

Chloroform + Äther umkrystallisiert. Erhalten 0.7 g mit folgenden Eigenschaften: Schmp. unt. Zers. gegen 176°.

0.2562 g Sbst.: 3.54 ccm n_{10} -AgNO₃. Gef. 11.04% Br.

$$[\alpha]_D^{20} = + \frac{17.6776 \times 2.73^0}{1.5014 \times 0.3586} = + 89.7^0 \text{ (in Chloroform).}$$

Hrn. Chemiker-Ingenieur Árpád Gerecs spreche ich für seine wertvolle Hilfe meinen wärmsten Dank aus.

Die Untersuchung wurde mit materieller Unterstützung der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung ausgeführt.

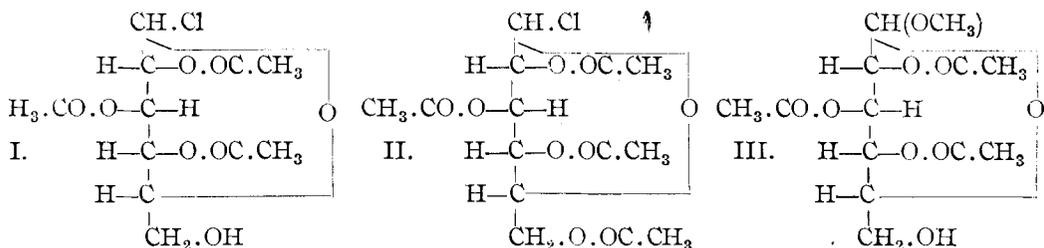
151. Géza Zemplén und Zoltán Csürös: Aufspaltung des Laevoglykosans mit Titantrichlorid.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 2. März 1929.)

Es ist bekannt¹⁾, daß Triacetyl-laevoglykosan mit Hilfe von Bromwasserstoff und Eisessig in eine Aceto-brom-glykose umwandelbar ist, die bei der Einwirkung von Methylalkohol und Silbercarbonat Tetraacetyl- β -methyl-glykosid liefert. Dieselbe Reaktion wurde unlängst auf Tribenzoyl-laevoglykosan übertragen²⁾ und bei der Behandlung des brom-haltigen Reaktionsproduktes mit Methylalkohol und Silbercarbonat das 6-Acetyl-2.3.4-tribenzoyl- β -methyl-glykosid gewonnen. Aus letzterer Verbindung nur den Acetylrest in 6-Stellung abzuspalten, hat Karl Josephson³⁾ versucht; es gelang ihm aber nicht, das gewünschte Ziel zu erreichen.

Die nachfolgend beschriebene Methode erlaubt es, mit Leichtigkeit Glykose-Derivate mit freiem Hydroxyl in 6-Stellung zu gewinnen: Erwärmt man Triacetyl-laevoglykosan in Chloroform-Lösung mit einem Überschuß von Titantrichlorid, so gewinnt man α -1-Chlor-2.3.4-triacetyl-glykose (I). Bei dieser Reaktion tritt keine nachweisbare Komplikation auf, denn die Verbindung gibt bei der Behandlung mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid glatt α -Aceto-chlor-glykose (II).



Bei der Einwirkung von Methylalkohol und Silbercarbonat entsteht aus der α -1-Chlor-2.3.4-triacetyl-glykose das β -1-Methyl-2.3.4-triacetyl-glykosid, welches nach Formel III aufgebaut ist.

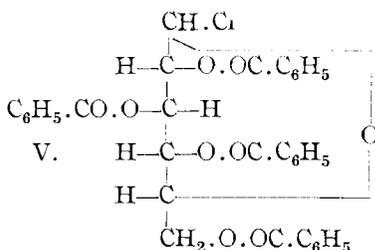
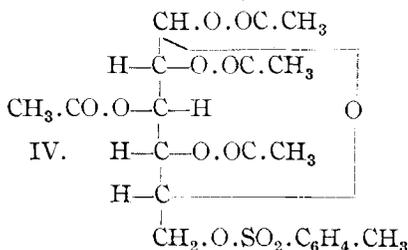
¹⁾ H. Ohle und K. Spencker, B. 59, 1836 [1926].

²⁾ Max Bergmann und F. K. V. Koch, B. 62, 311 [1929].

³⁾ Karl Josephson, B. 62, 317 [1929].

Bei der Einwirkung von Silbercarbonat in Benzol-Lösung bildete sich dagegen eine Tetraacetylverbindung, die in eine Toluolsulfonylverbindung überführt wurde. Diese erwies sich als identisch mit der von B. Helferich und Klein⁴⁾ dargestellten 1.2.3.4-Tetraacetyl-6-toluolsulfonyl- β -*D*-glykose (IV), wodurch das freie Hydroxyl der obigen Triacetyl-chlor-glykose in 6-Stellung nachgewiesen ist.

Wir versuchten selbstverständlich, das Tribenzoyl-laevoglykosan ebenfalls in eine analoge Chlorverbindung überzuführen, jedoch mit völlig negativem Resultat. Unter denselben Versuchs-Bedingungen, bei welchen die Triacetylverbindung reagiert, konnten wir keine Spur einer chlor-haltigen Substanz fassen, sondern erhielten immer nur unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Pentabenzoyl-glykose verhält sich normal, denn sie gibt unter den Versuchs-Bedingungen von Eugen Pacsu⁵⁾ glatt α -Tribenzoyl-1-chlor-glykose (V).



Trimethyl-laevoglykosan liefert zwar bei der Behandlung mit Titantetrachlorid eine chlor-haltige Substanz, diese ist aber amorph und enthält nur geringe Mengen Halogen (2.2–2.7%, statt der berechneten Menge von 14.73% Chlor).

2.3.4.6-Tetramethyl-glykose zersetzt sich bei der Einwirkung von Titantetrachlorid in Chloroform-Lösung, ohne daß man aus dem Reaktionsgemisch einheitliche Substanzen fassen kann. Pentaacetyl-glykonsäurenitril bleibt unverändert: man gewinnt in guter Ausbeute die Ausgangssubstanz wieder. Auch Hexaacetyl-mannit bleibt bei der Behandlung mit Titanchlorid unverändert.

Beschreibung der Versuche.

α -1-Chlor-2.3.4-triacetyl-glykose (I).

50 g Triacetyl-laevoglykosan werden in 500 ccm über Chlorcalcium getrocknetem Chloroform gelöst, 100 ccm Titantetrachlorid zugesetzt und in einem mit eingeschliffenem Chlorcalcium-Rohr verschlossenen Kolben 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht (Ölbad-Temperatur 95–100°). Beim Zusammengießen der Ausgangsmaterialien erscheint eine gelbe, voluminöse Additionsverbindung, die dann zusammenschrumpft. In der ersten halben Stunde entweicht aus dem Apparat Chlorwasserstoff. Nach dem Abkühlen wird in Eiswasser gegossen und 3–4-mal mit Eiswasser säure-frei gewaschen (Kongo). Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird das Filtrat auf etwa 80 ccm eingengt; werden dann unter Erwärmen 100 ccm Petroläther zugesetzt, so beginnt alsbald die Krystallisation. Nach vollständigem Erkalten

⁴⁾ B. Helferich und Klein, A. **450**, 226 [1926].

⁵⁾ E. Pacsu, B. **61**, 1508 [1928].

wird abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd, Natronkalk und Paraffin getrocknet. Erhalten 33 g einer Substanz, die bei 123–124° schmilzt. Für die Analyse wurden 5 g weiter gereinigt, indem man die Substanz in Chloroform löste und warm mit Petroläther versetzte. Dabei erhält man nach dem Erkalten 4 g harte Krystalle, die in der Capillare bei 124–125° schmelzen.

0.2008 g Sbst.: 6.14 ccm n_{10}^2 -AgNO₃-Lsg.

Triacetyl-chlor-glykose, C₁₃H₁₇O₈Cl (324.60). Ber. Cl 10.92. Gef. Cl 10.84.

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{20} = +6.74^{\circ} \times 21.6954 / 1.4911 \times 0.5122 = +191.5^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, Essigester, Chloroform, Äthyl- und Methylalkohol, schwer löslich in Äther und warmem Benzol, so gut wie unlöslich in Benzol und Petroläther.

Umwandlung in α -Aceto-chlor-glykose: 2 g der Substanz werden mit 2 g Pyridin und 2 g Essigsäure-anhydrid in der Kälte gelöst, eine Nacht stehen gelassen, dann in Wasser gegossen, wobei weiße Flocken erscheinen. Man saugt ab und trocknet die Substanz im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd, Natronkalk und Paraffin. Erhalten 1.8 g. Aus Petroläther krystallisiert die α -Aceto-chlor-glykose in feinen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 73°.

0.2068 g Sbst.: 5.51 ccm n_{10}^2 -AgNO₃-Lsg.

Aceto-chlor-glykose (366.61). Ber. Cl 9.67. Gef. Cl 9.46.

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{20} = +4.18^{\circ} \times 21.3360 / 1.4845 \times 0.3636 = +165.3^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

Nach den Angaben der Literatur⁶⁾ schmilzt α -Aceto-chlor-glykose bei 73–74° und zeigt $[\alpha]_D = +165.8^{\circ}$ in Chloroform.

β -1-Methyl-2.3.4-triacetyl-glykosid (III).

30 g α -1-Chlor-2.3.4-triacetyl-glykose werden in 300 ccm absol. Methylalkohol gelöst und in mehreren Portionen 20 g trocknes Silbercarbonat zugegeben; dann wird zunächst unter wiederholtem Lüften des Stopfens mit der Hand, hiernach auf der Maschine geschüttelt. Nach 2 Stdn. ist das Filtrat halogen-frei. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbade erwärmt, warm filtriert, das opalisierende Filtrat mit Carbovent geklärt und das nunmehr farblose Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Krystallisation eingeengt. Man schüttelt mit Äther durch, wobei zunächst 14 g der Substanz gewonnen werden. Durch Konzentrieren und Behandeln der Mutterlauge mit Äther erhält man noch 4 g. Zur weiteren Reinigung werden die 18 g in Chloroform gelöst und mit warmem Petroläther versetzt; dabei krystallisiert die Verbindung analysenrein aus. Erhalten 14 g, Schmp. 131–132°. Für die Analyse wird aus warmem Chloroform + Äther umkrystallisiert. Dabei erzielt man aus 3 g Rohprodukt 2.8 g farblose, seiden-glänzende Nadeln, die nach dem Absaugen unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd, Natronkalk und Paraffin getrocknet werden. Schmp. 131–132°.

⁶⁾ Arlt, Monatsh. Chem. 22, 144 [1901]; Skraup und Kremann, Monatsh. Chem. 22, 375 [1901]; E. Fischer und Armstrong, B. 34, 2885 [1901]; E. Fischer, B. 44, 1898 [1911].

5.355 mg Subst.: 4.03 mg AgJ.

Triacetyl-methyl-glykosid, $C_{13}H_{20}O_9$ (320.16). Ber. CH_3O 9.69. Gef. CH_3O 9.94.

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{19} = -0.65^{\circ} \times 22.0814 / 1.4797 \times 0.7136 = -13.59^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

Die Substanz ist löslich in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Essigester, Aceton, Chloroform und warmem Benzol, schwer löslich in kaltem Benzol, Äther, sowie Petroläther. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

152. K. A. Kozeschkow: Untersuchungen über metallorganische Verbindungen, I. Mitteilung: Eine neue Klasse von Arylzinnverbindungen: Phenyl-trihalogen-stannane.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 4. Februar 1929.)

Während in der Reihe der einfachsten zinnorganischen Alkylverbindungen Vertreter von allen Körperklassen bekannt sind, wurden in der aromatischen Reihe die Verbindungen vom Typus $Ar.SnHal_3$ bis jetzt nicht erhalten. Die Darstellungsmethoden der entsprechenden Fettverbindungen kann man kaum auf die aromatische Reihe übertragen. Erhitzt man aber Tetraphenyl-stannan mit Zinntetrachlorid in zugeschmolzenen Röhren, so verläuft in kurzer Zeit die Reaktion nach folgender Gleichung: I. $(C_6H_5)_4Sn + 3 SnCl_4 = 4 C_6H_5.SnCl_3$. Das so erhaltene Phenyl-trichlor-stannan (ebenso wie das daraus dargestellte Phenyl-tribrom-stannan) erwies sich, seinen Eigenschaften nach, als naher Verwandter des Zinntetrachlorides. Von der entsprechenden Verbindung der Fettreihe unterscheidet es sich durch seine erhöhte Hydrolysen-Fähigkeit.

Nach experimenteller Bestätigung kann man die Gleichung I in zwei Reaktionsstufen zerlegen: II. $(C_6H_5)_4Sn + SnCl_4 = 2(C_6H_5)_2SnCl_2$, III. $2(C_6H_5)_2SnCl_2 + 2SnCl_4 = 4 C_6H_5.SnCl_3$. Jede dieser Reaktionen verläuft mit guten Ausbeuten. Die Reaktion II kann unter den von mir gewählten Bedingungen als Darstellungsmethode für $(C_6H_5)_2SnCl_2$ dienen, da bei der bisher benutzten Methode (Einwirkung von Halogen auf Tetraphenyl-stannan) 50% der Phenylgruppen in Form eines Nebenproduktes verloren gehen. Die Darstellung des Tetraphenyl-stannans habe ich im wesentlichen nach dem Pfeifferschen¹⁾ Verfahren durchgeführt.

Beschreibung der Versuche.

Phenyl-trichlor-stannan.

42.7 g ($1/10$ Mol.) Tetraphenyl-stannan (Schmp. 226⁰) und 78.2 g ($3/10$ Mol.) frisch destilliertes Zinntetrachlorid wurden in einem dickwandigen Rohr $1^{1/2}$ —2 Stdn. im Bombenofen auf 210—220⁰ erhitzt. Beim Öffnen des Rohres wird kein Dampfdruck beobachtet. Der Inhalt des Rohres, eine etwas bräunliche, schwere, an der Luft rauchende Flüssigkeit, wurde im Claisen-Kolben einer Destillation bei 25 mm Druck unterworfen. Nach dem Abdestillieren einer gewissen Menge niedrigsiedender Substanz, die

¹⁾ B. 37, 319 [1904].