

ist; dazu ist etwas mehr als die theoretische Menge erforderlich. Die erhaltene Lösung wird vorsichtig im Vakuum auf einem Wasserbade bei 35–45° bis zur Sirup-Konsistenz eingedampft. Der erkaltete Sirup verwandelt sich nach einiger Zeit in einen Krystallbrei. Die Verbindung kann durch Umkrystallisieren aus Aceton oder Lösen in Aceton und Ausfällen mit Tetrachlorkohlenstoff gereinigt werden. Glänzende, kleine Schuppen, die sich fettig anfühlen, in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol leicht, in Aceton schwerer und in  $\text{CCl}_4$  gar nicht löslich sind. Schmp. 134°.

0.1678 g Sbst. verbrauchten 17.82 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{ClAs}$ . Ber. As 39.79. Gef. As 39.81.

#### IV. Einwirkung von Phosgen auf $\beta$ -Oxyäthyl-dichlor-arsin.

Trocknes  $\beta$ -Oxyäthyl-dichlor-arsin reagiert recht energisch mit Phosgen, wie man aus der beträchtlichen Wärme-Entwicklung schließen kann. Wird die Sättigung mit Phosgen in der Kälte vorgenommen, so erhält man ein nach Chlor-ameisensäure-ester riechendes Produkt. Es wird durch warmes Wasser leicht unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung hydrolysiert. Beim Destillieren unter 10–11 mm Druck bilden sich anfangs beträchtliche Mengen gasförmiger Produkte, so daß das Vakuum sich stark verschlechtert; dann wird es wieder besser, und es geht eine Fraktion vom Sdp.<sub>10–11</sub> 78–86° über. Das erhaltene Produkt ist mit dem  $\beta$ -Chloräthyl-dichlor-arsin identisch, was durch die Analyse bestätigt wurde.

0.2233 g Sbst. verbrauchten 21.18 g  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_3$ -Lsg.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_3\text{As}$ . Ber. As 35.79. Gef. As 35.55.

Augenscheinlich tritt beim Erwärmen im Vakuum eine Zersetzung des Chlor-ameisensäure-esters des  $\beta$ -Oxyäthyl-dichlor-arsins unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  nach folgendem Schema ein:  $\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{AsCl}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{AsCl}_2$ .

Moskau, Dezember 1926.

### 285. B. Helferich und E. Himmen: Eine neue ungesättigte Anhydro-glucose<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 3. August 1928.)

Acetyl-Derivate der Glucose-6-halohydrine (I) oder der Methylglucosid-6-halohydrine (II) sind zugänglich teils über die Aceto-dibromglucose, teils über die 6-Trityläther der Glucose oder der Methylglucoside. Im Versuchs-Teil ist bei den einzelnen Ausgangs-Substanzen, soweit sie neue sind oder auf neuem Wege hergestellt sind, auf die Gewinnung näher eingegangen. Hier sei nur erwähnt, daß die entsprechenden 6-Jodhydrine, die sich für diese Arbeit als besonders wertvoll erwiesen haben, entweder in meist recht guter Ausbeute aus den Bromhydrinen durch Umsatz

<sup>1)</sup> Die Resultate dieser Arbeit sind in einem Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Dresden, 1928, kurz erwähnt.

mit Jodnatrium in Aceton<sup>2)</sup> oder ebenso aus den 6-*p*-Toluolsulfo-estern<sup>3)</sup> erhalten werden.

Diese 6-Halohydrine setzen sich mit gewissen Silbersalzen unter bestimmten Bedingungen in unerwarteter Weise um. Mit Silbersulfat oder dem käuflichen Silberfluorid spalten die Bromide und Jodide in Methanol, in Acetonitril, in Pyridin mehr oder weniger schnell, bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur in mehr oder weniger guter Ausbeute Halogenwasserstoff ab, der als Silberhalogenid gebunden wird.

Mit der besten Ausbeute, schon durch mehrstündiges Schütteln bei Zimmer-Temperatur, geht die Reaktion an den 6-Jodhydrinen in absol. Pyridin mit getrocknetem „Silberfluorid“, das aber stets noch erhebliche Mengen Subfluorid und wohl auch Silberoxyd enthält, vor sich. Die Tatsache, daß Wasser auch in relativ geringer Menge, ohne daß das Jodid ausgefällt wird, die Reaktion erheblich hemmt, läßt darauf schließen, daß Pyridin-Komplexverbindungen eine wesentliche Rolle als Zwischenverbindungen bei dieser Ausführungsform der Reaktion spielen.

Die entstehenden Substanzen haben eine Doppelbindung, die sich durch Entfärbung von Brom-Lösung (in Eisessig oder Chloroform) qualitativ nachweisen läßt. Unter der Voraussetzung, daß bei der Reaktion selbst oder bei der Isolierung der Substanzen eine Verschiebung der Doppelbindung nicht eintritt, läßt die Formel der 6-Halohydrine nur eine Möglichkeit zur Abspaltung von Halogenwasserstoff und Entstehung einer Doppelbindung zu, nämlich zwischen den Kohlenstoffatomen 5 und 6. Mit dieser Annahme stehen alle bisherigen Eigenschaften und Umsetzungen der neuen ungesättigten Substanzen völlig im Einklang. Dementsprechend sind diese durch die Formeln III und IV wiederzugeben.

Es handelt sich dabei also um Derivate einer neuen ungesättigten Anhydro-glucose. Wir schlagen vor, für diese, in Anlehnung an den gut eingebürgerten Namen Glucosan, die Bezeichnung Glucoseen zu wählen, der uns, vor allem in Zusammensetzungen, besser erscheint als die bei ähnlichen Gelegenheiten verwandte Bezeichnung Gluco-*enose*<sup>4)</sup>. Soll der Ort der Doppelbindung näher bezeichnet werden, so können die entsprechenden Zahlen — in unserem Fall also Glucoseen-(5.6) — dahintergesetzt werden. Durch die oben beschriebene Reaktion sind also zunächst zugänglich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetracetyl-*d*-glucoseen,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Triacetyl-methyl-*d*-glucoseenid.

Zur Sicherstellung der Doppelbindung wurde an das  $\beta$ -Triacetyl-methyl-glucoseenid Chlor bis zur Sättigung angelagert und eine Dichlor-Additionsverbindung in kristallinem Zustand isoliert (V). Weiter konnte durch Spaltung mit Ozon in guter Ausbeute das  $\alpha$ -Triacetyl-methyl-glucoseenid zu dem ausgezeichnet kristallisierenden Triacetat einer methylierten *d*-Xyluronsäure (VI) abgebaut werden. Auch die Aufnahme von Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmoor führte ohne Schwierigkeit zur Absättigung der Doppelbindung. Über die dabei entstehenden Produkte soll später berichtet werden.

Die Verseifung der beiden Triacetyl-methyl-glucoseenide (IV) zu den freien Methyl-glucoseeniden (VII) gelang nach der etwas abgeänderten

<sup>2)</sup> Irvine und Oldham, Journ. chem. Soc. London **127**, 2734 [1925].

<sup>3)</sup> K. Freudenberg und K. Raschig, B. **60**, 1634 [1927].

<sup>4)</sup> K. Freudenberg und F. Brauns, B. **55**, 3233 [1922].

Methode von Zemplén<sup>5)</sup>. Beide Substanzen konnten in krystallinem Zustand gewonnen werden. Die nähere Untersuchung der  $\alpha$ -Verbindung soll später erfolgen. Da die Substanz außerordentlich hygroskopisch und schwierig krystallisierend ist, wird diese Untersuchung etwas zeitraubender sein, als die der  $\beta$ -Verbindung.

Wichtig ist, daß beide Substanzen Fehlingsche Lösung nicht reduzieren. Damit ist ein neuer, von den bisherigen ganz unabhängiger Beweis gegeben, daß im  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-glucosid und damit in allen „normalen“ Glucose-Derivaten nur ein Sauerstoffring von 1 nach 5 vorliegen kann. Jeder kleinere Ring, also z. B. der früher angenommene 1.4-Ring, würde in unserem Fall zu Verbindungen geführt haben, die, wie am Beispiel der Formel VIII zu ersehen ist, als Oxy-enole oder nach der Umlagerung als Oxy-ketone Fehlingsche Lösung direkt reduzieren müßten, trotz der glucosidischen Festlegung des 1-Hydroxyls.

Die Empfindlichkeit der Methyl-glucoseenide gegen Säuren ist sehr groß. Es genügt Lösen in 2-n. Salzsäure, um nach wenigen Sekunden, nach Zusatz von Alkali im Überschuß, eine Abspaltung der Methoxylgruppe, eine Verseifung zum freien Glucoseen durch Reduktion Fehlingscher Lösung schon bei Zimmer-Temperatur nachweisen zu können. Alle Reaktionen, die man mit den Methyl-glucoseeniden in saurer Lösung vornimmt, sind demnach Reaktionen des freien Glucoseens.

Dieses ist bisher nur als amorphe Substanz und in Lösung dargestellt worden. Trotzdem seien einige seiner Reaktionen schon jetzt mitgeteilt. Entsprechend seiner Formel (IX) ist es ein sehr reaktionsfähiger Körper. Durch Öffnen des Sauerstoffringes kann ein Oxy-enol-aldehyd (X) entstehen, der durch Keton-Umlagerung in eine Methyl-keto-aldopentose (XI) übergeht. Dementsprechend reduziert die Substanz schon bei Zimmer-Temperatur Fehlingsche Lösung. Sie gibt mit Phenyl-hydrazin schwerlösliche Verbindungen. Sie färbt sich mit Natronlauge gelb. Die Möglichkeiten der Veränderungen und des Abbaus, die für das Glucal<sup>6)</sup> und seine zahlreichen Verwandten, ebenso für die von Maurer entdeckten Verbindungen<sup>7)</sup> an den Kohlenstoffatomen 1 und 2 bestehen, sind durch die Entdeckung des Glucoseens nun auch am anderen Ende des Glucose-Moleküls durchführbar. Es ergeben sich Möglichkeiten des Übergangs von der *d*- in die *l*-Reihe, in die Reihe der Methyl-pentosen und der Penturonsäuren, von denen bisher nur wenig bekannt ist<sup>8)</sup>. Wenn schon diese wenigen Tatsachen dazu einladen, das Studium des Glucoseens und seiner Derivate fortzusetzen, so kommt noch ein besonderer Anreiz im Folgenden hinzu.

Die beschriebenen Derivate des Glucoseens entstehen durch Abspaltung von Säure aus Säure-estern des 6-Hydroxyls, und zwar der Halogenwasserstoffsäuren. Es ist sehr wohl möglich, daß auch die Ester anderer Säuren, z. B. der Phosphorsäuren oder Äther in ungesättigte Anhydro-zucker vom neuen Typus des Glucoseens übergehen können. Es wäre nicht unerwartet, wenn das Glucoseen und seine Verwandten in der Natur eine Rolle spielen, zumal der glatte Verlauf der Laboratoriums-Reaktion und die für

<sup>5)</sup> B. 59, 1258 [1926].

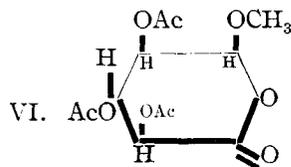
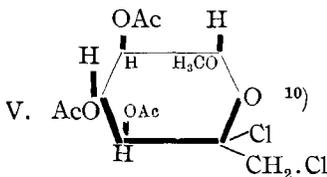
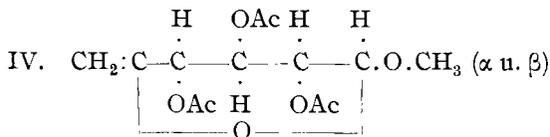
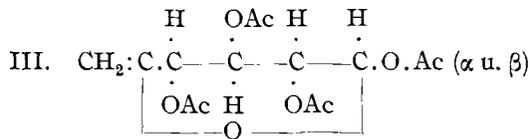
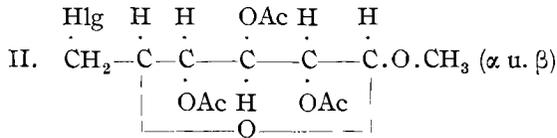
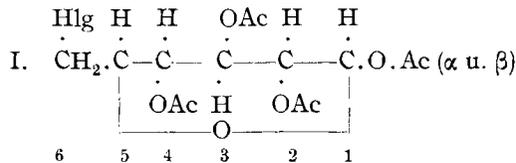
<sup>6)</sup> s. E. Fischer, weiter M. Bergmann und Mitarbeiter.

<sup>7)</sup> K. Maurer und H. Mahn, B. 60, 1316 [1927].

<sup>8)</sup> M. Bergmann, B. 54, 1362 [1921].

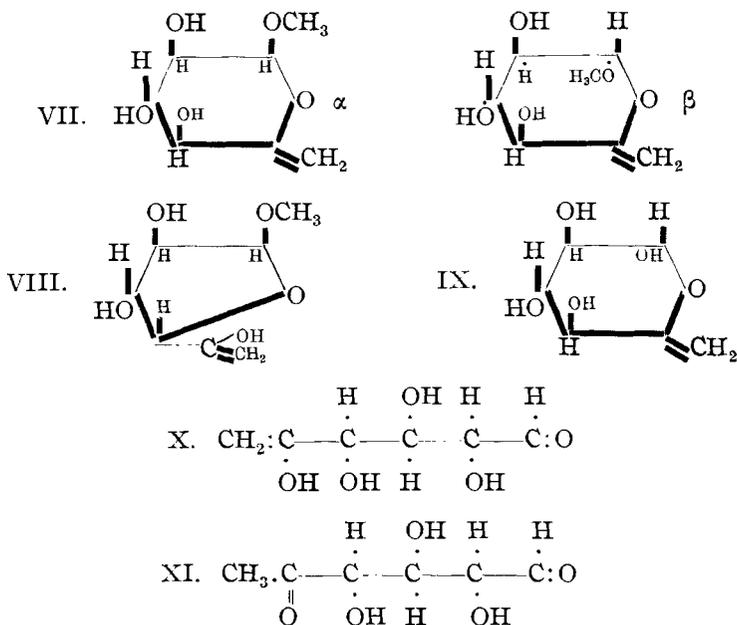
die Zuckergruppe ungewöhnliche Neigung zur Krystallisation für einen bevorzugt stabilen Bau der Glucoseen-Derivate sprechen.

Darin wird man nun durch die folgenden Reaktionen des  $\beta$ -Methylglucoseenids in saurer Lösung, d. h. durch die Reaktionen des freien Glucoseens (s. o.), erheblich bestärkt. Mit Phloroglucin-Salzsäure entsteht ziemlich rasch eine Rotfärbung, die nach einiger Zeit in eine dunkle voluminöse Fällung, offenbar ein Kondensationsprodukt des Glucoseens mit dem mehrwertigen Phenol, übergeht. Mit anderen Phenolen (Orcin, Pyrogallol) erhält man ebenfalls Färbungen und Kondensationsprodukte. Mit Anilin entsteht in schwefelsaurer Lösung eine Gelbfärbung, mit *m*-Nitroanilin in salzsaurer Lösung eine Gelbfärbung, die allmählich in Orangerot übergeht. Diese Färbungen erinnern, zum Teil sogar in ihrer Nuance, sehr stark an Reaktionen, die man gewissen Holzbestandteilen, zum Teil dem Lignin selbst, zuschreibt. Ungesättigte Substanzen sind im Holz nachgewiesen<sup>9)</sup>. Vielleicht liegt im Glucoseen ein Verwandter der Übergangsprodukte zwischen Glucose und dem Lignin bzw. den Substanzen, aus denen Lignin biologisch oder bei der Isolierung entsteht, vor. Ein näheres Studium des Glucoseens soll besonders dieser Frage gewidmet sein.



<sup>9)</sup> W. Fuchs, B. **60**, 776 [1927].

<sup>10)</sup> Die Schreibweise dieser Formeln siehe W. N. Haworth, Helv. chim. Acta **11**, 538 [1928].



### Beschreibung der Versuche.

#### $\alpha$ -Tetracetyl-*d*-glucose-6-bromhydrin (I)<sup>11)</sup>.

Eine Lösung von 10 g Aceto-dibromglucose<sup>12)</sup> in 30 ccm Essigsäure-anhydrid wird mit 2 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, die Mischung für 7 Min. in einem Bad von steigender Temperatur bis 125° erhitzt und dann 3 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Die dunkel gefärbte Lösung wird dann mit Eisstückchen versetzt, in ca. 250 ccm Eiswasser gegossen, der braune Krystallbrei, der dabei ausfällt, mit Wasser und zum Schluß mit etwas absol. Alkohol gewaschen und aus 150 ccm siedendem Methanol umkrystallisiert (Tierkohle). Aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von Wasser eine weitere Portion etwas unreinerer Substanz gefällt werden. Durch weiteres Umkrystallisieren, ebenfalls aus Methanol, erhält man die Substanz in einer Ausbeute von etwa 4.6 g und vom Schmp. 172 bis 173° (korr.), nach geringem Sintern von etwa 171° an.

Die Drehungs-Bestimmung ergab:

in Essigester:  $[\alpha]_D^{20} = + 6.43^{\circ} \times 3.1612 / 0.1040 \times 0.903 \times 2 = + 108.5^{\circ 11)}$ ,

in Chloroform:  $[\alpha]_D^{24} = + 4.33^{\circ} \times 1.5787 / 0.0847 \times 1.46 \times 0.5 = + 110.6^{\circ}$ .

#### $\alpha$ -Tetracetyl-*d*-glucose-6-jodhydrin (I).

4.6 g des Bromhydrins werden mit der gleichen Gewichtsmenge trockenem Natriumjodid und 15 ccm Aceton im Einschlußrohr 7 Stdn. auf 100° erhitzt (Wasserdampf), nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt mit Aceton herausgespült, ohne zu filtrieren das ganze Gemisch auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand durch Ausziehen mit Wasser

11) F. Wrede, Ztschr. physiol. Chem. **115**, 291 [1921].

12) E. Fischer und Armstrong, B. **35**, 833 [1902].

von den Natriumsalzen befreit. Das in Wasser unlösliche Jodhydrin wird durch Umkrystallisieren aus 30—40 Vol.-Tln. Methanol rein weiß in einer Ausbeute von ca. 4.5 g und vom Schmp. 182° (korr.) erhalten.

0.1018 g Sbst.: 0.1362 g CO<sub>2</sub>, 0.0398 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>9</sub>J (458.1). Ber. C 36.69, H 4.18. Gef. C 36.49, H 4.38.

Die Drehung wurde in Chloroform bestimmt:

$$[\alpha]_D^{22} = + 9.88^{\circ} \times 3.1436 / 0.2090 \times 1.46 \times 1 = + 101.8^{\circ},$$

$$[\alpha]_D^{24} = + 9.26^{\circ} \times 3.1903 / 0.1984 \times 1.46 \times 1 = + 102.0^{\circ}.$$

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform und Essigester, nur wenig schwerer in Aceton und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Äther, so gut wie unlöslich in Wasser und Petroläther. Sie reduziert Fehlingsche Lösung langsam in der Siedehitze.

### α-Tetracetyl-*d*-glucoseen (III).

1.2 g α-Tetracetyl-*d*-glucose-6-jodhydrin werden mit der gleichen Gewichtsmenge käuflichem, über Schwefelsäure im Exsiccator längere Zeit getrocknetem Silberfluorid mit 8—9 ccm absol. Pyridin (über Bariumoxyd getrocknet) 17 Stdn. geschüttelt. Die fast schwarz gefärbte, trübe Flüssigkeit scheidet dann beim Versetzen mit Äther eine dunkle, ölige Masse ab (anorganische Salze), die durch mehrfaches Verreiben mit Äther völlig extrahiert wird. Die vereinigten ätherischen Lösungen — ca. 200 ccm — werden filtriert und, nun fast farblos, unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, zur Entfernung des Pyridins zuletzt bei einer Badtemperatur von etwa 35°. Der meist schon teilweise krystalline Rückstand wird durch Aufnehmen in Äther, Filtrieren, Verdampfen und schließlich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 10—15 Tln. gewöhnl. Alkohol gereinigt. Die Ausbeute an reinem Material beträgt 0.3 g. Die Substanz schmilzt bei 115 bis 116° (korr.). Aus den Mutterlaugen kann durch Fällen mit etwa 3 Tln. Wasser noch etwas, allerdings weniger reine Substanz erhalten werden.

0.1194 g Sbst.: 0.2244 g CO<sub>2</sub>, 0.0598 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub> (330.14). Ber. C 50.89, H 5.49. Gef. C 51.26, H 5.60.

Die Drehung der Substanz wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{23} = + 2.28^{\circ} \times 1.5414 / 0.0434 \times 1.46 \times 0.5 = + 110.9^{\circ},$$

$$[\alpha]_D^{25} = + 2.74^{\circ} \times 1.5756 / 0.0544 \times 1.46 \times 0.5 = + 108.7^{\circ}.$$

### β-Tetracetyl-*d*-glucoseen (III).

Auf ganz die gleiche Weise wie aus dem α-Jodhydrin erhält man aus dem β-Tetracetyl-*d*-glucose-6-jodhydrin<sup>13)</sup> 14) das β-Tetracetyl-*d*-glucoseen. Die Substanz schmilzt bei 119°, korr.

0.1156 g Sbst.: 0.2150 g CO<sub>2</sub>, 0.0564 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub> (330.14). Ber. C 50.89, H 5.49. Gef. C 50.72, H 5.46.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{22} = - 3.79^{\circ} \times 2.8898 / 0.2149 \times 1.46 \times 1 = - 35.0^{\circ},$$

$$[\alpha]_D^{25} = - 3.53^{\circ} \times 2.8848 / 0.1998 \times 1.46 \times 1 = - 34.9^{\circ}.$$

<sup>13)</sup> Wir stellten die Substanz durch Umsatz des entsprechenden Bromhydrins<sup>14)</sup> in Aceton mit Natriumjodid genau, wie es bei der α-Verbindung beschrieben ist, her.

<sup>14)</sup> B. Helferich und H. Collatz, B. **61**, 1640 [1928].

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Äther, schwerer in Benzol, kaltem Alkohol, sehr schwer bis unlöslich in Wasser und Petroläther.

Triacetyl- $\alpha$ -methyl-*d*-glucosid-6-*p*-toluolsulfo-ester.

30 g (1 Mol.) 2,3,4-Triacetyl- $\alpha$ -methyl-*d*-glucosid<sup>15)</sup> in 180 ccm absol. Pyridin werden mit 36 g (2 Mol.) *p*-Toluol-sulfochlorid versetzt; die gelbe Lösung wird 12 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Unbekümmert um eine krystalline Ausscheidung von salzsauren Salzen, wird die Flüssigkeit bis zur beginnenden Trübung mit Eis versetzt und in dünnem Strahl in ca. 2 l Eiswasser gegossen. Die zuerst ölig ausfallende Substanz erstarrt beim zeitweiligen Verreiben unter Wasser zu einer festen, krystallinen Masse im Lauf von einigen Stunden. Dies Rohprodukt — Ausbeute 41 g, Schmp. 76–77° — ist zur Weiterverarbeitung schon genügend rein. Zur Analyse wurde ein Teil 2-mal aus etwa 2 Tln. absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 77–78.5°, korr.

0.1638 g Sbst.: 0.3050 g CO<sub>2</sub>, 0.0808 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>S (474.28). Ber. C 50.60, H 5.53. Gef. C 50.78, H 5.52.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{24} = +11.63^{\circ} \times 3.1910 / 0.2012 \times 1.46 \times 1 = +126.3^{\circ},$$

$$[\alpha]_D^{23} = +11.82^{\circ} \times 3.1452 / 0.2003 \times 1.46 \times 1 = +127.1^{\circ}.$$

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, schwerer in Alkohol, so gut wie unlöslich in Wasser und Petroläther. Fehlingsche Lösung wird auch beim Kochen nicht reduziert.

Wie in einem kleinen Versuch festgestellt wurde, läßt sich die Triacetyl- $\alpha$ -methyl-*d*-glucosid-6-*p*-Toluolsulfo-Verbindung durch vorsichtige Verseifung (nach Zemplén) in eine krystalline *p*-Toluolsulfo-Verbindung des  $\alpha$ -Methyl-glucosids überführen.

Triacetyl- $\alpha$ -methyl-*d*-glucosid-6-jodhydrin (II).

40 g 6-*p*-Toluolsulfo-ester des 2,3,4-Triacetyl- $\alpha$ -methyl-glucosids werden mit der gleichen Gewichtsmenge wasser-freiem Natriumjodid und 120 ccm Aceton in mehreren Einschlußrohren 25 Stdn. auf etwa 130° erhitzt, nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene *p*-toluol-sulfonsaure Natrium abgesaugt und mit Aceton nachgewaschen; die vereinigten Filtrate werden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der mit Wasser bis zum Verschwinden der Jodreaktion gewaschene Rückstand wird aus etwa 14 Tln. heißem Methanol umkrystallisiert (Tierkohle). Die Ausbeute beträgt an diesem schon recht reinen Produkt 26 g. Aus der Mutterlauge können durch Fällen mit Wasser weitere 3,6 g erhalten werden. Zur Analyse wurde nochmals aus Methanol umkrystallisiert. Die reine Substanz schmilzt bei 150–151°, korr.

0.1142 g Sbst.: 0.1515 g CO<sub>2</sub>, 0.0458 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>8</sub>J (430.07). Ber. C 36.21, H 4.45. Gef. C 36.18, H 4.49.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{24} = +10.54^{\circ} \times 3.2068 / 0.1994 \times 1.46 \times 1 = +116.1^{\circ},$$

$$[\alpha]_D^{24} = +10.65^{\circ} \times 3.2228 / 0.2022 \times 1.46 \times 1 = +116.3^{\circ}.$$

<sup>15)</sup> B. Helferich und Mitarbeiter, A. 458, 113 [1927].

In der Löslichkeit entspricht die Substanz den bisher beschriebenen Acetyl-Produkten.

Triacetyl- $\alpha$ -methyl-*d*-glucoseenid (IV).

Die Abspaltung des Jodwasserstoffs aus dem Triacetyl- $\alpha$ -methyl-*d*-glucoseenid-6-jodhydrin erfolgt auf die gleiche Weise, wie es bei dem  $\alpha$ -Tetracetyl-*d*-glucose-6-jodhydrin beschrieben ist. Aus 11 g Jodhydrin erhält man, bei Anwendung von im ganzen etwa  $\frac{3}{4}$  l Äther zum Fällern und Extrahieren, nach dem Verdampfen der mit Tierkohle gereinigten Filtrate (unter vermindertem Druck) 6.2 g einer gelblichen Krystallmasse, die durch Waschen mit Wasser und durch 3-maliges Umkrystallisieren aus Methanol (3–5 Tln.) völlig gereinigt wird. In dieser Form enthält die Substanz Methanol, das erst beim Schmelzen entweicht. Schmp. 100–101°, korrr., unter Gasentwicklung (Methanol), nach Sintern von etwa 98° an.

Zur Analyse und Drehungs-Bestimmung wurde die Substanz einige Stunden bei 100° über Phosphorperoxyd unter vermindertem Druck getrocknet. Dabei entweicht das Methanol; aber die Substanz beginnt auch schon zu sublimieren, so daß eine Konstanz des Gewichts nicht erreicht wird.

0.0948 g Sbst.: 0.1786 g CO<sub>2</sub>, 0.0524 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (302.14). Ber. C 51.63, H 6.00. Gef. C 51.38, H 6.18.

Die Drehungs-Bestimmung der methanol-freien Substanz ergab in Chloroform-Lösung den folgenden Wert:

$$[\alpha]_D^{18} = +10.70^\circ \times 3.9204 / 0.2320 \times 1.46 \times 1 = +123.8^\circ.$$

Die methanol-haltige Substanz ergab, ebenfalls in Chloroform, den folgenden Wert:

$$[\alpha]_D^{23} = +12.70^\circ \times 2.8837 / 0.2152 \times 1.45 \times 1 = +116.9^\circ.$$

Aus dem Unterschied der beiden Drehungen berechnet sich ein Gehalt von 5.1% der ungetrockneten Substanz an Krystall-Methanol.  $\frac{1}{2}$  Mol. erfordert 5.0%.

Die Löslichkeit ist die der bisher beschriebenen Acetyl-Zucker. Fehling'sche Lösung wird auch beim Kochen nicht reduziert.

Die Verseifung der Substanz nach der weiter unten bei der entsprechenden  $\beta$ -Verbindung beschriebenen Methode ergab einen Sirup, der nach einiger Zeit im Exsiccator krystallin erstarrte. Seine Reinigung ist jedoch mit Schwierigkeiten verknüpft, da er sehr hygroskopisch ist, und ein gutes Umkrystallisationsmittel noch nicht gefunden ist. Wir haben daher auf die genaue Untersuchung zunächst verzichtet. Nur einige wichtige qualitative Reaktionen seien mitgeteilt. Die Substanz reduziert Fehling'sche Lösung auch in der Siedehitze nicht. Löst man sie dagegen für einige Sekunden in verd. Salzsäure, übersättigt mit Alkali und prüft dann mit Fehling'scher Lösung, so läßt sich eine Reduktion sogar schon bei Zimmer-Temperatur und erst recht beim Kochen feststellen; die Reduktion ist stärker, wenn die Substanz in saurer Lösung länger aufbewahrt war, und wenn stärkere Säure angewandt wurde. Die bei der Verseifung mit Säuren entstehende Substanz färbt sich in alkalischer Lösung rasch gelblich.

Triacetyl- $\alpha$ -methyl-*d*-xyluronsäure (VI)<sup>16</sup>).

1 g Triacetyl- $\alpha$ -methyl-*d*-glucoseenid wird in 10 ccm Eisessig gelöst und unter Eiskühlung ozon-haltiger Sauerstoff durchgeleitet, bis

<sup>16</sup>) Der Name gibt die Zusammensetzung nur unvollkommen wieder.

die Doppelbindung sich durch Entfärbung von Brom-Lösung (in Eisessig oder Chloroform) nicht mehr nachweisen läßt. Die Lösung wird dann mit ca. 100 ccm Äther verdünnt, zur Reduktion des Ozonids und der Peroxyde mit 40 g Zinkstaub auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt, bis Jodkalium-Stärke-Papier auch nach längerer Zeit sich mit der Lösung nicht mehr färbt, und dann von den Zinksalzen abfiltriert; diese werden gut mit Äther ausgewaschen und die vereinigten ätherischen Filtrate nach dem völligen Entfernen der Essigsäure durch Schütteln mit Kaliumbicarbonat-Lösung und Trocknen mit Natriumsulfat zur Trockne verdampft<sup>17)</sup>. Der Rückstand krystallisiert beim Reiben oder Impfen rasch. Er wird durch Lösen in ca. 25 ccm Äther und portionsweises Versetzen der evtl. filtrierten Lösung mit etwa 35 ccm Petroläther in prachtvollen Nadelchen erhalten. Die Substanz schmilzt bei 83–84<sup>0</sup> zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 85<sup>0</sup> klar wird.

0.0978 g Sbst.: 0.0454 g H<sub>2</sub>O, 0.1688 g CO<sub>2</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub> (304.13). Ber. C 47.24, H 5.30. Gef. C 47.07, H 5.20.

Die Triacetyl- $\alpha$ -methyl-*d*-xyluronsäure löst sich in konz. Natronlauge langsam auf. Dabei tritt offenbar völlige Veränderung ein, da diese Lösung Fehlingsche Lösung nicht reduziert. Verd. Natronlauge (ca. 2-*n*.) färbt die Substanz zunächst rot und löst dann zu einer stark gelb gefärbten Flüssigkeit, die Fehlingsche Lösung beim Kochen stark reduziert. Diese Tatsachen entsprechen der Formulierung, die das neue Produkt als Derivat eines inneren Anhydrids einer Aldehydsäure, also mit 1.5-Sauerstoff-Brücke, wiedergibt.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{18} = +3.25^{\circ} \times 3.0438 / 0.0733 \times 1.47 \times 1 = +92.0^{\circ},$$

$$[\alpha]_D^{23} = +4.05^{\circ} \times 1.6166 / 0.0980 \times 1.46 \times 0.5 = +91.5^{\circ}.$$

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Petroläther, in den anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln meist recht leicht löslich. Etwas löst sie sich auch in Wasser und wird anscheinend dabei verändert.

### Triacetyl- $\beta$ -methyl-*d*-glucoseenid (III).

Die Darstellung wird aus dem Triacetyl- $\beta$ -methyl-*d*-glucosid-6-jodhydrin<sup>18)</sup> auf die gleiche Weise wie bei den bisher beschriebenen Glucoseen-Verbindungen durchgeführt. Das aus 47 g Ausgangsmaterial nach dem Verdampfen von Äther und Pyridin zurückbleibende Rohprodukt wird in ca. 120 ccm heißem Methanol gelöst und die filtrierte Lösung mit etwa 200 ccm Wasser versetzt. Die dabei einsetzende Krystall-Abscheidung wird durch Abkühlen auf 0<sup>0</sup> vervollständigt, und die so erhaltenen 29 g werden durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Tierkohle und mehrfaches Umkrystallisieren des nach Verdampfen des Äthers verbleibenden Rückstandes, wieder aus Methanol und Wasser, völlig gereinigt. Die Substanz schmilzt bei 92–93<sup>0</sup>, korr.

<sup>17)</sup> Harries und Haarmann, B. 48, 32 [1915]; B. Helferich, B. 52, 1124 [1919].

<sup>18)</sup> Diese Substanz wurde durch Umsatz des Bromhydrins mit Jodnatrium in Aceton (6 Stdn. bei 100<sup>0</sup> im Einschlußrohr) in quantitativer Ausbeute hergestellt. Schmp. 115 bis 116<sup>0</sup>, korr.  $[\alpha]_D = +13.4^{\circ}$ , also beides etwas höher als von Oldham, Journ. chem. Soc. London 127, 2840 [1925], beschrieben.

0.1162 g Sbst.: 0.2194 g CO<sub>2</sub>, 0.0632 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (302.14). Ber. C 51.63, H 6.00. Gef. C 51.49, H 6.09.

Die gleiche Substanz entsteht, wenn man das Jodhydrin in Acetonitril einige Stunden mit Silberfluorid kocht, ebenso in reinem Methanol als Lösungsmittel. Bei diesem letzteren entsteht aber gleichzeitig Triacetyl-β-methyl-*d*-glucosid-6-methyläther, von dem nur durch recht mühselige und verlustreiche fraktionierte Krystallisation das Glucoseen-Derivat getrennt werden kann. Auf die Umsetzung in Methanol soll erst in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

Ebenso ließ sich das Triacetyl-β-methyl-*d*-glucoseenid aus dem Jodhydrin beim Umsatz mit Silbersulfat in Pyridin durch kurzes Kochen herstellen, und es bildet sich neben anderen Substanzen auch beim ähnlich durchgeführten Umsatz mit Silberacetat. Ersetzt man das Jodhydrin durch das Bromhydrin, so kann die Substanz, allerdings in schlechterer Ausbeute, ebenfalls gewonnen werden.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = -3.88^\circ \times 2.7670 / 0.2110 \times 1.46 \times 1 = -34.8^\circ,$$

$$[\alpha]_D^{20} = -1.55^\circ \times 1.8553 / 0.0564 \times 1.47 \times 1 = -34.7^\circ.$$

Die Löslichkeiten entsprechen denen der anderen Acetyl-Derivate. Die Verbindung krystallisiert in ziemlich großen, regelmäßig begrenzten, rhombischen Täfelchen. Sie reduziert Fehlingsche Lösung auch beim Kochen nicht.

Die Substanz nimmt in Eisessig mit Platinmohr rasch die einer Doppelbindung entsprechende Menge Wasserstoff auf. Über die dabei entstehenden Reaktionsprodukte soll später berichtet werden. Sie entfärbt momentan Brom-Lösung. Die bei vollständiger Absättigung der Doppelbindung mit Brom entstehenden Substanzen sind recht instabil und spalten bei Isolierungsversuchen sehr leicht wieder Bromwasserstoff ab. Wie zu erwarten, sind die Chlor-Additionsprodukte stabiler. Durch Zugabe eines Überschusses an titrierter Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff und Zurücktitrieren des überschüssigen Chlors mit Kaliumjodid und Natrium-thiosulfat wurde festgestellt, daß 0.1800 g Sbst. gerade die von einer Doppelbindung erforderliche Menge Chlor: 0.0452 g, verbrauchen.

Ein Dichlor-Additionsprodukt (V) läßt sich auf die folgende Weise krystallin gewinnen: 0.2 g Triacetyl-β-methyl-*d*-glucoseenid werden zu einer Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff gegeben; sobald die Substanz aufgelöst ist, werden Lösungsmittel und überschüssiges Chlor unter vermindertem Druck verjagt. Der Rückstand wird in absol. Äther aufgenommen, diese Lösung mit Kaliumbicarbonat-Lösung säure-frei gewaschen, mit Natriumsulfat kurz getrocknet und der Äther verdampft. Der zurückbleibende Sirup beginnt ziemlich bald, Krystalle abzuscheiden. Er wird in 10 ccm Methanol gelöst; nach Zusatz von etwa 40 ccm Wasser fällt beim Reiben in geringer Menge eine schön krystalline Substanz aus, die bei 129.5 bis 132° (korr.) schmilzt. Sie reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Salzsäure.

3.913 mg Sbst.: 5.90 mg CO<sub>2</sub>, 1.54 mg H<sub>2</sub>O<sup>19)</sup>.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> (373.06). Ber. C 41.84, H 4.9. Gef. C 41.12, H 4.4.

<sup>19)</sup> Für Ausführung dieser Mikro-Analyse sind wir Hrn. Brederek zu Dank verpflichtet.

Ob die Substanz rein und einheitlich ist — die Anlagerung von Chlor kann am 5-Kohlenstoffatom zu stereochemisch verschiedenen Substanzen führen — wird erst eine weitere Untersuchung ergeben.

$\beta$ -Methyl-*d*-glucoseenid (VII).

10 g der  $\beta$ -Triacetylverbindung in 25 ccm Chloroform werden bei  $-20^{\circ}$  mit 25 ccm einer ebenso abgekühlten Auflösung von 2 g Natrium in 100 ccm absol. Methanol vermischt. Nach etwa  $\frac{1}{2}$ -stdg. Aufbewahren bei  $-20^{\circ}$  erstarrt die Lösung gelatinös. Nach weiteren 10 Min. werden 5 g festes Natriumbicarbonat zugegeben; die ganze Masse wird dann mit möglichst wenig Wasser aufgenommen. Ohne weitere Trennung werden Chloroform, Methanol und Wasser unter vermindertem Druck verdampft; der Rückstand wird noch etwa 20 Stdn. erst über Chlorcalcium, zuletzt über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Er wird dann mit im ganzen 300 ccm säure-freiem Essigester (in mehreren Portionen) extrahiert, von den unlöslichen Natriumsalzen abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft. Der meist schon krystalline Rückstand (6.25 g) wird durch mehrfaches Umkrystallisieren aus etwa 2 Tln. heißem Essigester gereinigt. Die reine Substanz schmilzt bei  $109-110^{\circ}$ , korr. Sie krystallisiert in prachtvollen, zu Drusen vereinigten, dünnen Plättchen.

0.1050 g Sbst.: 0.1838 g  $\text{CO}_2$ , 0.0650 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$  (176.1). Ber. C 47.70, H 6.87. Gef. C 47.74, H 6.92.

Die Drehung wurde in wäßriger Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -7.35^{\circ} \times 1.3333 / 0.0830 \times 1.02 \times 1 = -115.5^{\circ},$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -8.21^{\circ} \times 1.2785 / 0.0896 \times 1.02 \times 1 = -114.5^{\circ}.$$

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, Aceton und Alkohol, schwer in kaltem Essigester, noch schwerer in Äther und in den sonstigen organischen Lösungsmitteln. Sie schmeckt fade, ganz schwach süßlich mit etwas bitterem Nachgeschmack.

Das  $\beta$ -Methyl-*d*-glucoseenid reduziert Fehlingsche Lösung auch nicht in der Hitze. Durch Säuren wird es ebenso leicht und rasch wie dies oben für die amorphe  $\alpha$ -Verbindung beschrieben ist, verseift, so daß es dann Fehlingsche Lösung schon bei Zimmer-Temperatur reduziert.

Die Réacetylierung gelingt leicht. Durch Auflösen der Substanz in einem Überschuß von gleichen Teilen absol. Pyridin und Essigsäure-anhydrid bei  $0^{\circ}$  und Aufbewahren der Mischung erst bei  $0^{\circ}$ , dann bei Zimmer-Temperatur, im ganzen etwa 5 Stdn., Verdampfen unter vermindertem Druck und Verreiben des Rückstandes mit Wasser erhält man in sehr guter Ausbeute direkt die Triacetylverbindung in schon recht reiner Form wieder (Schmp.  $90-91^{\circ}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -34.0^{\circ}$ ).

Das Verseifungsprodukt erhält man als amorphe, nur schwach gefärbte, sehr hygroskopische Substanz, wenn die Lösung des Glucoseenids in 2-*n*. Schwefelsäure, nach einigem Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur, durch Schütteln mit gefällttem Bariumcarbonat von Schwefelsäure befreit und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft wird. Die Farbreaktionen dieser Substanz sind im theoretischen Teil kurz beschrieben. Gärversuche hatten bisher keinen Erfolg.