

Glykokoll, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ .....	S. G. 1.16	C = 0.68	K = $1.2 \times 10^{-10}$
Essigsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ .....	„ 1.07	C = 0.78	K = $1.75 \times 10^{-6}$
Monochlor-essigsäure, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COOH}$ .	„ 1.39 (fl.)	C = 0.86	K = $1.55 \times 10^{-3}$
Dichlor-essigsäure, $\text{CHCl}_2\cdot\text{COOH}$ .....	„ 1.55 (fl.)	C = 0.98	K = $5.1 \times 10^{-2}$
Trichlor-essigsäure, $\text{CCl}_3\cdot\text{COOH}$ .....	„ 1.62	C = 1.12	K = $2 \times 10^{-1}$

Da die Kontraktion des Salzes funktionell von der Kontraktion der es bildenden Base und Säure abhängig ist, so ist es selbstverständlich, daß wir auch in der Kontraktionsreihe der verschiedenen Salze einer und derselben Säure eine um so intensivere Volumverkleinerung erwarten müssen, je positiver das Metall ist. Die untenstehende Reihe der Chloride zeigt, daß unsere theoretische Voraussetzung der Wirklichkeit oft recht nahe kommt; die Kontraktion der Salze vermindert sich parallel mit dem Nachlassen des metallischen Charakters vom Cäsium bis zum Beryllium:

CsCl .....	S. G. 3.99	C = 0.48	BaCl <sub>2</sub> .....	S. G. 3.86	C = 0.76
RbCl .....	„ 2.76	C = 0.60	SrCl <sub>2</sub> .....	„ 3.05	C = 0.79
KCl .....	„ 1.99	C = 0.61	CaCl <sub>2</sub> .....	„ 2.22	C = 0.86
NaCl .....	„ 2.17	C = 0.67	MgCl <sub>2</sub> .....	„ 2.32	C = 0.88
LiCl .....	„ 2.07	C = 0.70	BeCl <sub>2</sub> .....	„ 1.90	C = 1.12

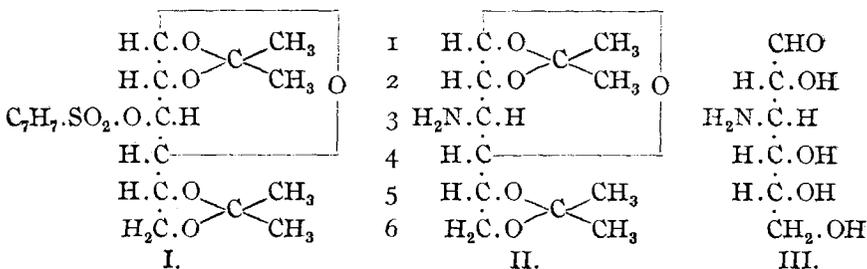
Iwanowo-Wosnessensk, Abteilung für allgemeine Chemie des Polytechnischen Instituts, 10. Januar 1926.

#### 114. Karl Freudenberg, Otto Burkhardt und Emil Braun<sup>1)</sup>: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, VIII.<sup>2)</sup>: Eine neue Amino-glucose.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 24. Februar 1926.)

Auf dem gleichen Wege, der unlängst zum Galaktosyl-6-amin führte<sup>3)</sup>, läßt sich, wenn auch viel weniger leicht, das 3-Hydroxyl der Glucose durch die Aminogruppe ersetzen:



Diaceton-3-toluolsulfo-glucose (I) liefert mit alkohol. Ammoniak bei 170° das Diaceton-glucosyl-3-amin (II), das unter Einwirkung verdünnter Säure den freien Amino-zucker, das Glucosyl-3-amin (III),

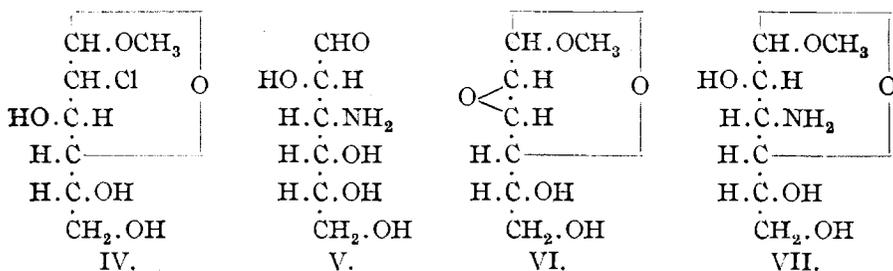
<sup>1)</sup> Aus den Dissertationen O. Burkhardt, Freiburg 1925, und E. Braun, Karlsruhe 1926/27. Der Anteil der beiden Bearbeiter ist im Versuchsteil kenntlich gemacht.

<sup>2)</sup> VII. Mitteilung: B. 59, 100 [1926].

<sup>3)</sup> K. Freudenberg und A. Doser, B. 58, 295 [1925]; vergl. K. Freudenberg und K. Smeykal, B. 59, 100 [1926].

ergibt. Der Amino-zucker ist ein Sirup, aber er bildet eine Reihe krystallisierter Derivate: das Hydrochlorid des Amino-methylglucosids, den *N*-Benzoyl-aminozucker, die 3-Amino-gluconsäure, sowie ein Osazon.

Vor einigen Jahren haben E. Fischer, M. Bergmann und H. Schotte<sup>4)</sup> aus Methylglucosid-2-chlorhydrin (IV) durch Einwirkung von Ammoniak ein „Methyl-epi-glucosamin“ bereitet, das nach ihrer Ansicht die Aminogruppe in 2- oder 3-Stellung tragen sollte. P. A. Levene und G. M. Meyer<sup>5)</sup> haben daraus den sirupösen Amino-zucker und aus diesem ein krystallines Osazon hergestellt, das sich als das Osazon eines Amino-zuckers erwies. Da für die Aminogruppe die 2-Stellung nicht mehr in Betracht kam, teilten sie dem „Epi-glucosamin“ die Formel eines Glucosyl-3-amins (V) zu. Bereits E. Fischer und seine Mitarbeiter vermuteten als Zwischenprodukt der Umsetzung ein Äthylenoxyd VI.



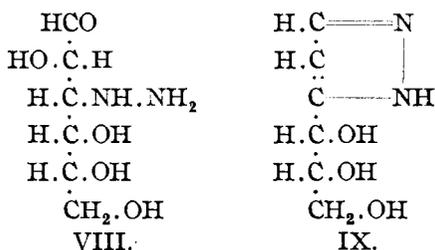
Dem „Methyl-epi-glucosamin“ käme demnach die Formel VII zu. Über die sterische Anordnung der Atome 2 und 3 haben sich die amerikanischen Autoren nicht ausgesprochen. Wir wählen die hier wiedergegebene Formulierung aus folgenden Gründen: im Chlorhydrin IV ist die Konfiguration des Kohlenstoffatoms 3 bestimmt. Die Bindung zwischen diesem Atom und seinem Sauerstoffatom bleibt beim Übergang in das Äthylenoxyd VI unangetastet. Dieses sollte somit die Mannose-Konfiguration haben. Da sich das Äthylenoxyd am Atom 3 öffnet, bleibt bei dem Übergange von VI nach VII nunmehr die Konfiguration des Atoms 2 erhalten, während das Atom 3 wahrscheinlich die umgekehrte Anordnung einnimmt, da sich Äthylenoxyde gewöhnlich in diesem Sinne öffnen. Wir sind uns vollkommen bewußt, daß diese Ableitung keineswegs bewiesen ist; immerhin paßt hierzu die Feststellung, daß das Amino-methylglucosid Fischers (VII) vom entsprechenden Derivate unseres Amino-zuckers (III) verschieden ist. Der Unterschied konnte jedoch auf der Anordnung der Atome 1 und 2 beruhen; aber auch die Osazone der Zucker III und V weisen Unterschiede auf, die nur durch die verschiedene Konfiguration der Atome 3 verursacht sein können. Trifft die Ableitung der Formel V das Richtige, so wäre unserem Amino-zucker die vorweggenommene Konfiguration III zuzuschreiben; er wäre ein echtes Derivat der Glucose und trüge den Namen Glucosyl-3-amin zu Recht. Zu der Frage, ob bei dem Ersatz des Toluolsulfoxyl-Restes (vergl. I) durch die Aminogruppe Umkehrung eintreten kann oder nicht, läßt sich nur bemerken, daß die Systeme I und II in sterischer Hinsicht ungemein stabil sind und die Umkehrung deshalb erschwert sein könnte;

<sup>4)</sup> B. 53, 540 [1920].

<sup>5)</sup> Journ. biol. Chem. 55, 221 [1923].

tatsächlich liefert das dem Amin II entsprechende Hydrazin-Derivat<sup>6)</sup> durch Oxydation Diaceton-glucose zurück (doppelte oder keine Umkehrung).

Bei alledem wird, was keineswegs bewiesen ist, vorausgesetzt, daß der Amino-zucker E. Fischers (V) tatsächlich die Aminogruppe in Stellung 3 enthält. Wir konnten die Richtigkeit dieser Annahme von Levene und Meyer bestätigen. Es war zu vermuten, daß sich Hydrazin bei der Einwirkung auf das Chlorhydrin IV entsprechend wie Ammoniak verhalten würde. Dieselbe Reaktionsfolge mußte alsdann über VI zu einem Hydrazino-zucker VIII führen, der sich zwar nicht fassen ließ, aber mit guter Ausbeute durch Salzsäure in das schon bekannte Glyceryl-pyrazol (IX)<sup>7)</sup> überführt werden konnte.



Da die Umsetzung der Diaceton-toluolsulfo-glucose (I) mit Ammoniak sehr unbefriedigend verläuft, wurden die entsprechenden  $\beta$ -Naphthalin-sulfo- und Äthansulfo-Derivate hergestellt. Sie verhalten sich jedoch gegen Ammoniak ebenso. Aus den analogen Derivaten der  $\alpha$ -Diaceton-fructose konnte überhaupt kein Amin bereitet werden.

Von sonstigen Ergebnissen, über die später Mitteilung erfolgt, sei die Synthese einer 6-Glucosido-diaceton-galaktose (Schmp. des Acetylderivats 141<sup>0</sup>) erwähnt.

### Beschreibung der Versuche.

Diaceton-glucosyl-3-amin (Burkhart).

5 g feingepulverte Diaceton-toluolsulfo-glucose werden im Einschlußrohr in 50 ccm einer bei 15<sup>0</sup> gesättigten alkohol. Ammoniak-Lösung durch Schütteln und gelinde Erwärmung in Lösung gebracht. Alsdann wird langsam auf 172<sup>0</sup> angewärmt und 40 Stdn. möglichst genau auf dieser Temperatur gehalten. Der dunkle Rohrinhalt wird mit 80 ccm Wasser versetzt und bei Unterdruck auf 30 ccm eingeeengt. Dabei fällt ein Rest des unveränderten Ausgangsmaterials aus. Das Filtrat wird mit 15 ccm einer 45-proz. Kalilauge versetzt und ausgeäthert und der Äther-Rückstand unter 1–2 mm Druck im Säbelkolben destilliert. Das bis 140<sup>0</sup> übergelende Amin erstarrt alsbald und wird zwischen gehärtetem Filtrierpapier bei 150 Atm. ausgepreßt. Die fast farblose Krystallmasse wiegt 0.3 g (16%). Durch mehrmalige Krystallisation aus Ligroin (70–90<sup>0</sup>) werden schöne, farblose Nadeln gewonnen. Schmp. 92–93<sup>0</sup>.

Das Amin löst sich leicht im Wasser, Alkoholen, Essigester und Chloroform, schwerer in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin.

<sup>6)</sup> K. Freudenberg und Fr. Brauns, B. 55, 3233 [1922].

<sup>7)</sup> K. Freudenberg und A. Doser, B. 56, 1243 [1923].

Zur Analyse<sup>6)</sup> wurde bei 65° unter 12 mm Druck getrocknet. 4.722 mg Sbst.: 9.653 mg CO<sub>2</sub>, 3.540 mg H<sub>2</sub>O. — 8.939 mg Sbst.: 0.417 ccm N (19°, 752 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N (259.17). Ber. C 55.57, H 8.17, N 5.40. Gef. C 55.77, H 8.39, N 5.39.

$[\alpha]_{578}^{18}$  in Acetylen-tetrachlorid = (+3.18° × 4.564) : (0.2268 × 1.58 × 1.00) = +40.5°.

Benzoylderivat: 2 g des rohen destillierten Amins werden mit 9 ccm 2-n. Natronlauge und 1 ccm Benzoylchlorid kräftig geschüttelt. Die bald erstarrende Reaktionsmasse wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und 2-mal aus Ligroin mit Tierkohle umkrystallisiert. Schmp. 142—143°. Ausbeute 1.7 g.

3.855 mg Sbst.: 8.890 mg CO<sub>2</sub>, 2.560 mg H<sub>2</sub>O. — 8.176 mg Sbst.: 0.261 ccm N (17°, 751 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N (363.20). Ber. C 62.78, H 6.93, N 3.85. Gef. C 62.91, H 7.43, N 3.72.

$[\alpha]_{578}^{18}$  in Acetylen-tetrachlorid = (+8.08° × 4.538) : (0.2403 × 1.579 × 1.00) = +96.64°.

#### Glucosyl-3-[benzoyl-amin] (Burkhart).

1.5 g des Diaceton-benzoylamins werden in einer Druckflasche mit 30 ccm einer Mischung gleicher Volumteile *n*-Schwefelsäure und Äthylalkohol auf 70° erwärmt. Nach 6 Stdn. ist das erwartete Reduktionsvermögen gegenüber Fehlings Lösung erreicht. Zur Vermeidung von Glucosid-Bildung ist es ratsam, erst 5 Stdn. zu erwärmen, dann den Alkohol im Vakuum zu vertreiben, mit Wasser wieder auf 30 ccm aufzufüllen und die nunmehr wasser-lösliche Substanz weitere 2 Stdn. auf 70° zu halten. Nach Entfernung der Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd wird im Vakuum eingedampft, der Sirup in Aceton gelöst, von geringen Mengen Mineralsubstanz abfiltriert, getrocknet und aus Essigester krystallisiert. Die Abscheidung (weiße Nadelbüschel) dauert mehrere Tage. Schmp. 128—130°.

5.430 mg Sbst.: 10.815 mg CO<sub>2</sub>, 3.145 mg H<sub>2</sub>O. — 12.700 mg Sbst.: 0.553 ccm N (17°, 752 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N (283.14). Ber. C 55.10, H 6.05, N 4.94. Gef. C 54.34, H 6.48, N 5.07.

#### Phenylosazon des Glucosyl-3-amins (Braun).

1.5 g Diaceton-glucosyl-amin werden mit 15 ccm 2-proz. Salzsäure 2 Stdn. im offenen Gefäß auf 70° erwärmt. Nach Zugabe von 60 ccm Wasser werden 3 g wasser-haltiges Natriumacetat, 2 g Phenyl-hydrazin und 3 ccm Eisessig zugesetzt. Alsdann wird 2 Stdn. auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten 2 Stdn. in Eis gestellt. Das Osazon wird mit viel trockenem Äther gewaschen, in warmem Glykolchlorhydrin gelöst und vorsichtig mit Äther gefällt. Ausbeute 0.15 g; Zers.-Pkt. 207° (korr.). Das Osazon bildet hell-ockergelbe Krystallnadelchen. Die Drehung wurde in einem Gemisch von 4 Volumteilen Pyridin und 6 Volumteilen 50-proz. wäßrigem Methylalkohol gemessen.

$[\alpha]_{578}^{18}$  = (−0.13° × 20) : (2.0 × 0.023) = −56° (± 7),

(−0.25° × 20) : (2.0 × 0.044) = −61° (± 4),

(−0.17° × 20) : (2.0 × 0.031) = −57° (± 5).

Durchschnitt = −58° (± 6).

4.247 mg Sbst.: 0.710 ccm N (18°, 758 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> (357.23). Ber. N 19.61. Gef. N 19.56.

<sup>6)</sup> Die Mikroanalysen dieser Arbeit sind teils von Hrn. Fr. Blümmel, teils von Hrn. E. Braun ausgeführt worden.

## 1-Methylglucosyl-3-amin-Hydrochlorid (Braun).

1 g Diaceton-glucosyl-amin wird in 50 ccm wasserfreiem Methylalkohol, der 0.5 g Chlorwasserstoff enthält, 30 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Lösungsmittel wird bei Unterdruck verjagt und der krystalline Rückstand 2-mal aus wenig Äthylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0.4 g. Schmelzpunkt gegen 207° (unter Zersetzung).

$[\alpha]_{578}^{18}$  in Wasser =  $(-2.40^{\circ} \times 1.092) : (1.00 \times 0.054 \times 1.04) = -46.6^{\circ}$ ; eine andere Probe zeigte  $-45.9^{\circ}$ .

6.372 mg Sbst.: 0.326 ccm N (18°, 756 mm). — 7.166 mg Sbst.: 4.436 mg AgCl.  $C_7H_{16}O_5NCl$  (229.60). Ber. N 6.10, Cl 15.44. Gef. N 5.86, Cl 15.32.

Auch aus diesem Glucosid läßt sich nach der Hydrolyse das oben beschriebene Glucosid gewinnen.  $[\alpha]_{578}^{18} = -61^{\circ} (\pm 4)$ .

Das „Methyl-epi-glucosamin“ von E. Fischer, M. Bergmann und H. Schotte schmilzt bei 210–211° unt. Zers. und hat in 10-proz. wäßriger Lösung eine spez. Drehung von  $-147^{\circ}$ .

Das Osazon des „Epi-glucosamins“ hat nach P. A. Levene und G. M. Meyer die spez. Drehung von  $-41^{\circ}$  (1-proz. Lösung in einem Gemisch von 4 Volumteilen Pyridin und 6 Volumteilen 50-proz. wäßrigem Methylalkohol).

Wir haben das Osazon gleichfalls hergestellt und genau wie das oben beschriebene Phenylosazon des Glucosyl-3-amins umkrystallisiert und die Drehung in demselben Lösungsmittel gemessen. Die Farbe der Krystalle ist citronengelb.

$$\begin{aligned} [\alpha]_{578}^{18} &= (-0.11^{\circ} \times 17.8) : (2.0 \times 0.024 \times 0.95) = -43^{\circ} (\pm 6), \\ &(-0.09^{\circ} \times 16.5) : (2.0 \times 0.020 \times 0.95) = -40^{\circ} (\pm 7). \\ \text{Durchschnitt} &= -42^{\circ} (\pm 7). \end{aligned}$$

## 3-Amino-gluconsäure (Burkhart).

3 g reines Diaceton-glucosyl-3-amin werden 2 Stdn. in 30 ccm 2-proz. Salzsäure auf 70° erwärmt. Dann wird mit 10 g Quecksilberoxyd<sup>9)</sup> noch  $\frac{1}{2}$  Stde. unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich 5 Min. gekocht. Aus dem heißen Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff das Quecksilber entfernt, dann wird im Vakuum eingeeengt und mit Alkohol versetzt. Die ausfallende Säure wird aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 168° (unt. Zers.). Ausbeute 0.6 g.

8.113 mg Sbst.: 10.911 mg  $CO_2$ , 4.796 mg  $H_2O$ . — 4.880 mg Sbst.: 0.309 ccm N (19°, 750 mm).

$C_6H_{12}O_6N$  (195.11). Ber. C 36.91, H 6.71, N 7.18. Gef. C 36.69, H 6.61, N 7.31.

$$[\alpha]_{578}^{18} \text{ in Wasser} = (+0.19^{\circ} \times 1.654) : (0.0486 \times 0.50 \times 1.00) = +13^{\circ}.$$

## Diaceton-glucosyl-3-tetramethylammoniumjodid (Burkhart).

5 g Diaceton-toluolsulfo-glucose werden mit 50 ccm Methylalkohol, der 3–4 g Dimethylamin enthält, 36 Stdn. auf 160° erhitzt. Die Aufarbeitung ist dieselbe wie beim Diaceton-glucosyl-amin. Das Reaktionsprodukt ist in der Fraktion enthalten, die von 85° bis 115° unter einem Druck von 2 mm übergeht. Das Jodmethylat entsteht sofort bei der Zugabe von Jodmethyl. Es läßt sich aus Essigester umkrystallisieren.

<sup>9)</sup> H. Pringsheim und G. Ruschmann, B. 48, 681 [1915].

5.260 mg Sbst.: 8.060 mg CO<sub>2</sub>, 3.165 mg H<sub>2</sub>O. — 7.655 mg Sbst.: 0.225 ccm N (19°, 759 mm). — 9.712 mg Sbst.: 5.257 mg AgJ.

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>NJ (429.15). Ber. C 41.95, H 6.58, N 3.26, J 29.57.  
Gef. „ 41.80, „ 6.73, „ 3.43, „ 29.26.

$[\alpha]_{578}^{18}$  in Wasser = (+ 4.97° × 2.243) : (0.2255 × 1.00 × 1.00) = + 49.5°.

Trioxypropyl-pyrazol aus Methylglucosid-2-chlorhydrin (Braun).

5 g der Chlorverbindung<sup>10)</sup> werden in 15 ccm wasserfreiem Hydrazin 20 Stdn. auf 100° erlitzt. Das überschüssige Hydrazin wird bei 12 mm abdestilliert und der Rückstand in 50 ccm Salzsäure (D. 1.19) gelöst. Das sich abscheidende Hydrazin-Hydrochlorid wird durch Schleudern abgetrennt; die klare Flüssigkeit bleibt noch 20 Stdn. bei 18° stehen und wird im Exsiccator eingetrocknet. Der zum Teil krystalline Rückstand wird mit heißem Propylalkohol ausgezogen. Aus diesem krystallisiert das Pyrazol-Derivat aus; anhaftender Sirup wird durch Auspressen bei 200 Atm. entfernt. Man löst in wenig Wasser, kocht 5 Min. lang mit Tierkohle, dampft im Vakuum ein und krystallisiert den farblosen Rückstand aus Propylalkohol um. Ausbeute 1.2 g. Das Produkt ist mit dem früher beschriebenen Glycerinopyrazol-Hydrochlorid<sup>11)</sup> identisch. Schmp. 139° (korr., Mischprobe).

$[\alpha]_{578}^{18}$  in Wasser = (+ 0.26° × 1.152) : (0.0546 × 1.00 × 1.02) = + 5.37°, früher wurden + 5.40° gefunden.

10.868 mg Sbst.: 7.898 mg AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, HCl (194.6). Ber. Cl 18.23. Gef. Cl 17.98.

2.5.6-Triacetyl-3-toluolsulfo-glucose-1-bromhydrin<sup>12)</sup> (Burkhart).

10 g Diaceton-toluolsulfo-glucose werden mit 60 ccm bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff übergossen. Die Lösung wird 24—36 Stdn. bei 0° verschlossen aufbewahrt. Die mit Krystallen durchsetzte Masse wird mit dem doppelten bis dreifachen Volumteil Äther verdünnt und abgesaugt; die Krystalle werden mit kaltem Äther gewaschen, bis sie farblos sind und nicht mehr nach Bromwasserstoff riechen. Sie sind im Exsiccator über Calciumoxyd monatelang haltbar. Schmp. 152°. Ausbeute 5 g.

2.5.6-Triacetyl-3-toluolsulfo-glucose (Burkhart).

5 g Bromverbindung werden in 100 ccm Aceton gelöst und mit 3 g Silbercarbonat geschüttelt, bis alles Brom gebunden ist. Das Filtrat wird bei Unterdruck eingedampft und der Rückstand aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 175°. Ausbeute 3.5 g. Die Substanz ist in Alkohol leicht löslich, schwerer in Essigester. Sie ist in Wasser unlöslich.

0.1650 g Sbst.: 0.3000 g CO<sub>2</sub>, 0.0806 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>11</sub>S (460.26). Ber. C 49.55, H 5.25. Gef. C 49.60, H 5.46.

$[\alpha]_{578}^{18}$  in Aceton = (+ 2.89° × 7.681) : (0.5135 × 0.8187 × 1.00) = + 52.8°.

Sie läßt sich leicht in die früher beschriebene 1.2.5.6-Tetracetyl-3-toluolsulfo-glucose<sup>13)</sup> verwandeln. 1 g wird in 7 ccm Pyridin gelöst, mit 1 g Essigsäure-anhydrid versetzt und 24 Stdn. aufbewahrt. Alsdann wird in 150 ccm 2-n. Schwefelsäure gegossen und das langsam erstarrende

<sup>10)</sup> E. Fischer, M. Bergmann und H. Schotte, l. c.

<sup>11)</sup> K. Freudenberg und A. Doser, l. c.; vergl. K. Freudenberg und R. M. Hixon, B. 56, 2119, Anm. 3 [1923].

<sup>12)</sup> K. Freudenberg und O. Ivers, B. 55, 939 [1922].

<sup>13)</sup> B. 55, 937 [1922].

Reaktionsprodukt abfiltriert. Die Krystalle werden mit Äther verrieben und schmelzen wie das frühere Produkt bei 171–172° (Mischprobe).

### 3-Toluolsulfo- $\alpha$ -diaceton-fructose (Burkhart).

10 g  $\alpha$ -Diaceton-fructose werden in 50 ccm trockenem Benzol gelöst, mit Natrium im Überschuß versetzt, nach Aufhören der lebhaften Gasentwicklung erwärmt und alsdann vor Luftfeuchtigkeit geschützt 15 Stdn. bei 20° sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit ist die Wasserstoff-Entwicklung beendet; das überschüssige Natrium wird entfernt und die Lösung mit 5 g Toluol-sulfochlorid (0.7 Mol.) versetzt. Die Umsetzung vollzieht sich sofort. Die Flüssigkeit wird mit Wasser versetzt und im Vakuum eingedampft, bis alles Benzol übergegangen ist. Das bald erstarrende Reaktionsprodukt wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 97°. Ausbeute 8 g.

0.2872 g Sbst.: 0.5780 g CO<sub>2</sub>, 0.1681 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>S (414.28). Ber. C 55.05, H 6.33. Gef. C 54.92, H 6.55.

$[\alpha]_{578}^{20}$  in Acetylen-tetrachlorid =  $(-18.38^{\circ} \times 4.424) : (0.3246 \times 1.00 \times 1.571) = -159.5^{\circ}$ .

Die entsprechende Verbindung der  $\beta$ -Diaceton-fructose<sup>14)</sup> schmilzt bei 83° und dreht in Alkohol 27° nach links.

### Diaceton-3- $\beta$ -naphthalinsulfo-glucose (Burkhart).

Aus 10 g Diaceton-glucose, in 30 ccm trockenem Äther gelöst, wird mit 3 g blanken Natriumstückchen die Natriumverbindung hergestellt. Nach Entfernung des überschüssigen Natriums wird die Lösung von 5.5 g Naphthalin- $\beta$ -sulfochlorid in 20 ccm Äther zugesetzt. Die Reaktion geht sofort vorstatten. Nach Zugabe von Wasser wird der Äther im Vakuum verjagt und das abfiltrierte Reaktionsprodukt aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 101–102°. Ausbeute 5 g.

0.1446 g Sbst.: 0.3116 g CO<sub>2</sub>, 0.0798 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>S (450.28). Ber. C 58.64, H 5.82. Gef. C 58.79, H 6.18.

$[\alpha]_{578}^{18}$  in Acetylen-tetrachlorid =  $(-6.85^{\circ} \times 5.375) : (0.3346 \times 1.00 \times 1.577) = -69.7^{\circ}$ .

### Diaceton-3-äthansulfo-glucose (Burkhart).

10 g getrocknete, feingesiebte Diaceton-glucose werden in 3.4 g Pyridin gelöst und mit 5 g Äthan-sulfochlorid versetzt. Nach 3 Tagen wird die hartgewordene Reaktionsmasse mit viel Wasser zerrieben, mit verd. Soda-lösung gewaschen und aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 84–85°. Ausbeute 7 g.

4.710 mg Sbst.: 8.250 mg CO<sub>2</sub>, 3.015 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>S (352.26). Ber. C 47.70, H 6.87. Gef. C 47.78, H 7.16.

$[\alpha]_{578}^{20}$  in Acetylen-tetrachlorid =  $(-5.12^{\circ} \times 3.287) : (0.2079 \times 1.00 \times 1.575) = -51.58^{\circ}$ .

### 3-Äthansulfo- $\alpha$ -diaceton-fructose (Burkhart).

Die Verbindung wird wie die vorige hergestellt. Schmp. 100–101°. Ausbeute 4 g.

4.940 mg Sbst.: 8.650 mg CO<sub>2</sub>, 3.145 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>S (352.26). Ber. C 47.70, H 6.86. Gef. C 47.77, H 7.12.

$[\alpha]_{578}^{20}$  in Acetylen-tetrachlorid =  $(-16.08^{\circ} \times 4.177) : (0.2605 \times 1.00 \times 1.576) = -163.62^{\circ}$ .

<sup>14)</sup> H. Ohle und J. Koller, B. 57, 1575 [1924].