

0.1460 g Sbst.: 0.5060 g CO₂, 0.0693 g H₂O. — 0.360 g Sbst. in 18.5 g Benzol: Δ = 0.12° (ebullioskopisch).

C₃₄H₂₂. Ber. C 94.84, H 5.16, Mol.-Gew. 430. Gef. C 94.52, H 5.31, Mol.-Gew. 435.

4. Chrysofluorenyl-di-α-naphthofluoren (V)

ließ sich aus Di-α-naphthofluoren und Chrysofluorenylbromid nicht darstellen. Dagegen waren die Ergebnisse beim Chlorid viel besser: Zu einer siedenden Lösung von 0.5 g Chrysofluorenylchlorid und 0.54 g Di-α-naphthofluoren in 40 ccm Aceton wurde eine Lösung von 0.2 g Kalium in 1 ccm Methylalkohol hinzugefügt, was eine braunviolette Färbung hervorrief. Diese Lösung wurde stark mit angesäuertem Wasser versetzt und der dunkle Niederschlag 5-mal mit Alkohol und 3-mal mit Eisessig extrahiert, wobei die dunkle Farbe in eine hellviolette überging. Nach 2-maliger Krystallisation der Substanz aus Toluol wurden schließlich gut ausgebildete, farblose Krystalle erhalten, die bei 267° (korr.) schmolzen und beim Erhitzen mit PbO und anderen Dehydrierungs-Mitteln einen violettblauen Körper lieferten. Aus Mangel an Substanz wurde eine Analyse nicht ausgeführt. Die Ergebnisse der Dehydrierungs-Versuche und der hohe Schmelzpunkt der Substanz beweisen jedoch, daß in dieser das Tri-α-naphtho-Derivat des Bifluorenyls vorliegt.

Was endlich das Mono-α-naphtho-Derivat des Bifluorenyls, d. h. das Fluorenyl-chrysofluoren (II), anbelangt, so ließ es sich aus 9-Chlorfluoren und Chrysofluoren unter verschiedenen Bedingungen in Gegenwart von methylalkoholischem Kali nicht darstellen, denn hierbei bildeten sich lediglich schmierige, nicht krystallisierbare und niedrig schmelzende, rote Produkte.

331. Hans Heinrich Schlubach und Helmut Fürgau: Über die Reaktionsfähigkeit der vierten Hydroxylgruppe der Glucose.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 14. August 1926.)

Von den fünf verschiedenartigen Hydroxylgruppen der Glucose ist hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit nur die erste eingehend untersucht, die Eigenschaften der dritten¹⁾ und sechsten²⁾ haben wir neuerdings ein wenig näher kennen gelernt.

Ganz unbekannt ist uns dagegen das Verhalten der vierten³⁾ Hydroxylgruppe geblieben, obwohl diese es ist, welche nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse nicht nur im Milchzucker, in Cellobiose und Cellulose, Stärke und Glykogen, sondern nach den neuesten Ergebnissen auch in der Maltose⁴⁾, also in der überwiegenden Mehrzahl der Polysaccharide, die Verknüpfung der Hexose-Reste miteinander vermittelt.

Es liegt nahe, den Grund für die Bevorzugung, welche die Natur gerade dieser Hydroxylgruppe gegenüber zeigt, in einer besonders ausgezeichneten Reaktionsfähigkeit eben dieser Gruppe zu suchen. Um diese Annahme

¹⁾ K. Freudenberg, B. **56**, 1243 [1923].

²⁾ E. Fischer und K. Zach, B. **45**, 456 [1912]; B. Helferich, A. **447**, 27 [1926].

³⁾ Neue Benennung vergl. W. N. Haworth, W. Charlton und St. Peat, Soc. **129**, 89 [1926].

⁴⁾ J. C. Irvine und J. M. A. Black, Soc. **129**, 862 [1926]; C. J. A. Cooper, W. N. Haworth und St. Peat, Soc. **129**, 870 [1926].

experimentell prüfen zu können, bedurfte es einer Glucose, bei der außer der vierten alle übrigen Hydroxylgruppen durch eine passende Substitution festgelegt sind. Diese Bedingung ist erfüllt in dem 2,3,6-Trimethyl- β -methylglucosid, das vor einiger Zeit von H. H. Schlubach und K. Moog⁵⁾ in reiner, krystallisierter Form gewonnen wurde. Eine notwendige Voraussetzung für die Zulässigkeit der Schlüsse, welche aus dem Verhalten dieser Verbindung auf dasjenige der freien Glucose gezogen worden sind, bildet die Annahme, daß durch die Methylierung der übrigen Hydroxylgruppen der Charakter der einzigen, unmethyliert gebliebenen, gegenüber demjenigen der ganz unsubstituierten Glucose keine grundsätzliche Änderung erfahren hat. Ein wesentliches Argument zu ihren Gunsten erblicken wir in dem Verhalten der von J. C. Irvine eingehend untersuchten 2,3,4,6-Tetramethyl-glucose: Die erste Hydroxylgruppe zeigt in ihr im wesentlichen den gleichen Charakter, wie wir ihn in der freien Glucose vorfinden.

In der oben erwähnten Untersuchung wurde bereits festgestellt, daß die vierte Hydroxylgruppe der Acylierung mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid und Pyridin leicht zugänglich ist: ergänzend haben wir nunmehr festgestellt, daß auch *p*-Nitro-benzoylchlorid und Toluol-*p*-sulfochlorid leicht reagieren.

Die Einwirkung von Alkylhalogeniden haben wir an der nach der Methode von K. Freudenberg und R. M. Hixon⁶⁾ bereiteten Kaliumverbindung des 2,3,6-Trimethyl- β -methylglucosids geprüft. Während Methyljodid noch in Reaktion tritt und in einer Ausbeute von 86% zur Bildung des 2,3,4,6-Tetramethyl- β -methylglucosids führt, bleibt bereits beim Propyljodid eine Einwirkung aus, und ebensowenig läßt die Verwendung von Benzylchlorid und α -Aceto-bromglucose⁷⁾ die Bildung von Kondensationsprodukten erkennen. Auch das in seinen Eigenschaften zwischen einem Acyl- und einem Alkylhalogenid stehende Pikrylchlorid bleibt in Pyridinlösung ohne erkennbare Einwirkung.

Wir gelangen auf Grund dieses Verhaltens zu dem Schluß, daß die vierte Hydroxylgruppe keineswegs durch eine besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist, und daß daher ihre bevorzugte Verwendung bei der Bildung der natürlichen Polysaccharide einem anderen Reaktionsmechanismus zuzuschreiben ist, als ihn eine einfache Verätherung darstellt. Ein Beispiel, wie eine Verknüpfung zweier Hexosen unter Inanspruchnahme der vierten Hydroxylgruppe auf anderem Wege erfolgen kann, wird in der auf S. 2102 folgenden Untersuchung gegeben werden.

Beschreibung der Versuche.

1. Darstellung des 2,3,6-Trimethyl- β -methylglucosids.

Da das frühere Verfahren infolge der auch von J. C. Irvine und E. L. Hirst⁸⁾ hervorgehobenen Unzuverlässigkeit der Anilid-Bildung der Tetramethyl-galaktose schwankende Ausbeuten gibt, wurde folgender Weg eingeschlagen: Oktamethyl-lactose wurde mit methylalkoholischer Salzsäure im Autoklaven gespalten, das Spaltungsgemisch nach Entfernung von Methylalkohol und Salzsäure direkt benzoiliert, das Produkt in Äther aufgenommen und die Pentamethyl-galaktose durch mehrfaches

⁵⁾ B. 56, 1957 [1923]. ⁶⁾ B. 56, 2125 [1923].

⁷⁾ vergl. P. Brigl, B. 59, 1588 [1926]. ⁸⁾ Soc. 121, 1215 [1922].

Ausschütteln mit Wasser entfernt. Nach Entbenzoylierung und Hydrolyse mit 8-proz. Salzsäure wurde auf diesem einfachen Wege die 2.3.6-Trimethyl-glucose in einer Ausbeute von 75%, berechnet auf die angewandte Lactose, erhalten.

Da die direkte Methylierung zum entsprechenden β -Methylglucosid mit Dimethylsulfat und Alkali auf Schwierigkeiten stieß, wurde folgender Weg eingeschlagen: Die Chloroform-Lösung der Trimethyl-glucose wurde bei 15° mit Chlorwasserstoff gesättigt, 24 Stdn. bei 0° stehen gelassen, Chloroform und Chlorwasserstoff im Vakuum verjagt, der Rückstand 24 Stdn. mit Methylalkohol und Silbercarbonat geschüttelt, filtriert, abgedampft und destilliert.

2. 2.3.6-Trimethyl-4-kalium- β -methylglucosid.

Unter trockenem Wasserstoff wurden 0.12 g Kalium in reinem, siedendem Benzol zerschüttelt und eine Lösung von 0.7 g Methylglucosid in Benzol zugegeben. Unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung ging ein Teil des Metalls in Lösung. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden am Rückflußkühler wurde die Lösung durch eine Filterröhre mittels Wasserstoffs in einen angeschlossenen Kolben hinübergedrückt, das Benzol im Vakuum verjagt, der Rückstand 3-mal in Äther gelöst und wieder eingedampft, schließlich im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.8088 g Sbst.: 0.2285 g K_2SO_4 . - 0.7740 g Sbst.: 0.2089 g K_2SO_4 .
 $C_{10}H_{19}O_8K$. Ber. K 14.27. Gef. K 12.67, 12.07.

3. Umsetzungen der Kaliumverbindung mit Halogenalkylen.

Die benzolische Lösung wurde mit Methyljodid, Propyljodid, Benzylchlorid und Aceto-bromglucose in der Wärme behandelt. Nur beim Methyljodid wurde Tetramethyl- β -methylglucosid in einer Ausbeute von 86%, in allen anderen Fällen nur unverändertes Ausgangsmaterial zurück-erhalten.

332. Hans Heinrich Schlubach und Wolfgang Rauchenberger: Synthesen von Polysacchariden, III.: Über die Galaktosido-glucose von E. Fischer und E. F. Armstrong, II¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 14. August 1926.)

In der ersten Mitteilung war von uns festgestellt worden, daß die synthetische Galaktosido-glucose, entgegen der Annahme von E. Fischer und E. F. Armstrong, nicht mit der Melibiose identisch ist, und es war von uns bemerkt worden, daß sie sich in ihren Eigenschaften stark der Lactose nähert, ohne sie indes vollständig zu erreichen. Da der Galaktose-Teil in dem synthetischen Produkt und in der natürlichen Lactose sich als identisch erwiesen hatte, mußte der Unterschied in dem Glucose-Teil gesucht werden, und die nach hydrolytischer Spaltung der permethylierten Galaktosido-glucose erhaltene Trimethyl-glucose wich in der Tat in ihrer Drehung stark von der auf analogem Wege aus Lactose erhältlichen 2.3.6-Trimethyl-glucose ab.

¹⁾ I. Mitteilung: B. 58, 1184 [1925].