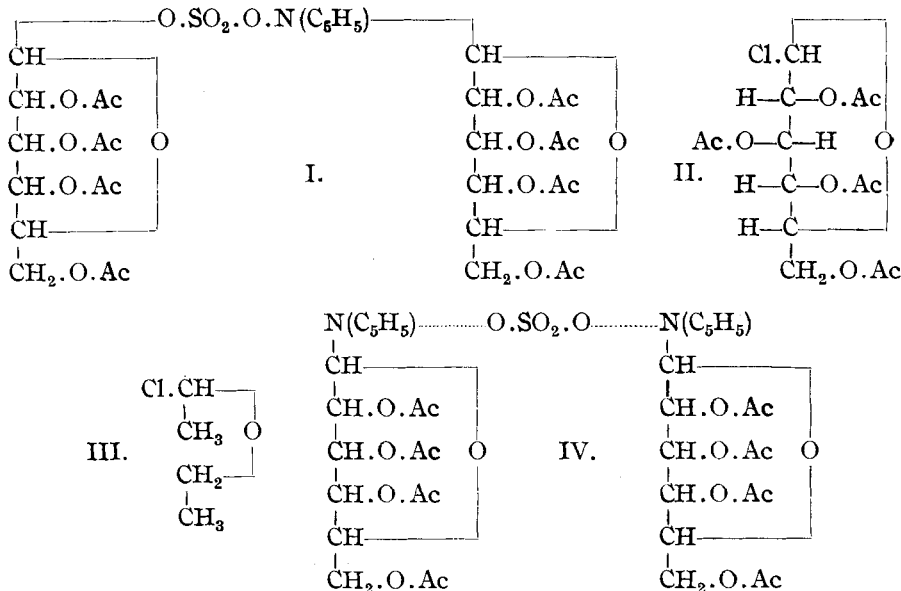


**129. Heinz Ohle, Wladimir Marecek und Walter Bourjau:
Über Schwefelsäure-Verbindungen der Zucker, II. Mittel.: Eine
Reaktion zur Unterscheidung ring-isomerer acylierter Halogen-
zucker.**

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

(Eingegangen am 29. Januar 1929.)

In der ersten Mitteilung dieser Reihe¹⁾ haben wir eine interessante Reaktion beschrieben, die bei der Umsetzung von Aceto-brom-glucose bzw. Aceto-chlor-glucose mit Pyridin in Gegenwart von Silbersulfat stattfindet. Dabei entsteht als Hauptprodukt das Salz der Tetracetyl-*d*-glucosido- α -schwefelsäure mit Tetracetyl-*d*-glucosido- α -pyridiniumhydroxyd (I). Wie wir bereits früher bemerkt hatten, ist diese Reaktion höchst charakteristisch und anscheinend auf die acylierten α -Halogenzucker beschränkt. Verbindungen einfacherer Natur, zum Beispiel Benzylchlorid, Chlor-essigsäure oder ω -Brom-acetophenon geben ausschließlich die entsprechenden Pyridiniumsulfate. Monochlor-diäthyläther, der in seiner Struktur — insbesondere in Bezug auf die Bindung des Chlors — eine gewisse Ähnlichkeit mit der Aceto-chlor-glucose aufweist, wie aus der Gegenüberstellung der beiden Formeln II und III ersichtlich ist, verhält sich indessen ganz anders. Er spaltet sein gesamtes Chlor fast momentan und unter starker Erwärmung als HCl ab, das bei Abwesenheit von Silbersulfat als zunächst öliges Pyridin-Hydro-



chlorid ausfällt. Verdünnt man das Reaktionsgemisch mit Wasser, so bilden sich zwei Schichten, von denen die obere Diäthylacetal enthält.

¹⁾ B. 58, 721 [1925].

Offenbar bildet sich zunächst Äthyl-vinyl-äther, der sich bei Gegenwart von Wasser in das Acetal und Acetaldehyd umwandelt.

Es lag nun die Vermutung nahe, daß die Spezifität der Reaktion der Aceto-halogen-zucker noch weiter ausgeprägt wäre, nämlich in dem Sinne, daß ihr Eintritt auch abhängig sei von der Ringstruktur des Halogenkörpers. Man konnte sich zum Beispiel vorstellen, daß nur die Verbindungen von pyroider Struktur Ester vom Typus I zu bilden vermögen, während die furoid gebauten Halogenosen einfach unter Einlagerung von Pyridin und darauffolgender Bildung von Sulfaten entsprechend Formel IV reagierten. Bei der großen Labilität des Halogens in diesen Stoffen des furoiden Systems war ein derartiges Verhalten mit einiger Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, und wir stellten uns daher die Aufgabe, zu untersuchen, ob eine derartige Beschränkung der Reaktion wirklich vorhanden ist. Sie würde dann eine sehr geeignete Methode abgeben, um schnell und sicher über die Ringstruktur des jeweils vorliegenden Halogenkörpers Aufschluß zu erhalten. In diesem Sinne haben wir eine Reihe anderer acylierter Halogen-zucker dieser Reaktion unterworfen, und es zeigte sich in der Tat, daß sie nicht in allen Fällen eintritt.

Was zunächst die völlig acylierten Halogen-glucosen anbelangt, so findet die Bildung von Ester-Salzen nach Formel I immer dann statt, wenn das Ausgangsmaterial eine pyroide Konstitution besitzt. Dies gilt für die Aceto-brom-glucose, Aceto-dibrom-glucose, Benzo-brom-glucose und das 3-*p*-Toluolsulfo-2.4.6-triacetyl-*d*-glucosyl-1-bromid. In gleicher Weise trifft dies zu für die von den acylierten Disacchariden der Glucose abgeleiteten Halogen-zucker: Aceto-brom-cellobiose und Aceto-brom-lactose. Die daraus entstehenden Ester zeichnen sich durch gute Krystallisationsfähigkeit und günstige Löslichkeits-Verhältnisse aus. Die Ausbeute ist daher fast durchweg zufriedenstellend.

Anders liegen die Dinge dagegen offenbar bei den acylierten Halogen-Derivaten der furoiden Glucose. Bereits Ohle und Spencker²⁾ haben die Reaktion angewendet auf das Produkt, das bei der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf Triacetyl-monoaceton-glucose erhalten worden war, ohne die Bildung eines Schwefelsäure-esters nachweisen zu können. Wenngleich dieser negative Ausfall zu der Schlußfolgerung berechtigte, daß in dem vorliegenden Reaktionsprodukt die bekannte Aceto-brom-glucose nicht vorhanden war, so läßt sich doch daraus noch nicht mit Sicherheit folgern, daß in ihm eine ring-isomere Aceto-brom-glucose enthalten ist, und daß diese die Ester-Reaktion nicht gibt.

Wir haben daher zunächst eine einheitliche, wohldefinierte Verbindung der 1.4-Reihe geprüft, nämlich das 3-*p*-Toluolsulfo-2.5.6-triacetyl-*d*-glucosyl-1-bromid³⁾, das ring-isomer ist mit dem weiter oben erwähnten 3-*p*-Toluolsulfo-2.4.6-triacetyl-*d*-glucosyl-1-bromid. Während letzteres in guter Ausbeute den krystallisierten Ester liefert, erhält man mit dem furoiden Isomeren nur einen braungefärbten Sirup, der bisher allen Krystallisations-Versuchen trotzte und den gesamten Schwefel in Form von Sulfat enthält. Da der Sirup in warmem Wasser gut löslich ist, läßt sich diese Feststellung

²⁾ B. 59, 1840 [1926].

³⁾ vergl. Ohle und Erlbach, B. 61, 1870 [1928].

leicht in einwandfreier Weise treffen. Das Reaktionsprodukt entspricht also der Formel IV.

Es erhob sich nun die Frage, ob sich dieses bemerkenswerte Resultat für alle acylierten furoiden Glucosylbromide verallgemeinern läßt. Wir haben dazu das 2-Acetyl-3.5.6-tri-*p*-toluolsulfo- und das 2-Acetyl-3-*p*-toluolsulfo-5.6-dibenzoyl-*d*-glucosyl-1-bromid⁴⁾ herangezogen. Auch hier entstanden nur sirupöse Produkte, die zwar schwefelhaltig, aber in Wasser unlöslich waren, so daß ein Urteil über die Bindungsart der Schwefelsäure nicht mit Sicherheit gefällt werden kann. Das mangelnde Krystallisationsvermögen spricht jedenfalls sehr zugunsten der Annahme, daß auch hier Substanzen vom Typus IV vorliegen, denn dieser Mangel läßt sich nicht mit einem Hinweis auf das hohe Molekulargewicht dieser Stoffe erklären.

Wir haben die Reaktion weiterhin auf andere Zucker übertragen. Aceto-chlor-*l*-arabinose und Aceto-chlor-*l*-xylose geben in guter Ausbeute die krystallisierten Ester. Bei der Aceto-brom-*d*-galaktose läßt sich daneben auch ein Sulfat (entsprechend Formel IV) isolieren. Daraus geht hervor, daß die Ester-Bildung nicht die einzige Reaktion ist, die bei der Umsetzung der pyroiden Aceto-halogen-zucker mit Pyridin und Silbersulfat eintritt, sondern daß daneben — und zwar in einem von der Konstitution und Konfiguration des Zuckers abhängigen, wechselnden Ausmaße — das entsprechende Pyridiniumsulfat entsteht. Denn auch in den anderen Fällen ließ sich die Gegenwart der Salze vom Typus IV nachweisen. Dies ist auch durchaus verständlich, wenn man bedenkt, daß hier eine Konkurrenz zwischen zwei Reaktionen stattfindet: 1. Einlagerung von Pyridin zu Pyridiniumbromiden und 2. Austausch von Brom gegen den Schwefelsäure-Rest. Offenbar scheint diese letztere Reaktion um so leichter, d. h. also, mit größerer Geschwindigkeit, zu verlaufen, je schwerer die Einlagerung von Pyridin stattfindet. Maximale Ausbeuten vom Typus I wird man also erhalten, wenn beide Reaktionen mit gleicher Geschwindigkeit vor sich gehen. Allerdings scheinen katalytische Einflüsse dabei noch eine Rolle zu spielen. So zum Beispiel geht die Einlagerung von Pyridin in die Aceto-chlor-glucose außerordentlich langsam von statten. Selbst nach 48-stdg. Einwirkung bei Brutraum-Temperatur läßt sich der größte Teil des Aceto-halogen-zuckers unverändert zurückgewinnen. In Gegenwart von Silbersulfat findet dagegen innerhalb 24 Stdn. die Ester-Bildung in völlig normaler Weise statt, wie bei der Aceto-brom-glucose. Der Unterschied im Verhalten der pyroiden und furoiden Halogenkörper besteht also darin, daß die Einlagerungsreaktion mit einer sehr viel größeren Geschwindigkeit abläuft als der Austausch des Broms gegen den Schwefelsäure-Rest, so daß es gar nicht zur Bildung von Ester-Salzen der Formel I kommt.

Es ist daher auch nicht verwunderlich, wenn bei gewissen pyroiden Aceto-halogen-zuckern die Ausbeute an Estern gegen die an Sulfat erheblich zurücktritt. In diesem Zusammenhang ist auf das Verhalten der β -Aceto-chlor-fructose, sowie auf die Aceto-chlor- und Aceto-brom-Derivate der Mannose und Rhamnose hinzuweisen. Hier wurden zunächst nur Sirupe erhalten, die relativ viel Sulfat enthielten und anfänglich nicht zur Krystallisation zu bringen waren. Erst bei der Behandlung mit Essig-

⁴⁾ vergl. Ohle, Erlbach und Vogl, B. 61, 1875 [1928].

ester gelang eine Trennung der Reaktionsprodukte, und zwar am leichtesten bei der Fructose-Verbindung. Bei der Mannose konnte keine der beiden so erhaltenen Fraktionen zur Krystallisation gebracht werden. Die in Essigester unlösliche Portion enthielt den gesamten Schwefel als Sulfat, der lösliche Anteil dagegen neben Sulfat auch ester-artig gebundene Schwefelsäure. Bei der Rhamnose konnten sogar 3 Fraktionen unterschieden werden: 1. Ein in Essigester unlöslicher Sirup, der nur Sulfat-Schwefel enthielt, 2. eine in Essigester lösliche, krystallisierte Verbindung vom Ester-Typus und 3. ein in Essigester löslicher Sirup, der neben dem krystallisierten Ester noch eine andere Substanz, offenbar hauptsächlich ein Isomeres, enthält, denn seine wäßrige Lösung gibt nur eine ganz geringfügige Sulfat-Reaktion.

Abgesehen von der geringen Ausbeute an Ester und der Schwierigkeit seiner Isolierung, nehmen die Aceto-halogen-Derivate der letztgenannten drei Zucker noch in anderer Beziehung eine Sonderstellung ein. Es hat sich nämlich gezeigt, daß im allgemeinen die nach unserer Reaktion entstehenden Ester vom Typus I stets der epimeren Reihe des als Ausgangsmaterial dienenden Halogenkörpers angehören. Aus α -Aceto-brom-glucose bekommt man also das Salz der β -Tetracetyl-*d*-glucosido-1-schwefelsäure mit β -Tetracetyl-*d*-glucosido-1-pyridiniumhydroxyd, aus β -Aceto-chlor-*l*-arabiose das entsprechende Salz der α -Reihe⁵⁾. Die Verhältnisse liegen hier also ebenso wie bei der Umwandlung der Aceto-halogenosen in die Glykoside oder Acetate: Es findet, wie man gewöhnlich sagt, eine Waldensche Umkehrung am Kohlenstoffatom 1 statt.

Merkwürdigerweise ist dagegen der aus der Aceto-chlor- bzw. Aceto-brom-rhamnose gebildete krystallisierte Ester offenbar ein der gleichen sterischen Reihe angehöriges Derivat. Denn die Drehungen der Ester liegen, wie aus der Tabelle I auf S. 837 ersichtlich ist, stets in der Nähe der Drehungen der entsprechend acylierten Methyl-lactolide der Zucker. Mithin sollte der Rhamnose-ester vom Typus I in seiner Konstitution und Konfiguration dem Triacetyl- α -methyl-*l*-rhamnosid⁶⁾ entsprechen.

Dieser Umstand gibt uns auch eine Handhabe zur Beurteilung des Baues jenes isomeren Esters, der in der sirupösen Ester-Fraktion des Rhamnose-Derivates steckt. Dieser Sirup besitzt ein viel schwächeres Drehungsvermögen als der krystallisierte Ester. Wir vermuten daher, daß dieses durch die Gegenwart des eigentlich als Hauptprodukt erwarteten Salzes der Triacetyl- β -*l*-rhamnosido-schwefelsäure mit Triacetyl- β -*l*-rhamnosid-1-pyridiniumhydroxyd bedingt ist. Denn wie aus der Tabelle hervorgeht, sollte dieses Ester-Salz ungefähr eben so stark nach rechts drehen, wie unser krystallisierte Ester nach links.

Bei der Mannose liegen die Dinge ebenso. Hier ist uns zwar die Isolierung eines krystallisierten Esters vom Typus I nicht gelungen, die optische Drehung der sirupösen Ester-Fraktion macht es jedoch sehr wahrscheinlich, daß ein Gemisch der α - und β -Formen vorliegt.

Das bei der Umsetzung der β -Aceto-chlor-fructose mit Pyridin und Silbersulfat isolierte Ester-Salz vom Typus I zeigte eine schwache Linksdrehung. Das ihm entsprechende Tetracetyl- α -methyl-fructosid besitzt

⁵⁾ Der Bezeichnung der α - und β -Formen ist das Nomenklatur-Prinzip von Hudson zugrunde gelegt; vergl. Pringsheim, Leibowitz, Zucker-Chemie, 1. Aufl., S. 152.

dagegen die spezif. Drehung $+45^{\circ}$. Wir nehmen daher an, daß unser Ester-Salz, obwohl es krystallisiert ist, noch keine einheitliche Verbindung darstellt, sondern noch durch die stereomere β -Form verunreinigt ist.

Tabellarische Zusammenstellung der zusammengehörigen acylierten 1-Halogen-zucker, Methyl-glykoside und Schwefelsäure-halbestersalze.

Aceto-halogen-zucker	Schmp.	α_D	Methyl-glykosid	Schmp.	α_D	Ester	
						Schmp.	α_D
Chlor-triacetyl- β - <i>l</i> -arabinose	146 ⁰ 7)	+242.6 ⁰ 7)	—	—	—	153 ⁰	+27.97 ⁰
Chlor-triacetyl- β - <i>l</i> -xylose .	100 bis 101 ⁰	+167 ⁰ 7)	α -Form	115 ⁰	-60 ⁰	143 ⁰	-41.24 ⁰
Chlor-triacetyl- α - <i>l</i> -rhamnose	72.5 ⁰ 7)	-123 ⁰ 7)	β -Form α -Form	151 ⁰ 86 ⁰	+45.7 ⁰ -53.6 ⁰	— 142 ⁰	— -51.4 ⁰
Brom-tetracetyl- α - <i>d</i> -glucose	88 ⁰	+199 ⁰	β -Form	105 ⁰	-18.2 ⁰	143 ⁰	-14 ⁰
1.6-Dibrom-triacetyl- α - <i>d</i> -glucose	173 ⁰	+202.6 ⁰	„	125—26	-2.9 ⁰	62—69 ⁰	—
3- <i>p</i> -Toluolsulfo-triacetyl- <i>l</i> -brom- α - <i>d</i> -glucose ...	150—51 ⁰	+165.5 ⁰	„	138 ⁰	-18.1 ⁰	146 ⁰	-4.47 ⁰
Brom-tetrabenzoyl- α - <i>d</i> -glucose	125 ⁰	+126.6 ⁰	„	160 ⁰	+31 ⁰	193—94 ⁰	+15.47 ⁰
Brom-tetracetyl- α - <i>d</i> -galaktose	82 ⁰	+236.4 ⁰	„	93—94 ⁰	-25.5 ⁰	172—73 ⁰	0 ⁰
Chlor-tetracetyl- β - <i>d</i> -fructose	82 ⁰ 7)	-160.5 ⁰ 7)	α -Form β -Form	112 ⁰ 75—76 ⁰	+45 ⁰ -124.6 ⁰	109 ⁰ —	-8.5 ⁰ —
Brom-heptacetyl- α - <i>d</i> -lactose	141 ⁰	+105 ⁰	„	65 ⁰	0 ⁰	185—68 ⁰	-9.44 ⁰

Die bei der Rhamnose gemachten auffälligen Beobachtungen sind nun von größtem Interesse, wenn man sie im Zusammenhang mit den Befunden von E. Fischer, Bergmann und Raabe⁶⁾ über den Chemismus der Aceto-halogen-rhamnosin betrachtet. Diese Forscher haben bei der Umsetzung der Aceto-brom-rhamnose mit Methylalkohol in Gegenwart von Silbercarbonat nicht weniger als 3 isomere Triacetyl-methyl-*l*-rhamnoside erhalten, die verschieden sind von dem Triacetyl- α -*l*-methyl-rhamnosid, welches bei der Acetylierung von α -*l*-Methyl-rhamnosid entsteht. Dieser letztgenannten Substanz muß nach Hirst und Macbeth⁸⁾ zweifellos eine Formel mit 1.5-Sauerstoff-Brücke zugeschrieben werden. Die gleiche Struktur dürfte mithin auch ihrem Acetat und unserem krystallisierten Rhamnose-ester vom Typus I zukommen. Das ist um so merkwürdiger, als das Triacetyl- α -methyl-rhamnosid bei der Einwirkung von

⁶⁾ B. 53, 2362 [1920].

⁷⁾ Nach eigenen Bestimmungen, die zum Teil etwas von den Literatur-Angaben abweichen. Die übrigen Schmelzpunkts- und Drehungs-Angaben sind der Literatur (vergl. Pringsheim-Leibowitz, Zucker-Chemie) entnommen, bis auf die Zahlen der Schwefelsäure-halbestersalze.

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 22.

Methylalkohol auf Aceto-brom-rhamnose überhaupt nicht in nachweisbarer Menge entsteht. An seiner Statt tritt das Triacetyl- β -*l*-methyl-rhamnosid auf, dem auf Grund seines Verhaltens bei der Hydrolyse die gleiche Konstitution wie dem α -Isomeren zugeschrieben wird, also als die dazu epimere Substanz betrachtet werden muß. Von diesen beiden Verbindungen strukturverschieden sind das kristallisierte γ - und das sirupöse δ -Triacetyl-methyl-rhamnosid. Die Kompliziertheit dieser Reaktion, der wir auch bei der Mannose begegnen, begründet die Sonderstellung dieser beiden Zucker und macht alle Rückschlüsse, sei es auf die Konstitution ihrer Aceto-halogen-Derivate, sei es auf die Konstitution der Reaktionsprodukte illusorisch. In derartigen Fällen dürfte also die neue Pyridin-Silbersulfat-Methode besonders gute Dienste leisten, um zu entscheiden, ob der vorliegende Acetohalogenzucker der Gruppe der Pyranosen angehört oder nicht. Es ist jedoch noch zu erwägen, ob diese Reaktion gerade in derartigen Spezialfällen auch wirklich zuverlässige Rückschlüsse erlaubt. Daß hier eine besonders scharfe Kritik geübt werden muß, erhellt aus der folgenden Überlegung: Auf Grund unseres Befundes ist der Aceto-brom-rhamnose pyroide Struktur zuzuschreiben. Nimmt man nun die Umsetzung dieser Substanz mit Methylalkohol unter Verwendung von Chinolin als Bromwasserstoff bindendem Mittel (statt Silbercarbonat) vor⁶), so erhält man in einer Ausbeute von ca. 40% d. Th. das γ -Triacetyl-*l*-methyl-rhamnosid, das keine 1.5-Sauerstoff-Brücke enthält, während das Triacetyl- β -methyl-*l*-rhamnosid nicht isolierbar ist. Man könnte diesen Befund mit einer gewissen Berechtigung gegen unsere Schlußfolgerung geltend machen.

Um diesen Einwand zu entkräften, müssen wir etwas ausführlicher auf den Mechanismus dieser Reaktionen eingehen. Da an der Einheitlichkeit der Aceto-brom-rhamnose nicht zu zweifeln ist, können die ring-isomeren Formen nur während ihrer Umsetzung entstehen. Der Mechanismus der Reaktion mit Methylalkohol ist bereits von Fischer und Mitarbeitern⁶) eingehend diskutiert worden, so daß es genügt, auf ihre Ausführungen zu verweisen. Es ist nur die Frage zu prüfen, ob ein analoger Reaktionsverlauf auch bei der Einwirkung von Pyridin und Silbersulfat anzunehmen ist. Wäre dies der Fall, so können nur die während der Reaktion auftretenden pyroiden Rhamnose-Formen in die Ester vom Typus I übergehen, während die Rhamnose-Formen von anderer Ringstruktur Pyridiniumsulfate vom Typus IV liefern müßten. Man hätte also in der Sulfat-Fraktion nach derartigen Verbindungen zu fahnden. Angesichts der schlechten Krystallisationsfähigkeit dieser Salze erscheint jedoch die Entwirrung eines solchen Gemisches von vornherein aussichtslos.

Aber selbst wenn eine derartige Trennung gelänge, wäre ihr Ergebnis bedeutungslos für die Frage, ob die Aceto-brom-rhamnose bereits eine 1.5-Sauerstoff-Brücke besitzt, oder ob sich die pyroide Aceto-brom-rhamnose erst während der Einwirkung von Pyridin und Silbersulfat auf die als Ausgangsmaterial benutzte Aceto-brom-rhamnose bildet.

Eine einfache Klärung der Sachlage ist nur möglich, wenn wir uns eine detaillierte Vorstellung vom Mechanismus dieser Reaktion machen, und zwar wollen wir zunächst den Fall der Aceto-brom-glucose erörtern, der durch keine Komplikationen getrübt wird. Handelt es sich lediglich um die Reaktion von α -Aceto-brom-glucose mit Pyridin allein, so sind 2 Fälle möglich:

A. Es findet eine einfache Einlagerung von Pyridin zwischen dem Kohlenstoffatom 1 und Brom statt, es resultiert also das Tetracetyl- α -glucosido-1-pyridiniumbromid. Ob dieser Reaktion die Bildung einer labilen Additionsverbindung der Komponenten vorhergeht oder nicht, ist für den Endeffekt in diesem Falle unwesentlich, dagegen nicht, wenn die Reaktion auf dem Wege B verläuft.

B. In erster Phase entsteht eine Molekülverbindung von Aceto-brom-glucose mit Pyridin, wobei die bindenden Kräfte einerseits am Ring-Sauerstoff des Zuckers^{8a)}, andererseits am Stickstoff des Pyridins angreifend gedacht sind. Den weiteren Verlauf der Reaktion kann man sich dann etwa folgendermaßen vorstellen: Es tritt eine Umordnung der Hauptvalenzen in dem Sinne ein, daß 1. die Sauerstoff-Brücke zwischen dem Kohlenstoffatom 1 und dem Ring-Sauerstoff geöffnet wird, 2. der Pyridin-Stickstoff an die freiwerdende Valenzstelle des C-Atoms 1 tritt, 3. das Brom vom Kohlenstoffatom 1 an den Stickstoff wandert, 4. die dadurch freiwerdende Valenzstelle des Kohlenstoffatoms 1 am Ring-Sauerstoff, also unter Wiederherstellung der 1.5-Sauerstoff-Brücke, abgesättigt wird. Damit eine solche Absättigung erfolgen kann, ist erforderlich, daß sich das Kohlenstoffatom 1 mit seinen Liganden um die Verbindungslinie der Kohlenstoffatome 1 und 2 als Achse um 120° dreht. Es resultiert dann, wie aus dem auf S. 840 Schema 1 ersichtlich ist, aus der α -Aceto-brom-glucose das Tetracetyl- β -glucosido-pyridiniumbromid.

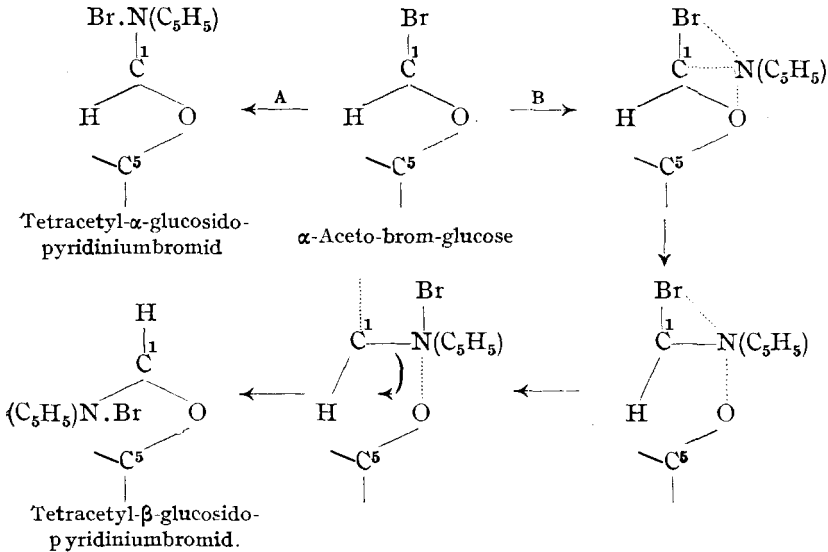
Im allgemeinen verläuft die Reaktion hauptsächlich auf dem Wege B. Die Entstehung einer Molekülverbindung aus Aceto-brom-glucose und Pyridin von der oben angenommenen Form ist zwar bisher auf präparativem Wege noch nicht bewiesen, sie wird aber gefordert durch die Tatsache, daß die Tetracetyl-glucosido-pyridiniumsalze in Lösung keine Mutarotation zeigen. Dies gilt nicht nur für die Lösungen dieser Salze in Pyridin, sondern auch für Lösungen in Wasser oder Pyridin-Wasser-Gemischen.

Die Mutarotation bleibt sogar aus, wenn man die Lösung in Pyridin mit Pyridin-Hydrochlorid versetzt. Daraus ist zu schließen, daß diese Salze, sobald sie einmal gebildet sind, nicht zur Mutarotation, d. h. also, nicht zur Umlagerung, befähigt sind. Ein spontaner Übergang der α - und β -Formen dieser Salze in einander, wie er etwa bei der 2.3.4.6-Tetracetyl-glucose stattfindet, ist völlig ausgeschlossen. Die Entstehung der β -Formen der Salze aus α -Aceto-brom-glucose kann also nur im Moment der Reaktion stattfinden.

Ganz analog liegen nun die Dinge, wenn die Reaktion in Gegenwart von Silbersulfat vonstatten geht. Auch hier haben wir die Annahme zu machen — und zwar aus denselben Gründen wie oben —, daß auf dem Reaktionswege B in erster Phase eine Molekülverbindung aus Aceto-brom-glucose und Silbersulfat mit bzw. ohne Pyridin gebildet wird, die sich alsdann im Sinne des Schemas 2 auf S. 840 weiter verändert.

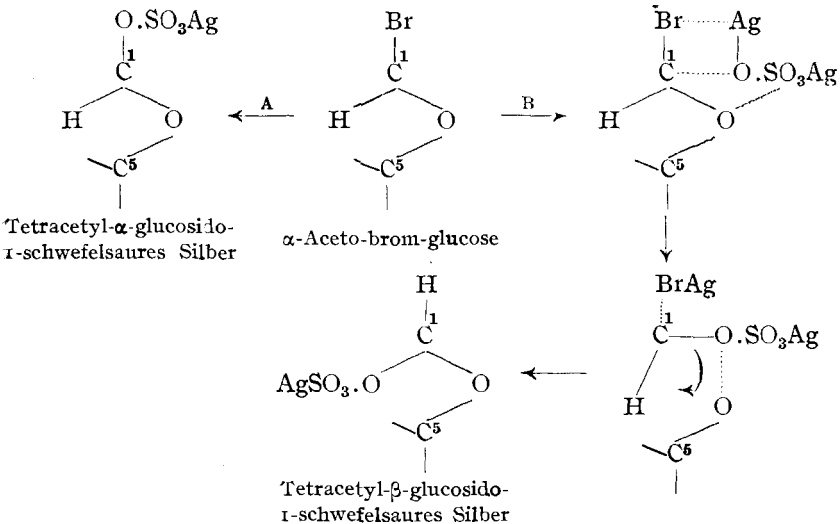
^{8a)} Eventuell kommen auch Beziehungen des Br und C-Atoms 1 zum Stickstoff in Betracht, wie in dem Reaktionsschema auf der folgenden Seite angedeutet worden ist. Wir wollen uns in dieser Beziehung nicht starr festlegen, da Beweise für die eine oder andere Ansicht zur Zeit nicht erbracht sind.

1. Reaktions-Schema für die Umsetzung von Aceto-brom-glucose mit Pyridin.



Bemerkungen: Zum Verständnis dieses Schemas stelle man sich die Strukturformel der Aceto-brom-glucose räumlich vor. Dann liegen die C-Atome 1, 2, 4 und 5 in einer Ebene, die bei unserer Wahl der Darstellung senkrecht auf der Zeichenebene steht. In unserer Zeichnung sind die C-Atome 2, 3, 4, die also den hinteren Teil des Glucose-Ringes bilden, fortgelassen, ebenso die Liganden des C-Atoms 5, um das, worauf es besonders ankommt, mit möglichst großer Deutlichkeit hervortreten zu lassen. Das O-Atom der Sauerstoff-Brücke liegt dann räumlich vor der Zeichenebene, ebenso die beiden andern Liganden des C-Atoms 1. Das C-Atom 2 würde senkrecht hinter dem C-Atom 1 stehen, also die Drehachse $\text{C}_1\text{—C}_2$ senkrecht auf der Papierebene stehen.

2. Reaktions-Schema für die Umsetzung von Aceto-brom-glucose mit Silbersulfat und Pyridin.



Aus diesen Überlegungen ergeben sich folgende Schlüsse: 1. Gehört der entstandene Ester der gleichen sterischen Reihe an wie das Ausgangsmaterial, so hat intermediär keine Öffnung des Sauerstoff-Ringes stattgefunden. 2. Gehört der gebildete Ester dagegen der epimeren Reihe an, so ist bei seiner Bildung intermediär die Sauerstoff-Brücke geöffnet worden.

Bei der Umsetzung der Aceto-brom-rhamnose liegen die Verhältnisse im Prinzip ganz gleichartig. Die einzige Abweichung, die hier nach den Erfahrungen bei ihrer Umsetzung mit Methylalkohol auftreten kann, besteht in einer Acetylverschiebung in dem Reaktionsstadium, in welchem die Sauerstoff-Brücke geöffnet ist. Gehen wir also aus von einer α -Aceto-brom-rhamnose pyroider Struktur, so wird in diesem Stadium beispielsweise die in Stellung 4 befindliche Acetylgruppe an das ursprüngliche Brücken-Sauerstoffatom wandern. Dann erfolgt die Wiederherstellung des Ringes nicht in der ursprünglichen Form, sondern das Reaktionsprodukt enthält eine 1.4-Sauerstoff-Brücke und gehört der β -Reihe an. Umgekehrt können wir aus einer α -Aceto-brom-rhamnose furoider Konstitution auf diesem Wege zu einem Ester-Salz der pyroiden Gruppe gelangen, das der β -Reihe angehört.

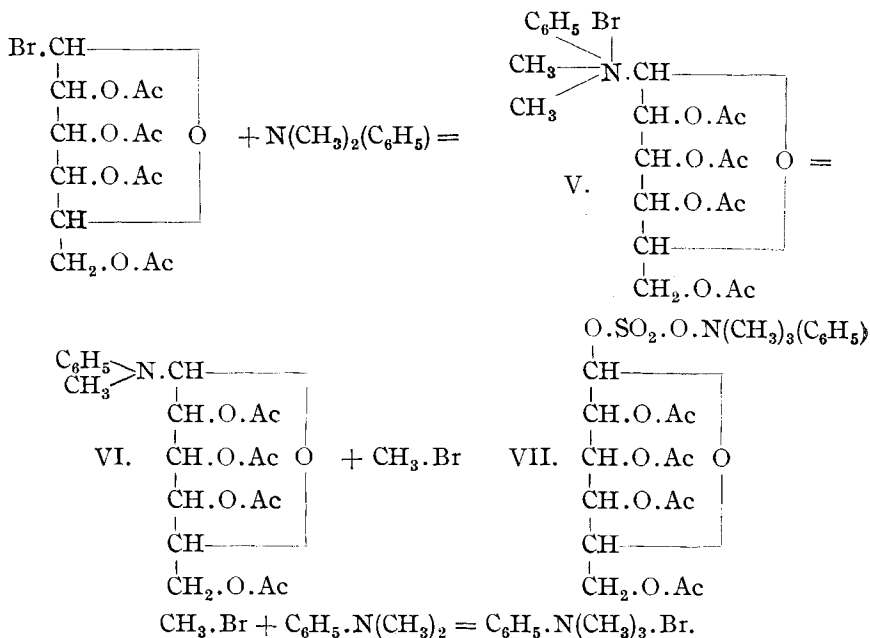
Daraus folgt nun: 1. Gehört der gebildete Ester der gleichen sterischen Reihe an wie das Ausgangsmaterial, so ist er aus diesem ohne intermediäre Öffnung der Sauerstoff-Brücke entstanden. Eine Acylverschiebung kann daher nicht stattgefunden haben. Der Ester muß also die gleiche Ringstruktur besitzen wie das Ausgangsmaterial. 2. Gehört der Ester der epimeren Reihe an, so hat intermediär eine Ringöffnung stattgefunden. Es kann daher eine Acylwanderung und damit eine Ringänderung eingetreten sein. Es bleibt also zweifelhaft, ob das Ausgangsmaterial die gleiche Ringstruktur besitzt wie der Ester. Die Pyridin-Silbersulfat-Methode gibt also auch in Spezialfällen der hier behandelten Art durchaus zuverlässige Resultate, wenn man beachtet, daß der entstehende Ester der gleichen sterischen Reihe angehören muß, wie das verwendete Ausgangsmaterial.

Wir haben nun mit der Untersuchung begonnen, ob sich auch andere tertiäre Basen für diese Reaktion eignen, und zu diesem Zweck zunächst das *N*-Dimethyl-anilin herangezogen. Da die Reaktion anfangs zu unverständlichen Resultaten führte, erwies es sich als notwendig, die Einwirkung von Dimethyl-anilin allein auf Aceto-brom-glucose zu studieren. Verwendet man konzentrierte Lösungen dieser Halogenose in Dimethyl-anilin, so beginnt schon nach 2–3 Tagen die Abscheidung von Krystallen, die sich auffälligerweise nicht als ein Zucker-Derivat, sondern als Trimethyl-phenyl-ammoniumbromid entpuppten. Leider ist es uns bisher nicht gelungen, die Zucker-Komponente kristallisiert zu erhalten. Trotzdem gestattet dieser Befund folgende Erklärung: In erster Phase bildet sich, ganz wie bei der Reaktion mit Pyridin, eine Einlagerungs-Verbindung, die als Tetracetyl-glucosido-dimethyl-phenyl-ammoniumbromid (V) zu bezeichnen wäre. Diese ist jedoch nicht beständig, sondern zerfällt in Tetracetyl-glucosido-methyl-phenyl-amin (VI) und Brommethyl. Letzteres tritt mit dem im Überschuß vorhandenen Dimethyl-anilin zum Trimethyl-phenyl-ammoniumbromid zusammen.

Ähnliche Reaktionen sind bereits verschiedentlich beobachtet worden, so zum Beispiel von Scholl und Nörr⁹⁾ bei der Einwirkung von Bromcyan,

⁹⁾ C. 1900, II 193.

von Bischoff¹⁰⁾ bei der Einwirkung von α -Brom-propionsäure-ester und von v. Braun¹¹⁾ bei der Umsetzung mit ω -Jod-acetophenon. Ganz die gleiche Reaktion tritt auch ein, wenn man Trimethylamin auf Aceto-brom-cellobiose einwirken läßt, wie Zemplén und Bruckner¹²⁾ kürz-



lich nachgewiesen haben. Dieser Befund ist besonders lehrreich im Hinblick darauf, daß Aceto-brom-glucose diese tertiäre Base ebenso wie Pyridin glatt einlagert unter Bildung des völlig beständigen Tetracetyl-glucosido-trimethyl-ammoniumbromids¹³⁾. Der Ersatz einer am Stickstoff haftenden Methylgruppe durch Phenyl gibt also den gleichen Effekt wie der Ersatz einer Acetylgruppe im Zucker-Komplex durch den Rest der Tetracetyl-glucose. Man erkennt daraus, daß für die Abstoßung des Halogenalkyls nicht allein die Masse des acetylierten Zucker-Moleküls verantwortlich zu machen ist.

Nach dieser Feststellung fand auch die Reaktion zwischen Aceto-brom-glucose, *N*-Dimethyl-anilin und Silbersulfat eine rasche Klärung. Es entsteht dabei das Salz der Tetracetyl-*d*-glucosido- α -schwefelsäure mit Trimethyl-phenyl-ammoniumhydroxyd (VII). Auch dieses Salz gehört der β -Reihe an. Im Prinzip verläuft also die Reaktion hier ebenso wie bei der Einwirkung von Pyridin und Silbersulfat. Der Unterschied besteht lediglich darin, daß derjenige Teil der Aceto-brom-glucose, der nicht mit Schwefelsäure verestert wird, die oben beschriebene Zerfallsreaktion einleitet. Da das Trimethyl-phenyl-ammoniumhydroxyd eine sehr viel stärkere Base als die aminische Zucker-Komponente ist, so findet naturgemäß die Salzbildung mit der quartären Base statt. Diese

¹⁰⁾ B. 31, 3017 [1898].

¹¹⁾ B. 41, 2130 [1908].

¹²⁾ B. 61, 2481 [1928].

¹³⁾ vergl. Karrer und Smirnoff, Helv. chim. Acta 4, 817 [1921].

Salze scheinen gleichfalls ein gutes Krystallisations-Vermögen und günstige Löslichkeits-Eigenschaften zu besitzen. Daher dürfte diese Methode vielleicht noch in solchen Fällen gute Dienste leisten, wo die Pyridin-Silbersulfat-Methode aus irgendwelchen Gründen versagt.

Fassen wir also die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen, so kommen wir zu dem Schluß, daß alle acylierten 1-Halogen-zucker, die eine 1,5-Sauerstoff-Brücke enthalten, die Ester-Reaktion geben. Die Frage jedoch, ob diese Reaktion ausschließlich auf Substanzen dieser Konstitution beschränkt ist, wollen wir noch nicht endgültig beantworten. Denn das Material ist in dieser Hinsicht — wenn auch eindeutig — so doch zu spärlich, um eine solche Verallgemeinerung zu rechtfertigen. Immerhin dürften auch die hier mitgeteilten Befunde die Herren Fachgenossen dazu anregen, schwieriger zugängliche acylierte 1-Halogen-zucker, die sie gerade in Händen haben, auf ihr Verhalten bei dieser Reaktion zu prüfen, damit der Geltungsbereich derselben immer sicherer abgegrenzt werden kann.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die materielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

Benzyl-pyridiniumsulfat.

$\frac{2}{100}$ Mol. Benzylchlorid und $\frac{1}{100}$ Mol. Silbersulfat wurden mit 20 ccm Pyridin 20 Stdn. geschüttelt, wobei ein dicker Krystallbrei entsteht, der mit absol. Alkohol aufgenommen und von den abgeschiedenen Silbersalzen durch Filtration getrennt wird. Beim Eindampfen der Lösung im Vakuum hinterbleibt ein Sirup, der allmählich krystallisiert. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Aceton. Das Salz schmilzt bei 117 — 118° und ist ziemlich hygroskopisch.

0.1381 g Sbst.: 0.0708 g BaSO₄. — C₂₄H₂₄N₂SO₄ (436). Ber. S 7.34. Gef. S 7.05.

[Carboxy-methyl]-pyridiniumsulfat.

Seine Darstellung erfolgt ganz analog aus Chlor-essigsäure. Es krystallisiert aus Methylalkohol in schuppen-artigen Gebilden, die bei 177° unt. Zers. schmelzen.

0.3074 g Sbst.: 0.1932 g BaSO₄. — C₁₄H₁₆O₇N₂S (372). Ber. S 8.60. Gef. S 8.63.

Phenacyl-pyridiniumsulfat.

Bei der Umsetzung von ω -Brom-acetophenon mit Pyridin und Silbersulfat erhält man ein Gemisch des neutralen und sauren Pyridinium-sulfats, in annähernd äquimolarem Verhältnis. Das Produkt wird aus der 80-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert, ohne daß dadurch eine Trennung herbeigeführt wird. Unter dem Mikroskop erkennt man deutlich zwei verschiedene Krystallformen. Der Schmelzpunkt ist daher sehr unscharf und schwankt zwischen 210° und 225°. Die Verbindung wird von Wasser leicht aufgenommen mit schwach saurer Reaktion.

0.6169 g Sbst.: 0.3654 g BaSO₄. — 0.1022 g Sbst.: 4.8 ccm N (20°, 751 mm).

Ber. S 8.13, N 5.33. Gef. S 8.13, N 5.40.

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf ein äquimolekulares Gemisch des sauren und neutralen Phenacyl-pyridiniumsulfats.

Chlor-diäthyläther und Pyridin.

10.9 g Chlor-diäthyläther, der frisch nach Wurtz und Frapolli¹⁴⁾ dargestellt und zur Entfernung überschüssiger HCl etwa $\frac{1}{2}$ Stde. einem gut getrockneten Luftstrom ausgesetzt worden war, wurden mit 8 ccm trockenem Pyridin übergossen. Unter kräftiger Wärme-Entwicklung trübt sich die Mischung momentan und scheidet am Gefäßboden ein dickes Öl ab, das in 2 Stdn. krystallinisch erstarrt. Die Flüssigkeit wurde abgegossen und gründlich mit verd. Schwefelsäure, dann mit Wasser durchgewaschen. Aus den Waschwässern läßt sich durch Aussalzen noch eine geringe Menge des Öls gewinnen. Das mit Äther aufgenommene Rohprodukt gibt nach Trocknen mit Chlorcalcium und Entfernung des Äthers ca. 5.5 g Diäthylacetal vom Sdp. 104°.

0.1346 g Sbst.: 0.3018 g CO₂, 0.1419 g H₂O.

C₆H₁₄O₂ (118.1). Ber. C 61.08, H 11.86. Gef. C 61.16, H 11.78.

Die in einer Menge von 6.2 g abgeschiedene Krystallmasse erwies sich als Pyridin-Hydrochlorid, das zur Analyse bei 60° über P₂O₅ im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

0.2299 g Sbst.: 0.2832 g AgCl. — C₅H₆NCl (115.5). Ber. Cl 30.30. Gef. Cl 30.50.

Umsetzung der acylierten 1-Halogen-zucker mit Pyridin und Silbersulfat.

Die Darstellung der im Folgenden verwendeten Halogen-zucker erfolgte zum Teil nach den in der alten Literatur beschriebenen Verfahren, zum Teil bereits mit Hilfe der kürzlich von Pacsu¹⁵⁾ mitgeteilten eleganten Methode unter Verwendung von Titan-tetrachlorid. Titan-tetrabromid führt, wie zu erwarten, gleichfalls in glatter Reaktion zu den entsprechenden Bromkörpern. Die Umsetzung dieser Halogenverbindungen mit Pyridin und Silbersulfat wurde in der Regel so gehandhabt, daß 2 Mol. des Zucker-Derivates und 1 Mol. Silbersulfat zusammen in der 5–10-fachen Menge Pyridin suspendiert und über Nacht bei Zimmer-Temperatur auf der Maschine geschüttelt wurden.

Tetracetyl-*l*-arabinose.

Diese Verbindung wurde erstmalig von Stone¹⁶⁾ durch Acetylierung der Arabinose mit Acetanhydrid und Natriumacetat als Sirup gewonnen. Chavanne¹⁷⁾ gelang es alsdann, ausgehend von der Aceto-chlor-arabinose, die α -Form des Arabinose-tetracetats in geringer Ausbeute krystallisiert zu erhalten. Wir haben versucht, zu der gleichen krystallisierten Form auf direktem Wege zu gelangen, nämlich durch Acetylierung in Pyridin.

5 g fein gepulverte *l*-Arabinose (Kahlbaum) wurden in ein Gemisch von 20 g Acetanhydrid und 25 ccm getrocknetem Pyridin eingetragen und bei gewöhnlicher Temperatur auf der Maschine geschüttelt, bis völlige Lösung eingetreten war. Das ist nach ca. 14 Stdn. der Fall. Zur Vervollständigung der Reaktion ließen wir das Gemisch noch $1\frac{1}{2}$ Tage bei Zimmer-Temperatur stehen und tropften alsdann die gelbliche Flüssigkeit in 150 ccm Eiswasser,

¹⁴⁾ A. 108, 227 [1858].

¹⁵⁾ B. 61, 1511 [1928].

¹⁶⁾ Amer. chem. Journ. 15, 653 [1893].

¹⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 134, 661 [1902].

wobei sich das Acetat als farbloser Sirup abschied. Er wurde durch 6-maliges Verreiben mit jeweils frischen Portionen Eiswasser vom überschüssigen Acetanhydrid, Essigsäure und Pyridin befreit, zeigte aber trotzdem keine Neigung zur Krystallisation. Ebenso scheiterten alle Versuche, den Sirup durch Behandlung mit anderen Lösungsmitteln in Krystalle überzuführen. Auch die sonst oft bewährte Methode des langsamen Verdunstens seiner wäßrig-alkoholischen Lösung führte nicht zum Ziel. Wir reinigten daher den Sirup noch einmal durch Destillation im Hochvakuum, die ohne Zersetzung durchführbar ist. Bei einer Badtemperatur von 205° und 1.5 mm Druck ging die Hauptmenge bei 178° über. Aber auch das völlig farblose Destillat war nicht zur Krystallisation zu bringen, trotzdem es nur noch Spuren von Verunreinigungen enthalten kann. Denn der Sirup zeigte in Chloroform $[\alpha]_D^{18} = +41.78^\circ$ ($c = 7.969$), während Hudson und Dale¹⁸⁾ für die Drehung der krystallisierten α -Tetracetyl-*l*-arabiose den Wert $+42.5^\circ$ (Chloroform) angeben.

0.2271 g Sbst.: 0.4117 g CO₂, 0.1068 g H₂O.

C₁₃H₁₈O₈ (318.1). Ber. C 49.04, H 5.70. Gef. C 49.45, H 5.75.

2.3.4-Triacetyl- β -*l*-arabinosyl-*l*-chlorid (Aceto-chlor-arabiose).

Diese Verbindung erhält man bequem und in zufriedenstellender Ausbeute aus dem oben beschriebenen Acetat-Sirup nach der Methode von Pacsu. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Äther mit Petroläther bekommt man aus 5 g des Tetracetats 3.1 g der Aceto-chlor-arabiose, die bei 146° schmilzt und in Chloroform $[\alpha]_D^{18} = +242.61^\circ$ ($c = 1.011$) zeigt.

Salz der Triacetyl- α -*l*-arabinosido-*l*-schwefelsäure mit Triacetyl- α -*l*-arabinosido-*l*-pyridiniumhydroxyd.

2 g Aceto-chlor-arabiose wurden mit 1.1 g Silbersulfat und 20 ccm trockenem Pyridin 48 Stdn. geschüttelt. Die dunkelbraune Lösung, aus der sich kein Silberchlorid abgeschieden hat, dampft man im Hochvakuum bei 35° zum dicken Sirup ein, der mit 15 ccm absol. Alkohol aufgenommen wird. Die vom Silberchlorid filtrierte Flüssigkeit wird nochmals zur möglichst vollständigen Entfernung des Pyridins im Vakuum, zum Schluß unter sehr stark vermindertem Druck eingedampft. Den noch immer silberhaltigen Rückstand reinigt man schließlich durch Kochen seiner Lösung in 20 ccm absol. Alkohol mit Tierkohle. Beim Erkalten der geklärten Lösung scheidet sich das Ester-Salz in seidigen, schneeweißen Nadeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren den nicht weiter steigenden Schmp. 153° aufweisen. Ausbeute 1.2 g.

0.1967 g Sbst.: 3.4 ccm N (18°, 758 mm).

C₂₇H₃₅O₁₈NS (693.4). Ber. N 2.02. Gef. N 1.99.

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Methylalkohol, Eisessig und siedendem Äthylalkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol und Essigester, unlöslich in Benzol, Petroläther, Äther und Schwefelkohlenstoff. Von kaltem Wasser wird es nur in geringer Menge aufgenommen, reichlich aber bei Siedehitze. Die wäßrige Lösung gibt mit Bariumchlorid keinen

¹⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 40, 993 [1918].

Niederschlag von Bariumsulfat, wohl aber nach Kochen mit verd. Säuren oder Alkalien. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme schwach reduziert.

Die optische Drehung wurde in Chloroform bestimmt: $[\alpha]_D^{18} = +27.97^{\circ}$ ($c = 1.430$).

Tetracetyl- α -*l*-xylose.

Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift von Stone¹⁹⁾ dargestellt: 5 g *l*-Xylose (Kahlbaum) gaben 6.5 g Acetat vom Schmp. 124.5⁰ und $[\alpha]_D^{18} = -24.8^{\circ}$ (Chloroform; $c = 1.213$).

2.3.4-Triacetyl- β -*l*-xylosylchlorid (Aceto-chlor-xylose).

Wir stellten diese Substanz aus dem oben beschriebenen Acetat nach der Methode von Pacsu dar und erhielten sie nach Umfällen aus Benzol mit Benzin in schönen Krystallen vom Schmp. 100–101⁰, die in Chloroform $[\alpha]_D^{18} = +167.85^{\circ}$ ($c = 1.168$) zeigten. Hudson und Johnson²⁰⁾ geben den Schmp. zu 95–97⁰ und $[\alpha]_D = +165^{\circ}$ (Chloroform) an. Aus 5 g Tetracetat erhielten wir 3.1 g des reinen Chlorkörpers.

Salz der Triacetyl- α -*l*-xylosido-1-schwefelsäure mit Triacetyl- α -*l*-xylosido-1-pyridiniumhydroxyd.

3 g Aceto-chlor-xylose und 1.5 g Silbersulfat wurden mit 15 ccm trockenem Pyridin 48 Stdn. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt. Die dunkel gefärbte Flüssigkeit wird nach Abfiltrieren des abgeschiedenen Chlorsilbers im Hochvakuum bei 35⁰ eingedampft und der Rückstand in derselben Weise durch Behandlung mit Äthylalkohol gereinigt, wie bei dem entsprechenden Arabinose-Derivat beschrieben. Das Salz scheidet sich aus der heißen alkohol. Lösung in feinen Krystallen ab, die bei 143⁰ schmelzen. Die Ausbeute betrug 1.9 g.

0.2743 g Sbst.: 5.1 ccm N (19⁰, 758 mm).

$C_{27}H_{35}O_{18}NS$ (693.4). Ber. N 2.02. Gef. N 2.13.

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Eisessig und Methylalkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Äthylalkohol, Chloroform und Essigester, während Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Äther nicht lösen. Im übrigen stimmt das Verhalten mit dem der entsprechenden Arabinose-Verbindung überein.

Die Drehung wurde in Chloroform bestimmt, jedoch empfiehlt es sich, dem Chloroform noch etwas Alkohol zuzusetzen, wenn man die Drehung bei größerer Konzentration bestimmen will. $[\alpha]_D^{18} = -41.24^{\circ}$ (Chloroform; $c = 1.68$). Bei Wiederholung der Messung lösten sich 0.211 g nicht in 10 ccm Chloroform; daher wurde zu der Suspension in 8 ccm Chloroform 1 ccm absol. Alkohol zugefügt, worauf völlige Lösung eintrat, und mit Chloroform auf 10 ccm aufgefüllt. Diese Lösung ergab $[\alpha]_D^{18} = -41.71^{\circ}$.

2.3.4-Triacetyl- α -*l*-rhamnosyl-1-chlorid (Aceto-chlor-rhamnose).

Diese Verbindung ist früher von Votoček²¹⁾ erwähnt worden, jedoch hat dieser Forscher nur ein amorphes Präparat in Händen gehabt. Mit Hilfe der ausgezeichneten Methode von Pacsu gelingt es dagegen ohne Schwierigkeit, aus der nach Fischer dargestellten sirupösen Tetracetyl-rhamnose eine wohldefinierte Aceto-chlor-rhamnose zu erhalten. 3 g Tetracetyl-rham-

¹⁹⁾ Amer. Chem. Journ. **15**, 653 [1893].

²⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 2751, (1915).

²¹⁾ Ztschr. Zucker-Ind. Böhmen **25**, 506; zitiert von Lippmann, Chemie der Zuckerarten, S. 178.

nose lieferten 1.9 g des Chlorkörpers, der nach 3-maligem Umfällen aus Äther mit Petroläther den Schmp. $72,5^{\circ}$ zeigte.

0.1514 g Sbst.: 0.2608 g CO_2 , 0.0771 g H_2O . — 0.1366 g Sbst.: 0.0646 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{Cl}$ (308.6). Ber. C 46.66, H 5.55, Cl 11.49. Gef. C 46.98, H 5.70, Cl 11.70.
 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -127.03^{\circ}$ (Chloroform; $c = 0.858$).

Salz der Triacetyl- α -*l*-rhamnosido- Γ -schwefelsäure mit Triacetyl- α -*l*-rhamnosido- Γ -pyridiniumhydroxyd.

2 g Aceto-chlor-rhamnose und 1 g Silbersulfat wurden mit 15 ccm trockenem Pyridin 48 Stdn. geschüttelt. Nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Silbersalzes wurde im Hochvakuum eingedampft und der Rückstand, wie bei den entsprechenden Verbindungen der Arabinose und Xylose, durch Behandlung mit Alkohol und Tierkohle gereinigt. Aus der äthylalkohol. Lösung scheiden sich jedoch keine Krystalle ab, auch beim langsamen Eindampfen derselben machten sich keine Anzeichen von Krystallbildung bemerkbar. Ebensovienig war der schließlich erhaltene dicke Sirup ohne weiteres zur Krystallisation zu bringen. Er löste sich zwar vollständig in Wasser, gab aber mit Chlorbarium sofort eine starke Fällung von Bariumsulfat. Die davon abfiltrierte, blanke Lösung trübte sich jedoch wieder beim Kochen mit verd. Salzsäure, wodurch die Anwesenheit des Ester-Salzes nachgewiesen wurde. Seine Reindarstellung gelang schließlich durch Behandeln des Sirups mit Essigester, wobei ein großer Teil in Lösung ging. In Essigester ungelöst blieben 0.3 g. Dieses Produkt enthielt den gesamten Schwefel als Sulfat. Aus dem Essigester schieden sich allmählich 0.12 g Krystalle ab, die bei 142° schmolzen und, wie die Analyse und Drehung zeigten, das Ester-Salz der α -Reihe darstellten. Da die Substanz schwach hygroskopisch ist, wurde sie über P_2O_5 im Vakuum bei 52° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die geringe Ausbeute gestattete lediglich die Ausföhrung einer Mikro-analyse.

6.900 mg Sbst.: 0.131 ccm N (21° , 765 mm).

$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{O}_{18}\text{NS}$ (721.4). Ber. N 1.94. Gef. N 2.18.

Die Substanz ist löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig und Methylalkohol, weniger in kaltem Alkohol, schwer löslich in Essigester, unlöslich in Petroläther, Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff. Von kaltem Wasser wird sie nur in geringer Menge aufgenommen.

$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -51.38^{\circ}$ (Chloroform; $c = 0.331$).

Beim Eindampfen der Essigester-Mutterlauge blieben ca. 0.7 g eines Sirups zurück, dessen wäßrige Lösung mit Chlorbarium nur eine schwache Trübung gab, dagegen nach dem Kochen mit verd. Salzsäure einen reichlichen Niederschlag von Bariumsulfat. Er dürfte also zum weitaus größten Teil aus einem Gemisch von Verbindungen bestehen, die die Schwefelsäure in ester-artiger Bindung enthalten. Die Drehung weist auf ein Gemisch von α - und β -Ester hin: $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -17.08^{\circ}$ (Chloroform; $c = 1.054$). Tatsächlich lassen sich aus dem Sirup durch nochmaliges Behandeln mit Essigester noch geringe Mengen des α -Esters vom Schmp. 142° abtrennen.

Salz der 6-Brom-2.3.4-triacetyl- β -*d*-glucosido- Γ -schwefelsäure mit 5-Brom-2.3.4-triacetyl- β -*d*-glucosido- Γ -pyridiniumhydroxyd^{21a)}.

Die Umsetzung der Aceto-dibrom-glucose mit Silbersulfat und Pyridin wurde in üblicher Weise durchgeführt. Das Salz schied sich aus

^{21a)} Mit Heinz Erlbach ausgeführt.

Äthylalkohol in feinen, glitzernden Krystallen ab, deren Schmelzpunkt auch nach 2-maligem Umkrystallisieren unscharf blieb und nicht erhöht werden konnte. Die Substanz verflüssigt sich zwischen 62° und 69°. Wie die Analysen zeigten, ist dies darauf zurückzuführen, daß sie 2 Mol. Krystall-Alkohol enthält.

0.1396 g Sbst.: 1.62 ccm N (22°, 764.5 mm). — 0.1280 g Sbst.: 0.0336 g BaSO₄. — 0.1240 g Sbst.: 0.0488 g AgBr.

C₂₉H₃₇O₁₈NSBr₂ + 2C₂H₅.OH (971.2). Ber. N 1.44, Br 16.46, S 3.32.
Gef. „ 1.32, „ 16.75, „ 3.60.

Salz der 3-*p*-Toluolsulfonyl-2.4.6-triacetyl-β-*d*-glucosido-1-schwefelsäure mit 3-*p*-Toluolsulfonyl-2.4.6-triacetyl-β-*d*-glucosido-1-pyridiniumhydroxyd^{21a}).

3 g des nach Freudenberg und Ivers²²⁾ dargestellten 3-*p*-Toluolsulfonyl-2.4.6-triacetyl-α-*d*-glucosyl-1-bromids wurden in üblicher Weise der Silbersulfat-Pyridin-Reaktion unterworfen. Das entstandene Ester-Salz ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und wird am besten aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkrystallisiert. Man erhält 1.6 g des reinen Esters, der bei 145–146° schmilzt.

0.6006 g Sbst.: 6.9 ccm N (19°, 753.5 mm).

C₄₃H₅₁O₂₄NS₃ (1061.6). Ber. N 1.32. Gef. N 1.31.

$[\alpha]_D^{20} = -4.47^\circ$ (c = 1.118 Chloroform).

Umsetzung des 3-*p*-Toluolsulfonyl-2.5.6-triacetyl-α-*d*-glucosyl-1-bromids mit Pyridin und Silbersulfat.

1.5 g Bromkörper und 0.45 g Silbersulfat wurden mit 15 ccm trockenem Pyridin 48 Stdn. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt. Die tiefbraun gefärbte Lösung wird nach Abfiltrieren des Bromsilbers im Vakuum bei 55° eingedampft und der Rückstand in üblicher Weise mit Alkohol und Tierkohle behandelt. Es gelang jedoch nicht, die Lösung merklich zu entfärben. Beim Eindunsten hinterblieb ein gelbbrauner Sirup, der nicht zur Krystallisation zu bringen war. Seine wäßrige Lösung gibt mit Bariumchlorid sofort einen starken Niederschlag von Bariumsulfat, während die davon abfiltrierte Lösung selbst nach langem Kochen mit verd. Salzsäure sich nicht mehr trübt. Es hatte sich also kein Ester gebildet, oder aber der ursprünglich entstandene Ester war so instabil, daß er während der Aufarbeitung zerfiel. Um diese Frage zu entscheiden, wurde der gleiche Ansatz mit 1 g Bromid wiederholt und sorgfältig darauf geachtet, daß bei der Aufarbeitung die Zimmer-Temperatur nicht überschritten wurde. Aber auch in diesem Falle konnte kein anderes Resultat erzielt werden. Es wurden 0.7 g Sirup erhalten, der in warmem Wasser und Essigester leicht löslich war und in Chloroform $[\alpha]_D^{18} = -4.87^\circ$ zeigte. Da das 3-*p*-Toluolsulfonyl-2.5.6-triacetyl-β-*d*-methyl-glucosid eine spezif. Drehung von -64.25° aufweist, darf man wohl annehmen, daß der Sirup der Hauptmenge nach aus der β-Form des entsprechenden Pyridiniumsulfats besteht. Jedoch dürfte auch eine nicht unerhebliche Menge des α-Isomeren vorhanden sein.

²²⁾ B. 55, 939 [1922].

Salz der Tetrabenzoyl- β -*d*-glucosido- γ -schwefelsäure mit Tetrabenzoyl- β -*d*-glucosido- γ -pyridiniumhydroxyd^{23a}).

Bei der Darstellung dieses Salzes ergaben 2.5 g Benzo-brom-glucose 1 g Rohprodukt vom Schmp. 186—188°, der durch weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol bis auf 193—194° stieg.

0.3257 g Sbst.: 2.9 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{73}H_{69}O_{22}NS$ (1333.6). Ber. N 1.05. Gef. N 1.01.

$[\alpha]_D = +15.47^\circ$ (Chloroform; $c = 0.646$).

Aceto-brom-galaktose.

Diese Verbindung wurde erstmalig von Fischer und Armstrong²³ aus Galaktose-pentacetat mit flüssigem Bromwasserstoff dargestellt. Später erwähnen E. und H. Fischer²⁴, daß sie sich auch durch Umsetzung des Galaktose-pentacetats, das in Acetanhydrid gelöst ist, mit Bromwasserstoff-Eisessig gewinnen läßt. Wir haben sie einfach durch Auflösen von Pentacetyl-galaktose in der käuflichen Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung bereitet.

50 g Pentacetyl-galaktose wurden mit 200 g Bromwasserstoff-Eisessig übergossen und die Mischung von Zeit zu Zeit kräftig durchgeschüttelt. Nach 1.5 Stdn. ist das Acetat vollständig gelöst. Die Lösung läßt man unter starkem Turbinieren in 1 l Eiswasser eintropfen, zerkleinert den zu Klumpen zusammenbackenden Bromkörper und schüttelt ihn mit Äther aus. Die abgehobene Äther-Schicht wird mit Kaliumbicarbonat-Lösung bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung, dann mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt und schließlich über Chlorcalcium getrocknet. Die zum dünnen Sirup eingedickte Lösung scheidet auf Zusatz von Petroläther die Aceto-brom-galaktose in fast reinem Zustand aus. Ausbeute 44 g vom Schmp. 85°.

Salz der Tetracetyl- β -*d*-galaktosido- γ -schwefelsäure mit Tetracetyl- β -*d*-galaktosido- γ -pyridiniumhydroxyd.

Etwas abweichend von den bisher beschriebenen Beispielen verläuft die Umsetzung der Aceto-brom-galaktose mit Pyridin und Silbersulfat. Der mit 4.2 g Aceto-halogen-zucker, 1.6 g Silbersulfat und 20 ccm Pyridin bereitete Ansatz hatte sich nach Schütteln über Nacht in eine schwach rot gefärbte, gallert-artige Masse verwandelt, die mit Pyridin herausgespült und auf der Nutsche scharf abgepreßt wurde. Das Filtrat wurde wie üblich aufgearbeitet und lieferte 2 g Ester-Salz, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus der 30-fachen Menge absol. Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 172 bis 173° erhalten wurde.

0.1150 g Sbst.: 0.2003 g CO_2 , 0.0551 g H_2O . — 0.1437 g Sbst.: 2.2 ccm N (25°, 756 mm). — 0.1554 g Sbst.: 0.0458 g $BaSO_4$.

$C_{33}H_{43}O_{22}NS$ (837.4). Ber. C 47.30, H 5.18, N 1.67, S 3.82.

Gef. „ 47.50, „ 5.36, „ 1.70, „ 4.05.

Die Verbindung ist löslich in Benzol, Aceton, Methylalkohol, heißem Äthylalkohol und Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Essigester, völlig unlöslich in Äther, Benzin und Petroläther. Ihre Lösung in Chloroform erwies sich als optisch inaktiv.

²³) B. 35, 833 [1902].

²⁴) B. 48, 2534 [1910].

Die oben erwähnte, in Pyridin unlösliche, gallert-artige Masse wurde mit absol. Alkohol kurz aufgekocht und die filtrierte Lösung noch heiß mit Benzin versetzt, bis gerade eine Trübung entstand. Diese brachte man durch Zusatz von 2—3 Tropfen Alkohol wieder zum Verschwinden und ließ die Lösung über Nacht im Eisschrank stehen. Es hatte sich dann eine teils krystalline, teils amorphe Masse abgeschieden, die sich als sehr hygroskopisch erwies, daher unter den erforderlichen Vorsichtsmaßregeln abgesaugt und mit absol. Äther nachgewaschen wurde. Nach kurzem Abpressen auf Ton wurde die Substanz nochmals aus Alkohol mit Benzin umgefällt. Sie schmolz bei ca. 170° unt. Zers. und enthielt den gesamten Schwefel als Sulfat. Mit Ausnahme von Benzin, Petroläther und Äther wird das Salz von allen üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Wie die Stickstoff-Bestimmung zeigt, liegt das Tetracetyl-*d*-galaktosido-1-pyridiniumsulfat vor.

Zur Drehungs-Bestimmung reichte das Material leider nicht mehr aus, so daß über die sterische Einheitlichkeit der Verbindung bzw. über ihre Zugehörigkeit zur α - oder β -Reihe nichts ausgesagt werden kann.

0.1132 g Sbst.: 3.0 ccm N (24°, 755 mm).

$C_{38}H_{48}O_{22}N_2S$ (916.5). Ber. N 3.06. Gef. N 2.96.

Umsetzung der Chlor- und Brom-tetracetyl-mannose mit Pyridin und Silbersulfat.

Die Aceto-chlor-mannose wurde zunächst nach Brauns²⁵⁾ aus dem Mannose-pentacetat mit Aluminiumchlorid und Phosphorpentachlorid in Chloroform dargestellt. Merkwürdigerweise setzte sich das so gewonnene Präparat bei Zimmer-Temperatur nicht mit Pyridin und Silbersulfat um. Man konnte die Aceto-chlor-mannose selbst nach 30-stdg. Versuchsdauer zum größten Teil zurückgewinnen. Nahm man die Umsetzung bei höherer Temperatur vor, so traten erhebliche Reduktions-Erscheinungen auf, das Silbersulfat färbte sich schwarz und die Lösung sehr dunkel, so daß von einer weiteren Verarbeitung Abstand genommen wurde. Später haben wir die Aceto-chlor-mannose nach Pascu hergestellt. Mit diesem Präparat gelang es, wie weiter unten beschrieben wird, ohne Schwierigkeit, die Reaktion durchzuführen. Worauf dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Präparate zurückzuführen ist, können wir zur Zeit nicht angeben.

Die Aceto-brom-mannose haben wir teils mit Bromwasserstoff-Eisessig, teils nach Pascu mit Titan-tetrabromid bereitet, doch wurde leider unsere Erwartung getäuscht, sie nach der letzteren Methode krystallisiert zu erhalten. Bei der Umsetzung mit Pyridin und Silbersulfat verhält sie sich ebenso wie die nach Pascu bereitete Chlor-Verbindung, so daß es sich erübrigt, diese Versuche besonders zu beschreiben.

2 g Chlor-tetracetyl-mannose, 0.9 g Silbersulfat und 15 ccm trockenes Pyridin wurden im Brutraum bei 37° 20 Stdn. geschüttelt. Die dunkelbraune Lösung wird vom abgeschiedenen Chlorsilber abfiltriert und in üblicher Weise verarbeitet. Beim Eindunsten der alkohol. Lösung im Vakuum-Exsiccator hinterblieb eine harz-artige Masse, die 2-mal mit je 5 ccm Essigester kalt extrahiert wurde. Dabei ging etwa die Hälfte der Substanz in Lösung. Beim Abdunsten des Essigesters verblieben 0.7 g eines Sirups, dessen wäßrige Lösung mit Bariumchlorid nur eine schwache Trübung gab,

²⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 44, 404 [1922].

während die blank-filtrierte Lösung beim Kochen mit verd. Salzsäure eine erhebliche Fällung von Bariumsulfat lieferte. Die überwiegende Menge des Sirups dürfte daher aus dem Ester-Salz bestehen.

In Chloroform zeigte der Sirup $[\alpha]_D^{20} = +18.7^{\circ}$. Die Rechtsdrehung weist darauf hin, daß auch hier die α -Form des Ester-Salzes entstanden ist. Natürlich läßt sich aus diesen Versuchen nicht ersehen, ob und in welchem Umfange sich auch das β -Isomere gebildet hat. Im Prinzip liegen indessen die Verhältnisse genau so, wie bei der Rhamnose, da ja hier wie dort die als Ausgangsmaterial dienenden Aceto-halogen-zucker der α -Reihe angehören.

Der in Essigester unlösliche Anteil des Reaktionsproduktes enthält den gesamten Schwefel in Form von Sulfat, und seine Lösung in Chloroform ist optisch fast inaktiv.

Chlor-tetracetyl- β -*d*-fructose.

Die als Ausgangsmaterial für die Aceto-chlor-fructose dienende Pentacetyl-fructose wurde nach Hudson und Brauns²⁶⁾ bereitet. Die β -Aceto-chlor-fructose wurde von D. H. Brauns²⁷⁾ durch Umsetzung von β -Tetracetyl-fructose mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten. Wir gelangten in sehr glatter Weise durch Anwendung der Methode von Pacsu direkt von der β -Pentacetyl-fructose zur β -Chlor-tetracetyl-fructose. Dieser Befund ist höchst bemerkenswert, insofern als hier die sonst beobachtete Epimerisierung, jedenfalls unter den von Pacsu angegebenen normalen Reaktionsbedingungen, auszubleiben scheint oder nur in ganz untergeordnetem Maße eintritt. Denn wir erhielten aus 5 g Pentacetat 3.9 g Aceto-chlor-fructose vom Schmp. 82° und $[\alpha]_D^{18} = -160.47^{\circ}$ (Chloroform; $c = 2.611$).

Schlubach und Schröter²⁸⁾, sowie Brauns²⁷⁾ geben hiermit praktisch übereinstimmende Werte (83° ; -159.1° ; -160.9°) an.

Umsetzung der Aceto-chlor-fructose mit Pyridin und Silbersulfat.

2 g β -Aceto-chlor-fructose, 0.85 g Silbersulfat und 15 ccm Pyridin werden 48 Std. auf der Maschine geschüttelt. Bei der üblichen Aufarbeitung wird eine nur noch schwach gefärbte, alkohol. Lösung erhalten, die beim langsamen Eindunsten einen mit Krystallen durchsetzten Sirup hinterläßt. Bei der Behandlung mit Essigester geht der größte Teil dieser Masse in Lösung, und beim Eindunsten scheidet sich die Hauptmenge wieder an den Glaswänden krystallisiert ab. Es ist jedoch sehr schwierig, selbst bei mehrmaliger Wiederholung dieser Operation die letzten Reste des zähe anhaftenden Sirups zu beseitigen. Die Substanz bleibt daher immer etwas klebrig und schwach hygroskopisch. Wir erhielten schließlich 0.7 g Krystalle, die noch einen ziemlich unscharfen Schmelzpunkt zeigten. Sie begannen bei 97° zusammen zu sintern und waren erst bei 109° vollständig geschmolzen. Wenngleich dieses Präparat in wäßriger Lösung nicht mehr die Reaktion auf Sulfationen zeigte und die N-Bestimmung auch auf das Vorliegen des Ester-Salzes hinwies, so halten wir das Präparat doch noch nicht für ganz einheitlich. Denn es zeigte in Chloroform $[\alpha]_D^{18} = -8.48^{\circ}$ ($c = 1.144$). Vergleicht man mit diesem Wert die Drehung des Tetracetyl- α -methyl-fructosids: $+45^{0.29}$), so sollte man für die α -Form des Ester-Salzes gleichfalls eine erhebliche

²⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1283 [1915].

²⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 1846 [1920].

²⁸⁾ B. **61**, 1220 [1928].

²⁹⁾ vergl. Schlubach und Schröter, B. **61**, 1216 [1928].

Rechtsdrehung erwarten. Wir sind daher der Ansicht, daß unser Präparat aus einem Gemisch der Ester-Salze der α - und β -Reihe besteht, wobei allerdings die α -Form vorwiegt. Dies steht übrigens auch im Einklang mit den Beobachtungen, daß man auch bei der Umsetzung der β -Aceto-chlor-fructose mit Methylalkohol und Silbercarbonat Gemische von Tetracetyl-methyl-fructosiden erhält, deren Drehungen in unmittelbarer Nähe derjenigen unseres Ester-Salzes liegen. Möglicherweise ist dieser niedrige Wert auch dadurch bedingt, daß unser Produkt noch durch Tetracetyl-fructose verunreinigt ist, denn der N-Gehalt liegt auffällig niedrig, wenn auch noch gerade in der Fehlergrenze.

0.1514 g Sbst.: 1.8 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{33}H_{43}O_{22}NS$. Ber. N 1.67. Gef. N 1.38.

Salz der Heptacetyl- d -cellobiosido-1-schwefelsäure mit Heptacetyl- d -cellobiosido-1-pyridiniumhydroxyd.

4.2 g Aceto-brom-cellobiose, 1 g Silbersulfat und 30 ccm Pyridin wurden 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt. Nach dieser Zeit hatte sich ein beträchtlicher Niederschlag abgeschieden, der aus Bromsilber, nicht umgesetztem Silbersulfat und dem Ester-Salz bestand. In der Pyridin-Lösung ist keine nennenswerte Menge mehr davon enthalten. Das Ester-Salz wurde aus dem Niederschlag mit $\frac{1}{2}$ l gewöhnl. Alkohol im Soxhlet-Apparat extrahiert. Beim Abkühlen, zuletzt in Kältemischung, krystallisieren feine, seidenglänzende Nadelchen, die wegen der außerordentlich geringen Löslichkeit in Alkohol aus Wasser umkrystallisiert wurden. Dies muß jedoch außerordentlich vorsichtig geschehen, da sich die Substanz beim Kochen zersetzt. Die Ausbeute betrug 3.7 g. Das Salz schmilzt bei 194–195° unt. Zers. und ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer bzw. gar nicht löslich. Wegen dieser ungünstigen Löslichkeits-Eigenschaften konnte das Drehungsvermögen des Salzes nicht bestimmt werden. Wir können daher nicht angeben, ob es der α - oder β -Reihe angehört.

Wie die Analyse zeigte, enthalten die Krystalle 2.5 Mol. Krystallwasser, das im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd abgegeben und beim Aufbewahren an der Luft wieder aufgenommen wird.

0.0876 g luft-trockner Substanz verlieren beim Trocknen 2.8 mg H_2O , entspr. 3.19% H_2O . — 0.2638 g bei 100° getrockneter Substanz nehmen an der Luft 8.3 mg H_2O auf, entspr. 3.15%.

$C_{57}H_{75}O_{38}NS + 2.5 H_2O$ (1458.7). Ber. H_2O 3.09.

0.1321 g Sbst.: 0.2339 g CO_2 , 0.0683 g H_2O . — 0.2085 g Sbst.: 1.8 ccm N (20°, 758 mm). — 0.1916 g Sbst.: 0.0313 g $BaSO_4$.

$C_{62}H_{80}O_{38}N_2S$ (1492.7). Ber. C 49.84, H 5.40, N 1.88, S 2.15.

$C_{57}H_{75}O_{38}NS$ (1413.7). Ber. C 48.38, H 5.35, N 0.99, S 2.27.

Gef. „ 48.29, „ 5.78, „ 0.99, „ 2.25.

Die Analysen wurden mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt. Zum Vergleich haben wir auch die für das entsprechende Pyridiniumsulfat berechneten Zahlen mit aufgeführt.

Salz der Heptacetyl- β - d -lactosido-1-schwefelsäure mit Heptacetyl- β - d -lactosido-1-pyridiniumhydroxyd.

Die Darstellung dieses Salzes wird in der üblichen Weise ausgeführt. Es ist lediglich zu bemerken, daß die Verbindung wegen ihrer schweren

Löslichkeit in Alkohol und noch geringer Mengen anhaftenden Pyridins bei der erstmaligen Darstellung leicht ölig ausfällt. Man darf dann an Alkohol nicht sparen, um die ölige Abscheidung zu verhindern. Hat man jedoch Impfkristalle zur Verfügung, so bereitet die Krystallisation keine Schwierigkeit mehr. Die Ausbeute an bereits recht reinem Rohprodukt betrug 70% der Theorie. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus der 80-fachen Menge Alkohol erhält man analysenreines Material, das $\frac{9}{10}$ des angewandten Rohproduktes ausmacht. Die im Vakuum-Exsiccator getrockneten Krystalle schmelzen bei 185—186°. Im Gegensatz zur Cellobiose-Verbindung enthält dieses Salz kein Krystallwasser. Es ist auch im allgemeinen leichter löslich als jene, besonders in Chloroform, so daß in diesem Falle das optische Verhalten untersucht werden konnte.

$$[\alpha]_D^{20} = -9.44^{\circ} \quad (c = 0.1388).$$

0.1872 g Subst.: 0.3322 g CO₂, 0.0940 g H₂O. — 0.1276 g Subst.: 1.1 ccm N (21°, 756 mm). — 0.2076 g Subst.: 0.0345 g BaSO₄.

C₅₇H₇₅O₂₈NS (1413.7). Ber. C 48.38, H 5.35, N 0.99, S 2.27.
Gef. „ 48.40, „ 5.62, „ 0.98, „ 2.28.

Aceto-brom-glucose und *N*-Dimethyl-anilin.

Je 4.2 g Aceto-brom-glucose wurden in 10 ccm, 20 ccm und 30 ccm Dimethyl-anilin gelöst und bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. In der konzentriertesten Lösung begann die Krystallisation nach 2 Tagen, in den verdünnteren erst nach etwa einer Woche. Nach etwa 3 Wochen hatte sich eine reichliche Menge Nadeln abgeschieden, die abgesaugt und mit absol. Äther gewaschen wurden. Zur Reinigung werden sie in wenig kaltem Methylalkohol gelöst und mit absol. Äther, dem man vorteilhaft etwas Benzin zusetzt, wieder ausgefällt. Man erhält dann feine Blättchen vom Schmp. 213—214°, die sich als Trimethyl-phenyl-ammoniumbromid erwiesen. Dimethyl-anilin-Hydrobromid, das sich eventuell auch hätte bilden können, liegt, wie der Schmelzpunkt und die Analysenzahlen zeigen, nicht vor.

0.0992 g Subst.: 5.6 ccm N (20°, 753 mm). — 0.1335 g Subst.: 0.1160 g AgBr.

C₉H₁₂NBr (202). Ber. N 6.94, Br 39.56.

C₉H₁₄NBr (216). Ber. N 6.49, Br 37.00. Gef. N 6.40, Br 36.98.

Das vermutlich entstandene Tetracetyl-glucosido-1-*N*-methyl-anilin konnte bisher nicht krystallisiert erhalten werden.

Salz der Tetracetyl-β-*D*-glucosido-1-schwefelsäure mit Trimethyl-phenyl-ammoniumhydroxyd.

4.2 g Aceto-brom-glucose wurden in etwa 20 ccm frisch destilliertem *N*-Dimethyl-anilin gelöst, mit der 3-fach berechneten Menge Silbersulfat versetzt und 3 Tage geschüttelt. Die alsdann eintretende Krystallisation verläuft außerordentlich langsam. Erst nach 3—4 Wochen wird der Ansatz aufgearbeitet. Die mit Silbersalzen vermischten Krystalle werden scharf abgesaugt und mit heißem absol. Alkohol herausgelöst. Der stark violett gefärbte, alkohol. Auszug scheidet im Eisschrank 1—2 g Krystallplättchen aus. Nach 2-maligem Umlösen aus der 10-fachen Menge absol. Alkohol erhält man die Substanz farblos. Sie verflüssigt sich bei 163—164° zu einer grünen Schmelze. Sie wird von Wasser, Chloroform, Aceton auch bei Zimmer-Temperatur leicht aufgenommen, löst sich aber nur sehr wenig

in kaltem Alkohol und so gut wie gar nicht in Dimethyl-anilin. Sie reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme. Ihre wäßrige Lösung ist optisch inaktiv. Mutarotation wurde nicht beobachtet. Dagegen tritt nach längerem Stehen der wäßrigen Lösung bei 100° eine zunehmende positive Drehung auf, die jedoch auf eine Verseifung zurückzuführen ist, denn die Flüssigkeit wird dabei sauer und gibt mit Bariumchlorid einen erheblichen Niederschlag. Daß tatsächlich das Salz des Trimethyl-phenyl-ammoniums und nicht das Salz des Dimethyl-anilins vorliegt, geht aus dem Kohlenstoffwert hervor.

0.1959 g Sbst.: 0.3539 g CO₂, 0.1057 g H₂O. — 0.1818 g Sbst.: 3.8 ccm N (22°, 775 mm). — 0.1961 g Sbst.: 0.0821 g BaSO₄.

C₂₂H₃₁O₁₃NS (549.3). Ber. C 48.06, H 5.69, N 2.55, S 5.84.

C₂₃H₃₃O₁₃NS (563.3). Ber. C 49.00, H 5.90, N 2.48, S 5.69.

Gef. „ 49.27, „ 6.04, „ 2.42, „ 5.75.

130. Hermann O. L. Fischer und Leonhard Feldmann: Neue Derivate des Glykolaldehyds und Methyl-glyoxals.

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

(Eingegangen am 31. Januar 1929.)

Glykolaldehyd und seine Derivate kann man durch Ozonisierung geeigneter Verbindungen mit Doppelbindung und anschließende Spaltung der Ozonide erhalten. Wir haben seiner Zeit kurz berichtet¹⁾, daß wir auf diese Weise aus Allylalkohol und Zimtalkohol freien Glykolaldehyd bereiten konnten. Die Ozonide wurden dabei in der üblichen Weise nach Harries dargestellt, dann aber nach Helferich²⁾ mit Zinkstaub und Eisessig reduziert. Wir geben im Versuchsteil die Einzelheiten der Glykolaldehyd-Darstellung ausführlich, weil in neuester Zeit von anderer Seite³⁾ das gleiche Thema bearbeitet wurde.

In ähnlicher Weise wie der freie Glykolaldehyd lassen sich glucosidische oder acylierte Derivate des Oxy-aldehyds darstellen. Wir bringen als Beispiele den Carbomethoxy-glykolaldehyd und haben in Anlehnung an Emil Fischers Veröffentlichung über das Allyl-β-glucosid⁴⁾ auch dessen Ozon-Oxydation weiter bearbeitet. Es ist dabei noch nicht gelungen, das Tetracetat des Glykolaldehyd-glucosids krystallisiert



R = Rest der Tetracetyl-glucose.

zu erhalten, vielleicht, weil es in einer cyclischen Form I (die obendrein ein asymmetrisches C-Atom im Glykolaldehyd-Rest enthält) und einer offenen Form II existiert, wobei die Isomeren sich gegenseitig am Krystallisieren hindern. Jedoch gab das amorphe Glucosid stimmende Analysenzahlen, und

¹⁾ vergl. H. O. L. Fischer und C. Taube, B. **60**, 1707 [1927] und Dissertat. Feldmann, Berlin 1928.

²⁾ B. **52**, 1128, 1811 [1919].

³⁾ F. Gottwalt Fischer, A. **464**, 86 [1928].

⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. **108**, 3 [1919].