

**225. Eugen Pacsu: Über die Einwirkung von Titan(IV)-chlorid auf Zucker-Derivate, I.: Neue Methode zur Darstellung der  $\alpha$ -Acetochlor-zucker und Umlagerung des  $\beta$ -Methyl-glucosids in seine  $\alpha$ -Form.**

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

(Eingegangen am 2. Juni 1928.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung über die Umlagerung der  $\beta$ -Glykoside und  $\beta$ -Acetyl-zucker in die entsprechenden  $\alpha$ -Formen<sup>1)</sup> habe ich eine Methode beschrieben, nach welcher diese Umwandlung unschwer eintritt, wenn man der absol.-chloroformischen Lösung eines  $\beta$ -Acetyl-zuckers oder des acetylierten  $\beta$ -Methyl-glucosids wasser-freies Stannichlorid zusetzt und die Lösung längere Zeit stehen läßt. Diese durch Stannichlorid erzwungene Mutarotation ist aber bei Zimmer-Temperatur eine sehr langsam verlaufende Erscheinung, indem sie z. B. bei dem acetylierten  $\beta$ -Methyl-glucosid 20–30 Tage in Anspruch nimmt. Beschleunigt man die Umwandlung durch Erwärmen, so geht sie allerdings rascher, in 14–15 Stdn., vonstatten, aber es tritt eine geringe Zersetzung auf, die Lösung wird tiefdunkel gefärbt und dadurch zur Ablesung der Drehungsveränderung im Polarisationsapparat ungeeignet. In Anbetracht der großen Bedeutung, welche dieser Umwandlungs-Erscheinung in der Zucker-Chemie, insbesondere bei den  $\beta$ -Glykosiden, zukommt, schien es mir zunächst sehr wünschenswert, auch andere, chloroform-lösliche Metallhalogenide auf ihre Fähigkeit,  $\beta$ -Zucker-Derivate in die  $\alpha$ -Form umzulagern, zu prüfen.

Das in dieser Hinsicht untersuchte Siliciumtetrachlorid erzeugte überhaupt keine nennenswerte Wirkung. Die mit Siliciumchlorid versetzte, absol.-chloroformische Lösung z. B. der  $\beta$ -Pentaacetyl-glucose blieb wochenlang wasserklar, und auch die Drehung der Flüssigkeit änderte sich praktisch nicht. Dann habe ich auf Vorschlag von Hrn. Prof. Géza Zemplén Versuche mit dem ebenfalls chloroform-löslichen Titan(IV)-chlorid begonnen. Schon bei dem ersten Versuch stellte sich heraus, daß Titanchlorid ein hervorragend kräftiges Mittel darstellt, mit dessen Hilfe man imstande ist, die Umwandlung des acetylierten  $\beta$ -Methyl-glucosids in die entsprechende  $\alpha$ -Form in einigen Stunden quantitativ zu bewerkstelligen. Das resultierende Tetraacetyl- $\alpha$ -methyl-glucosid ist schneeweiß, die Umwandlung verläuft ohne Zersetzung und ist nach 4–5-stdg. Erwärmen unter Rückfluß auf dem Wasserbade beendet.

Dabei ist aber die Wirkung des Titanchlorids auf den Mechanismus der Umlagerung augenscheinlich eine ganz andere als die des Stannichlorids. Während nämlich beim Zusammengießen der chloroformischen Lösungen von Glykosid und Stannichlorid die Flüssigkeit vollkommen wasserklar bleibt und der negative Drehungswert im Anfang demjenigen des Glykosids entspricht, um sich nur allmählich nach der positiven Richtung hin zu ändern, verhält sich das Titanchlorid beim Zusammentreffen der Ingredienzien insofern anders, als es sich unter starker Halochromie mit dem Glykosid verbindet. Die entstandene Additionsverbindung ist citronengelb gefärbt und in Chloroform schwerlöslich; darum fällt sie größtenteils in Form eines lockeren, amorphen Niederschlages aus der Lösung aus. Auch beim

<sup>1)</sup> B. 61, 137 [1928].

Erwärmen löst sie sich nur teilweise auf, so daß hier beim Tetraacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid ein polarimetrisches Verfolgen der Umlagerungs-Erscheinung natürlich unmöglich ist.

Auch bei den weiter unten erwähnten Zucker-Derivaten tritt auf Zusatz von Titanchlorid Halochromie auf, und es entstehen augenblicklich gelb, orange bis purpurrot gefärbte Niederschläge, die sich aber in der Regel rasch und unter wahrnehmbarer Wärme-Entwicklung wieder auflösen. Die Zusammensetzung dieser Titanchlorid-Additionsverbindungen, die Stelle und Art der Valenzbindung der Komponenten, sowie überhaupt diese interessante Halochromie der Zucker-Derivate, hoffe ich in einer späteren Mitteilung ausführlich behandeln zu können. Die Sachlage scheint insofern verwickelt zu sein, als für die Bindungskraft in dem Kohlenhydrat-Teil die Partialvalenzen der Carbonyl-Sauerstoffatome, die des Brücken-Sauerstoffatoms und, z. B. bei dem Pentaacetyl-salicin, auch die des Aglykons in Betracht kommen können.

Die entstandenen farbigen Molekülverbindungen zersetzen sich alle sofort unter Verschwinden der Farbe beim Berühren mit Wasser. Dabei geht das Titanchlorid als Titansäure in die wäßrige Schicht über, das Zucker-Derivat aber bleibt in Chloroform vollkommen farblos gelöst, aus welchem es sich leicht in sehr reinem Zustand gewinnen läßt.

Wie schon oben angeführt, wirkt Titanchlorid um ein Vielfaches energischer auf die am 1. Kohlenstoff-Atom des Zucker-Derivates befindlichen Gruppen ein als das wasser-freie Stannichlorid. Dies äußert sich sehr überzeugend an seinem Verhalten gegen die vollkommen acetylierten Mono- und Disaccharide. Während nämlich die Wirkung des Stannichlorids gleichsam erschöpft ist, wenn die am 1. C-Atom in  $\beta$ -Stellung befindlichen Gruppen nach einer gewissen Zeit in die  $\alpha$ -Lage umgedreht worden sind, und die Bildung des  $\alpha$ -Aceto-chlor-zuckers durch Austausch der 1. Acetoxy-Gruppe des gebildeten  $\alpha$ -Acetyl-zuckers nur ganz untergeordnet ist, wirkt das Titanchlorid so energisch ein, daß das einzige Produkt der Reaktion der  $\alpha$ -Aceto-chlor-zucker ist. Man könnte den Vorgang der sich auf den Zusatz von Stannichlorid abspielenden Reaktion mit einer verlangsamten Filmaufnahme vergleichen, indem man klar sieht, daß der Bildung der Aceto-chlor-zucker ein Konfigurationswechsel der am 1. C-Atom haftenden Gruppen vorangeht. Dieser, durch die milde Wirkung des Stannichlorids ermöglichte Einblick in den Vorgang der Reaktion führt notwendigerweise zu der Auffassung, daß die Aceto-halogen-zucker nicht wie bisher angenommen in die  $\beta$ -, sondern in die  $\alpha$ -Reihe gehören, zumal sie sich ja doch aus den  $\alpha$ -Acetyl-zuckern bilden.

Die Wirkung des Titanchlorids auf die in absol. Chloroform gelösten  $\beta$ -Acetyl-zucker ist insofern verschieden von der des Stannichlorids, als sich hier, wie auch bei dem oben erwähnten Tetraacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid, im Augenblick des Zusammenießens stark gelb gefärbte Halochromie-Verbindungen ausscheiden, die sich jedoch, im Gegensatz zu jenem, rasch wieder auflösen. Bestimmt man das Drehungsvermögen der resultierenden klaren, gelben Lösung, z. B. der  $\beta$ -Pentaacetyl-mannose, so findet man, daß die ursprüngliche Links-Drehung sehr stark nach der positiven Richtung verschoben ist. Diese momentane Drehungsänderung bedeutet aber nicht, daß etwa eine momentane Umlagerung des  $\beta$ -Derivates in die  $\alpha$ -Modifikation eingetreten ist. Der veränderte Drehungswert kommt vielmehr der Titanchlorid-Additionsverbindung zu, da man beim

Spalten der letzteren mit Wasser das ursprüngliche  $\beta$ -Derivat unverändert zurückgewinnt. Steht dagegen die Lösung der Molekülverbindung längere Zeit bei Zimmer-Temperatur, oder wird sie 3–4 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß in gelindem Sieden erhalten, so rückt die Rechts-Drehung der Lösung allmählich bis zu einem Maximum vor, und nach der Aufarbeitung enthält die Chloroform-Schicht jetzt nur den reinen  $\alpha$ -Aceto-chlor-zucker gelöst. Dieser Austausch der am 1. Kohlenstoff-Atom befindlichen Acetoxy-Gruppe gegen Chlor während des Erwärms geht bei allen untersuchten acetylierten Mono- und Disacchariden so glatt vonstatten, daß diese Reaktion zu einer sehr bequemen, neuen Methode zur Darstellung der  $\alpha$ -Aceto-chlor-zucker ausgebildet werden konnte. Mit Hilfe dieser Methode wurden Tetraacetyl- $\alpha$ -chlor-glucose und mannose, Heptaacetyl- $\alpha$ -chlor lactose und die bisher unbekannte Heptaacetyl- $\alpha$ -chlor-gentiobiose krystallinisch gewonnen. Bei allen diesen Versuchen wurde auf 1 Mol. des Acetyl-zuckers 1 Mol. Titanchlorid verwendet; der Reaktionsverlauf war in allen Fällen derselbe: Zuerst schied sich ein gelb gefärbter Niederschlag aus, der aber nach kurzem Schütteln unter Wärme-Entwicklung rasch wieder in Lösung ging. Die polarimetrische Untersuchung der citronen- oder eigelben Lösungen ist ohne besondere Schwierigkeiten durchführbar. Nach dem Erwärmen behandelt man die Lösung mit Wasser, worauf die Farbe verschwindet; die wasser-klare Chloroform-Schicht enthält dann nur den betreffenden  $\alpha$ -Aceto-chlor-zucker.

Bei der Einwirkung von Titanchlorid auf Pentaacetyl- $\beta$ -salicin mit dem  $[\alpha]_D^{23}$  18.5° entsteht zunächst ein orangegelber Niederschlag, welcher sich aber beim Schütteln rasch wieder auflöst. Die orangegelbe Lösung zeigt das  $[\alpha]$  +48°. Zerlegt man jetzt die Additionsverbindung mit Eiswasser, so gewinnt man das Pentaacetyl- $\beta$ -salicin unverändert zurück. Läßt man dagegen die farbige Chloroform-Lösung längere Zeit bei Zimmer-Temperatur stehen, so tritt eine allmähliche Abnahme des Drehungsvermögens ein. Mit der Drehungsabnahme geht eine Vertiefung der Farbe parallel, so daß z. B. nach 6-stdg. Stehen die Lösung orangerot erscheint und der ursprüngliche Drehungswert von  $\alpha = +3.8^\circ$  auf  $+3.1^\circ$  zurückfällt. Nach 24 Stdn. zeigt die bordeauxrot gewordene Flüssigkeit nur noch das  $\alpha = +2.48^\circ$ . Nach 4-tägigem Aufbewahren ist die Lösung fast schwarzrot und zur Ableitung des Drehungswinkels nunmehr ungeeignet geworden. Auch in diesem Fall verschwindet die dunkle Farbe bei der Spaltung mit Wasser vollkommen, und die wasser-klare Chloroform-Schicht enthält nur das reine Tetraacetyl- $\beta$ -salicin-chlorid mit dem bekannten  $[\alpha]_D^{25}$  +11.5° und Schmp. 160°. Der Austausch der im Aglykon befindlichen Acetoxy-Gruppe gegen Chlor verläuft also bei der Einwirkung des Titanchlorids sehr glatt und ohne irgend-eine Nebenreaktion. Man kann natürlich auch diese Umsetzung in viel kürzerer Zeit, in 2–3 Stdn., bewerkstelligen, wenn man die Lösung unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß Titanchlorid ein kräftiges Mittel ist, mit dessen Hilfe man die  $\alpha$ -Aceto-chlor-zucker in einigen Stunden quantitativ, in tadellosem Reinheitsgrad bereiten kann, und welches befähigt ist, das acetylierte  $\beta$ -Methyl-glucosid leicht in die  $\alpha$ -Modifikation umzuwandeln. Durch seine ausgezeichnete Eigenschaft, nicht zersetzend und doch energisch zu wirken, erscheint seine Anwendung bei manchen Problemen auf dem Gebiet der Kohlenhydrat-

Chemie sehr vielversprechend. Hr. Prof. Géza Zemplén und ich haben uns daher vereinigt, um die Anwendungsmöglichkeit des Titanchlorids systematisch zu durchforschen. Er wird bei diesen Arbeiten die Wirkung des Titanchlorids auf die Tri- und Polysaccharide, auf Lävoglucosan, Glucosamin usw., sowie in anderen Gebieten der organischen Chemie studieren, während ich die bereits begonnene Arbeit bei den  $\beta$ -Glykosiden und  $\beta$ -glykosidisch gebundenen Disacchariden, unter Berücksichtigung auch ihrer Halochromie, fortsetzen werde. Zunächst soll die Einwirkung des Titanchlorids auf  $\beta$ -Glykoside mit längerer Kohlenstoff-Kette einerseits und mit Benzolkern im Aglykon andererseits studiert werden, da die hier zu sammelnden Erfahrungen bei den Versuchen,  $\beta$ -glykosidisch gebundene Disaccharide in neue Isomere umzuwandeln, gute Dienste leisten würden. Ich habe hier unseren Arbeitsplan angekündigt, um uns eine ungestörte Arbeit auf dem erwähnten Gebiet zu sichern.

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

### Beschreibung der Versuche.

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

10 g im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknete  $\beta$ -Pentaacetyl-glucose (Schmp. 133–134°,  $[\alpha]_D^{20} = -4.0^0$  in Chloroform) werden in 70 g absol. Chloroform<sup>2)</sup> gelöst und mit einer Lösung von 4.9 g Titanchlorid in 25 g absol. Chloroform in einer Portion versetzt. Der sofort ausgefallene gelbe Niederschlag löst sich beim Schütteln nach einigen Minuten unter Wärme-Entwicklung wieder auf. Die Lösung wird jetzt auf dem Wasserbade am Rückflußkühler und unter Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit 3 Stdn. gelinde erhitzt. Nach Abkühlung wird die eigelbe Flüssigkeit mit Eiswasser versetzt. Die Farbe verschwindet rasch; die farblose Chloroform-Schicht wird noch 2-mal in einem Scheidetrichter mit Wasser gründlich ausgeschüttelt, dann mit Chlorcalcium getrocknet und bei niedrigem Druck und einer Bad-Temperatur von 30–35° verdampft. Der zurückbleibende, farblose Sirup wird in wenig absol. Äther gelöst und bis zu beginnender Trübung mit Petroläther versetzt. Impft man die klare Flüssigkeit mit Krystallen, die durch Verreiben eines Tropfens des Sirups mit absol. Alkohol leicht erhärtlich sind, so beginnt rasch eine reichliche Ausscheidung von langen, in Gruppen zusammenstehenden Nadeln, deren Menge 7 g beträgt. Die Mutterlauge, mit weiteren Mengen von Petroläther versetzt und in den Eisschrank gestellt, lieferte noch 1.6 g schön ausgebildeter Krystalle. Ausbeute 8.6 g reiner  $\alpha$ -Aceto-chlor-glucose vom Schmp. 73°.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = +4.08^0 \times 20.888/1 \times 1.492 \times 0.3403 = +167.85^0.$$

Sie stimmt mit der in Literatur angegebenen ( $[\alpha]_D = +165.8^0$  in Chloroform) gut überein.

Die eingedunstete Mutterlauge lieferte noch 0.2 g Substanz mit dem  $[\alpha]_D^{20} = +164.86^0$  in Chloroform, d. h. die Bildung von Aceto-chlor-glucose ist quantitativ, der geringe Verlust tritt während der Aufarbeitung ein.

<sup>2)</sup> Bei allen diesen Versuchen benutzte ich käufliches Chloroform, welches zuerst mit Wasser ausgeschüttelt, dann mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Hiernach wurde es mit Phosphorpentoxyd 24 Stdn. unter öfterem Schütteln bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen und schließlich über frischem Phosphorpentoxyd destilliert.

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

Beim Zusammengießen von 10 g  $\beta$ -Pentaacetyl-mannose (Schmp.  $115^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -24.3^{\circ}$  in Chloroform) in 50 g absol. Chloroform mit 4.9 g Titanchlorid in 45 g absol. Chloroform scheidet sich ein citronengelb gefärbter Niederschlag aus, welcher rasch wieder in Lösung geht. Nach 4-stdg. Erwärmen unter Rückfluß auf dem Wasserbade wird die stark dunkelgelb gefärbte Lösung wie oben aufgearbeitet. Der dicke, farblose Sirup verwandelt sich teilweise schon während des Auflöserns in wenig Äther in kleine, harte, glitzernde Prismen, die sich aber bei weiterem Zusatz von Äther wieder auflösen. Die farblose Äther-Lösung wird mit Petroläther versetzt, worauf eine rasche Krystallisation eintritt. Die harten, derben Krystalle, deren Gewicht 8 g beträgt, schmelzen bei  $81^{\circ}$ . Die Substanz ist  $\alpha$ -Aceto-chlor-mannose.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +5.78^{\circ} \times 25/2 \times 0.7979 = +90.58^{\circ}.$$

Schmelzpunkt und Drehung stimmen mit den Angaben von Brauns<sup>3)</sup> (Schmp.  $81^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}} = +89.6^{\circ}$  in Chloroform) gut überein.

Bildung der Heptaacetyl- $\alpha$ -chlor-lactose aus  $\beta$ -Octaacetyl-lactose.

10 g  $\beta$ -Octaacetyl-lactose (Schmp.  $98^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -4.32^{\circ}$  in Chloroform) werden in 70 g absol. Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 2.8 g Titanchlorid in 27 g absol. Chloroform versetzt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag löst sich rasch zu einer citronengelben Lösung auf, die 3 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt wird. Bei der Zerlegung mit Wasser resultiert eine farblose Chloroform-Lösung, nach deren Eindampfen im Vakuum eine schaumige, halb feste Masse zurückbleibt. Sie wird aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 7.8 g reiner Heptaacetyl- $\alpha$ -chlor-lactose vom Schmp.  $122^{\circ}$ .

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +2.37^{\circ} \times 18.3508/1 \times 1.493 \times 0.3469 = +83.97^{\circ}.$$

C. S. Hudson und A. Kunz<sup>4)</sup> geben für reine Heptaacetyl- $\alpha$ -chlor-lactose Schmp.  $120-121^{\circ}$  und  $[\alpha]_{\text{D}}^{20.5} = +83.9^{\circ}$  in Chloroform an.

Darstellung der Heptaacetyl- $\alpha$ -chlor-gentiobiase aus  $\beta$ -Octaacetyl-gentiobiase.

10 g  $\beta$ -Octaacetyl-gentiobiase (Schmp.  $192^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6.0^{\circ}$  in Chloroform) werden in 60 g absol. Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 2.8 g Titanchlorid in 27 g absol. Chloroform versetzt. Nach 3-stdg. Erwärmen unter Rückfluß auf dem Wasserbade wird die gelbe Lösung in üblicher Weise mit Eiswasser zersetzt. Der nach dem Abdampfen der wasserklaren Chloroform-Lösung im Vakuum erhaltene, farblose Sirup erstarrt nach Zugabe von warmem absol. Alkohol krystallinisch. Die mit Äther ausgewaschene Substanz wird aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet kleine, farblose, in Gruppen zusammenstehende Prismen, die bei  $142-143^{\circ}$  zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

0.4472 g Sbst. lieferten, in wäßrig-acetonischer Lösung mit Silbernitrat-Lösung  $3/4$  Stdn. digeriert, 0.094 g AgCl.



<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 403 [1922].

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2054 [1925].

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = +1.85^0 \times 25/2 \times 0.2592 = +89.22^0.$$

Berechnet man die Drehung mittels des Prinzips der optischen Superposition nach Hudson, so erhält man den theoretischen Wert von  $[\alpha] = +83.5^0$ .

#### Darstellung des Tetraacetyl- $\beta$ -salicinchlorids aus Pentaacetyl- $\beta$ -salicin.

10 g Pentaacetyl- $\beta$ -salicin (Schmp.  $130^0$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -18.25^0$  in Chloroform) werden in 60 g absol. Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 3.8 g Titanchlorid in 36 g absol. Chloroform versetzt. Es fällt sofort ein orange-gelb gefärbter Niederschlag aus, der nach einigen Minuten unter Wärme-Entwicklung wieder in Lösung geht. Die orange-gelbe Flüssigkeit zeigt den Drehungswert von  $\alpha = +3.8^0$  (im  $1/2$ -dm-Rohr), welcher ungefähr einem  $[\alpha] = +48^0$  entspricht. Nach 6-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur geht die Drehung bis auf  $\alpha = +3.1^0$  zurück, und die Lösung erscheint dann orangefarbig gefärbt. Nach 24 Stdn. ist  $\alpha = +2.48^0$  und die Lösung purpurrot geworden. Nach weiterem Stehen wird die Flüssigkeit schwarzrot und für die Ablesung des Drehungsvermögens ungeeignet. Sie wird jetzt auf dem Wasserbade  $1\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß erwärmt, dann abgekühlt und mit Eiswasser zersetzt. Die tiefdunkle Färbung verschwindet rasch, und die vollkommen farblos gewordene Chloroform-Schicht wird noch 2-mal mit Wasser ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das zurückbleibende weiße, krystallinische Produkt wird aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 7.8 g reines Tetraacetyl- $\beta$ -salicinchlorid. Schmp.  $160^0$ .

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.43^0 \times 25/2 \times 0.4471 = +12.02^0.$$

Für das reine Tetraacetyl- $\beta$ -salicinchlorid gibt A. Kunz<sup>5)</sup> den Schmp.  $160^0$  und  $[\alpha]_D^{23.5} = +11.5^0$  in Chloroform an.

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

7 g Tetraacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid (Schmp.  $104-105^0$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -18.5^0$  in Chloroform) werden in 83 g absol. Chloroform gelöst und mit 3.7 g Titanchlorid in 56 g absol. Chloroform versetzt. Der sofort ausgefallene gelbe Niederschlag löst sich — im Gegensatz zu den bisher besprochenen Additions-Verbindungen — auch beim Erwärmen nicht auf. Unbeschadet dieser Unlöslichkeit wird das Reaktionsgemisch 5 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler vorsichtig erwärmt und dann wie oben aufgearbeitet. Der nach dem Verdampfen des Chloroforms im Vakuum zurückgebliebene Sirup wird in Alkohol gelöst, mit etwas Wasser versetzt und stark abgekühlt. Beim Reiben mit einem Glasstab beginnt die Krystallisation des reinen Tetraacetyl- $\alpha$ -methyl-glucosids, dessen Menge rund 6 g beträgt. Schmp.  $100^0$ .

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = +1.48^0 \times 25/1 \times 0.2826 = +131.0^0.$$

Sie stimmt mit der in Literatur angegebenen ( $[\alpha]_D = +130.5^0$  in Chloroform) gut überein.

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 48, 263 [1926].