

hydrazin versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung des Hydrazon-Salzes. Zur Reinigung wird aus wenig heißem Wasser umkristallisiert, aus dem sich die Verbindung in feinen, hellgelben Nadeln abscheidet, die in Alkohol leicht löslich, in Äther und Chloroform unlöslich sind. Das Salz schmilzt scharf bei  $182-183^{\circ}$  und zeigt in alkoholischer Lösung Mutarotation.

Anfangswert:  $[\alpha]_D^{20} = +6.8^{\circ}$ , Endwert nach 16 Stdn.  $+1.3^{\circ}$  in Alkohol bei  $c = 2.514$ .  
 0.1216 g Sbst.: 10.1 ccm N ( $18^{\circ}$ , 768 mm).

$C_{12}H_{27}O_7N_3S$  (441.3). Ber. N 9.52. Gef. N 9.69.

2. Aus 6-Amino- $\beta$ -methyl-*d*-glucosid-Bromhydrat: 1 g des nach der Vorschrift von Fischer und Zach bereiteten Hydrobromids des 6-Amino- $\beta$ -methylglucosids wird mit 10 ccm *n*-Salzsäure 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und dann im Vakuum eingedampft. Zur Beseitigung freier Säure wird nochmals mit Wasser aufgenommen und im Vakuum eingedampft. Das resultierende sirupöse Salz der 6-Amino-glucose wird nunmehr in wäßriger Lösung mit *p*-toluol-sulfonsaurem Silber behandelt, bis eine abfiltrierte Probe mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr gibt. Zu der filtrierten Lösung gibt man 1 ccm Phenyl-hydrazin und säuert mit Essigsäure an. Nach einigen Minuten beginnt auch hier die Abscheidung des Hydrazon-Salzes, das wie unter 1 beschrieben gereinigt wird. Es schmilzt gleichfalls scharf bei  $182-183^{\circ}$ . Eine Mischung beider Präparate gibt den gleichen Schmelzpunkt.

Auch dieses Präparat zeigt die gleiche Mutarotation, und zwar beträgt die Enddrehung in Alkohol  $[\alpha]_D^{20} = +1.44^{\circ}$  bei  $c = 2.040$ .

0.101 g Sbst.: 8.2 ccm N ( $17^{\circ}$ , 770 mm). — Ber. N 9.52. Gef. N 9.54.

An einer Identität der beiden Amino-glucosen ist also auf Grund dieses Vergleiches nicht zu zweifeln. Damit ist die 6-Amino-glucose für weitere Untersuchungen, die wir uns vorbehalten, leicht zugänglich geworden.

### 183. Heinz Ohle und Ladislaus von Vargha: Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Umwandlungsprodukte, 10. Mitteilung: Eine neue *p*-Toluolsulfo-diaceton-glucose.

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

(Eingegangen am 19. April 1928.)

Ohle und Dickhäuser haben in der 6. Mitteilung<sup>1)</sup> dieser Reihe angedeutet, daß die *p*-Toluolsulfo-monoaceton-glucose vom Schmp.  $108^{\circ}$  in Gegenwart von wasser-freiem Kupfersulfat mit Aceton zu reagieren scheint. Ein solches Verhalten würde im Widerspruch stehen mit den in der voranstehenden Abhandlung für diese Verbindung abgeleiteten Formeln I oder Ia. Wir haben daher jenen Versuch einer Nachprüfung unterzogen, wobei sich herausstellte, daß die Beobachtung von Dickhäuser wohl zutrifft, daß aber das für seinen Versuch verwendete Material nicht genügend rein war, ein Mangel, der in dem Reinigungsverfahren begründet ist. Offenbar fallen beim Abscheiden der Toluolsulfo-monoaceton-glucose aus ihrer ätherischen Lösung mit Benzin noch andere Produkte saurer Natur, vermutlich Toluol-sulfonsäure, sobald die Benzin-Konzentration zu groß wird.

<sup>1)</sup> B. 58, 2603 [1925].

Wir haben daher nach einem anderen Reinigungsverfahren Umschau gehalten und fanden im Toluol ein geeignetes Lösungsmittel zum Umkrystallisieren. Zwar ist diese Reinigung infolge der erheblichen Löslichkeit unserer Verbindung in Toluol ziemlich verlustreich, jedoch erhält man sie sofort in reinem Zustand.

Mit solchen Präparaten konnten wir den Acetonierungsversuch nicht reproduzieren. Dagegen gelang uns dies stets, als wir statt Kupfersulfat geringe Mengen von Mineralsäuren, am besten Schwefelsäure, als Katalysator benützten.

Das Reaktionsprodukt, das wir jetzt auch in krystallisierter Form isolieren konnten, erwies sich überraschenderweise als eine *p*-Toluolsulfo-diaceton-*d*-glucose vom Schmp. 87° und  $[\alpha]_D = +27.1^\circ$  (Chloroform), die also verschieden ist von der zuerst von Freudenberg und Ivers<sup>2)</sup> hergestellten 3-*p*-Toluolsulfo-diaceton-*d*-glucose-(1.4) vom Schmp. 120–121° und  $[\alpha]_D = -82^\circ$  (Acetylentetrachlorid).

Die Bildung dieser neuen *p*-Toluolsulfo-diaceton-glucose ist also, wie aus diesen Versuchen ersichtlich, auf die Wirkung der Säure, in unserem Falle, der Schwefelsäure, zurückzuführen. Diese Säure-Wirkung kann aber nicht wie bei der Umwandlung von 6-Benzoyl-monoaceton-*d*-glucose-(1.4) in 3-Benzoyl-diaceton-*d*-glucose-(1.4) lediglich in einer Verschiebung des Säurerestes bestehen, sie muß vielmehr eine Änderung der Ringstruktur veranlaßt haben. Legt man Formel I der vorigen Mitteilung für die Toluolsulfo-monoaceton-glucose vom Schmp. 108° zugrunde, so ist eine Umesterung für die Kondensation mit Aceton nicht notwendig, da nach einer Verlegung des Angriffspunktes der Sauerstoff-Brücke an das C-Atom 3 an den C-Atomen 4 und 5 zwei benachbarte OH-Gruppen für die Reaktion mit Aceton bereit stehen.

Dagegen ist bei Annahme der Formel Ia die Bildung einer isomeren *p*-Toluolsulfo-diaceton-glucose nicht ohne vorherige Acylwanderung denkbar.

Dies Ergebnis ist wichtig im Hinblick auf die Umsetzung der Toluolsulfo-monoaceton-glucose vom Schmp. 108° mit Bromwasserstoff-Eisessig, über die von Ohle und Spenker<sup>3)</sup> berichtet worden ist. Von den Reaktionsprodukten konnte eines in Form des Toluolsulfo-triacetyl- $\beta$ -methylglucosids vom Schmp. 155° isoliert werden, das für das 6-Toluolsulfo-2.3-triacetyl- $\beta$ -methylglucosid-(1.5) gehalten wurde. Dieses ist inzwischen von Helferich, Brederick und Schneidmüller<sup>4)</sup> dargestellt worden und hat sich von dem bei 155° schmelzenden Glucosid verschieden erwiesen. Dieses Isomere muß daher eine andere Konstitution besitzen. Das Ergebnis des Acetonierungsversuches bringt nun eine solche Vielzahl von Konstitutionsmöglichkeiten für das Glucosid vom Schmp. 155° auf den Plan, daß es nicht möglich ist, ohne weiteres Tatsachenmaterial mit einiger Wahrscheinlichkeit die richtige ausfindig zu machen. Wir haben daher zunächst versucht, durch alkalische Verseifung des Toluolsulfo-triacetyl-methylglucosids zu seiner Grundsubstanz zu gelangen. Wir erhielten jedoch bis jetzt nur sirupöse Produkte.

Ferner war in Erwägung zu ziehen, ob das System Bromwasserstoff-Eisessig eine analoge Strukturveränderung der Toluolsulfo-monoaceton-glucose bewirkt wie das System Aceton-Schwefelsäure, da ja die wirksamen

<sup>2)</sup> B. 55, 935 [1922].

<sup>3)</sup> B. 59, 935 [1926].

<sup>4)</sup> A. 458, 111 [1927].

Agenzien in beiden Fällen die starken Mineralsäuren sind. Wenn eine derartige Parallelität bestand, so mußte die neue *p*-Toluolsulfo-diaceton-glucose bei der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Methylalkohol und Silbercarbonat das Toluolsulfo-triacetyl- $\beta$ -methylglucosid vom Schmp. 155° in guter Ausbeute liefern. Das ist jedoch nicht der Fall. Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig beobachtet man das gleiche charakteristische Farbenspiel, das auch bei der Toluolsulfo-monoaceton-glucose auftritt. Ein krystallisierter Bromkörper ließ sich nicht isolieren. Bei der Umsetzung des amorphen Reaktionsproduktes mit Methylalkohol und Silbercarbonat resultierte nur eine geringe Menge einer krystallisierten Verbindung vom Schmp. 120°, deren Einheitlichkeit jedoch nicht genügend sichergestellt ist, während die Hauptmenge sirupös blieb; zur Analyse reichte die vorhandene Menge nicht aus. Das Produkt war schwefelhaltig, reduzierte Fehlingsche Lösung selbst nach langem Kochen nicht, wohl aber nach vorangegangener Verseifung mit Mineralsäuren. Es liegt also sicher ein acyliertes Methylglucosid oder ein Gemisch von solchen Glucosiden vor. Jedenfalls hat es nach diesem Befund nicht den Anschein, daß in der neuen Toluolsulfo-diaceton-glucose und dem Toluolsulfo-triacetyl-methylglucosid vom Schmp. 155° Verbindungen analoger Struktur vorliegen. Mit weiteren Versuchen zur Klärung dieser komplizierten Sachlage sind wir zur Zeit beschäftigt.

#### Darstellung der neuen *p*-Toluolsulfo-diaceton-*d*-glucose.

10 g *p*-Toluolsulfo-monoaceton-glucose vom Schmp. 108° werden in 200 ccm Aceton gelöst und mit 20 g wasser-freiem Kupfersulfat in Gegenwart von 0.5 ccm konz. Schwefelsäure 2 Tage auf der Maschine geschüttelt. Die vom Kupfersulfat filtrierte Lösung neutralisiert man durch Schütteln mit gebranntem Kalk, filtriert und dampft im Vakuum ein. Der sirupöse Rückstand krystallisiert aus 80-proz. Alkohol in schönen, farblosen Nadeln aus, die sofort rein sind und bei 87° schmelzen. Ausbeute 70—75% d. Th. Die Substanz löst sich spielend in Chloroform, Aceton, Essigester, Benzol und Methylalkohol, dagegen wenig in kaltem Alkohol und kaltem Benzin, während sie in der Siedehitze von den beiden letztgenannten Lösungsmitteln reichlich aufgenommen wird.

In Wasser ist die Substanz praktisch unlöslich. Sie reagiert nicht mit Fehlingscher Lösung und reduziert nicht ammoniakalische Silberlösung. Ebensovienig ließ sich eine Umsetzung mit Phenyl-hydrazin bemerken.

In Chloroform zeigt sie  $[\alpha]_D^{20} = +27.1^{\circ}$  bei  $c = 5.244$ .

0.1056 g Sbst.: 0.2120 g CO<sub>2</sub>, 0.0584 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>S (414.3). Ber. C 55.03, H 6.32. Gef. C 54.77, H 6.11.