

Aus dieser Tabelle kann man folgende Schlüsse ziehen: Die Hydrierung des Anilins geht mit Osmium viel leichter als mit Iridium. Osmium hat auch den Vorzug, daß es die Substanz weniger zersetzt. Am besten verläuft die Reaktion hinsichtlich des Anilin-Verbrauchs mit der maximalen, bei unseren Versuchen angewandten Osmium-Menge, 1.1 g auf 50 g Anilin (die Menge des unverbrauchten Anilins beträgt alsdann nur 21 %).

Wenn die Katalysator-Menge bis auf 0.6 g Os pro 50 g Anilin vermindert wird, ermüdet der Katalysator viel schneller, so daß das unverbrauchte Anilin 28 % beträgt, obwohl bei diesem Versuch die Reaktions-Geschwindigkeit wegen der besseren Reinigung des Anilins viel größer war. Wird die Katalysator-Menge noch weiter herabgedrückt (0.15 g Os auf 50 g Anilin), so kommt die Reaktion noch schneller zum Stillstand (hervorgerufen durch die Ermüdung des Katalysators); die Menge des unverbrauchten Anilins beträgt ungefähr 78 %.

Es hat den Anschein, als ob zur Hydrierung einer bestimmten Menge Anilin eine bestimmte Menge Osmium nötig sei. Diese Erscheinung kann dadurch gedeutet werden, daß die Hydrierung des Anilins unter intermediärer Bildung von unbeständigen Doppelverbindungen zwischen Osmium und Anilin verläuft. Natürlich ist die Reaktion viel vollständiger, je größer die Katalysator-Menge ist. Viel schlechter als mit Osmium ging die Hydrierung mit Iridium, obwohl die Katalysator-Menge größer war: 2.5 g Iridium auf 50 g Anilin. Die Hydrierung ist in diesem Fall charakterisiert durch die gleichzeitige Bildung großer Mengen Benzol und Cyclohexan. Die Entstehung dieser Produkte kann man folgendermaßen erklären: Das zunächst entstandene Cyclohexylamin kondensiert sich mit dem Anilin zu *N*-Cyclohexyl-anilin. Das letztere wird unter der Einwirkung des Iridiums teilweise weiter zu Dicyclohexylamin hydriert; in größerem Maße zerfällt es aber in Cyclohexylamin und Benzol, und das letztere wird dann zu Cyclohexan hydriert. Die Verschiedenheit zwischen Os und Ir besteht darin, daß das erstere die Umwandlung des Cyclohexyl-anilins in Dicyclohexylamin hervorruft, während das zweite den Zerfall des Cyclohexyl-anilins in Cyclohexylamin und Benzol veranlaßt.

---

### 19. Eugen Pacsu: Umlagerung der $\beta$ -Glykoside und $\beta$ -Acetylzucker in ihre $\alpha$ -Form.

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 7. Dezember 1927.)

Die Eigenschaft aller reduzierender Zucker und Zucker-Derivate, in ihren frisch bereiteten Lösungen eine allmähliche Änderung ihrer spezifischen Drehung zu erfahren, kommt bekanntlich den glykosidisch substituierten Zuckern, also den Glykosiden und Acetylzuckern, nicht zu. Es wird allgemein angenommen, daß durch den Eintritt eines Substituenten in das glykosidische Hydroxyl die an das 1-ständige C-Atom gebundenen Gruppen ihre leichte Beweglichkeit verlieren, und es entstehen, je nach der sterischen Lagerung der Substituenten, die  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Formen, welche, ihrer Stabilität gemäß, in Lösung keine Mutarotation zeigen.

Trotz der großen Stabilität der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen bei den glykosidisch substituierten Zuckern lassen sie nicht vollkommen die Fähigkeit vermissen, sich in die eine oder andere Form umzulagern. Besonders die zu der  $\beta$ -Reihe gehörigen acetylierten Zucker scheinen eine ausgesprochene Tendenz zu besitzen, sich in die  $\alpha$ -Modifikation umzuwandeln.

So haben C. S. Hudson und seine Mitarbeiter gezeigt, daß durch Erwärmen des  $\beta$ -Xylose-tetraacetats<sup>1)</sup> vom Schmp. 126° und  $[\alpha]_D = -25^0$  (in  $\text{CHCl}_3$ ) mit Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von geringen Mengen Zinkchlorid, das  $\alpha$ -Xylose-tetraacetat vom Schmp. 59° und  $[\alpha]_D = +57.6^0$  (in  $\text{CHCl}_3$ ) entsteht. Nach derselben Methode wurde noch u. a.<sup>14)</sup> das  $\alpha$ -Mannose-pentaacetat<sup>2)</sup> vom Schmp. 64° und  $[\alpha]_D = +57.6^0$  (in  $\text{CHCl}_3$ ) aus der  $\beta$ -Modifikation vom Schmp. 117.5° und  $[\alpha]_D = -24.8^0$  (in  $\text{CHCl}_3$ ) gewonnen. Auch das  $\beta$ -Galaktose-pentaacetat<sup>3)</sup> vom Schmp. 142° und  $[\alpha]_D = +23^0$  (in  $\text{CHCl}_3$ ) wird durch Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade in Gegenwart von etwas Zinkchlorid während etwa 15 Min. in das  $\alpha$ -Galaktose-pentaacetat vom Schmp. 96° und  $[\alpha]_D = +106.7^0$  (in  $\text{CHCl}_3$ ) umgewandelt. Es ist interessant, daß auch das sog.  $\gamma$ -Galaktose-pentaacetat vom Schmp. 98° und  $[\alpha]_D = -41.6^0$  (in  $\text{CHCl}_3$ ), welches sich von den beiden voranstehend erwähnten Formen wahrscheinlich durch eine andere Struktur seines Oxyd-Ringes unterscheidet, wenn man es in Essigsäure-anhydrid-Lösung mit geringen Mengen Zinkchlorid erhitzt, sich in das  $\delta$ -Galaktose-pentaacetat vom Schmp. 87° und  $[\alpha]_D = +61.2^0$  (in  $\text{CHCl}_3$ ) umsetzt, das, ähnlich behandelt, sich auffallenderweise wieder in die  $\gamma$ -Modifikation zurückverwandelt.

Bei allen diesen Umwandlungen geht der linksdrehende  $\beta$ -Acetylzucker in die rechtsdrehende  $\alpha$ -Modifikation über, und nur das rechtsdrehende  $\delta$ -Galaktose-pentaacetat scheint fähig zu sein, sich wieder rückwärts in das linksdrehende  $\gamma$ -Pentaacetat umzulagern.

Was nun die Glykoside betrifft, so ist bisher nur ein einziger Fall bekannt, in welchem sich ein  $\beta$ -Glucosid im Laufe einer chemischen Operation in die  $\alpha$ -Form umlagerte. Im September-Heft dieser „Berichte“ wurde nämlich von B. Helferich und A. Schneidmüller<sup>4)</sup> die Mitteilung gemacht, daß beim Schmelzen des Triacetyl-[triphenyl-methyl]- $\beta$ -methyl-*d*-glucosids mit 1 Mol. Phosphorpentabromid ein unerwartetes Ergebnis eintrat: „Statt des ...  $\beta$ -Methyl-*d*-glucosid-6-bromhydrins ließ sich neben Zersetzungsprodukten nur das  $\alpha$ -Methyl-*d*-glucosid-6-bromhydrin fassen.“ Eine solche Umlagerung der  $\beta$ -Glykoside, ähnlich wie bei den Acetylzuckern, wäre nicht nur aus theoretischen Gründen von Interesse, sondern würde auch von präparativem Vorteil sein, da bekanntlich die allgemeine Synthese der Glykoside mittels eines Aceto-halogen-zuckers ausschließlich  $\beta$ -Glykoside liefert, wenn man von der E. Fischerschen Modifikation — Benutzung von Chinolin statt Silberoxyd zur Bindung der entstandenen Halogensäure —, nach welcher ein Gemisch der beiden Formen entsteht, absieht.

1) C. S. Hudson und S. M. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 2748 [1915].

2) vergl. weiter C. S. Hudson und J. K. Dale, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1264 [1914], **40**, 992 [1918]; C. S. Hudson und J. K. Brauns, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 2736 [1915]; C. S. Hudson und J. M. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1270, 1276 [1915], **39**, 1272 [1916]; C. S. Hudson und Ralph Sayre, Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 1867 [1916].

3) C. S. Hudson und J. K. Dale, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1280 [1915].

4) C. S. Hudson und H. O. Parker, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1589 [1915]; C. S. Hudson und J. M. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 1273 [1916].

4) B. **60**, 2002 [1927].

Mit der Einwirkung von Metallhalogeniden auf Zucker-Derivate beschäftigt, ist es mir gelungen, eine Methode zu finden, nach welcher eine quantitative Umlagerung von  $\beta$ -Acetyl zuckern und  $\beta$ -Glucosiden in die entsprechenden  $\alpha$  Formen leicht gelingt, und besonders die bisher wenig bekannten  $\alpha$ -Glucoside nunmehr leicht zugänglich werden. Setzt man nämlich zu der absol.-chloroformischen Lösung eines  $\beta$ -Acetyl-zuckers oder acetylierten  $\beta$ -Glucosids wasser freies Stannichlorid zu, so beginnt beim Stehen bei Zimmer-Temperatur sofort eine Drehungsänderung, und zwar in der Richtung der  $\alpha$ -Formen. Die Mutarotation ist im Anfang ziemlich schnell, später verlangsamt sie sich; bei den Acetyl-zuckern ist sie gewöhnlich nach 6-7 Tagen beendet und der Drehungswert der  $\alpha$ -Form erreicht. Die durch Stannichlorid hervorgerufene Mutarotation der  $\beta$ -Glucoside ist eine viel langsamere: sie nimmt bei gewöhnlicher Temperatur, je nach der Menge des zugesetzten Stannichlorids, 10-20 Tage, sogar einen Monat in Anspruch. Die Änderung des Drehungsvermögens läßt sich im Polarisationsapparat bequem verfolgen, nur gegen das Ende der Umlagerung wird die Lösung der Glucoside so dunkel, daß weitere Ablesungen unmöglich werden. Man erreicht natürlich den Endpunkt der Umsetzung in viel kürzerer Zeit, wenn man die Lösung unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Allerdings ist dann die Lösung durch etwas Zersetzungsprodukt tiefdunkel gefärbt, das aber bei der Isolierung der Umwandlungsprodukte leicht zu entfernen ist. Beim Erwärmen der Chloroform-Lösung der  $\beta$ -Acetyl-zucker mit Stannichlorid ist die Umlagerung in die  $\alpha$ -Form nach 4-5 Stdn. beendet, während bei den Glucosiden zur Erreichung desselben Ziels 14-15-stdg. Erwärmen nötig ist.

Die Veränderung des Drehungsvermögens verläuft wahrscheinlich im Sinne einer monomolekularen Reaktion, und die Geschwindigkeit der Umlagerung hängt auch von der Menge des zugesetzten Stannichlorids ab. Nimmt man auf 1 Mol.  $\beta$ -Acetyl-zucker 3 Mol. Stannichlorid, so lagert sich die  $\beta$ -Verbindung auch bei Zimmer-Temperatur quantitativ in die  $\alpha$ -Modifikation um, während bei den  $\beta$ -Glucosiden unter denselben Bedingungen ein Gleichgewicht resultiert, bei welchem die Mutarotation beendet ist, wenn etwa 92% des  $\alpha$ -Glucosids entstanden sind. Verwendet man  $\beta$ -Glucosid und Stannichlorid im Verhältnis von 1:1, dann wird das Gleichgewicht früher erreicht, nämlich nachdem 75%  $\alpha$ -Glucosid entstanden sind. Alle Versuche, die  $\alpha$ -Acetyl-zucker oder  $\alpha$ -Glucoside mit Hilfe von Stannichlorid wieder in die  $\beta$ -Modifikationen zurückzuverwandeln, sind negativ ausgefallen. Die Wirkung des Stannichlorids beschränkt sich nur auf die  $\beta$ -Derivate.

Die Einwirkung von Stannichlorid auf  $\beta$ -Acetyl-zucker hat aber noch zu anderen interessanten Resultaten geführt. Erwärmt man nämlich die Chloroform-Lösung z. B. der  $\beta$  Pentaacetyl-glucose mit Stannichlorid unter Rückfluß auf dem Wasserbade längere Zeit als oben angegeben wurde, so bleibt die Einwirkung nicht bei der Bildung der  $\alpha$ -Modifikation stehen, sondern es wird die an das 1-ständige C Atom gebundene Acetylgruppe abgespalten und durch Chlor ersetzt. Die von der abgeschiedenen  $\alpha$ -Pentaacetyl-glucose abfiltrierte Mutterlauge enthält diesen Cl-haltigen Körper, welcher nichts anderes als die bekannte rechtsdrehende Acetochlor-glucose ist. Zwar konnte sie nicht krystallisiert erhalten werden, ihre Entstehung wurde jedoch durch die Überführung in das schön krystallisierende Tetraacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid erwiesen. Durch diese Reaktion

erscheint die Bildung der Aceto-halogen-zucker und deren Beziehung zu den  $\beta$ -Glykosiden und Acetyl-zuckern in neuem Licht. Auf Grund der Reaktion von Koenigs und Knorr<sup>5)</sup> — Umsetzung z. B. der Aceto-halogen-glucose mit Methanol und Silbercarbonat — einerseits, und der leichten Rückverwandlung der Aceto-halogen-glucose in das Pentaacetat bei der Behandlung mit Silberacetat und Essigsäure-anhydrid andererseits, wurde nämlich bisher allgemein angenommen, daß diese Aceto-halogen-zucker der  $\beta$ -Reihe angehören, da die aus ihnen unter den erwähnten milden Reaktions-Bedingungen entstandenen Glykoside und Acetyl-zucker die  $\beta$ -Modifikationen darstellen. Allein diese Annahme ist nun nicht mehr haltbar. Aus der Entstehung der Aceto-chlor-glucose unter der Einwirkung des Stannichlorids ersieht man klar, daß die  $\beta$ -Pentaacetyl-glucose zuerst eine Umwandlung in die  $\alpha$ -Form erleidet. Dieser Prozeß war bei der üblichen Darstellung der Aceto-chlor-glucose natürlich unbeobachtet geblieben. Nur die äußerst milde und langsame Wirkung des Stannichlorids hat es ermöglicht, den der Bildung der Aceto-chlor-zucker vorangehenden Konfigurationswechsel zu konstatieren. Benutzt man als Ausgangsmaterial den  $\beta$ -Acetyl-zucker, so lagert er sich zuerst in die  $\alpha$ -Modifikation um, weil nur diese Form die zur Bildung der Aceto-halogen-zucker günstige sterische Lage der an das 1-ständige C-Atom gebundenen Gruppen zu besitzen scheint. Die Aceto-halogen-zucker entstehen also ganz allgemein aus dem  $\alpha$ -Acetyl-zucker; folglich sind sie als  $\alpha$ -Aceto-halogen-zucker zu bezeichnen. Diese Schlußfolgerung wird schon durch die bekannte hohe Rechtsdrehung der Aceto-halogen-zucker bestätigt und steht mit der bei vielen anderen Zucker-Derivaten so ausgezeichnet bewährten Hudsonschen Regel in bestem Einklang. Was nun die Bildung von  $\beta$ -Acetyl-zuckern und  $\beta$ -Glykosiden aus diesen  $\alpha$ -Aceto-halogen-zuckern betrifft, so muß man annehmen, daß bei jedem Austausch des Halogens eine Waldensche Umkehrung stattfindet. Diese Annahme wird auch durch die Bildung der von H. H. Schlubach<sup>6)</sup> entdeckten linksdrehenden, also wirklichen  $\beta$ -Aceto-chlor-glucose bestätigt. Beim Austausch des Bromatoms in der bekannten, gewöhnlichen  $\alpha$ -Acetobrom-glucose gegen Chlor findet nämlich ebenfalls eine Waldensche Umkehrung statt, und es entsteht die bis dahin unbekannte linksdrehende  $\beta$ -Aceto-chlor-glucose. Wenn mithin der Austausch des Halogens immer mit einer Umkehrung der Konfiguration verknüpft ist, so muß man erwarten, daß bei der Anwendung der Reaktion von Koenigs und Knorr auf diese neue  $\beta$ -Aceto-chlor-glucose von Schlubach Glykoside der  $\alpha$ -Reihe entstehen werden.

Schließlich bemerke ich, daß die von mir entdeckte Methode zur Umwandlung der  $\beta$ -Glucoside und  $\beta$ -Acetyl-zucker in die  $\alpha$ -Modifikationen nicht nur bei den im Versuchsteil angeführten Substanzen gültig zu sein scheint, sondern bei allen ähnlichen Derivaten der Mono- und Disaccharide zum Ziele führen dürfte. Bei der Einwirkung des Stannichlorids erleiden nämlich nur die an das 1-ständige C-Atom gebundenen Gruppen eine Umkehrung der Konfiguration, der übrige Rest des Moleküls bleibt aber vollkommen unverändert. Man könnte glauben, daß, wenn überhaupt, dann die Lage der Gruppen am 2-ständigen Kohlenstoffatom irgendwelchen Einfluß auf die Umkehrungs-Erscheinung ausüben sollte. Allein, daß dies nicht der

<sup>5)</sup> B. 34, 957 [1901].

<sup>6)</sup> B. 59, 840 [1926].

Fall ist, geht aus dem Verhalten der  $\beta$ -Pentaacetyl-mannose hervor, bei welcher die an das 2. Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen sich, im Vergleich zu denselben Gruppen bei der  $\beta$ -Pentaacetyl-glucose, gerade in der entgegengesetzten Richtung befinden; in Wirklichkeit liefert aber die  $\beta$ -Pentaacetyl-mannose ihre  $\alpha$ -Form ebenso glatt, wie das  $\beta$ -Glucose-pentaacetat seine  $\alpha$ -Modifikation.

In Bezug auf den Mechanismus der Umlagerung und die Rolle des Stannichlorids kann noch nichts Sicheres gesagt werden. Ich möchte deshalb die theoretischen Erörterungen einstweilig zurückstellen, bis Näheres über die Kinetik der Umlagerung bekannt ist. Die Untersuchungen in dieser Richtung sind in Angriff genommen, ebenso die Darstellung der  $\alpha$ -Formen einiger Glykoside und Acetyl-Derivate der Mono- und besonders der  $\beta$ -glykosidisch gebundenen Disaccharide.

Für die materielle Förderung dieser Arbeit sei dem Ungarischen Naturwissenschaftlichen Landesfonds bestens gedankt.

### Beschreibung der Versuche.

Umwandlung der  $\beta$ -Pentaacetyl-glucose in  $\alpha$ -Pentaacetyl-glucose.

7.8 g (1 Mol.) im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknete, nach E. Fischer<sup>7)</sup> bereitete  $\beta$ -Pentaacetyl-glucose (Schmp. 132–134°,  $[\alpha]_D^{20} = +4.3^\circ$  in Chloroform) werden in 100 g über Phosphorpentoxyd destilliertem Chloroform gelöst und mit 5.2 g (1 Mol.) wasserfreiem Stannichlorid versetzt. Die klare Lösung wird auf dem Wasserbade am Rückflußkühler und unter Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit 5 Stdn. erhitzt. Die schwach gefärbte Lösung wird nach Abkühlung in einen Scheidetrichter gegossen und mit nicht zu viel Eiswasser 2-mal ausgeschüttelt. Die wäßrige Schicht wird mit wenig Chloroform extrahiert, und die vereinigten Chloroform-Lösungen werden dann, der Reihe nach, mit Wasser, verd. Soda-Lösung und abermals mit Wasser geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und bei niedrigem Druck und einer Bad-Temperatur von ca. 30° verdampft. Der zurückbleibende, hellgelbe Sirup (7.5 g) wird in warmem Äther gelöst, filtriert und bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 6.2 g reiner  $\alpha$ -Pentaacetyl-glucose. Schmp. 112°.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = +2.79^\circ \times 18.2114/1 \times 1.490 \times 0.3331 = +102.70^\circ.$$

Sie stimmt mit der in der Literatur angegebenen ( $[\alpha]_D = +101.6^\circ$  in Chloroform) gut überein.

Bildung der  $\alpha$ -Aceto-chlor-glucose aus  $\beta$ -Pentaacetyl-glucose.

15 g  $\beta$ -Pentaacetyl-glucose werden in 50 ccm absol. Chloroform gelöst, mit 15 g wasser-freiem Stannichlorid versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, der mit einem Chlorcalcium-Rohr verschlossen ist, 18 Stdn. in lebhaftem Sieden gehalten. Die tief schwarzbraun gefärbte Lösung wird mit etwas Chloroform verdünnt, auf Eis gegossen und wie oben gereinigt. Der nach dem Eindampfen im Vakuum zurückbleibende rotbraune Sirup (13 g) wird durch Zugabe von wenig absol. Äther gelöst. Er verwandelt sich nach kurzer Zeit in eine Krystallmasse, deren Gewicht 4.8 g

<sup>7)</sup> B. 49, 584 [1916].

beträgt. Die ätherische Mutterlauge wird im Vakuum eingedampft, der erhaltene Sirup wieder in absol. Äther gelöst und stark abgekühlt. Die jetzt ausgeschiedenen Krystalle (2.1 g) werden mit den zuerst ausgefallenen vereinigt und aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 112–113°,  $\alpha_{1D} + 102.20^\circ$  in Chloroform. Die Substanz ist daher reine  $\alpha$  Pentaacetylglucose. Die ätherische Mutterlauge hinterließ nach dem Eindampfen im Vakuum einen zähen, rotbraun gefärbten, stark Cl-haltigen Sirup (4.1 g), der nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Er stellt ein nicht trennbares Gemisch von  $\alpha$ -Pentaacetylglucose mit  $\alpha$ -Aceto-chlor glucose dar. Zum Nachweis wurde letztere in das Methyl-glykosid umgewandelt. Zu diesem Zweck wurde der Sirup in absol. Methanol gelöst und in Gegenwart von Silbercarbonat 2 Tage auf der Maschine geschüttelt, bis sich die Lösung als Cl-frei erwies. Sie wurde dann filtriert, im Vakuum eingedampft, der sirupöse Rückstand mit absol. Äther aufgenommen, filtriert und wieder eingedampft. Beim Verreiben mit wenig absol. Methanol bei 0° schied sich eine weiße, pulverige Substanz aus. Sie wurde abfiltriert und mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen. Aus ihrer Lösung in warmem Methanol schieden sich die bekannten, schönen, rhombischen Krystalle des Tetraacetyl  $\beta$ -methyl glucosids ab, deren Menge 0.65 g betrug. Schmp. 104–105°.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = -0.28^\circ \quad 19.227/1 \times 1.488 \times 0.2063 \quad 1.53^\circ.$$

#### Umwandlung der $\beta$ -Pentaacetyl-mannose in $\alpha$ -Pentaacetyl-mannose.

Bei der  $\beta$  Pentaacetyl mannose, welche nach dem Verfahren von E. Fischer und R. Oetker<sup>8)</sup> erhalten wurde (Schmp. 115°,  $\alpha_{1D} 24.3^\circ$  in Chloroform), geschah die Umwandlung in die  $\alpha$  Form genau nach der bei der  $\beta$ -Pentaacetyl-glucose angegebenen Vorschrift. Die Isomerisation kann man aber auch ohne Erwärmen der Lösung, einfach durch 7-tägig s Aufbewahren derselben bei Zimmer-Temperatur, bewerkstelligen. Damit die Umwandlung nicht allzuviel Zeit beansprucht, nimmt man zweckmäßig auf 1 Mol. des Acetyl-zuckers 3 Mol. Stannichlorid.

7.8 g  $\beta$ -Pentaacetyl-mannose, mit 15.6 g Stannichlorid in 50 g absol. Chloroform gelöst, zeigten bei Zimmer-Temperatur folgende Drehungsveränderung:

t	$\alpha$
0 Stdn.	— 1.86°
48 „	+ 7.10°
68 „	+ 9.16°
94 „	+ 10.76°
168 „	+ 13.00°

Nach der Beendigung der Mutarotation wurde die Chloroform-Lösung weiter verarbeitet; hierbei blieb ein dicker, farbloser Sirup zurück, welcher nach dem Impfen krystallinisch erstarrte. Ausbeute 6.1 g. Schmp. 63°.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} + 1.84^\circ \quad 19.127/1 \quad 1.490 \quad 0.4364 \quad + \quad 5^\circ$$

Die  $\alpha$ -Pentaacetyl-mannose schmilzt nach C. S. Hudson und J. K. Dale<sup>9)</sup> bei 64° und zeigt das  $\alpha_{1D} 54.9^\circ$  in Chloroform.

<sup>8)</sup> B. 46, 4029 [1911].

<sup>9)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 37 1280 [1915].

Umwandlung des Tetraacetyl- $\beta$ -methyl-glucosids in Tetraacetyl- $\alpha$ -methyl-glucosid.

Das benötigte Tetraacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid wurde nach der Vorschrift von Koenigs und Knorr<sup>10)</sup> bereitet; es schmolz bei 104–105° und hatte das  $[\alpha]_D^{20} = -18.6^0$  in Chloroform. Die Umwandlung in die  $\alpha$ -Form wurde zuerst bei Zimmer-Temperatur durchgeführt. 10.8 g Tetraacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid (1 Mol.) wurden in 200 g absol. Chloroform gelöst, mit 7.8 g (1 Mol.) Stannichlorid versetzt und dann bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt.

Das Drehungsvermögen änderte sich hierbei wie folgt:

t	$\alpha$	t	$\alpha$
0 Stdn.	$-1.05^0$	216 Stdn.	$+4.72^0$
22 „	$+0.11^0$	264 „	$+5.30^0$
48 „	$+1.03^0$	360 „	$+6.50^0$
96 „	$+2.27^0$	408 „	$+6.92^0$
168 „	$+3.87^0$	480 „	$+7.35^0$

Nach 20 Tagen erschien die Lösung so stark gefärbt, daß weitere Ablesungen unmöglich waren. Die Chloroform-Lösung wurde nunmehr 2-mal mit Eiswasser ausgeschüttelt und hiernach wie schon oben angegeben weiter gereinigt.

Nach dem Eindampfen im Vakuum blieb ein dicker, rotbrauner Sirup zurück, der in wenig absol. Methanol gelöst und dann in eine Eis-Kochsalz-Mischung gestellt wurde. Nach kurzem Stehen und beim Reiben schied sich dann eine etwas gefärbte, pulverige Substanz aus, deren Menge 1.4 g betrug; sie bestand aus unverändertem Tetraacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid. Die Mutterlauge, welche die gesuchte  $\alpha$ -Form enthält, wurde unter vermindertem Druck eingedampft, in absol. Äther gelöst, filtriert, der Äther im Vakuum verjagt und der Rückstand dann nach der vorzüglichen Methode von G. Zemplén<sup>11)</sup> verseift. Zu diesem Zweck wurden 6 g des Sirups in 100 ccm absol. Chloroform gelöst und in ein Kältebad gestellt. Dann wurden 0.6 g Natrium in 60 ccm absol. Methanol gelöst; die ebenfalls stark abgekühlte Lösung wurde mit der anderen vermischt. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen in dem Kältebad wurde die etwas gelb gefärbte Lösung mit 10 ccm Eiswasser versetzt, noch  $\frac{1}{2}$  Stde. stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt, die Chloroform-Schicht abgelassen und die wäßrig-alkohol. Lösung mit Salzsäure neutralisiert (Phenol-phthalein-Indicator). Die mit einem Körnchen Soda alkalisch gemachte Flüssigkeit wird im Vakuum stark eingeeengt, mit wenig gereinigtem Seesand versetzt und unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand wird mit Aceton 2 Stdn. ausgekocht, die Aceton-Lösung im Vakuum verdampft und der zurückgebliebene Sirup in wenig absol. Alkohol aufgenommen. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung der bekannten Nadeln des  $\alpha$ -Methyl-glucosids, deren Menge nach nochmaligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol 1.2 g beträgt. Schmp. 166–167° und  $[\alpha]_D^{20} = +156.9^0$  in Wasser.

Bei einem anderen Versuch wurden 5.43 g Tetraacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid (1 Mol.) in 50 g absol. Chloroform gelöst und mit 11.7 g Stannichlorid (3 Mol.) versetzt. Dann änderten sich die Drehungswerte wie folgt:

<sup>10)</sup> a. a. O.

<sup>11)</sup> B. 59, 1254 [1926].

t	α	t	α	t	α
0 Stdn.	-0.75°	90 Stdn.	+ 7.28°	168 Stdn.	+ 11.00°
44 „	+ 4.25°	114 „	+ 8.60°	216 „	+ 12.53°
72 „	+ 6.23°	144 „	+ 10.08°	240 „	+ 13.21°

Nach 10 Tagen war die Lösung zu weiteren Ablesungen ungeeignet geworden. Sie enthielt dann noch ca. 8% unverändertes Ausgangsmaterial. Um die Umwandlung zu vervollkommen, wurde die Lösung unter Rückfluß auf dem Wasserbade noch 2 Stdn. erwärmt und dann auf die übliche Weise verarbeitet. Es blieb ein sirupöser Rückstand zurück (4.9 g), welcher in Alkohol gelöst und mit wenig Wasser versetzt wurde. Bei starkem Abkühlen in einer Eis-Kochsalz-Mischung begann beim Reiben mit einem Glasstab die Krystallisation des Tetraacetyl- $\alpha$ -methyl-glucosids. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol unter Kühlung betrug die Menge des reinen Produktes 3.1 g. Schmp. 100°.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = + 1.12 \times 19.036 / 1 \times 1.489 \times 0.110 = + 130.2^{\circ}$$

## 20. Hermann Leuchs: Über die Ringschließung des $\beta$ -Phenäthyl-benzyl-acetylchlorids.

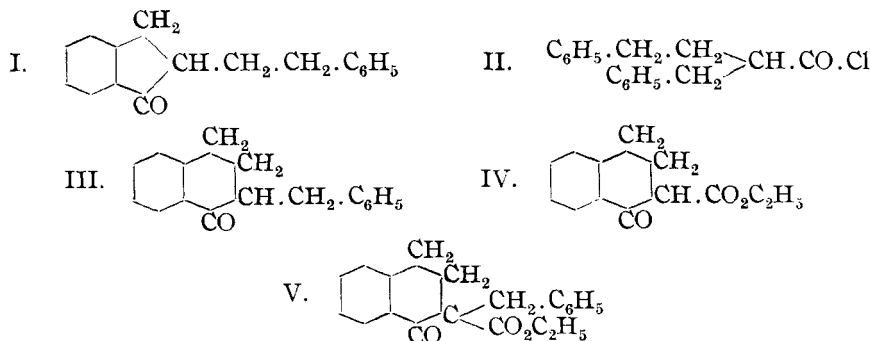
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1927.)

Im Hinblick auf die Arbeit J. v. Brauns und seiner Mitarbeiter<sup>1)</sup> teile ich Versuche mit, die auf dem gleichen Gedanken beruhen. Sie sind in den vor einem Jahr abgeschlossenen Dissertationen der HHrn. Herbert Köhler und Gerhard Grunow enthalten.

Für bestimmte Synthesen handelte es sich darum, das  $\beta$ -Phenäthyl- $\alpha$ -hydrindon (I) darzustellen. Dies sollte durch HCl-Abspaltung aus dem  $\beta$ -Phenäthyl-benzyl-acetylchlorid (II) geschehen, die durch Phosphorverbindungen katalytisch bewirkt wird<sup>2)</sup>. Die Ausführung der Reaktion ergab gegen 60% eines Ketons der erwarteten Formel  $C_{17}H_{16}O$  vom Schmp. 54.5°.

Der Körper wurde zunächst als das Hydrindon-Derivat angesehen auf Grund der Anschauung, daß sich hydrierte Fünfringe leichter bilden und beständiger sind als Sechsringe. Jedoch zu Unrecht: denn das gleiche Keton wurde auf einem anderen Wege erhalten, der ihm die Konstitution des  $\beta$ -Benzyl- $\alpha$ -tetralons (III) zuweist.



<sup>1)</sup> B. 60, 2602 [1927].

<sup>2)</sup> H. Leuchs und E. Gieseler, B. 46, 2203 [1913].