

## 286. Heinz Ohle und Kurt Spencker:

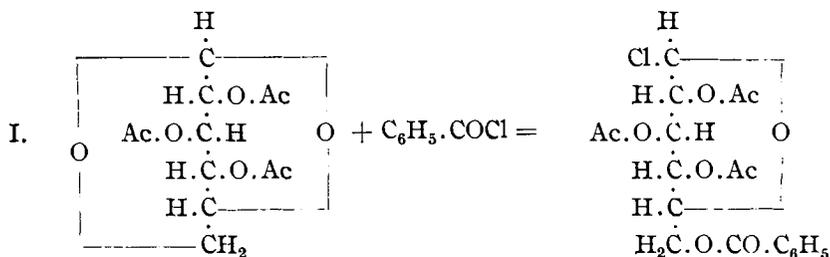
## Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Derivate, VII.: Die Konstitution einiger Mono-acyl-derivate der Mono-aceton-glucose und die Ringstruktur der Glucose.

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

(Eingegangen am 12. Juli 1926.)

In früheren Arbeiten ist gezeigt worden, daß bei der direkten Veresterung der Mono-aceton-glucose mit je einem Mol. Benzoylchlorid<sup>1)</sup>, Toluol-*p*-sulfochlorid<sup>2)</sup> oder Chlor-sulfonsäure<sup>3)</sup> die Acylgruppe nicht das H-Atom des am C-Atom 3 haftenden Hydroxyls substituiert. Aus dem Ergebnis der an der 3-Benzoyl-mono-aceton-glucose beobachteten Acyl-Wanderung wurde ferner in Analogie zu den Befunden von E. Fischer<sup>4)</sup>, sowie von E. Fischer, Pfähler und Brauns<sup>5)</sup> der Schluß gezogen, daß in der krystallisierten Benzoyl-mono-aceton-glucose vom Schmp. 195—197<sup>0</sup> der Säure-Rest die primäre Carbinol-Gruppe besetzt hat.

Wir haben inzwischen versucht, direktere Beweise für diese Auffassung zu sammeln, und haben zunächst als Ausgangspunkt für diese Untersuchungen das Triacetat des Lävoglucosans (I) gewählt, in dem eine 1.6-Sauerstoff-Brücke mit Sicherheit nachgewiesen ist. Man konnte daher erwarten, daß es unter Öffnung dieses Ringes Benzoyl- oder Toluol-*p*-sulfochlorid in der Weise anlagerte, daß das Chlor an das C-Atom 1, der organische Säure-Rest an das C-Atom 6 tritt, entsprechend der folgenden Formulierung:



Es zeigte sich indessen, daß diese 1.6-Sauerstoff-Brücke außerordentlich stabil ist und eine Reaktion erst unter so energischen Bedingungen erfolgt, daß die recht empfindlichen Anlagerungs-Produkte bereits der Zersetzung anheimfallen.

Wir wandten uns daher dem 6-Brom-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid (II) zu, in der Absicht, das Brom gegen den Benzoesäure- oder Toluol-sulfonsäure-Rest auszutauschen. Dies gelang nach vielen negativen Versuchen nur beim Benzoat, und zwar durch Umsetzung mit Silberbenzoat in siedendem Pyridin. Jedoch ist auch hier die Ausbeute außerordentlich schlecht. Wir erhielten nur wenige Milligramme des 6-Benzoyl-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosids.

Dieses mangelhafte Ergebnis dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Hauptmenge des Bromkörpers mit dem Pyridin gemäß der Gleichung:

1) H. Ohle, B. 57, 403 [1924].

2) H. Ohle und E. Dickhäuser, B. 58, 2593 [1925].

3) H. Ohle, Bio. Z. 136, 428 [1923].

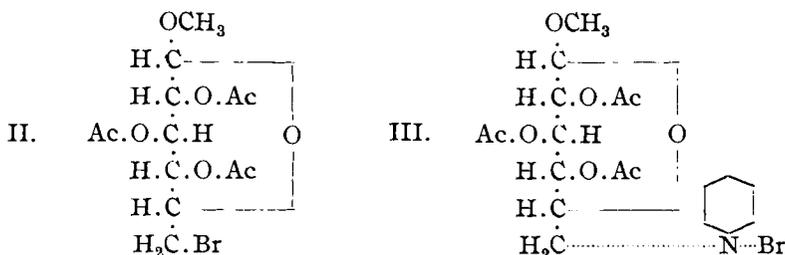
4) B. 53, 1621 [1920]. 5) B. 53, 1634 [1920].

$R.Br + N(C_5H_5) = R.N(C_5H_5).Br$  unter Bildung des Triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid-6-pyridiniumbromids (III) reagiert, das sich mit benzoesaurem Silber zu dem entsprechenden Benzoat umsetzt. Wir haben zwar dieses Pyridiniumsalz nicht isoliert, können aber auf seine Entstehung aus der Löslichkeit des größten Teils der Reaktionsprodukte in Wasser, sowie aus dem analogen Verlauf der Umsetzung mit toluol-sulfonsaurem Silber sichere Rückschlüsse ziehen. Auf einer teilweisen Zersetzung dieser Pyridinium-Verbindungen dürften die bei dieser Reaktion auftretenden Reduktions-Erscheinungen beruhen.

Kocht man das 6-Brom-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid in Pyridin-Lösung mit toluol-*p*-sulfonsaurem Silber, so erhält man nicht eine Spur des gewünschten 6-*p*-Toluolsulfo-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosids, sondern ausschließlich das gut krystallisierende toluol-*p*-sulfonsaure Salz des Triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid-6-pyridiniums (entsprechend Formel III).

Die schlechte Ausbeute an 6-Benzoyl-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid dürfte daher keinen Grund zu der Annahme bieten, daß seine Bildung mit Umlagerungen verknüpft ist. In dieser Verbindung liegt also ein Glucose-Derivat vor, das mit Sicherheit das Benzoyl in der primären Carbinolgruppe trägt. Es war daher die nächste Aufgabe, die vermeintliche 6-Benzoyl-mono-aceton-glucose in dieses Glucosid überzuführen.

Da Freudenberg und Ivers<sup>6)</sup> gezeigt haben, daß bei der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf Benzoyl- bzw. *p*-Toluolsulfo-di-aceton-glucose die Acylgruppe höchstens teilweise abgespalten wird, so übertrugen wir dieses Verfahren auch auf unsern Fall. Während jene Autoren ihre 3-Benzoyl-triacetyl-1-brom-glucose krystallisiert erhalten konnten, gelang es bei der Umsetzung der 6-Benzoyl-mono-aceton-glucose nicht, einen wohldefinierten Bromkörper zu fassen. Wir haben daher das sirupöse Rohprodukt mit Methylalkohol und Silbercarbonat in das entsprechend substituierte  $\beta$ -Methyl-glucosid umgewandelt. Dieses erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch mit dem aus dem 6-Brom-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid bereiteten 6-Benzoyl-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid.



Bei der Auswertung dieses Resultates ist zu berücksichtigen, daß die Behandlung der Benzoyl-mono-aceton-glucose vom Schmp. 195—197<sup>0</sup> mit Bromwasserstoff-Eisessig einen immerhin recht energischen Eingriff darstellt. Es sind daher Umlagerungen, insbesondere Acylverschiebungen, a priori nicht ausgeschlossen. Nun haben E. Fischer und Noth<sup>7)</sup> durch Acetonierung dieser 6-Benzoyl-mono-aceton-glucose mit Chlorwasserstoff als

<sup>6)</sup> B. 55, 939 [1922].    <sup>7)</sup> B. 51, 324 [1918].

Katalysator 3-Benzoyl-diaceton-glucose erhalten. Daraus geht also hervor, daß die Benzoylgruppe unter dem Einfluß von Säuren wieder an das am C-Atom 3 haftende Hydroxyl wandert. Wenn also bei der Umsetzung der 6-Benzoyl-mono-aceton-glucose mit Bromwasserstoff-Eisessig überhaupt eine Umesterung eintritt, so ist am wahrscheinlichsten, daß die 3-Benzoyl-triacetyl-brom-glucose von Freudenberg und Ivers entsteht. Diese liefert aber, wie wir festgestellt haben, bei der Umsetzung mit Methylalkohol und Silbercarbonat kein leicht krystallisierendes, substituiertes Methylglucosid.

Wir glauben daher aus diesem Tatsachen-Komplex mit Sicherheit den Schluß ziehen zu dürfen, daß in der krystallisierten Benzoyl-mono-aceton-glucose vom Schmp. 195—197° das Benzoyl in der primären Carbinolgruppe steht.

Auch die vermutliche 6-*p*-Toluolsulfo-mono-aceton-glucose vom Schmp. 108°<sup>2)</sup> liefert bei der Umsetzung mit Bromwasserstoff-Eisessig ein sirupöses Produkt, aus dem die Abscheidung der 6-*p*-Toluolsulfo-triacetyl-1-brom-glucose nicht gelang, während die von Freudenberg und Ivers aus *p*-Toluolsulfo-di-aceton-glucose gewonnene 3-*p*-Toluolsulfo-triacetyl-1-brom-glucose leicht krystallisiert. Auch die früher beschriebene 3-*p*-Toluolsulfo-mono-aceton-glucose<sup>2)</sup> gibt bei dieser Reaktion das von diesen Autoren beschriebene Produkt in gleich guter Ausbeute.

Setzt man nun das sirupöse Rohprodukt, das die vermutliche 6-*p*-Toluolsulfo-triacetyl-1-brom-glucose enthält, mit Methylalkohol und Silbercarbonat um, so gelangt man zu einem schön krystallisierenden substituierten  $\beta$ -Methylglucosid, das verschieden ist von dem Freudenberg'schen 3-*p*-Toluolsulfo-triacetyl- $\beta$ -methylglucosid. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß in dem neuen Isomeren tatsächlich das 6-*p*-Toluolsulfo-triacetyl- $\beta$ -methylglucosid vorliegt und in dem als Ausgangsmaterial dienenden Derivat der Mono-aceton-glucose die in Stellung 6 substituierte *p*-Toluolsulfo-Verbindung.

In demselben Sinne spricht der Vergleich der spezifischen Drehungen dieser Verbindungen, die wir in der folgenden Tabelle zusammenstellen:

Substanz	$[\alpha]_D$	Lösungsmittel
3-Benzoyl-mono-aceton-glucose .....	—26°	Alkohol
6-Benzoyl-mono-aceton-glucose .....	+ 7.4°	„
3- <i>p</i> -Toluolsulfo-mono-aceton-glucose .....	—12.2°	Chloroform
6- <i>p</i> -Toluolsulfo-mono-aceton-glucose .....	— 9.3°	„
6-Benzoyl-triacetyl- $\beta$ -methylglucosid .....	+ 15.15°	„
3- <i>p</i> -Toluolsulfo-triacetyl- $\beta$ -methylglucosid .....	—18.13°	„
6- <i>p</i> -Toluolsulfo-triacetyl- $\beta$ -methylglucosid .....	+ 12.03°	„

Man erkennt daraus, daß diejenigen Verbindungen, die den charakteristischen Substituenten in der am C-Atom 3 haftenden Hydroxylgruppe tragen, stärker links drehen als diejenigen, in denen er in der primären Carbinolgruppe steht, insbesondere aber, daß die Drehungen der beiden 6-Acyl-triacetyl- $\beta$ -methylglucoside von gleicher Größenordnung sind. Diese Übereinstimmung ist um so bemerkenswerter, als das Tetraacetyl- $\beta$ -methylglucosid fast

um den gleichen Betrag nach links dreht wie das 3-*p*-Toluolsulfo-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid.

Freilich können diese Analogie-Schlüsse noch nicht völlig befriedigen. Es soll daher versucht werden, auch das vermeintliche 6-*p*-Toluolsulfo-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid auf einem Wege darzustellen, der keine Zweifel an seiner Konstitution übrig läßt.

Bevor wir uns der Beschreibung der Versuche zuwenden, möchten wir noch auf einen Punkt eingehen, der uns für die Beurteilung der Ringstruktur dieser Verbindungen von großer Bedeutung zu sein scheint. Läßt man auf Mono- oder Di-aceton-glucose, sowie auf die hier erwähnten Mono-acyl-Derivate derselben Bromwasserstoff-Eisessig einwirken, so beobachtet man in allen Fällen ein ganz charakteristisches Farbenspiel über Rot, Violett, Blau nach Braun. Die Geschwindigkeit, mit der diese Farbenskala durchlaufen wird, hängt ab von der Anzahl und Stellung, sowie von der Natur der Substituenten. Sie ist am größten bei der Mono-aceton-glucose, am kleinsten bei den 6-Acyl-Derivaten. Ferner findet man in den sirupösen Rohprodukten dieser Umsetzung außer dem leichtbeweglichen Brom, das am Kohlenstoff-Atom 1 haftet, noch Brom in anderer Bindung, das bei der Behandlung mit Methylalkohol und Silbercarbonat — selbst in der Siedhitze — nicht ausgetauscht werden kann.

Diesen Erscheinungen begegnet man auffälligerweise nicht, wenn man die dritte *p*-Toluolsulfo-mono-aceton-glucose vom Schmp. 132<sup>02)</sup> dieser Reaktion unterwirft. Daraus geht also zunächst hervor, daß nicht das dabei abgespaltene Aceton oder dessen Brom-Derivate und Kondensationsprodukte dafür verantwortlich zu machen sind. Es sind nun bereits in der zitierten Arbeit verschiedene Gründe für die Annahme vorgebracht worden, daß in dieser 3-*p*-Toluolsulfo-mono-aceton-glucose eine andere Ringstruktur vorhanden ist als in der Mono-aceton-glucose selbst. Das abweichende Verhalten dieser Toluolsulfo-Verbindung bei der Bromwasserstoff-Eisessig-Reaktion paßt ausgezeichnet in diesen Rahmen hinein. Wir sind daher der Ansicht, daß die Farbenreaktion und das Auftreten von Substanzen mit festgebundenem Brom im engsten Zusammenhang stehen mit der furoiden Struktur der Mono- und Di-aceton-glucose.

Nun haben vor kurzem Charlton, Haworth und Peat<sup>8)</sup>, sowie Hirst<sup>9)</sup> die Ansicht ausgesprochen, daß entgegen der bisher üblichen Auffassung im  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-glucosid, sowie in der Glucose selbst eine 1,5-Sauerstoff-Brücke enthalten sei. Die von ihnen angewandten Arbeitsmethoden sind jedoch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, insbesondere ist der Rückschluß von der Struktur der Methyl-glucoside auf die des Zuckers selbst nicht genügend gestützt. Wenn auch die sehr sorgfältigen physikalisch-chemischen Untersuchungen von Riiber<sup>10)</sup> eine Strukturgleichheit der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose mit ihren Methyl-glucosiden wahrscheinlich machen, wird diese Auffassung durch die Tatsache sehr erschüttert, daß diese Glucoside unter viel energischeren Bedingungen entstehen als *h*-Methyl-glucosid, dem man auf Grund der Ergebnisse der englischen Forscher die furoide Struktur

<sup>8)</sup> Soc. 1926, 89.      <sup>9)</sup> Soc. 1926, 350.

<sup>10)</sup> B. 55, 3132 [1922]; 56, 2185 [1923]; 57, 1599 [1924].

zuerteilen sollte. Die Meinung der englischen Forscher ist denn auch nicht unwidersprochen geblieben<sup>11)</sup>.

Wir sind schon seit langem der gleichen Überzeugung wie die britischen Autoren und wollen hier zunächst einige der wichtigsten Tatsachen aus unserm reichhaltigen Versuchsmaterial anführen, die eindeutig für die pyroide<sup>12)</sup> Struktur der Glucose sprechen. Wie schon im ersten Abschnitt dieser Abhandlung dargelegt worden ist, lassen sich die Mono-acyl-Derivate der Mono- und Di-aceton-glucose teils in wohldefinierte substituierte 1-Brom-glucosen, teils in die entsprechenden  $\beta$ -Methyl-glucoside überführen. Wenn nun die bekannte Aceto-brom-glucose eine 1.4-Sauerstoff-Brücke besitzen würde, also die gleiche Ringstruktur wie die normalen Derivate der Mono- bzw. Di-aceton-glucose, so muß man erwarten, daß die Triacetyl-mono-aceton-glucose glatt in jenes Brom-Derivat übergeht. Triacetyl-mono-aceton-glucose zeigt nun bei der Umsetzung mit Bromwasserstoff-Eisessig das gleiche charakteristische Farbenspiel wie die Muttersubstanz, und in dem sirupösen Reaktionsprodukt findet man erhebliche Mengen fester gebundenen Broms. Der Reaktionsverlauf ist also nicht einsinnig. Wir haben die Reaktion in den verschiedensten Stadien unterbrochen, es war aber in keinem einzigen Falle möglich, Aceto-brom-glucose zu isolieren. Dieser Mißerfolg ist um so auffälliger, als Aceto-brom-glucose aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pentaacetyl-glucose bekanntlich ohne Schwierigkeit in sehr guter Ausbeute erhalten werden kann.

Es war jedoch denkbar, daß die Nebenprodukte die Krystallisation der Aceto-brom-glucose verhinderten. Wir versuchten daher, ihre Bildung auf indirektem Wege nachzuweisen: 1. durch Behandlung mit Methylalkohol und Silbercarbonat, 2. durch Umsetzung mit Acetanhydrid und Silberacetat, 3. durch Schütteln mit Pyridin und Silbersulfat nach dem Verfahren von Ohle und Bourjau<sup>13)</sup>, 4. durch Behandlung mit Pyridin und toluol-*p*-sulfosaurem Silber. Bei dieser letztgenannten Reaktion liefert Aceto-brom-glucose ein Gemisch der toluol-sulfonsauren Salze von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetraacetyl-glucosido-1-pyridinium, die in Wasser leicht löslich sind und sich auf Grund dieser Eigenschaft leicht von den andern Reaktionsprodukten, die bei der Umsetzung von Triacetyl-mono-aceton-glucose entstanden waren, abtrennen lassen müßten. Die  $\beta$ -Form besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen.

Alle 4 Methoden führten zu einem negativen Ergebnis. Aceto-brom-glucose hat sich also nicht in nachweisbarer Menge gebildet. Dieses Ergebnis ist unvereinbar mit der Annahme, daß diese Substanz die gleiche Sauerstoff-Brücke besitzt wie Mono- oder Di-aceton-glucose, und steht im Einklang mit einer Beobachtung von Irvine und Scott<sup>13a)</sup>, daß die aus Mono-aceton-glucose gewonnene Trimethyl-glucose gegenüber den andern bekannten Methyl-glucosen eine Sonderstellung einnimmt.

Nun ist aber Aceto-brom-glucose sowohl mit  $\beta$ -Methyl-glucosid als auch mit  $\beta$ -Glucose durch eindeutige Reaktionen verknüpft. Diese Verbindungen müssen also die gleiche Ringstruktur besitzen wie die Aceto-brom-glucose. Für sie liegt die Annahme einer amylenoxydischen Struktur am nächsten.

<sup>11)</sup> vergl. Freudenberg und Mitarbeiter, B. **59**, 103, 837 [1926], sowie Hudson, Am. Soc. **48**, 1431 [1926].

<sup>12)</sup> Aus Pyran analog gebildet wie furoid aus Furan.

<sup>13)</sup> B. **58**, 721 [1925]. <sup>13a)</sup> Soc. **103**, 569 [1913].

Damit steht im Einklang, daß weder  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose, noch ihre Methylglucoside mit Aceton zur Reaktion zu bringen sind, wenn man wasserfreies Kupfersulfat als Katalysator benutzt. Dieser negative Befund gewinnt dadurch an Gewicht, daß Galaktose<sup>14)</sup>, Mannose<sup>15)</sup> und Rhamnose<sup>16)</sup> unter denselben Bedingungen acetoniert werden, obgleich ihre Löslichkeit in Aceton von der gleichen Größenordnung ist wie die der Glucose.

Die Tatsache, daß  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylglucosid bereitwillig mit Benzaldehyd reagieren<sup>17)</sup>, spricht durchaus nicht gegen diese Annahme, und die Resultate, die Irvine und Scott<sup>18)</sup> bei der Konstitutions-Aufklärung dieser Kondensationsprodukte erhalten haben, sind gut vereinbar mit der Formel von 4.6-Benzyliden-methylglucosiden-(1.5)<sup>19)</sup>.

Auch das Lävoglucosan und die 1.6-Dibrom-triacetyl-glucose müssen dem pyroiden Typus angehören, denn das Triacetyl-lävoglucosan liefert bei der Behandlung mit Bromwasserstoff-Eisessig als Hauptprodukt Aceto-brom-glucose, die allerdings nicht direkt isoliert werden kann, sondern auf dem Wege über das entsprechende Methylglucosid-Derivat nachgewiesen worden ist. Die Reaktion verläuft also wenigstens zum Teil derart, daß die 1.6-Sauerstoff-Brücke unter Addition von Bromwasserstoff gesprengt wird, während die 1.5-Brücke erhalten bleibt. Aceto-dibrom-glucose geht aber einerseits durch Behandlung der normalen Pentacetate der Glucose mit flüssigem Bromwasserstoff, andererseits aus Triacetyl-lävoglucosan durch Einwirkung von Phosphorpentabromid hervor. Obgleich diese Umwandlungen unter sehr energischen Bedingungen verlaufen, bleibt die 1.5-Sauerstoff-Brücke dabei erhalten, wie sowohl aus den optischen Eigenschaften und dem chemischen Verhalten des Dibrom-Körpers<sup>20)</sup>, als auch aus den Untersuchungen von Brigl<sup>21)</sup> über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pentaacetyl-glucose hervorgeht.

Dann muß aber auch das 6-Benzoyl-triacetyl- $\beta$ -methylglucosid und höchstwahrscheinlich die entsprechende *p*-Toluolsulfo-Verbindung dem pyroiden Typus angehören. Das heißt: Bei der Behandlung der entsprechenden Derivate der Mono-aceton-glucose mit Bromwasserstoff-Eisessig springt die Sauerstoff-Brücke um. Den Reaktionsverlauf stellen wir uns so vor, wie ihn die schematische Darstellung auf S. 1842 wiedergibt und betrachten das oben hervorgehobene charakteristische Farbenspiel, sowie das Auftreten von Produkten mit fest gebundenem Brom als Symptome dieser Ringverlagerung.

Aus diesem Schema ersieht man sofort, daß Derivate einer normalen, pyroiden 1-Brom-glucose nicht entstehen können, wenn das am C-Atom 5 haftende Hydroxyl der Monoaceton-glucose blockiert ist. Einen solchen Fall haben wir bereits bei der Triacetyl-mono-aceton-glucose kennen gelernt. Die zu erwartende Tetraacetyl-1-brom-glucose-(1.4) konnte,

<sup>14)</sup> Ohle und Berend, B. 58, 2585 [1925].

<sup>15)</sup> dieselben, B. 58, 2590 [1925]. <sup>16)</sup> Berend, Dissertation.

<sup>17)</sup> vergl. van Ekenstein und Blanksma, R. 25, 153 [1906].

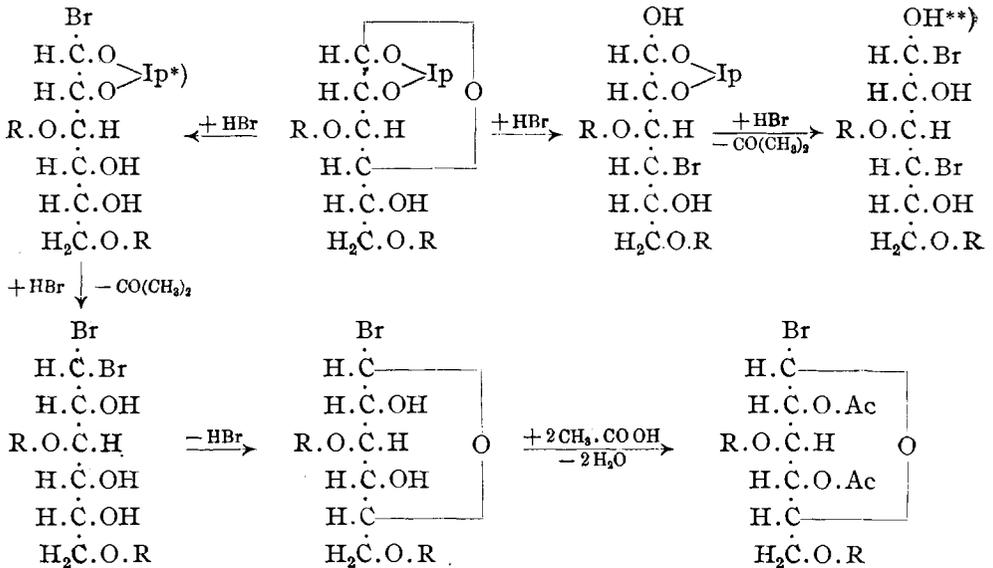
<sup>18)</sup> Soc. 103, 575 [1913].

<sup>19)</sup> Einen Beweis für diese Auffassung werden wir in Kürze mitteilen.

<sup>20)</sup> Auch darüber wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.

<sup>21)</sup> H. 116, [1921]; vergl. dazu auch E. Fischer und Armstrong, die durch Einwirkung von flüssigem Chlorwasserstoff, sowie v. Arlt, der mit  $\text{PCl}_5$  und  $\text{AlCl}_3$  aus Pentaacetyl-glucose Aceto-chlor-glucose erhielt, die die gleiche Ringstruktur besitzt wie Aceto-brom-glucose.

wie bereits erwähnt, nicht erhalten werden, doch haben wir in andern Fällen Acyl-Derivate dieser furoiden 1-Brom-glucose in krystallisiertem Zustand isolieren können. Mit dem Ausbau dieser Untersuchungen sind wir noch beschäftigt und behalten daher diese Ergebnisse einer besonderen Mitteilung vor.



\*) Ip = Isopropyliden =  $\text{>C} < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ; R = H, Acetyl, Benzoyl oder *p*-Toluolsulfo-Gruppe; Ac = Acetyl.

\*\*) Die weiteren Umwandlungsprodukte dieser hypothetischen Zwischenstufe sind fortgelassen worden, da über sie zur Zeit noch nichts Sicheres ausgesagt werden kann. Sie sind offenbar die Träger der Farbenreaktion.

Hier sei nur noch kurz auf die Konstitution der 3-*p*-Toluolsulfo-mono-aceton-glucose vom Schmp. 132<sup>o</sup> eingegangen. Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß diese Verbindung bei der Behandlung mit Bromwasserstoff-Eisessig nicht die typischen Erscheinungen einer Ringverlagerung zeigt. Wir schließen daraus, daß sie eine 1.5-Sauerstoff-Brücke enthält. Die resultierende *p*-Toluolsulfo-triacetyl-1-brom-glucose konnte nicht in krystallisierter Form gewonnen werden, und auch das daraus bereitete Methyl-glucosid-Derivat krystallisierte weder auf Animpfen mit den 3-, noch mit dem 6-*p*-Toluolsulfo-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid. Wir nehmen daher an, daß die Toluolsulfo-Gruppe das am C-Atom 4 haftende Hydroxyl besetzt hat, und erteilen dem Aceton-Körper die Konstitution einer 4-*p*-Toluolsulfo-1.2-isopropyliden-glucose-(1.5). Er ist somit das erste Derivat der normalen, pyroiden Mono-aceton-glucose. Mit der Aufklärung des Reaktions-Mechanismus, der zur Bildung dieser Substanz führt, sind wir noch beschäftigt, und wir hoffen, dabei auch einen gangbaren Weg zu finden, auf dem man zu der Muttersubstanz selbst gelangen kann.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir auch an dieser Stelle unsern ergebensten Dank für die bereitwillig gewährte materielle Unterstützung dieser Arbeiten aussprechen.

**Beschreibung der Versuche.**6-Benzoyl-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid-(1,5)  
aus 6-Benzoyl-mono-aceton-glucose.

5 g 6-Benzoyl-mono-aceton-glucose wurden in 40 ccm Bromwasserstoff-Eisessig gelöst und über Nacht (ca. 18 Stdn.) bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Die anfangs hellgelbe Lösung färbte sich nach ca. 3 Stdn. kirschrot, am anderen Morgen war sie tief blauviolett. Beim Eingießen in 1,5 l Eiswasser verschwand die Färbung, und der Bromkörper schied sich in weißen Flocken aus. Sie wurden abgesaugt, gut mit Eiswasser ausgewaschen, mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung nochmals mit Wasser, verd. Bicarbonat-Lösung und Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Es blieb ein dunkelgefärbter Sirup zurück, dessen methylalkoholische Lösung mit 3 g Silbercarbonat 48 Stdn. auf der Maschine geschüttelt wurde. Die Flüssigkeit zeigte dann noch immer die Brom-Reaktion, die jetzt aber erst nach Kochen mit konz. Salpetersäure eintritt, während das am C-Atom 1 gebundene Brom schon in der Kälte auch ohne Salpetersäure abgestoßen wird. Auch durch mehrstündiges Kochen der methylalkoholischen Lösung des Bromkörpers wird das Brom nicht ausgetauscht. Die vom Bromsilber befreite Lösung wurde daher im Vakuum eingedampft. Der verbleibende Sirup krystallisierte zum Teil beim Anreiben mit Alkohol. Die Krystalle waren nach einmaligem Umlösen aus verd. Alkohol brom-frei und hatten den Schmp. 127°, der sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte. Ausbeute 1 g 6-Benzoyl-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid. Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, weniger in Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther.

0.1303 g Sbst.: 0.2697 g CO<sub>2</sub>, 0.0690 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub> (424). Ber. C 56.6, H 5.7. Gef. C 56.47, H 5.92.

$[\alpha]_D^{19} = +15.15^\circ$  in Chloroform bei  $c = 1.650$ .

Weder durch Verkürzung, noch durch Verlängerung der Einwirkungszeit des Bromwasserstoff-Eisessigs auf 6-Benzoyl-mono-aceton-glucose gelang es, den Bromkörper in krystallisierter Form zu gewinnen. Auch die Ausbeute an Glucosid änderte sich dadurch nicht wesentlich.

6-Benzoyl-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid-(1,5)  
aus 6-Brom-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid-(1,5).

2 g der Bromverbindung wurden mit 1 g Silberbenzoat in 30 ccm trockenem Pyridin über Nacht (ca. 18 Stdn.) am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich bald unter Abscheidung von Bromsilber und Bildung eines Silberspiegels dunkelbraun. Der beim Eindampfen der filtrierten Pyridin-Lösung im Vakuum anfallende, noch Bromsilber enthaltende Sirup löste sich leicht in Methylalkohol, aus dem sich nach Entfärben mit Tierkohle beim freiwilligen Verdunsten allmählich geringe Mengen einer krystallisierten Substanz abschieden. Nach erneutem Umlösen aus Methylalkohol zeigten sie keine Brom-Reaktion mehr und hatten den Schmp. 127°, der sich bei weiterer Reinigung nicht mehr änderte. Der Schmelzpunkt eines Gemisches dieses Präparates mit dem aus 6-Benzoyl-mono-aceton-glucose gewonnenen lag bei der gleichen Temperatur, während eine Mischung mit dem Ausgangsmaterial bei 103° schmolz. Zur Analyse und Bestimmung der spez. Drehung reichten die Substanzmengen leider nicht aus.

6-*p*-Toluolsulfo-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid-(1.5)  
aus 6-*p*-Toluolsulfo-mono-aceton-glucose.

3.9 g 6-*p*-Toluolsulfo-mono-aceton-glucose wurden analog der Benzoyl-Verbindung mit Bromwasserstoff-Eisessig behandelt. Die Reaktion verlief unter den gleichen Erscheinungen wie dort. Die 6-*p*-Toluolsulfo-triacetyl-1-brom-glucose-1.5 konnte hier ebenfalls nicht isoliert werden. Die Umsetzung scheint hier in erhöhtem Maße in der zweiten Richtung zu verlaufen, die zu Verbindungen mit fester gebundenem Brom führt, denn die Ausbeute an Glucosid betrug nur 0.5 g. Das 6-*p*-Toluolsulfo-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid wurde durch Umkrystallisieren aus gewöhnlichem Alkohol rein erhalten und zeigte den Schmp. 155°. Es ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Äther, unlöslich in Wasser und Benzin.

0.1065 g Sbst.: 0.1981 g CO<sub>2</sub>, 0.0529 g H<sub>2</sub>O. — 0.1536 g Sbst.: 0.0759 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>S (474.3). Ber. C 50.60, H 5.52, S 6.74. Gef. C 50.70, H 5.56, S 6.79.  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +12.03° in Chloroform bei c = 2.828.

3-*p*-Toluolsulfo-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid-(1.5)  
aus 3-*p*-Toluolsulfo-mono-aceton-glucose.

Die Reaktion verläuft in der gleichen Weise, wie sie Freudenberg und Ivers, l. c., <sup>6)</sup> bei der Toluolsulfo-diaceton-glucose beschrieben haben. Es sei nur hervorgehoben, daß auch hier die Farbenänderungen über Rot und Violett gehen, daß aber im Gegensatz zu den 6-Acyl-Derivaten die Flüssigkeit nach 20 Stdn. schon braun gefärbt ist. Für das 3-*p*-Toluolsulfo-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid fanden wir den Schmp. 131—132° und [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>19</sup> = -18.13° in Chloroform bei c = 3.364.

Toluol-*p*-sulfonsaures Salz des Triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid-  
6-pyridiniums aus 6-Brom-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid.

Man löst äquimolekulare Mengen 6-Brom-triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid (2 g) und toluol-*p*-sulfonsaures Silber (1.5 g) in 30 ccm trockenem Pyridin und kocht 3 Stdn. am Rückflußkühler. • Schon nach 1 Stde. beginnt unter Braunfärbung der Flüssigkeit die Abscheidung von Bromsilber. Die filtrierte Lösung ergibt beim Eindampfen im Vakuum einen noch Bromsilber enthaltenden Sirup, dessen alkohol. Lösung zur weiteren Reinigung mit Tierkohle entfärbt und abermals im Vakuum eingedickt wurde. Das Produkt erstarrte dabei krystallinisch und ließ sich nunmehr leicht aus Aceton umkrystallisieren. Es scheidet sich daraus in schönen, weißen Nadeln ab, die bei 169—170° unt. Zers. schmelzen und in Alkoholen und Wasser leicht löslich sind. Die Ausbeute beträgt 2 g, entspr. 70% d. Th.

0.1690 g Sbst.: 3.7 ccm N (25.5°, 741 mm). — 0.1816 g Sbst.: 0.0714 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>O<sub>11</sub>NS (553.5). Ber. N 2.53, S 5.78. Gef. N 2.44, S 5.40.  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -17.9° in Wasser bei c = 3.352.

Auch eine Erhöhung der Kochdauer auf 18 Stdn. lieferte den gleichen Körper in gleicher Ausbeute.

Diese Reaktion eignet sich wegen der Wasser-Löslichkeit der Pyridinium-Salze ausgezeichnet zur Abtrennung von brom-haltigen Verbindungen. Wir haben davon bei der Untersuchung der Umsetzungsprodukte von Triacetyl-mono-aceton-glucose und Triacetyl-lävoglucosan mit Bromwasserstoff-Eisessig Nutzen gezogen.

Toluol-*p*-sulfonsaures Salz des  $\beta$ -Tetraacetyl-glucosido-  
1-pyridiniums aus Aceto-brom-glucose.

4.1 g Aceto-brom-glucose und 2 g toluol-*p*-sulfonsaures Silber wurden in 25 ccm Pyridin gelöst. Die Reaktion verläuft hier wegen der größeren Beweglichkeit des am C-Atom 1 haftenden Broms schon bei Zimmer-Temperatur so schnell, daß man bereits nach erfolgter Lösung mit der Aufarbeitung beginnen kann. Das Pyridin wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand durch Behandlung mit Alkohol und Tierkohle vom Bromsilber und durch nochmaliges Eindampfen im Vakuum von Pyridin-Resten nach Möglichkeit befreit. Aus der alkohol. Lösung krystallisiert dann auf Zusatz von Äther das toluol-*p*-sulfonsaure Salz des  $\beta$ -Tetraacetyl-glucosido-1-pyridiniums in einer Ausbeute von 2–2.6 g.

0.1205 g Sbst.: 26 ccm N (21°, 757 mm). — 0.1328 g Sbst.: 0.0522 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>26</sub>H<sub>11</sub>O<sub>12</sub>NS (581.4). Ber. N 2.40, S 5.50. Gef. N 2.49, S 5.35.

$[\alpha]_D^{20} = -22.5^\circ$  in Wasser bei  $c = 2.720$ .

Das Salz schmilzt bei 184° unt. Zers. und leitet sich, wie aus der Drehung hervorgeht, von der  $\beta$ -Glucose ab. Die entsprechende  $\alpha$ -Form findet sich in den alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen, die beim Eindampfen beträchtliche Mengen eines farblosen Sirups hinterließen. Er zeigte keine Neigung zur Krystallisation.  $[\alpha]_D^{20} = +43.0^\circ$  in Wasser bei  $c = 7.052$ .

Auch diese Verbindung eignet sich zum Nachweis der Aceto-brom-glucose, jedoch ist die Anwendbarkeit dieser Methode auf diejenigen Fälle beschränkt, in denen außer diesem Bromkörper keine anderen Derivate einer 1-Brom-glucose vorhanden sind. Sie versagte nämlich bei der Bearbeitung des Umsetzungsproduktes von Triacetyl-lävoglucosan mit Bromwasserstoff-Eisessig, da in ihm neben Aceto-brom-glucose noch eine andere Substanz mit leicht beweglichem Brom, vermutlich Aceto-dibrom-glucose, vorkommt. Die Methode leistete auch bei der Untersuchung von Galaktose-Derivaten recht gute Dienste.

Triacetyl-mono-aceton-glucose.

Diese Verbindung ist unseres Wissens in der Literatur noch nicht beschrieben. Ihre Darstellung bereitet keine Schwierigkeiten. 11 g Mono-aceton-glucose werden mit 25 ccm Pyridin übergossen und mit 16 g Acetanhydrid unter Umschwenken versetzt, wobei das Zucker-Derivat schnell und unter beträchtlicher Wärme-Entwicklung in Lösung geht. Zur Vervollständigung der Umsetzung blieb die Flüssigkeit noch 3 Tage bei ca. 38° stehen, wurde dann mit Chloroform verdünnt und in der üblichen Weise durch Ausschütteln mit Wasser, verd. Schwefelsäure und Bicarbonat-Lösung von Pyridin und Pyridin-Salzen befreit. Die mit Chlorcalcium getrocknete Chloroform-Schicht hinterläßt beim Eindampfen im Vakuum einen fast farblosen Sirup, der allmählich krystallinisch erstarrt. Diese Masse wird mit 75 ccm siedendem Benzin herausgelöst und nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern Äther langsam abgekühlt. Ohne diese Vorsichtsmaßregel scheidet sich die Verbindung sirupös ab. Es resultieren 14 g Triacetat in langen, seidigen Nadeln vom Schmp. 75°.

0.2406 g Sbst.: 0.4564 g CO<sub>2</sub>, 0.1404 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub> (346.2). Ber. C 51.99, H 6.41. Gef. C 51.75, H 6.53.

$[\alpha]_D^{20} = +24.6^\circ$  in Chloroform bei  $c = 3.456$ .

Umsetzung der Triacetyl-mono-aceton-glucose mit Bromwasserstoff-Eisessig<sup>22)</sup>.

Die Lösung des Triacetats in Bromwasserstoff-Eisessig beginnt nach ca. 1 Stde., sich rötlich zu färben, ist nach ca. 3 Stdn. tiefrot und nach 18 Stdn. tiefblau. Die Reaktion wurde nach 1 Stde., in anderen Fällen nach 5 und 18 Stdn. unterbrochen. Auf 3–5 g des Glucose-Derivats wurden stets 25 g Bromwasserstoff-Eisessig (Kahlbaum) angewendet.

I. Reaktion nach 1 Stde. unterbrochen: Die Flüssigkeit wurde im Scheidetrichter mit thiophen-freiem Benzol überschichtet und mit viel Wasser durchgeschüttelt. Diese Behandlung wird mit frischem Wasser mehrmals wiederholt, bis die Waschwässer kaum noch sauer reagieren. Die mit Chlorcalcium getrocknete Benzol-Lösung wird im Vakuum bei ca. 25° eingedampft, wobei durch die Capillare nur mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknete Luft durchgesaugt wird. Der anfallende bräunliche Sirup spaltet außerordentlich leicht Bromwasserstoff ab, was sich durch den Geruch, besonders aber durch die starke Nebel-Bildung beim Aufnehmen mit Pyridin zu erkennen gibt.

Der Sirup wurde nach 4 Methoden untersucht:

a) Er wurde in Pyridin gelöst und mit der berechneten Menge Silbersulfat (1 Mol. auf 2 Mol. Triacetyl-mono-aceton-glucose) bei Zimmer-Temperatur über Nacht geschüttelt. Die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit hinterließ beim Eindampfen im Vakuum einen mit Bromsilber durchsetzten Sirup, der mit heißem Alkohol herausgelöst wurde. Die mit Tierkohle geklärte alkoholische Lösung schied auch beim freiwilligen Eindunsten keine Krystalle des tetraacetyl-glucosido-1-schwefelsauren Tetraacetyl-glucosido-1-pyridiniums ab. In dem nach völligem Vertreiben des Alkohols erhaltenen Sirup ließ sich auch keine ester-artig gebundene Schwefelsäure nachweisen.

b) Die methylalkoholische Lösung des Sirups blieb mit Silbercarbonat unter wiederholtem Umschütteln 24 Stdn. stehen, dann wurde von den Silbersalzen filtriert und im Vakuum eingedampft. Den Rückstand lösten wir in 25 ccm Pyridin und kochten nach Zusatz von toluol-p-sulfonsaurem Silber (1 Mol. auf 1 Mol. Triacetyl-mono-aceton-glucose) 3 Stdn. am Rückflußkühler. Dabei färbte sich die Flüssigkeit tief braunschwarz, und an den Kolbenwänden schieden sich erhebliche Mengen metallischen Silbers aus. Bromsilber hatte sich nur in ganz geringer Menge gebildet. Das Pyridin wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, die dunkle, trübe Lösung mit Tierkohle entfärbt und wiederum im Vakuum eingedampft. Den resultierenden Sirup nahmen wir mit Wasser und Äther auf, schüttelten gut durch, trockneten die ätherische Schicht mit Chlorcalcium, dampften den Äther ab und versuchten, den in Wasser unlöslichen Rückstand mittels Alkohols zur Krystallisation zu bringen. Sie blieb jedoch trotz Animpfens mit Tetraacetyl-β-methyl-glucosid aus. Die wäßrige Schicht hinterließ beim Eindampfen im Vakuum einen mit Krystallen von toluol-sulfonsaurem Silber durchsetzten Sirup, aus dem sich bis jetzt kein krystallisierendes Zucker-Derivat hat isolieren lassen.

c) Der Sirup wurde in 25 ccm Acetanhydrid gelöst und mit 1 Mol. Silberacetat versetzt. Das fester gebundene Brom wurde selbst durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade nicht gegen den Essigsäure-Rest ausgetauscht. Die filtrierte Flüssigkeit wurde daher im Vakuum eingedampft und die hartnäckig anhaftenden Reste von Acetanhydrid durch mehrmaliges Eindampfen mit Methylalkohol zerstört. Der Sirup war nicht zur Krystallisation zu bringen, auch nicht auf Animpfen mit α- oder β-Pentaacetyl-glucose.

Wir haben auch versucht, das in diesem Sirup noch enthaltene, fester gebundene Brom durch Erhitzen mit Hydrazin-Hydrat auf dem Wasserbade gegen den Hydrazin-

<sup>22)</sup> Mitbearbeitet von Kurt Vogl.

Rest auszuwechseln, in der Hoffnung, zu krystallisierten Verbindungen zu gelangen, die gleichzeitig Aufschluß über die Stellung des fest gebundenen Broms hätten geben können. Tatsächlich wird durch diese Behandlung das Brom schon in kurzer Zeit herausgenommen. Das Reaktionsprodukt war wasserlöslich, ließ sich aber nicht in einheitlichem Zustand isolieren.

d) Der Sirup wird in Pyridin gelöst und mit toluol-*p*-sulfonsaurem Silber versetzt. Nach erfolgter Lösung desselben destillierten wir das Pyridin im Vakuum ab, nahmen den Rückstand mit Alkohol auf, filtrierten vom Bromsilber, dampften wiederum ein und behandelten den sirupösen Rückstand mit Wasser und Äther. Die wäßrige Lösung wurde im Vakuum eingedampft und die alkoholische Lösung ihres Rückstandes vorsichtig mit Äther versetzt. Dabei schieden sich zuerst Krystalle von toluol-*p*-sulfonsaurem Silber ab, dann fielen die Zucker-Verbindungen ölig aus. Sie konnten trotz Animpfens mit dem toluol-*p*-sulfonsaurem Salz des Tetraacetyl- $\beta$ -glucosido- $\gamma$ -pyridiniums nicht zur Krystallisation gebracht werden; aus der ätherischen Lösung konnten ebenfalls keine definierten Produkte isoliert werden.

II. Die Reaktion der Triacetyl-mono-aceton-glucose mit Bromwasserstoff-Eisessig wurde nach 5 Stdn. unterbrochen, als die Flüssigkeit violett gefärbt war. Die Ansätze wurden nach den unter Ia und Id beschriebenen Verfahren aufgearbeitet, jedoch ohne ein positives Ergebnis zu zeitigen.

III. Die Reaktion wurde nach 18 Stdn. unterbrochen. Die Aufarbeitung wurde hier derart modifiziert, daß die Eisessig-Lösung unter Turbinieren in viel Eiswasser getropft wurde, wobei sich der Bromkörper in bräunlichen Flocken abschied. Sie wurden scharf abgesaugt, gut mit Eiswasser ausgewaschen und, da sie nicht zur Krystallisation zu bringen waren, in Benzol gelöst. Die mit Chlorcalcium getrocknete Benzol-Lösung arbeiteten wir nach dem unter Ib beschriebenen Verfahren auf. Tetraacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid wurde nicht gefunden.

Als Gegenstück zu diesen Versuchen sei im Folgenden die Umwandlung von

Triacetyl-lävoglucosan in Tetraacetyl- $\beta$ -methylglucosid beschrieben: 3 g des Lävoglucosan-acetats wurden mit ca. 25 g Bromwasserstoff-Eisessig übergossen und bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Die Substanz löste sich allmählich, ohne daß Farbänderungen auftraten. Wie Vorversuche gezeigt hatten, ist auch nach 48-stdg. Aufbewahren die ursprüngliche Gelbfärbung unverändert erhalten geblieben. Neben dem in Stellung 1 eingetretenen Brom waren erhebliche Mengen fester gebundenen Broms eingetreten.

Im Hauptversuch wurde daher die Reaktion schon nach 2 Stdn. unterbrochen und die Flüssigkeit im Scheidetrichter mit Benzol (thiophen-frei) und Wasser behandelt. Die mit Chlorcalcium getrocknete Benzol-Lösung hinterließ beim Eindampfen im Vakuum bei Zimmer-Temperatur einen gelblichen, nicht krystallisierenden Sirup, der mit 25 ccm absol. Methylalkohol und 5 g Silbercarbonat über Nacht stehen blieb. Die Silber-Salze wurden abfiltriert, gut mit Alkohol ausgewaschen, wiederholt mit verd. Salpetersäure ausgekocht, um unverändertes Silbercarbonat zu entfernen getrocknet und gewogen. Gefunden wurden 0.88 g AgBr. Wenn das gesamte Triacetyl-lävoglucosan in Derivate einer  $\gamma$ -Brom-glucose übergegangen wäre, sollte man ca. 1.9 g AgBr erwarten. Demnach wäre also höchstens die Hälfte der Substanz in Aceto-brom-glucose umgewandelt worden.

Die methylalkoholische Lösung schied bereits beim Eindampfen im Vakuum Krystalle aus, die wir zunächst für unverändertes Lävoglucosan-

acetat hielten. Daher wurden sie nicht abgetrennt, sondern der gesamte Verdampfungs-Rückstand, der noch beträchtliche Mengen fester gebundenen Broms enthielt, mit 3 g toluol-*p*-sulfonsaurem Silber in 25 ccm Pyridin 3 Stdn. gekocht. Dadurch wurde das gesamte Brom herausgenommen. Der Ansatz wurde wie unter Ib beschrieben aufgearbeitet. Die ätherlösliche Fraktion bestand fast ausschließlich aus Tetraacetyl- $\beta$ -methylglucosid. Ausbeute ca. 1 g. Die Abscheidung des in der wasserlöslichen Fraktion vermuteten toluol-*p*-sulfonsauren Salzes des Triacetyl- $\beta$ -methylglucosid-6-pyridiniums ist dagegen bis jetzt noch nicht geglückt. Die Untersuchung wird nach dieser Richtung noch fortgesetzt. Jedoch geht schon aus diesem Ergebnis deutlich hervor, daß sich mit Hilfe dieses Verfahrens Aceto-brom-glucose sicher nachweisen läßt, auch wenn sie stark mit anderen Produkten verunreinigt ist und sich der direkten Isolierung entzieht.

### 287. J. Meisenheimer:

#### Über Pyridin-, Chinolin- und Isochinolin-*N*-oxyd.

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

(Eingegangen am 21. Juli 1926.)

Vor einigen Monaten habe ich in Gemeinschaft mit E. Stotz<sup>1)</sup> gezeigt, daß das Chinaldin sich durch Benzopersäure in ein *N*-Oxyd überführen läßt. Da das Chinaldin-*N*-oxyd einen neuen Typus von Amin-oxyden darstellt, habe ich mich mittlerweile bemüht, noch einige analoge Verbindungen zu erhalten, und ohne Schwierigkeit nach der gleichen Methode das Chinolin-*N*-oxyd, das Isochinolin-*N*-oxyd und das Pyridin-*N*-oxyd gewonnen. Alle diese Oxyde sind farblose, neutral reagierende, in Wasser sehr leicht lösliche Substanzen, die ebenso wie die in Wasser ebenfalls leicht löslichen Chlorhydrate und die schwer löslichen Pikrate sehr gut krystallisieren. Durch naszierenden Wasserstoff werden sie in die zugehörigen tertiären Amine zurückverwandelt. Genauer untersucht wurde das Verhalten des Chinolin-*N*-oxyds gegen anorganische Säurechloride. Phosphorchloride liefern in wenig befriedigender Ausbeute, Sulfurylchlorid dagegen recht glatt 4-Chlorchinolin. Da in dem Schrifttum bezüglich der 3- und 4-Halogen-Abkömmlinge des Chinolins eine ziemliche Verwirrung herrscht, wurde die 4-Stellung des Chloratoms in besonders eingehender Weise sichergestellt. Die Schmelzpunkte des Pikrats und des Goldsalzes sind durchaus verschieden von denen der entsprechenden Salze des nach A. Eddinger und H. Lubberger<sup>2)</sup> durch Chlorierung von Chinolin erhaltenen 3-Chlorchinolins, dagegen identisch mit denen des von F. Wenzel<sup>3)</sup> aus der Cinchoninsäure gewonnenen 4-Chlorchinolins. Das neue Verfahren ist eine empfehlenswerte Darstellungsmethode für das bisher schwer zugängliche 4-Chlorchinolin.

Die Bildung des 4-Chlorchinolins aus dem *N*-Oxyd hat man sich wohl so vorzustellen, daß zuerst Ersatz des *O*-Atoms durch zwei Chloratome eintritt, dann das eine Chlor unter Bindungswechsel an das Kohlenstoffatom 4 hinwandert und schließlich das Wasserstoffatom zum Stickstoff übertritt:

<sup>1)</sup> B. 58, 2335 [1925].    <sup>2)</sup> J. pr. [2] 54, 348 [1896].

<sup>3)</sup> M. 15, 459 [1894].