21} = +34.3^\circ$  (Chloroform, c = 1.924).

Das neue Isomere ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, auch ziemlich gut in Äther, dagegen sehr schwer in kaltem Alkohol, Methylalkohol und Benzin.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns bei den in den Mitteilungen II bis VI beschriebenen Arbeiten in bereitwilligster Weise mit Chemikalien unterstützt hat, möchten wir auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank zum Ausdruck bringen.