

0.3124 g Salz gaben so 0.211 (statt ber. 0.232) g Amin = 91 % d. Th.; etwas Amin war noch im alkoholisch-wäßrigen Filtrat enthalten.

Bei der Perchlorat-Bestimmung nach K. A. Hofmann<sup>18)</sup> (Glühen mit Soda) gaben 0.3278 g Salz 0.1275 g AgCl = 9.6 statt ber. 9.2 % Cl. Die qualitative Untersuchung des Halogensilbers zeigte, daß es frei von Jod war.

Die Natur des Anions ergibt sich auch aus der direkten Fällung von KClO<sub>4</sub> nach Arndt<sup>19)</sup>: Das in absol. Alkohol gelöste Salz wurde mit einer ebensolchen Lösung von H<sub>2</sub>S reduziert, der Schwefel abfiltriert und eine absol.-alkohol. Lösung von Kaliumacetat zugesetzt; das KClO<sub>4</sub> wurde noch mit CHCl<sub>3</sub> ausgewaschen.

0.3069 g Salz gaben so 0.1082 g KClO<sub>4</sub> = 25.3 statt ber. 25.7 % ClO<sub>4</sub>.

Bei der Einwirkung von Bleidioxyd oder Bleitetraacetat auf die Lösung des Tri-*p*-tolylamins in Eisessig tritt ebenfalls Blaufärbung ein, was auf die Bildung eines Tritolyl-aminiumacetats zurückgeführt werden muß; die blauen Lösungen sind jedoch, besonders auf H<sub>2</sub>O-Zugabe, recht zersetzlich. In Benzol-Lösung mit festem Bleitetraacetat erhält man das Aminiumacetat als dunkelblaues Öl, untermischt mit überschüssigem Tetraacetat, von dem es sich nicht trennen läßt.

#### Versuche mit Triphenylamin.

Oxydiert man die Lösung von Triphenylamin + Pikrinsäure in Eisessig mit Bleitetraacetat, so färbt sie sich für einen Augenblick blau und wird dann olivgrün; schließlich entsteht eine rotgelbe Lösung, in der das *meri*-chinoide *N,N'*-Tetra-phenyl-benzidin-Salz<sup>20)</sup> anzunehmen ist. Oxydiert man dann mit dem Tetraacetat weiter, so wird die Lösung wieder grün und schließlich blau; sie enthält jetzt das *holo*-chinoide *N,N'*-Tetra-phenyl-benzidin-Salz und läßt sich mit SnCl<sub>2</sub> über rotgelb auf farblos titrieren.

In CHCl<sub>3</sub>-Lösung mit Pikrinsäure + PbO<sub>2</sub> gibt das Triphenylamin sofort die rotgelbe Lösung des *meri*-chinoiden Benzidin-Salzes. Mit Jod + AgClO<sub>4</sub> in ätherischer Lösung entsteht ein blauer Niederschlag, der sich aber in CH<sub>3</sub>.OH nur mehr mit olivgrüner Farbe löst.

### 367. Richard Kuhn und Walter Ziese: Über die Verknüpfungsstelle der Traubenzucker-Reste in der Stärke; Abbau von Monomethyl-trihexosan zur 6-Methyl-glucose.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer, Akad. d. Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 10. August 1926.)

#### Monomethyl-trihexosan.

40 g Trihexosan, aus Kartoffel-Stärke nach A. Pictet und R. Jahn<sup>1)</sup> bereitet, zweimal mit Alkohol umgefällt ( $[\alpha]_D^{20} = +163.6^{\circ}$  in Wasser), werden in 150 ccm 30-proz. Natronlauge gelöst und bei Zimmer-Temperatur im Laufe von 3 Stdn. tropfenweise unter lebhaftem Rühren mit 140 g Dimethylsulfat und weiteren 300 ccm 30-proz. Natronlauge versetzt. Ein Teil des Reaktionsproduktes fällt gegen Ende der Methylierung als teigige Masse aus. Man extrahiert erschöpfend mit Chloroform, trocknet die Chloroform-Auszüge

<sup>18)</sup> B. 43, 1081 [1910].    <sup>19)</sup> B. 59, 446 [1926].

<sup>20)</sup> vergl. Piccard, B. 46, 1846 [1913].

<sup>1)</sup> Helv. 5, 640 [1922].

mit Chlorcalcium und dampft zur Trockne ab. Zur Reinigung wird der fein gepulverte Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und mit niedrigsiedendem Petroläther gefällt. Nach wiederholter Umfällung erhält man 26 g eines schneeweißen Pulvers, das Fehlingsche Lösung nicht reduziert und im Gegensatz zum Ausgangsmaterial mit Jod keine Farbreaktion gibt.

$$[\alpha]_D^{22} = +2.97^\circ \times 100/1.273 \times 2 = +116.7^\circ \text{ (in 1.15-n. HCl).}$$

Die Methoxyl-Bestimmung ergibt, daß pro Glucose-Rest eine Hydroxylgruppe veräthert ist.

0.2584 g Stbst.: 0.3140 g AgJ (nach Zeisel). Ber. OCH<sub>3</sub> 17.60. Gef. OCH<sub>3</sub> 17.57.

Das Monomethyl-trihexosan konnten wir unter wechselnden Aciditäts-Bedingungen weder mit Malz-, noch mit Pankreas- und Speichel-Amylase auch nur spurenweise verzuckern, während Trihexosan unter denselben Bedingungen von allen 3 Amylasen rasch abgebaut wurde<sup>2)</sup>. Dadurch wird bewiesen, daß der gefundene Methoxyl-Gehalt nicht durch Vorliegen eines Gemenges, z. B. von unverändertem Trihexosan und Dimethylkörpern, erklärbar ist<sup>3)</sup>, daß vielmehr alle Trihexosan-Moleküle von der Methylierung erfaßt und in die Monomethyl-Stufe übergeführt wurden. Daß ferner innerhalb jedes einzelnen Trihexosan-Moleküls die Methylgruppen gleichmäßig auf die Glucose-Reste verteilt sind, geht daraus hervor, daß die Säure-Hydrolyse zu einer einheitlichen Methyl-glucose führt. Wäre etwa von 3 Hexose-Resten der eine unverändert geblieben, der zweite mono-, der dritte dimethyliert worden, so müßte sich nach erfolgter Hydrolyse Glucosazon gewinnen lassen. Das trifft aber nicht zu.

#### 6-Methyl-glucosazon.

Man löst 10 g mono-methyliertes Trihexosan in 100 ccm *n*/<sub>1</sub>-Salzsäure und erhitzt 5 Stdn. im siedenden Wasserbade. Dann wird von wenig braunen Flöckchen abfiltriert und mit einem Überschuß von frisch bereitetem Silbercarbonat 1/2 Stde. geschüttelt. Das Filtrat engt man im Vakuum auf 20 ccm ein. Nach Zusatz von 12 g Phenyl-hydrazin-Chlorhydrat und 18 g Natriumacetat (3 H<sub>2</sub>O enthaltend) scheidet sich bei 1-stdg. Erhitzen im Wasserbade an der Oberfläche der Lösung ein rotbraunes Öl ab, das noch in der Hitze abgehoben wird und nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Man verrührt mit etwas kaltem Alkohol und krystallisiert aus wenig 96-proz. Alkohol um: 1.5 g lange, goldgelbe Nadeln, die konstant bei 178–179° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen. B. Helferich und J. Becker<sup>4)</sup> geben für das Osazon der 6-Methyl-glucose 177° an. Eine von Hrn. Prof. B. Helferich freundlichst überlassene Probe schmolz, mit unserem Osazon gemischt, bei 177.5–178.5° (unkorr.).

3.866 mg Stbst. (über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet): 0.538 ccm N (22°, 719 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (372.2). Ber. N 15.05. Gef. N 15.18.

$[\alpha]_D^{22} = -0.96^\circ \times 100/0.70 \times 2 = -68.5^\circ$  (sofort nach dem Lösen in absol. Alkohol).

$[\alpha]_D^{22} = -0.68^\circ \times 100/0.70 \times 2 = -48.5^\circ$  (nach 36 Stdn., Endwert).

B. Helferich und J. Becker fanden für die Anfangsdrehung in Alkohol —70°, für die End-Drehung nach 20 Stdn. —47°.

<sup>2)</sup> Die Bestimmungen erfolgten mit Hypojodit nach R. Willstätter und G. Schudel.

<sup>3)</sup> Es war dies schon auf Grund der Darstellung des Präparats (Löslichkeit in Chloroform) sehr unwahrscheinlich.

<sup>4)</sup> A. 440, 1 [1924].

Das Tribenzoyl- $\alpha$ -methylglucosid, aus dem durch Behandlung mit Jodmethyl und Silberoxyd die 6-Methyl-glucose hervorging<sup>4)</sup>, läßt sich nach B. Helferich, W. Klein und W. Schäfer<sup>5)</sup> mit Phosphorpentabromid bei gewöhnlicher Temperatur zum 2.3.5-Tribenzoyl- $\alpha$ -methylglucosid-6-bromhydrin umsetzen, das bei Austausch des Halogens gegen Wasserstoff, erst alkalischer, dann saurer Verseifung die von E. Fischer und K. Zach<sup>6)</sup> aus der Aceto-1.6-dibromglucose erhaltene *d*-Iso-rhamnose liefert. Diese Beziehungen und die auf dem Wege über dasselbe Tribenzoyl- $\alpha$ -methyl-*d*-glucosid bewerkstelligte Synthese des  $\alpha$ -Methyl-gentiobiosids<sup>7)</sup> darf man als Beweis für die 6-Stellung des Methylrestes in dem von uns gewonnenen Osazon erachten.

Die Formeln, die H. Pringsheim<sup>8)</sup> für das Trihexosan erörtert, sind demnach, da sie keine freie CH<sub>2</sub>(OH)-Gruppe aufweisen, mit Bestimmtheit auszuschließen. Wollte man die Bildung der 6-Methyl-glucose auf Umlagerung des Trihexosans bei der Methylierung, die wir bei Zimmer-Temperatur vorgenommen haben, zurückführen, so müßte man allen Methylierungs-Versuchen auf dem Gebiete der Stärke, die durchwegs unter viel energischeren Bedingungen angestellt wurden<sup>9)</sup>, die Möglichkeit absprechen, zur Frage der Konstitution beizutragen.

In der Stärke selbst nehmen die primären Hydroxylgruppen nicht dieselbe Vorrang-Stellung wie im Trihexosan ein<sup>10)</sup>. Sucht man unter den angeführten Bedingungen die Mono-methyl-Stufe zu erreichen, so entsteht viel Dimethyl-Produkt neben nicht methyliertem Kohlehydrat, das nach der Säure-Hydrolyse reichlich Glucosazon liefert. Es findet aber auch hier Verätherung in 6-Stellung statt. Die bis vor kurzem allgemein angenommene Vorstellung von der Beteiligung sämtlicher primären Hydroxylgruppen an der Bildung von Sauerstoff-Brücken in der Stärke und in zahlreichen Abbau-Produkten der Stärke wird zu verlassen sein. Die Isolierung der 6-Methyl-glucose führt das Konstitutions-Problem der Stärke auf denselben Weg, den die letzten Arbeiten von J. C. Irvine<sup>11)</sup> durch Richtigestellung der Formel des Malzzuckers weisen.

<sup>4)</sup> A. 447, 19 [1926].      <sup>5)</sup> B. 45, 3761 [1912].

<sup>7)</sup> B. Helferich und J. Becker, A. 440, 1 [1924]; vergl. auch die Synthese der Gentiobiose von B. Helferich, K. Bäuerlein und F. Wiegand, A. 447, 27 [1925/26].

<sup>8)</sup> B. 57, 1581, 1589 [1924].

<sup>9)</sup> Mit Ausnahme der Versuche von L. Schmid, B. 58, 1963 [1925].

<sup>10)</sup> Bei der Darstellung des Trihexosans findet nach unserer Ansicht nicht nur eine Desaggregation von Molaten, sondern auch eine Umlagerung von Sauerstoff-Brücken statt (R. Kuhn, A. 443, 1, 24 ff. [1925]).

<sup>11)</sup> J. C. Irvine und I. M. A. Black, Soc. 129, 862 [1926]; C. I. A. Cooper, W. N. Haworth und S. Peat, Soc. 129, 876 [1926]; J. C. Irvine und J. Macdonald, Soc. 129, 1502 [1926].