

sich 1.65 g Krystalle ab, die bei 173.5–174° unt. Zers. schmolzen. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol wurde 1 g des Glucose-Derivates vom Schmp. 178.5–179° erhalten. In dieser Verbindung liegt offenbar die β -Form der 3-*p*-Toluolsulfo-2.4.6-triacetyl-glucose-(1.5) vor, denn sie zeigt ansteigende Mutarotation.

Der Anfangswert beträgt $[\alpha]_D^{20} = +40.11^{\circ}$, der Endwert $[\alpha]_D^{20} = +51.48^{\circ}$ (Chloroform; $c = 4.662$).

0.1007 g Sbst.: 0.1835 g CO₂, 0.0472 g H₂O.

C₁₉H₂₄O₁₁S (460.3). Ber. C 49.54, H 5.26. Gef. C 49.7, H 5.25.

293. Heinz Ohle, Heinz Erlbach und Kurt Vogl: Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Umwandlungsprodukte, XIII. Mitteilung: Über das Verhalten vollständig acylierter Derivate der Monoaceton-glucose gegen Bromwasserstoff-Eisessig.

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

(Eingegangen am 3. August 1928.)

Die Umsetzung der Derivate der Monoaceton-glucose mit Bromwasserstoff-Eisessig ist, wie bereits Ohle und Spencker¹⁾ ausgeführt haben, nicht beschränkt auf die Bildung von Acylderivaten ring-isomerer Glucosyl-1-bromide, sondern wird noch kompliziert durch eine Nebenreaktion, die zu Verbindungen mit fester gebundenem Brom führt. Diese Verbindungen enthalten das Brom offenbar am Kohlenstoffatom 4. Bisher ist es allerdings nicht gelungen, einen derartigen Körper zu isolieren, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß diese Stoffe unter den innegehaltenen Reaktions-Bedingungen leicht weiter verändert werden. Parallel mit dieser festeren Bindung des Broms geht nämlich das Auftreten der charakteristischen Farbenreaktion, die zweifellos als Halochromie-Erscheinung zu deuten ist, und nur auf diese weiteren Umwandlungsprodukte der 4-Brom-Körper zurückgeführt werden kann.

In der Hoffnung, nach dieser Richtung zu definierten Resultaten zu gelangen, untersuchten wir das Verhalten der völlig acylierten Monoaceton-glucose gegen Bromwasserstoff-Eisessig. Da in diesen Verbindungen keine freien Hydroxylgruppen mehr vorhanden sind, ist ein Umspringen der Sauerstoff-Brücke ausgeschlossen. Dadurch wird die Vielseitigkeit der Reaktions-Möglichkeiten wesentlich eingeschränkt, und man konnte daher damit rechnen, in diesen Fällen die gesuchten 4-Brom-Derivate zu isolieren. Doch hat sich diese Erwartung bei den bisher untersuchten Substanzen leider nicht verifizieren lassen. Dagegen beobachteten wir einen anderen Effekt, der offenbar von der Natur und der Stellung der Acylgruppen bedingt wird.

Die Triacetyl-monoaceton-glucose schließt sich in ihrem Verhalten gegen Bromwasserstoff-Eisessig, wie l. c. bereits mitgeteilt, völlig den partiell acylierten Derivaten der Monoaceton-glucose an. Sie zeigt das charakteristische Farbenspiel von gelb über rot, violett nach blau und gibt große Mengen von Produkten mit festgebundenem Brom. Ebenso verhält sich die Tribenzoyl-monoaceton-glucose. Sobald man jedoch eine

¹⁾ vergl. VII. Mittel. B. 59, 1836 [1926].

Toluolsulfo-Gruppe in die Monoaceton-glucose einführt, ändert sich die Sachlage. Schon die in der voranstehenden Mitteilung beschriebene 3-*p*-Toluolsulfo-5,6-diacetyl-monoaceton-glucose zeigt nicht mehr das charakteristische Farbenspiel, wenngleich auch hier noch eine Vertiefung der Lösungsfarbe nach braunrot eintritt^{1a)}. Bei der ganz analog gebauten 3-*p*-Toluolsulfo-5,6-dibenzoyl-monoaceton-glucose bleibt dagegen die Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung, selbst nach tagelangem Aufbewahren hellgelb, und mitunter kristallisiert das gebildete 2-Acetyl-3-*p*-toluolsulfo-5,6-dibenzoyl-glucosyl-1-bromid direkt aus der Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung aus, wobei die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei äußerst feiner, verfilzter Nadelchen gesteht. Leider ist dieser Bromkörper derartig empfindlich, daß seine Reindarstellung bisher nicht geglückt ist. Infolgedessen ist auch die Gewinnung des entsprechenden β -Methylglucosids mit Schwierigkeiten verknüpft. Besonders dann, wenn man in größeren Portionen arbeitet, erhält man leicht Gemische verschiedener Glucoside, die nicht mehr zu entwirren sind.

Auch bei der Umsetzung der 3,5-Di-*p*-toluolsulfo-6-benzoyl-monoaceton-glucose und der Tri-*p*-toluolsulfo-monoaceton-glucose mit Bromwasserstoff-Eisessig bleibt die Lösung hellgelb, und die entsprechenden Glucosyl-1-bromide scheiden sich kristallisiert aus. Was die Stabilität der Bromkörper anbelangt, so ist das 2-Acetyl-3,5-di-*p*-toluolsulfo-6-benzoyl-glucosyl-1-bromid das beständigste. Leichter zersetzlich ist das 2-Acetyl-3,5,6-tri-*p*-toluolsulfo-glucosyl-1-bromid, das sich jedoch durch Addition von 1 Mol. Benzol zu einer recht beständigen Molekülverbindung stabilisieren läßt. Die Überführung in die entsprechenden β -Methylglucoside und Tetraacyl-glucosen macht daher hier keine Schwierigkeiten.

Diese Befunde sind um so interessanter, als die 5-*p*-Toluolsulfo-6-benzoyl-monoaceton-glucose und die 5,6-Di-*p*-toluolsulfo-monoaceton-glucose, sich ganz anders verhalten. Wie die Triacetyl- bzw. Tribenzoyl-monoaceton-glucose, geben sie eine intensive Farbenreaktion und große Mengen von Verbindungen mit festgebundenem Brom, ohne daß es gelingt, ein Reaktionsprodukt in kristallisierter Form abzutrennen.

Wir können also nach dem Ausfall der Bromwasserstoff-Eisessig-Reaktion die Acylderivate der Monoaceton-glucose in zwei Gruppen einordnen, die wir der besseren Übersicht halber in der Tabelle I auf S. 1877 aufführen. In Gruppe I finden diejenigen Derivate ihren Platz, die die Farbenreaktionen und Verbindungen mit festgebundenem Brom geben, in Gruppe II diejenigen, bei denen das nicht der Fall ist.

Diese Ergebnisse bedeuten, daß es gelingt, durch geeignete Veresterung die furoide Struktur von Glucose-Derivaten derart zu stabilisieren, daß sie unter Bedingungen, unter denen sie normaler Weise zerstört wird, quantitativ erhalten bleibt. Denn bei den Vertretern der zweiten Gruppe findet eine Ringsprengung unter Bindung von Br am C-Atom 4 auch nicht andeutungsweise statt. Wir lernen somit auch das auffällige Verhalten der aus der 5,6-Di-*p*-toluolsulfo-monoaceton-glucose hervorgehenden 5-*p*-Toluolsulfo-3,6-anhydro-monoaceton-glucose verstehen²⁾.

^{1a)} Körper mit fester gebundenem Brom bilden sich nicht in bemerkenswerter Menge.

²⁾ vergl. den Hinweis in der XI. Mitteil. dieser Reihe B. 61, 1213 [1928].

Tabelle I.

Gruppe I.	Gruppe II.
3-Benzoyl-monoaceton-glucose	3- <i>p</i> -Toluolsulfo-5.6-dibenzoyl-monoaceton-glucose
3-Benzoyl-diaceton-glucose	3.5-Di- <i>p</i> -toluolsulfo-6-benzoyl-monoaceton-glucose
3- <i>p</i> -Toluolsulfo-monoaceton-glucose	Tri- <i>p</i> -toluolsulfo-monoaceton-glucose
3- <i>p</i> -Toluolsulfo-diaceton-glucose	5- <i>p</i> -Toluolsulfo-3.6-anhydro-monoaceton-glucose
6-Benzoyl-monoaceton-glucose	
6- <i>p</i> -Toluolsulfo-monoaceton-glucose	
6- <i>p</i> -Toluolsulfo- <i>iso</i> -diaceton-glucose ³⁾	[3- <i>p</i> -Toluolsulfo-5.6-diacetyl-monoaceton- glucose]
5- <i>p</i> -Toluolsulfo-6-benzoyl-monoaceton-glucose	
5.6-Di- <i>p</i> -toluolsulfo-monoaceton-glucose	
Thiacetyl-monoaceton-glucose	
Tribenzoyl-monoaceton-glucose	

Da uns diese Untersuchungen einige zusammengehörige Derivate der furoiden Glucose geliefert hatten, prüften wir die Frage, ob das Gesetz der optischen Superposition auf diese Verbindungen angewendet werden kann. Hudson hat bekanntlich für die vollständig acylierten Zucker und die Acetate ihrer Methyl-glucoside die Regel aufgestellt, daß die Differenz der Molekulardrehungen der zusammengehörigen α - und β -Formen konstant ist.

Diese Konstanz läßt sich folgendermaßen begründen:

Man denkt sich das Molekül des Glucosids in zwei Teile zerlegt, derart, daß der eine Teil aus dem C-Atom 1 und seinen Liganden und der zweite Teil aus den C-Atomen 2—6 besteht. Dann setzt sich die Molekulardrehung zusammen aus der Drehung des ersten Teiles, die wir mit A bezeichnen wollen, und der Drehung des zweiten Teiles, die B genannt sein möge. Für Tetracetyl- α - und - β -methylglucosid, die sich nur durch die Konfiguration des C-Atoms 1 unterscheiden, muß also B gleich sein, während A in beiden Fällen wohl den gleichen numerischen Wert, aber verschiedene Vorzeichen besitzt. Wir gelangen somit zu den beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{Für } \alpha\text{-Methyl-glucosid: } M_{\alpha} &= + A + B, \\ \text{für } \beta\text{-Methyl-glucosid: } M_{\beta} &= - A + B. \end{aligned}$$

Subtrahiert man diese beiden Gleichungen, so gelangt man zum Inhalt der Hudsonschen Regel: $M_{\alpha} - M_{\beta} = 2 A$.

Man kann nun nach dem gleichen Verfahren auch Paare andersartiger Verbindungen miteinander vergleichen.

Wählt man zum Beispiel α -Aceto-brom-glucose und Tetracetyl- β -methyl-glucosid, so gelten folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} M_{Br} &= + A_{Br} + B \quad (\text{für } \alpha\text{-Aceto-bromglucose}) \\ M_{Me} &= - A_{Me} + B \quad (\text{für Tetracetyl-}\beta\text{-methyl-glucosid}) \\ \hline M_{Br} - M_{Me} &= + A_{Br} + A_{Me} \end{aligned}$$

Für ein anderes Paar von zusammengehörigem α -Bromkörper und β -Methyl-glucosid, z. B. α -Benzo-bromglucose und Tetrabenzoyl- β -methyl-glucosid, würde entsprechend folgende Beziehung gelten:

³⁾ Als *iso*-Diaceton-glucose bezeichnen wir die Muttersubstanz der in der X. Mitteilung dieser Reihe beschriebenen neuen *p*-Toluolsulfo-diaceton-glucose; vergl. B. 61, 1253 [1928].

$$\begin{aligned} M'_{Br} &= + A_{Br} + C \\ M'_{Me} &= - A_{Me} + C \\ \hline M'_{Br} - M'_{Me} &= + A_{Me} + A_{Br} \end{aligned}$$

Daraus folgt, daß die Differenz der Molekulardrehungen für ein zusammengehöriges Paar von α -Bromkörper und β -Methylglucosid gleichfalls eine konstante Größe sein muß, sofern das Gesetz der optischen Superposition in diesem Falle seine Gültigkeit bewahrt. In Tabelle II stellen wir die Konstanten der bisher bekannten Paare zusammengehöriger α -Bromkörper und β -Methylglucoside zusammen, in Tabelle III die sich daraus ergebenden Werte für die Differenz der Molekulardrehungen. Man ersieht daraus, daß von einer Konstanz der Werte keine Rede sein kann. Lediglich für die Paare 1 und 2 ist diese Folgerung aus dem Gesetz der optischen Superposition erfüllt. Sie gilt nicht einmal für Glucose-Derivate gleicher Ringstruktur, was besonders durch die Paare 4—7 illustriert wird. Ferner zeigt diese Zusammenstellung, daß man für die ring-isomeren Paare 4 und 5 außerordentlich stark abweichende Werte erhält. Man kann nicht umhin, daraus die Folgerung zu ziehen, daß das Gesetz der optischen Superposition in der hier entwickelten Form keine Gültigkeit

Tabelle II.

Stammsubstanz	Bromkörper			Methylglucosid		
	$[\alpha]_D$	Mol.-Gew.	$[M]_{Br}$	$[\alpha]_D$	Mol.-Gew.	$[M]_{Me}$
1) 2,3,4,6 Tetracetylglucose ⁴⁾	+ 199.2 ⁰	411.1	+ 81900	- 18.2 ⁰	362.2	- 6600
2) 2,3,4 - Triacetyl-6-brom-glucose	+ 202.6 ⁰	431.9	+ 87500	- 2.87 ⁰	383	- 1100
3) 2,3,4,6 - Tetra-benzoyl-glucose	+ 126.6 ⁰	559.1	+ 70800	+ 31 ⁰ ⁶⁾	510.2	+ 15800
4) 3 - <i>p</i> - Toluolsulfo-2,4,6 - triacetylglucose ⁷⁾	(+ 164.4 ⁰) + 165.5 ⁰	523.2	(+ 86000) + 86600	(- 17.1 ⁰) - 18.1 ⁰	474.3	(- 8100) - 8600
5) 3 - <i>p</i> - Toluolsulfo-2,5,6 - triacetylglucose	+ 198.9 ⁰	523.2	+ 104100	- 64.25 ⁰	474.3	- 30500
6) 2-Acetyl-3,5-di- <i>p</i> -toluolsulfo-6-benzoyl-glucose	+ 156.6 ⁰	697.3	+ 109200	- 4.16 ⁰	648.4	- 2700
7) 2-Acetyl-3,5,6-tri- <i>p</i> -toluolsulfo-glucose	+ 126.4 ⁰ ⁸⁾	747.4	+ 94500	- 8.9 ⁰	698.5	- 6200

⁴⁾ Königs und Knorr, B. 34, 957 [1901].

⁵⁾ In der Literatur sind nur die Drehungen in Benzol angegeben. Sie wurden von uns in Chloroform bestimmt.

⁶⁾ Fischer und Helferich, A. 383, 88 [1911].

⁷⁾ Die eingeklammerten Werte sind von Freudenberg und Ivers (B. 55, 939 [1922]) für die Lösungen in Acetylentetrachlorid bestimmt worden.

⁸⁾ Aus der Drehung des benzol-haltigen Präparates berechnet.

Tabelle III.

Differenz der Mol-Drehungen der zusammengehörigen Paare von α -Glucosyl-1-bromid und β -Methyl-glucosid.

Stammkörper	$[M]_{Br} - [M]_{Me}$
1) 2.3.4.6-Tetracetyl-glucose	+ 88 500
2) 2.3.4-Triacetyl-6-brom-glucose	+ 88 600
3) 2.3.4.6-Tetrabenzoyl-glucose	+ 45 000
4) 3- <i>p</i> -Toluolsulfo-2.4.6-triacetyl-glucose	+ 95 200 (94 100)
5) 3- <i>p</i> -Toluolsulfo-2.5.6-triacetyl-glucose	+ 134 500
6) 2-Acetyl-3.5-di- <i>p</i> -toluolsulfo-6-benzoyl-glucose	+ 112 000
7) 2-Acetyl-3.5.6-tri- <i>p</i> -toluolsulfo-glucose	+ 100 700

besitzt. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, daß die Werte A_{Br} und A_{Me} in den verschiedensten acylierten Glucosyl-1-bromiden und den Tetraacyl-methyl-glucosiden verschieden und nicht gleich sind, wie die Theorie voraussetzt. Ferner ist anzunehmen, daß auch die Drehung für den zweiten Teil dieser Verbindungen, die wir als B, C, usw. bezeichnet haben, in dem zusammengehörigen Paar von Bromkörper und Methyl-glucosid gleichfalls nicht konstant, sondern verschieden sind. Die Gültigkeit des Gesetzes der optischen Superposition ist daher beschränkt auf Verbindungen gleicher Konstitution, also auf solche Verbindungen, die sich nur sterisch unterscheiden. Dadurch erklären sich auch die neuerdings veröffentlichten Beobachtungen, daß in verschiedenen Fällen die beobachteten Drehungen stark von den nach dem Hudsonschen Verfahren berechneten Drehungen abweichen. Wir verweisen hier nur auf den von Schlubach⁹⁾ mitgeteilten Fall, in dem die Drehung der β -Aceto-chlor-glucose um ca. 30° von dem nach Hudson berechneten Wert abweicht.

Ebenfalls unter Anwendung der in dieser Arbeit als unzulässig erwiesenen Voraussetzungen hat Hudson¹⁰⁾ bei der Mannose und Rhamnose die Existenz von drei verschiedenen Lactol-Ringsystemen abzuleiten versucht. Wir stehen diesen Ausführungen des amerikanischen Forschers solange skeptisch gegenüber, bis auf präparativem Wege in eindeutiger Weise seine Schlüsse bestätigt worden sind.

Abschließend möchten wir noch auf eine bemerkenswerte Regelmäßigkeit hinweisen, welche die tetraacylierten Derivate der Glucose mit freier 1-ständiger Hydroxylgruppe betrifft. Während bei den pyroiden Formen dieser Verbindungen die Abkömmlinge der β -Reihe die größere Krystallisationsfähigkeit und geringste Löslichkeit aufzuweisen scheinen, kommen bei den Verbindungen vom furoiden Typus diese Eigenschaften den α -Modifikationen zu. Man ersieht diese Verhältnisse aus der folgenden Tabelle IV, in der wir das bisher bekannte Material zusammenstellen.

⁹⁾ vergl. Schlubach, Stadler und Wolf, B. **61**, 287 [1928].

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1424 [1926].

Tabelle IV.

Derivat der Glucose	Anfangsdrehung	Gleichgewicht	Lösungs- mittel
1) 2.3.4.6-Tetracetyl- ¹¹⁾	+ 2.19 ⁰	+ 82.7 ⁰	Alkohol
2) 2.3.4.6-Tetrabenzoyl- ¹²⁾	+ 48.17 ⁰	+ 63.29 ⁰	„
3) 2.3.4-Triacetyl-6-brom- ¹³⁾	+ 23.33 ⁰		Aceton
4) 3- <i>p</i> -Toluolsulfo-2.4.6-triacetyl- ¹⁴⁾ .	+ 40.11 ⁰	+ 51.48 ⁰	Chloroform
5) 3- <i>p</i> -Toluolsulfo-2.5.6-triacetyl- ¹⁴⁾ .	+ 62.97 ⁰	+ 40.65 ⁰	„
6) 2-Acetyl-3- <i>p</i> -toluolsulfo-5.6-di- benzoyl-	+ 3.55 ⁰	— 20.52 ⁰	„
7) 2-Acetyl-3.5-di- <i>p</i> -toluolsulfo- 6-benzoyl-	+ 69.2 ⁰	+ 46.33 ⁰	„
8) 2-Acetyl-3.5.6-tri- <i>p</i> -toluolsulfo- . . .	+ 51.1 ⁰	+ 37.2 ⁰	„

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die geldliche Unterstützung dieser und der voranstehenden Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

Tri-*p*-toluolsulfo-monoaceton-*d*-glucose.

Daß Ohle und Dickhäuser¹⁵⁾ diese Verbindung seinerzeit nicht erhalten konnten, ist wohl in erster Linie auf die Beschaffenheit des Pyridins zurückzuführen. Aber selbst mit wasser-freiem, über Ätzkali destilliertem Pyridin gelingt es nur sehr unvollständig, alle drei Hydroxylgruppen der Monoaceton-glucose mit Toluolsulfo-Resten zu verschließen. Es entstehen stets Gemische von der Tri-toluolsulfo-Verbindung mit der 5.6-Di-*p*-toluolsulfo-monoaceton-glucose von wechselnder Zusammensetzung. Auch die Ausbeute an diesen Gemischen ist schlecht und übersteigt selten 50% der Theorie. Jedenfalls geht aus allen diesbezüglichen Versuchen deutlich hervor, daß die dritte OH-Gruppe der Monoaceton-glucose der Veresterung sehr großen Widerstand entgegensetzt. Offenbar führt der Weg zu dieser Verbindung nicht über 5.6-Di-*p*-toluolsulfo-monoaceton-glucose, denn diese konnte auch bei Verwendung allerreinsten Pyridins unter den üblichen Bedingungen (36⁰) nicht in die Tri-toluolsulfo-monoaceton-glucose übergeführt werden. Diese Reaktionsträgheit der OH-Gruppe 3 ist wahrscheinlich auf ähnliche Ursachen zurückzuführen wie das refraktäre Verhalten der 3-Benzoyl-monoaceton-glucose gegen Aceton und CuSO₄. Während hier das OH in Stellung 6 durch die Benzoylgruppe in einer bestimmten räumlichen Lage festgehalten und dadurch die Reaktion mit Aceton verhindert wird, scheint bei der Di-toluolsulfo-monoaceton-glucose die Toluolsulfogruppe, die sich in

¹¹⁾ Fischer und Delbrück, B. **42**, 2779 [1909].

¹²⁾ Fischer und Noth, B. **51**, 321 [1918]. Die hier verzeichneten Werte beziehen sich auf das amorphe Präparat. Das kristallisierte Präparat zeigt $[\alpha]_D = 70.6^0$ in Alkohol, aber keine Mutarotation, dürfte also eine besonders reine Gleichgewichts-Mischung von α - und β -Form sein.

¹³⁾ Fischer und Zach, B. **45**, 465 [1912]. Die Verbindung zeigt keine Mutarotation. Der Drehung nach dürfte fast die reine β -Form vorliegen.

¹⁴⁾ vergl. die vorstehende XII. Mittel. dieser Reihe.

¹⁵⁾ B. **58**, 2593 [1925].

Stellung 6 befindet, in einer engeren Beziehung zur Hydroxylgruppe 3 zu stehen und dadurch die Veresterung dieser Gruppe unmöglich zu machen. Diese Beziehungen werden am besten illustriert durch den Übergang dieser Verbindung in die 5-*p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro-monoaceton-glucose¹⁶⁾.

9 g Monoaceton-glucose werden in 30 ccm Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 23.5 g *p*-Toluol-sulfochlorid (entsprechend 3 Mol.) in 100 ccm alkohol-freiem Chloroform gemischt. Nach 3-tägigem Aufbewahren bei 36° wird die Mischung nacheinander reichlich mit verd. Schwefelsäure, Bicarbonat-Lösung und Wasser ausgeschüttelt, die Chloroform-Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum eingedampft. Den hinterbleibenden Sirup, der ohne weiteres nicht zur Krystallisation zu bringen ist, löst man in viel siedendem Alkohol und sorgt durch langsames Abkühlen dafür, daß sich die Substanz nicht ölig abscheidet. Nötigenfalls beseitigt man die auftretende ölige Abscheidung durch Zusatz von Äther. Beim Stehen über Nacht in einem offenen Becherglase scheidet sich das Gemisch krystallisiert ab und kann nun durch Behandeln mit Äther getrennt werden. Die in diesem Solvens schwer lösliche Dip--toluolsulfo-monoaceton-glucose bleibt dabei größtenteils zurück, und aus der ätherischen Lösung gewinnt man durch Eindampfen zunächst wieder einen Sirup, der bei der gleichen Behandlung mit Alkohol und Äther die Tri-*p*-toluolsulfo-monoaceton-glucose liefert. Durch nochmaliges Ausziehen mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol + Äther erhält man sie rein in Nadeln vom Schmp. 95–96°. Ausbeute 2.4 g.

$$[\alpha]_D^{19} = -5.15^{\circ} \text{ (Chloroform; } c = 12.12).$$

0.1886 g Sbst.: 0.3642 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.3158 g Sbst.: 0.3266 g BaSO₄.
C₃₀H₃₄O₁₂S₃ (682.5). Ber. C 52.75, H 5.02, S 14.11. Gef. C 52.67, H 5.34, S 14.21.

2-Acetyl-3.5.6-tri-*p*-toluolsulfo-*d*-glucosyl-1-bromid-(1.4).

7.2 g Tri-*p*-toluolsulfo-monoaceton-glucose bleiben mit 50 g Bromwasserstoff-Eisessig 18 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen. Die in derben Krystallen abgeschiedene Bromverbindung wird auf einer Glasfilternutsche unter Schutz vor Feuchtigkeit abgesaugt und ohne weiteres Nachwaschen im Exsiccator über Ätzkali getrocknet. Durch Umkrystallisieren des schwach rosa gewordenen Produktes aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose Krystalle, die bei 106.5–108° unt. Zers. schmelzen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 6.6 g = 77% der Theorie. Da die Substanz auch in kaltem Benzol erheblich löslich ist, reduziert sich die Ausbeute bei der Reinigung stark. Immerhin gelingt es bei geschicktem Arbeiten, über 70% der Theorie an reinem Material zu isolieren.

Um die Ausbeute weiter zu verbessern, haben wir versucht, durch Vermischung des aus der Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung entstandenen Krystallbreis mit Eiswasser den Bromkörper quantitativ zu gewinnen. Dieses Verfahren empfiehlt sich jedoch nicht, da durch zurückgehaltene Feuchtigkeitsreste die Zersetzlichkeit des Präparates sehr erhöht wird. Es ist dann nicht mehr möglich, dasselbe ohne erhebliche Zersetzung in siedendem Benzol aufzulösen.

Die aus Benzol umkrystallisierte Verbindung enthält 1 Mol Krystall-Benzol, wie aus den folgenden Analysenzahlen hervorgeht:

¹⁶⁾ vergl. XI. Mitteil. dieser Reihe, B. 61, 1213 [1928].

0.1285 g Sbst.: 0.2366 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.1462 g Sbst.: 0.1245 g BaSO₄. — 0.2076 g Sbst.: 0.0466 g AgBr.

C₂₉H₃₁O₁₂S₃Br + C₆H₆ (825.4). Ber. C 50.88, H 4.52, S 11.66, Br 9.67.
Gef. „ 50.22, „ 4.63, „ 11.70, „ 9.55.

Versuche, zu dem benzol-freien Körper durch vorsichtiges Erwärmen im Vakuum über Paraffin zu gelangen, scheiterten an der Zersetzlichkeit des benzol-freien Präparates. Das benzol-haltige Präparat läßt sich bei Zimmer-Temperatur indessen ohne Zersetzung aufbewahren. Dagegen scheint es zu gelingen, die benzol-freie Verbindung zu bekommen, wenn man die Benzol-Lösung mit viel Petroläther fällt. Ein derartiges Präparat zeigte den Schmp. 124—125°. Drehung und Analysenzahlen lassen darauf schließen, daß hier das nahezu reine 2-Acetyl-3.5.6-tri-*p*-toluolsulfo-glucosyl-1-bromid vorliegt.

0.1195 g Sbst.: 0.2970 g AgBr. — 0.1320 g Sbst.: 0.1177 g BaSO₄.

C₂₉H₃₁O₁₂S₃Br (747.4). Ber. Br 10.69, S 12.87. Gef. Br 10.58, S 12.25.

Die Drehungen wurden in Chlorform bestimmt. Für das benzol-haltige Präparat wurde gefunden $[\alpha]_D^{20} = +114.5^{\circ}$ ($c = 4.928$). Daraus berechnet sich die Drehung des benzol-freien Präparates zu $+126.4^{\circ}$. Für das benzol-freie Präparat vom Schmp. 124—125° wurde in guter Übereinstimmung damit gefunden $[\alpha]_D^{20} = +124.5^{\circ}$ ($c = 3.020$).

Wegen der größeren Beständigkeit des benzol-haltigen Präparates wurde dieses für die weiteren Umsetzungen verwendet.

2-Acetyl-3.5.6-tri-*p*-toluolsulfo- β -methyl-glucosid-(1.4).

Eine Lösung von 9.5 g des Bromkörpers in 100 ccm absol. Methylalkohol bleibt in Gegenwart von 10 g frisch gefälltem, getrocknetem Silbercarbonat 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen. Die Lösung ist dann bromfrei und das Bromsilber mit Krystallen des Glucosids durchsetzt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren mit absol. Alkohol erhält man das reine Glucosid vom Schmp. 129.5° und $[\alpha]_D^{20} = -8.9^{\circ}$ (Chloroform; $c = 6.210$).

0.1166 g Sbst.: 0.2202 g CO₂, 0.0506 g H₂O.

C₃₀H₃₄O₁₃S₃ (698.5). Ber. C 51.54, H 4.91. Gef. C 51.51, H 4.86.

2-Acetyl-3.5.6-tri-*p*-toluolsulfo-glucose-(1.4).

3 g Tri-*p*-toluolsulfo-monoaceton-glucose wurden mit Bromwasserstoff-Eisessig behandelt, das in Eiswasser eingerührte Reaktionsgemisch filtriert, abgepreßt und noch feucht mit 35 ccm Aceton und 2.5 g Silbercarbonat 24 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die heiß filtrierte Aceton-Lösung hinterläßt beim Eindampfen im Vakuum einen Sirup, der beim Anreiben mit Benzol krystallisiert. Nach 2-maligem Umlösen aus dem gleichen Solvens war der Schmp. auf 117—118° gestiegen und konnte nicht weiter erhöht werden. Ausbeute 1.15 g. Offenbar liegt die α -Form des acetylierten Zuckers vor, denn er zeigt in Chloroform abfallende Mutarotation.

$[\alpha]_D^{20} = +51.09^{\circ}$, Enddrehung $[\alpha]_D^{30} = +37.2^{\circ}$ ($c = 4.972$).

0.1004 g Sbst.: 0.1853 g CO₂, 0.0448 g H₂O.

C₂₈H₃₂O₁₃S₃ (684.5). Ber. C 50.84, H 4.71. Gef. C 50.35, H 4.99.

2-Acetyl-3,5-di-*p*-toluolsulfo-6-benzoyl-*d*-glucosyl-*l*-bromid-(1.4).

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses Körpers diente die 3,5-Di-*p*-toluolsulfo-6-benzoyl-monoaceton-glucose, die nach Ohle und Dickhäuser (l. c.) dargestellt wurde. 6 g dieser Verbindung bleiben mit 25 g Bromwasserstoff-Eisessig 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen. Der Bromkörper krystallisiert zwar aus, läßt sich jedoch schwer filtrieren. Das gesamte Reaktionsgemisch wird daher in Eiswasser eingerührt. Den dabei in krystallinischen Flocken abgeschiedenen weißen Niederschlag saugt man scharf ab, wäscht ausgiebig mit Eiswasser nach und trocken schließlich durch Abpressen auf Ton. Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Benzol, bis der Schmelzpunkt 159—160° erreicht hat. Ausbeute 4.8 g.

$$[\alpha]_D^{20} = +156.6^{\circ} \text{ (Chloroform; } c = 3.996).$$

0.1060 g Sbst.: 0.1939 g CO₂, 0.0387 g H₂O. — 0.1603 g Sbst.: 0.1095 g BaSO₄. — 0.2203 g Sbst.: 0.0589 g AgBr.

C₂₉H₂₉O₁₁S₂Br (697.3). Ber. C 49.91, H 4.19, S 9.20, Br 11.46.
Gef. „ 49.89, „ 4.09, „ 9.38, „ 11.39.

2-Acetyl-3,5-di-*p*-toluolsulfo-6-benzoyl- β -methyl-glucosid-(1.4).

Das Glucosid wurde in üblicher Weise aus dem Bromkörper dargestellt. 2 g desselben lieferten nach Umkrystallisieren aus Alkohol 0.75 g des reinen Glucosids in kleinen Täfelchen, die bei 105° schmolzen und in Chloroform $[\alpha]_D^{20} = -4.16^{\circ}$ zeigten ($c = 3.850$).

0.1283 g Sbst.: 0.2603 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.2022 g Sbst.: 0.1444 g BaSO₄.
C₃₀H₃₂O₁₂S₂ (648.4). Ber. C 55.52, H 4.98, S 9.89. Gef. C 55.33, H 5.10, S 9.81.

2-Acetyl-3,5-di-*p*-toluolsulfo-6-benzoyl-*d*-glucose-(1.4).

Die Darstellung dieser Verbindung wurde so gehandhabt wie die der 2-Acetyl-tri-*p*-toluolsulfo-glucose-(1.4). Aus 3 g 3,5-Di-*p*-toluolsulfo-6-benzoyl-monoaceton-glucose resultierten 1.4 g des reinen Zuckers, der bei 139° schmolz und in Chloroform abklingende Mutarotation zeigte.

Anfangswert $[\alpha]_D^{20} = +69.2^{\circ}$, Endwert $[\alpha]_D^{20} = +46.33^{\circ}$ ($c = 4.986$).

0.1399 g Sbst.: 0.1034 g BaSO₄. — C₂₉H₃₀O₁₂S₂ (634.4). Ber. S 10.11. Gef. S 10.15.

2-Acetyl-3-*p*-toluolsulfo-5,6-dibenzoyl-*d*-glucosyl-*l*-bromid-(1.4).

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Verbindung diente die 3-*p*-Toluolsulfo-5,6-dibenzoyl-monoaceton-glucose von Ohle und Dickhäuser (l. c.). Die Umsetzung mit Bromwasserstoff-Eisessig geschah in der gleichen Weise, wie bei den anderen Verbindungen. Hier krystallisierte der Bromkörper nicht immer aus. In den Fällen, wo er sich abschied, bildete er eine schwammige Masse äußerst feiner, verfilzter Nadelchen, die die Mutterlauge zähe festhielt, so daß es unmöglich war, sie auf der Nutsche davon zu befreien. Die Masse wurde daher in Eiswasser eingerührt, wobei sich der Bromkörper in rein weißen, krystallinischen Flocken abschied. Das abgenutzte und reichlich ausgewaschene Produkt wird kurze Zeit auf Ton abgepreßt und dann zu den weiteren Umsetzungen verwendet. Es empfiehlt sich nicht, das Produkt zu lange auf Ton zu halten, da nach ungefähr 1/2 Stde. an der Oberfläche Bräunung eintritt, die bald

zur vollständigen Zersetzung des Präparates führt. Alle Versuche, den Bromkörper durch Umkrystallisieren zu reinigen, scheiterten. Ebensovienig war das bei der Darstellung der Aceto-brom-glucose bewährte Aufarbeitungs-Verfahren von Fischer hier von Nutzen.

2-Acetyl-3-*p*-toluolsulfo-5,6-dibenzoyl- β -methyl-*d*-glucosid-(1.4).

Zur Bereitung dieses Glucosids kann man nur das noch feuchte Glucosylbromid verwenden. Läßt man diese Substanz so lange auf Ton, bis sie vollständig trocken ist, so erhält man meistens ein bei ca. 100° schmelzendes Gemisch, das wohl in der Hauptsache aus den α - und β -Formen des Glucosids besteht und sich durch fraktionierte Krystallisation nicht trennen läßt. Die Verwendung des feuchten Bromkörpers bringt es natürlich mit sich, daß die Ausbeute an β -Glucosid in diesem Falle recht schlecht ist, wie das folgende Beispiel zeigt:

Der aus 3 g 3-*p*-Toluolsulfo-5,6-dibenzoyl-monoaceton-glucose erhaltene Bromkörper wird in eine Mischung von 3 g Silbercarbonat und 35 ccm absol. Methylalkohol unter Turbinieren eingetragen. Nach 24 Stdn. filtriert man die siedende Lösung und verjagt den Methylalkohol im Vakuum, wobei das Reaktionsgemisch als Sirup zurückbleibt. Aus seiner äthylalkoholischen Lösung scheidet sich das β -Glucosid schon fast rein in feinen Nadelchen ab. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus dem gleichen Solvens ließ sich der dann erzielte Schmp. 132.5° nicht mehr höher treiben. Die Ausbeute betrug 0.63 g, entspr. 21% der Theorie.

$$[\alpha]_D^{20} = -74.3^{\circ} \text{ (Chloroform; } c = 4.266).$$

0.1637 g Subst.: 0.0647 g BaSO₄. — C₃₀H₃₀O₁₁S (598.3). Ber. S 5.36. Gef. S 5.43.

Die Substanz reduzierte nach der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge Fehlingsche Lösung nicht, ein Beweis dafür, daß sie frei war von 2-Acetyl-3-*p*-toluolsulfo-5,6-dibenzoyl-*d*-glucose-(1.4), deren Bildung unter den innegehaltenen Versuchs-Bedingungen infolge Verwendung von feuchtem Bromkörper als Nebenprodukt zu erwarten war. Auch das oben erwähnte Glucosid-Gemisch vom Schmp. ca. 100° war frei von dieser Verbindung. Um zu prüfen, ob dieses Gemisch außer den α - und β -Formen des erwarteten, völlig acylierten Glucosides noch andere, partiell acylierte Glucoside enthält, die durch Abspaltung von Säure-Gruppen während der Trocknung des Bromkörpers entstanden sein könnten, wurde das Gemisch mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge verseift und der Laugen-Verbrauch titriert.

1 g des Gemisches wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 100 ccm *n*/₁₀-KOH 45 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Verdampfen des Alkohols und Entfärbung der braun gewordenen Lösung wurden 26 ccm *n*/₁₀-HCl zugefügt und gegen Phenolphthalein der Säure-Überschuß zurücktitriert. Gesamter Alkali-Verbrauch 74.95 ccm; ber. für 4 Acylgruppen 66.7 ccm. Der gefundene Alkali-Verbrauch entspricht also ca. 4.5 Acylgruppen.

Einen derartigen Mehrverbrauch an Alkali haben wir in etwa gleicher Höhe auch bei der Verseifung anderer gemischt-acylierter Methyl-glucoside mehrfach beobachtet. Wir glauben daher nicht, daß in dem niedrigschmelzenden Gemisch der hier erörterten Methyl-glucoside unvollständig acylierte Derivate des furoiden Methyl-glucosids in erheblicher Menge vorhanden sind.

2-Acetyl-3-*p*-toluolsulfo-5,6-dibenzoyl-*d*-glucose-(1.4).

Der aus 2.6 g 3-Toluolsulfo-dibenzoyl-monoaceton-glucose gewonnene Bromkörper wurde in 40 ccm Aceton gelöst und mit 3 g Silbercarbonat 24 Stdn. geschüttelt. Die heiß filtrierte Lösung hinterließ beim Eindampfen im Vakuum einen sirupösen Rückstand, der aus Toluol 1.2 g Krystalle vom Schmp. 120° abschied. Durch weiteres Umkrystallisieren aus dem gleichen Solvens konnte der Schmelzpunkt nur noch um 2° erhöht werden. Hier liegt offenbar die α -Form des Glucose-Derivates vor, denn ihre Chloroform-Lösung zeigt abfallende Mutarotation.

Anfangswert $[\alpha]_D^{20} = +3.55^0$, Endwert $[\alpha]_D^{20} = -20.52^0$ ($c = 3.118$).

0.1027 g Sbst.: 0.2241 g CO₂, 0.0444 g H₂O.

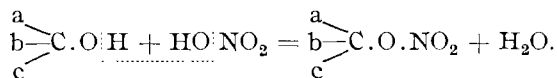
C₂₉H₂₈O₁₁S (584.3). Ber. C 59.56, H 4.83. Gef. C 59.52, H 4.83.

294. Bror Holmberg:

Stereochemische Studien, XVIII¹⁾: Zur Kenntnis der Nitro-äpfelsäuren.

(Eingegangen am 25. Juli 1928.)

Da H. Duval²⁾ die von ihm durch Behandlung augenscheinlich natürlicher Äpfelsäure mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure gewonnene Nitro-äpfelsäure nur durch Angaben des Schmelzpunktes und einiger Löslichkeits-Verhältnisse charakterisiert hat, schien es mir aus verschiedenen Gründen wünschenswert, die Eigenschaften der stereoisomeren Formen dieser Säure etwas näher kennen zu lernen. Zu diesem Zweck stellte ich daher in derselben Weise sowohl die inaktive, wie eine optisch aktive Nitro-äpfelsäure dar und fand dabei, daß die von der *l*(-)-Äpfelsäure stammende Säure ebenfalls linksdrehend und von derselben Konfiguration wie das Ausgangsmaterial ist, da sie bei Reduktionen sowohl mit Natriumamalgam wie mit Schwefelwasserstoff wieder in dieses übergeht. Dasselbe gilt auch von dem zuerst von L. Henry³⁾ in analoger Weise dargestellten und dann von P. Walden⁴⁾ gleichfalls als linksdrehend befundenen Nitrat des *l*-Äpfelsäure-diäthylesters. Da also die Esterifizierung in beiden Fällen ohne Umstellung erfolgt, so erscheint es motiviert, hier den Vorgang in folgender Weise so formulieren:



Auf Grund der Analogien, welche zwischen den Salpetersäure-estern und den Haloid- oder Schwefelsäure-estern schon nachgewiesen worden sind⁵⁾,

1) Stereochemische Studien, XVII.: Optische Spaltung und Konfiguration, Ztschr. physikal. Chem., Bredig-Heft [1928].

2) Bull. Soc. chim. France [3] 29, 679 [1903].

3) B. 3, 529 [1870]. 4) B. 35, 4362 [1902].

5) M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3] 58, 447 [1860]; Compt. rend. Acad. Sciences 131, 519 [1900]. — J. U. Nef, A. 309, 177 [1899]. — E. Biron, C. 1901, I 365, 366. — L. Vignon und I. Bay, Compt. rend. Acad. Sciences 135, 507 [1909]. — S. C. J. Olivier und G. Berger, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 41, 637 [1922].