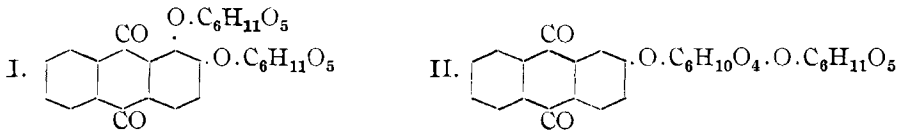


445. Alexander Müller: Über die Acetyl-zucker-Verbindungen der Oxy-anthrachinone.

[Aus d. Ungar. Biolog. Forschungs-Institut, Tihany.]

(Eingegangen am 13. September 1929.)

Die von Schunck¹⁾ und Rochleder²⁾ in den Wurzeln der *Rubia tinctorum* aufgefundene Rubierythrinsäure enthält nach den Untersuchungen von Graebe, Liebermann und Bergami³⁾ zwei Glucose-Reste an ein Molekül Alizarin gebunden. Hinsichtlich der Bindungs-Möglichkeiten könnte die Verbindung ein Diglucosid I oder ein Monobiosid II sein. Die letztere Möglichkeit bietet eine größere Wahrscheinlichkeit dar, zumal die



Verbindung ausgesprochen sauren Charakters ist. Man findet trotzdem in der Literatur hier und da Behauptungen, nach denen die Verbindung ein Diglucosid sei. Diese Ansicht wird damit unterstützt, daß die Säure die Beizen nicht angreift, obwohl erwiesen werden konnte, daß der Alizarin- β -methyläther zur Lackbildung ebensowenig befähigt ist.

Es wurde schon von Roemer⁴⁾ festgestellt, daß im Alizarin die α -Hydroxylgruppe der Methylierung besonders schwer zugänglich ist, so daß der Dimethyläther nur auf dem Umwege einer Oxydation des Anthrarobindimethyläthers hergestellt werden kann⁵⁾. R. Takahashi⁶⁾ ist es jetzt gelungen, das Alizarin-monoglucosid herzustellen, aber eine Glucosid-Bindung mit β -Methyläthern, die also nur das α -Hydroxyl freihaben, konnte nicht herbeigeführt werden. Bald darauf teilten E. Glaser und O. Kahler⁷⁾ die Synthese eines Alizarin-diglucosids mit, das aber nach den eigenen Angaben der Verfasser mit der Rubierythrinsäure nicht identisch war.

Eine Arbeit von G. Zemplén und mir⁸⁾ befaßt sich gleichfalls mit der Synthese der Zucker-Verbindungen des Alizarins, und es konnte auch diesmal festgestellt werden, daß die Abdeckung beider Hydroxylgruppen unter den angewendeten Versuchs-Bedingungen nicht zu bewerkstelligen ist. Wir waren bei dieser Arbeit bestrebt, die Rubierythrinsäure zu synthetisieren, und stellten das Cellobiosid und das Gentiobiosid her. Allein diese Verbindungen entsprachen nicht den in der Literatur für die Rubierythrinsäure angegebenen Daten, und da uns die natürliche Säure nicht zugänglich war, mußten wir uns vorläufig dahin entscheiden, daß wir nicht die gewünschte Verbindung in den Händen hatten. Da wir aber

¹⁾ E. Schunck, A. **66**, 174 [1848].

²⁾ Rochleder, A. **78**, 246, **80**, 321 [1851], **82**, 205 [1852].

³⁾ C. Graebe, C. Liebermann, Ann. Suppl. **7**, 296 [1870]; C. Liebermann, O. Bergami, B. **20**, 2247 [1887]; O. Bergami, B. **20**, 2259 [1887].

⁴⁾ H. Roemer, B. **14**, 1260 [1881].

⁵⁾ *l*-Benzalizarin reagiert ebenso: W. B. Miller, A. G. Perkin, Journ. chem. Soc. London **127**, 2684 [1925].

⁶⁾ R. Takahashi, Journ. pharmac. Soc. Japan **1925**, Nr. 525, 4.

⁷⁾ E. Glaser, O. Kahler, B. **60**, 1349 [1927].

⁸⁾ G. Zemplén, A. Müller, B. **62**, 2107 [1929].

beim Ausschluß einer neuen Biose keine andere Möglichkeit für die Bindung zweier Glucose-Reste in der Rubierythrinsäure annehmen können, als entweder Gentiobiose, Cellobiose oder höchstens Maltose, so rückte die Möglichkeit wieder heran, daß die Verbindung, allen Erwartungen entgegen, doch ein Diglucosid sei, das nun dargestellt werden sollte.

Bei mannigfachen Versuchen mit Alizarin und Aceto-bromglucose ließ sich aber nur das Monoglucosid isolieren, und die Versuche von Glaser und Kahler konnten nicht reproduziert werden. Dieser Befund, der die Unsubstituierbarkeit der α -Hydroxylgruppe durch einen Zucker-Rest anzeigt, legte den Gedanken nahe, auch andere Oxy-anthrachinone in dieser Hinsicht zu untersuchen, um ein annäherndes Bild über den Einfluß der Lage der Hydroxylgruppen auf ihre Substituierbarkeit zu gewinnen. Die meisten Oxy-anthrachinone lassen sich, im Gegensatz zum Alizarin, vollständig alkylieren, obwohl die letzten Alkylreste auch bei diesen erst durch energischere Behandlungsweise einführbar sind. Im allgemeinen sind die β -Hydroxylgruppen reaktionsfähiger⁹⁾ und in ihrem Verhalten von den α -ständigen scharf zu unterscheiden. So lassen sich z. B. mit Pyroboracetat nur α -Hydroxylgruppen in Borsäure-Komplexe überführen, die β -Gruppen verbinden sich mit der Borsäure nicht¹⁰⁾; mit Thionylchlorid behandelt, liefern die α -Hydroxyle chlor-haltige Produkte, die β -Hydroxyle dagegen solche mit Schwefel-Gehalt¹¹⁾. Es wurde demgemäß untersucht, ob diese Anthrachinone unter geeigneten Umständen auch mehr als einen Glucose-Rest aufzunehmen imstande wären.

Die Unsubstituierbarkeit des α -Hydroxyls im Alizarin durch Zucker-Reste wird mit dem über die Natur der Erscheinung wenig besagenden Begriff der „sterischen Hinderung“ erklärt. Es wurden also verschiedene Oxy-anthrachinone herangezogen, um herauszubekommen, bei welcher Lage der Hydroxylgruppen die sterische Hinderung aufhört bzw. ein zweiter Glucose-Rest einführbar ist. Das Verhalten des Alizarins läßt darauf schließen, daß die Nachbarschaft der Carbonylgruppe auf die Reaktionsfähigkeit des Hydroxyls nicht ohne Einfluß ist¹²⁾; von diesem Standpunkt ausgehend, wurden daher zunächst Oxy-anthrachinone mit nur β -ständigen Hydroxylgruppen untersucht, dann solche mit nur α -ständigen und schließlich solche, die gleichzeitig α - und β -ständige Gruppen aufweisen.

⁹⁾ bezgl. der größeren Reaktionsfähigkeit der β -ständigen Hydroxylgruppen im Anthrachinon-Kern vergl. A. G. Perkin, Journ. chem. Soc. London **75**, 424 [1899]; R. Eder, F. Hauser, Helv. chim. Acta **8**, 140 [1925]; E. J. Cross, A. G. Perkin, Journ. chem. Soc. London **133**, 1297 [1927].

¹⁰⁾ O. Dimroth, A. **446**, 97 [1925]; vergl. ferner O. Dimroth, F. Ruck, A. **446**, 123 [1925]; P. Pfeiffer, B. **60**, 111 [1927]; O. Dimroth, H. Roos, A. **456**, 177 [1927]; E. Maschmann, Arch. Pharmaz. **263**, 721 [1925].

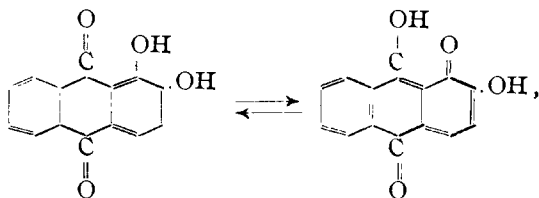
¹¹⁾ A. Green, Journ. chem. Soc. London **125**, 1450 [1923], **126**, 2198 [1923].

¹²⁾ bezgl. der schweren Substituierbarkeit von Hydroxylgruppen, die sich in ortho-Stellung zu einer Carbonylgruppe in einem Anthrachinon-, Xanthon-, Chalkon- oder Flavon-Kern befinden: J. Herzig, Monatsh. Chem. **5**, 72 [1884], **9**, 541 [1888], **12**, 163 [1891]; C. Graebe, B. **38**, 152 [1905]; E. Schunck, L. Marchlewski, Journ. chem. Soc. London **65**, 185 [1894]; St. v. Kostanecki, Monatsh. Chem. **12**, 318 [1891]; E. Dreher, St. v. Kostanecki, B. **26**, 71, 2901 [1893]; St. v. Kostanecki, J. Tambor, B. **28**, 2302 [1895]; J. Tambor, B. **41**, 789 [1908]; A. G. Perkin, Journ. chem. Soc. London **67**, 995 [1895], **69**, 80 [1896], **71**, 812 [1897].

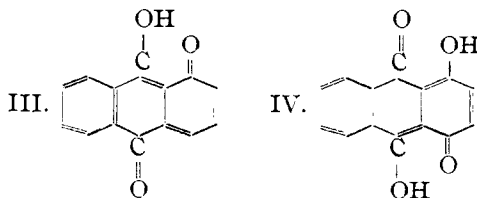
Die Möglichkeit eines Einflusses der Carbonylgruppe auf das Reaktionsvermögen der α -Hydroxylgruppe ergibt sich aus mehreren früheren Untersuchungen. Roemer (l. c.) fand, daß die Reduktion einer Carbonylgruppe die Unbesetzbarkeit der α -Hydroxylgruppe im Alizarin-Molekül aufhob. R. Takahashi (l. c.) prüfte nach, ob unter diesen Umständen ein Anthrarobin-diglucosid herzustellen ist. Die Versuche verliefen negativ. Im Laufe der vorliegenden Untersuchungen konnten die Angaben von Takahashi im großen und ganzen bestätigt werden, denn es wurde bei der Reaktion die größte Menge des Aceto-bromzuckers unverändert wiedergefunden, doch hatte sich die gelblichbraune Färbung des Anthrarobins mit Alkalien nach der Reaktion in schmutzigrot umgewandelt, was darauf schließen läßt, daß, wenn auch in geringem Maße, doch ein Teil des Zuckers zur Umsetzung gebracht wurde. Die Isolierung dieses Produktes gelang aber nicht.

Wenn auch dieses Verhalten zur Klärung der Frage des Carbonyl-Einflusses nicht geeignet ist, so lassen sich doch andere Fälle besser überblicken. Wenn das Carbonyl bei der Glucosidifizierung einen Einfluß auf die α -Hydroxylgruppe ausüben würde, so müßte erwartet werden, daß, während 1-Oxy-anthracen mit Aceto-bromglucose glatt glucosidifiziert werden kann, 1-Oxy-anthrachinon mit dem Zucker nicht in Reaktion treten sollte. Es wurde aber gefunden, daß beide Verbindungen das gleiche Verhalten zeigen, daß also die An- oder Abwesenheit der Carbonylgruppen in diesem Falle ohne Bedeutung ist. Sogar Chinizarin ist mit dem Aceto-bromzucker zur Reaktion zu bringen.

Die allenfalls bestehende sterische Hinderung wurde meistens unter Einbezug der Carbonylgruppe zu erklären versucht, und die Reaktions-trägheit der Hydroxylgruppen in *o*-Oxy-ketonen auch experimentell bewiesen¹³⁾. Hierbei wird eine innerkomplexe Ringbildung zwischen dem *ortho*-Hydroxyl und dem doppelt gebundenen Sauerstoff durch Restaffinitäten angenommen. Es könnte aber auch eine tautomere Umlagerung in Frage kommen:



ähnlich wie für 1-Oxy-anthrachinon eine „chinoide“ Form¹⁴⁾ III und für Chinizarin bei seiner Reaktion mit Thionylchlorid eine 1.10-Dioxy-4.9-anthrachinon-Formel¹⁵⁾ IV angenommen wird. Die Erfassung enolisierter Ver-



¹³⁾ O. Dimroth, B. **54**, 3026 [1921].

¹⁴⁾ M. Tanaka, Proceed. Imp. Acad. Tokyo **3**, 82 [1927]; C. **1927**, II 567.

¹⁵⁾ A. Green, Journ. chem. Soc. London **129**, 1428 [1926], **132**, 2384 [1927]; s. a. K. Zahn, P. Ochwat, A. **462**, 76 [1928].

bindungen dieser Art dürfte aber in der Mehrzahl der Fälle an ihrer wahrscheinlichen Unbeständigkeit scheitern, da sie sich leicht in die entsprechenden stabileren 9,10-Anthrachinone umlagern werden. Eine ähnliche Erscheinung wurde vor nicht langer Zeit von Zahn und Ochwat¹⁶⁾ beschrieben, die bei der Kondensation von Maleinsäure-anhydrid mit 1,4-Dioxy-naphthalin statt des erwarteten 9,10-Dioxy-1,4-anthrachinons das enolisierte Produkt, also das Chinizarin, erhielten¹⁷⁾.

Die untersuchten Oxy-anthrachinone nehmen den Acetyl-zucker-Rest mit verschiedener Leichtigkeit auf. Am leichtesten geschieht die Einführung in Anthrachinone mit nur β -ständigen Hydroxylgruppen. Bei Versuchen mit 2-Oxy-anthrachinon, 2,6-Dioxy-anthrachinon und 2,7-Dioxy-anthrachinon wurde gefunden, daß sich sämtliche Hydroxyle, der allgemeinen größeren Reaktionsfähigkeit der β -ständigen Gruppen entsprechend, glucosidifizieren lassen. Es ist somit die Möglichkeit der Existenz von Oxy-anthrachinon-diglucoziden bewiesen.

Außer den Acetyl-glucoziden wurden auch die entsprechenden Acetyl-cellobioside hergestellt, denn man ist bei der Beurteilung und Konstitutions-Ermittlung der erhaltenen Verbindungen auf die Elementaranalyse angewiesen. Die Molekulargewichts-Bestimmungen konnten infolge Fehlens eines in jeder Hinsicht geeigneten Lösungsmittels kryoskopisch nicht ausgeführt werden, auch solche nach Rast nicht, da die Verbindungen im Campher sehr schwer und dann unter Zersetzung löslich sind. Die Zucker-ghalts-Bestimmungen führen aus weiter unten besprochenen Gründen ebenfalls nicht zum Ziele. Die Unterschiede in der Elementarzusammensetzung bei den Acetyl-mono- und -di-cellobiosiden sind auch erheblicher als bei den entsprechenden Glucose-Verbindungen und ermöglichen es, die Konstitution dieser Verbindungen mit vollständiger Sicherheit festzustellen. Um die Beurteilung der erhaltenen Analysenzahlen zu erleichtern, sind im Versuchs-Teil bei jeder Verbindung die verschiedenen Möglichkeiten angegeben, und so läßt sich zeigen, daß für eine Verbindung auf Grund der Analyse auch nur eine einzige Möglichkeit besteht.

Obwohl die Ausbeuten in diesen, wie in allen untersuchten Fällen weit hinter den theoretischen zurückbleiben, lassen sich die Zucker-Verbindungen aus solchen Reaktionsgemischen doch ziemlich leicht isolieren. Die erhaltenen Lösungen der Rohprodukte in Chloroform sind meist bei weitem nicht so stark gefärbt wie bei den unten angeführten Substanzen.

Bemerkt sei noch, daß das aus 2-Oxy-anthrachinon erhaltene Acetyl-glucozid nicht einheitlich ist, da es in ein höher und ein niedriger schmelzendes Produkt zerlegt werden konnte, die nach den Analysenzahlen wahrscheinlich isomer sind.

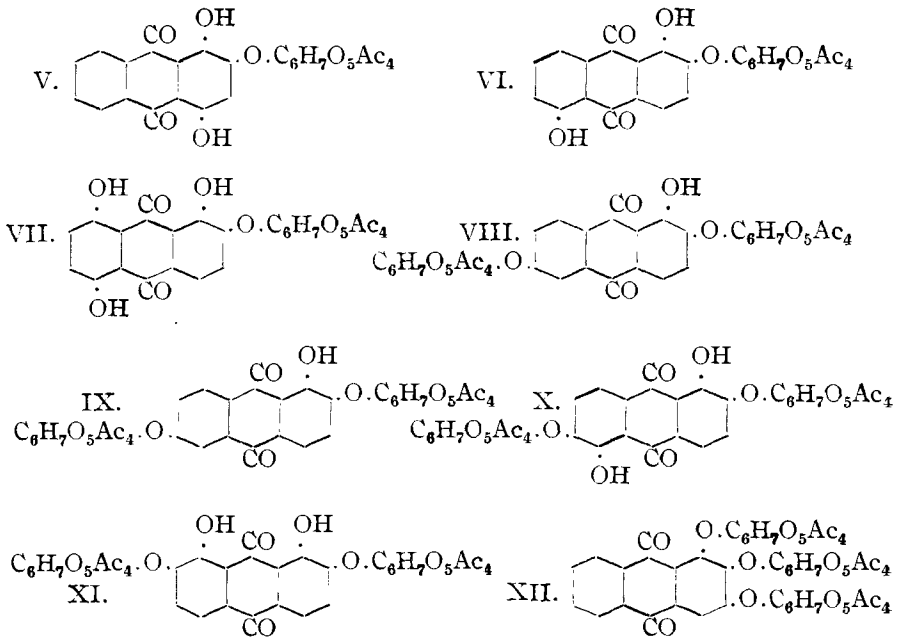
Solche Oxy-anthrachinone, die Hydroxylgruppen beider Art besitzen, reagieren langsamer mit Aceto-bromzuckern und liefern stark gefärbte Lösungen. Die Farbenreaktion der Ausgangsverbindungen mit Alkalien ist in der Mehrzahl der Fälle blaulila oder seltener kirschrot. Nach erfolgter Glucosidifizierung färbt sich das entstandene Acetyl-glucozid fast immer kirschrot.

Die Oxy-anthrachinone dieser Gruppe nehmen einen oder zwei Zucker-Reste auf, je nachdem, wieviele β -ständige Hydroxylgruppen sie enthalten.

¹⁶⁾ K. Zahn, P. Ochwat, A. **462**, 88 [1928].

¹⁷⁾ vergl. H. Raudnitz, B. **62**, 511 [1929].

Dies beweist gleichzeitig die β -Stellung der betr. Zucker-Reste. So ist die Acetyl-zucker-Verbindung des Purpurins ein Mono-acetyl-glucosid (V) bzw. -cellobiosid, ebenso hat die des Oxy-anthrarufins¹⁸⁾ die Formel VI und die des Chinalizarins die Formel VII. Das Flavopurpurin und das Anthrapurpurin liefern dagegen erwartungsgemäß die Di-acetyl-glucoside VIII und IX; analog ergeben das Rufiopin¹⁸⁾ und das 1.2.7.8-Tetraoxy-anthrachinon die Di-acetyl-glucoside X und XI. Wenn die Zucker-Reste nicht die β -Stellungen aufsuchen würden, so könnte die Zahl der aufgenommenen Zucker-Reste diese Regelmäßigkeit nicht zeigen.



Eine besondere Stellung nimmt in dieser Reihe das Acetyl-glucosid des Anthragallos ein, das nach den Analysen drei Acetyl-zucker-Reste enthält (XII). Es wurde bei ihm also außer den β -Hydroxylgruppen auch das α -Hydroxyl besetzt, was nur so zu erklären ist, daß die Besetzung zweier benachbarter Gruppen das α -Hydroxyl sterisch aktiviert. Dadurch verändern sich mehrere Eigenschaften der Verbindung. So ist ihr Schmelzpunkt z. B. ein verhältnismäßig niedriger, ferner ist sie in Alkohol löslich und durch verd. Säuren leicht zu spalten.

Es wurde nämlich gefunden, daß die Bestimmung des Zucker-Gehaltes in den vorliegenden Acetyl-glucosiden nach Bertrand nach vorheriger Verseifung und Hydrolyse mit 5- bzw. 10-proz. Salzsäure meistens ganz unbrauchbare Zahlen ergibt. Die Bestimmungen wurden so ausgeführt, daß 0.1 g des Acetyl-glucosids in 20 ccm 50-proz. Alkohol durch 0.3 ccm einer 30-proz. Natronlauge in der Wärme gelöst wurde; dann wurde verseift,

¹⁸⁾ Die Konstitution des Oxy-anthrarufins und Rufiopins wurde unlängst durch S. V. Puntambeker und R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 486 [1927], durch Synthese aus den entsprechenden Phthaliden vollständig sichergestellt.

die Lösung mit Salzsäure sorgfältig neutralisiert und mit so viel Salzsäure versetzt, daß die gesamte Lösung 5- bzw. bei einigen Spaltungsversuchen 10-proz. geworden war. Diese Lösung wurde 4 Stdn. zum Sieden erhitzt, dann nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Oxy-anthrachinon abfiltriert und im Filtrat der Zucker nach Bertrand bestimmt. Trotz Variation der Säure-Konzentration und der Spaltungs-Dauer ergaben sich immer viel zu tiefe Werte (meistens nur 70—85% d. Th.), so daß auf die Methode der Spaltung verzichtet werden mußte. Es ist bei den Oxy-anthrachinonen übrigens seit langem bekannt, daß deren Methyläther, hauptsächlich die der β -Hydroxylgruppen (auf welche es hier ankommt), durch verd. Säuren nicht quantitativ zu zerlegen sind¹⁹⁾, und namentlich bei den Aloinen auch der in diesen enthaltene Zucker durch Hydrolyse besonders schwer quantitativ zu ermitteln ist²⁰⁾. Die verseiften und dann isolierten Oxy-anthrachinon-glucoside sind der Hydrolyse leichter zugänglich. So ergab z. B. das Anthrapurpurin-diglucosid nach 4-stdg. Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure 63.05% Glucose, statt der berechneten 62.26%, während die entsprechende Acetylverbindung statt der berechneten 39.34% nur zwischen 29.5—33.08% schwankende Werte lieferte. Da aber die verseiften Produkte in vielen Fällen in genügend reinem Zustande nicht zu erfassen waren, wurde von ihrer Herstellung und Analyse abgesehen.

Die Sonderstellung des Anthragallol-tris-[tetraacetyl-glucosids] ergibt sich auch bei der Hydrolyse daraus, daß es in 50-proz. Alkohol ohne jede vorherige Verseifung gelöst und dadurch nicht nur unmittelbar der Hydrolyse unterworfen werden kann, sondern daß sich die Spaltung auch quantitativ gestaltet.

In der α, β -Gruppe der Oxy-anthrachinon-[acetyl-glucoside] läßt sich die bei den freien Oxy-anthrachinonen längst bekannte Erscheinung der Halochromie beobachten. Das freie Purpurin gibt mit Alkalien eine carminrote Färbung; das Purpurin-2-[tetraacetyl-glucosid] zeigt ebenso wie das Purpurin-2-[heptaacetyl-cellobiosid] mit alkohol. Alkalien eine etwas bläulich rote Färbung, die sich aber bei Wasser-Zusatz in blaulila umwandelt. Beim Verdünnen, mit viel Alkohol, sowie beim Kochen nimmt die blaue Lösung wieder die rote Farbe an. Diese Erscheinung erinnert lebhaft an das Verhalten des Anthrachinon-1-carbonsäure-lactons gegen Pyridin und Wasser²¹⁾. Die Halochromie der freien Oxy-anthrachinone wird im allgemeinen der Gegenwart einer β -Hydroxylgruppe zugeschrieben²²⁾, da z. B. Chinizarin, Anthrarufin, Erythro-oxyanthrachinon keine Halochromie zeigen, während 2-Oxy-anthrachinon, Alizarin, Purpurin, 1.2.7.8-Tetraoxy-anthrachinon u. a. m. halochromieren. Doch zeigt auch Chrysazin, das nur α -Hydroxyle besitzt, eine lebhafte Halochromie. Dies alles spricht dafür, daß die Halochromie möglicherweise nicht nur von β -Hydroxylgruppen, sondern auch von anderen Faktoren abhängig sein kann. Die Erscheinung besteht bei den freien Oxy-anthrachinonen darin, daß ihre Lösungen in wasser-löslichen tertiären Basen, wie Pyridin, beim Versetzen mit Wasser starke Farbenveränderungen erleiden. Dies wird damit erklärt, daß in den wasser-freien Lösungen homöopolare Komplex-Verbindungen entstehen, die in Gegenwart von Wasser in heteropolare

¹⁹⁾ C. Graebe, A. **349**, 201 [1906].

²⁰⁾ F. Léger, Ann. Chim. [9] **6**, 318 [1916], 8, 265 [1917].

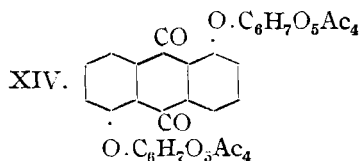
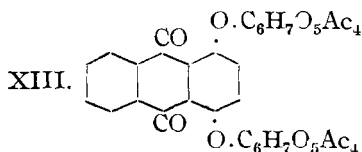
²¹⁾ R. Scholl, F. Renner, B. **62**, 1282 [1929].

²²⁾ P. Pfeiffer, A. **398**, 148, 190 [1913].

Aquo-Salze übergehen. Diese Deutung muß im Falle des Purpurin-[tetraacetyl-glucosids] modifiziert werden, da hier die Farbenveränderung in Gegenwart eines starken Alkalis zu beobachten ist, das mit dem Acetyl-glucosid selbst in Alkohol kaum homöopolare Verbindungen eingehen wird. In Gegenwart von schwachen Basen, z. B. Pyridin oder alkohol. Trimethylamin, tritt die Erscheinung gar nicht auf. Sie ist aber nicht nur bei den Purpurin-[acetyl-glucosiden], sondern auch bei den Acetyl-glucosiden des Anthragallols XII und Oxy-anthrurufins VI aufzufinden, allerdings in einer nicht so auffallenden, aber immerhin noch in einer leicht festzustellenden Form. Diese Glucoside zeigen in alkohol. Alkalien eine rosarote, in wäßrigen dagegen eine gelblichrote Färbung. Verbindungen, bei welchen die dritte Hydroxylgruppe weiter als bis in Stelle 5 verschoben ist, lassen keine scharfe Halochromie mehr erkennen. Diese ist sogar bei dem Rufiopin-2.6-bis-[tetraacetyl-glucosid] X kaum mehr wahrzunehmen. Andere Oxy-anthrachinon-[acetyl-glucoside] zeigen auch dann keine Halochromie, wenn ihre Muttersubstanzen in Pyridin-Wasser halochromieren.

Wenn in der Gruppe der Oxy-anthrachinone mit „gemischten“ Hydroxylgruppen nur das Anthragallol eine Sonderstellung einnimmt, so ist eine solche bei den Verbindungen mit nur α -ständigen Hydroxylgruppen einer ganzen Klasse einzuräumen. In dieser Gruppe ist die träge Reaktion mit dem Aceto-bromzucker eine allgemeine Erscheinung. Um zunächst zu untersuchen, ob die Nachbarschaft der Carbonylgruppe auf die Reaktionsfähigkeit der α -Hydroxyle von Einfluß ist, wurden, wie schon oben angedeutet, die Reaktionen zwischen Aceto-bromglucose und Erythro-oxyanthrachinon einerseits und 1-Oxy-anthracen andererseits studiert. In beiden Fällen trat die Reaktion ein, was also die Annahme einer Beeinflussung bzw. einer Tautomerisierung in diesem Falle hinfällig macht. Das Acetyl-glucosid des 1-Oxy-anthracens konnte aus dem Reaktionsgemisch leider nicht isoliert werden, da die Muttersubstanz nur ein technisches, noch recht unreines Produkt war; doch das Erstarren und die eingetretene Selbsterwärmung, ferner das Fehlen von Halogen in der Essigester-Lösung des Reaktionsproduktes zeigen die erfolgte Reaktion an. Beim 2-Oxy-anthracen, von welchem ebenfalls kein reines Präparat zur Verfügung stand, wurden die gleichen Verhältnisse vorgefunden: Selbsterwärmung, Breibildung, Abspaltung des Halogens, ohne daß das Reaktionsprodukt aus dem unreinen Reaktionsgemisch isoliert werden konnte. Das Acetyl-glucosid des Erythro-oxyanthrachinons war dagegen ohne Schwierigkeiten isolierbar.

Wenn nun Chryszin mit Aceto-bromglucose umgesetzt wird, entsteht wiederum ein Monoacetylglucosid, wie dies R. Takahashi beweisen und auch die vorliegenden Analysenzahlen bestätigen konnten. Demgegenüber gibt Chinizarin unter den angewendeten Versuchs-Bedingungen ein sehr schön krystallisiertes Di-acetylglucosid²³⁾ XIII, ebenso entsteht aus Anthrurufin ein Anthrurufin-1.5-bis-[tetraacetyl-glucosid] XIV.



²³⁾ Die Auffassung von A. Green bzgl. der Struktur des Chinizarins (Fußnote 15) ist hier nicht anzuwenden, da sie nur Monoglucosid-Bildung verlangen würde.

Die Verhältnisse liegen hier, wie ersichtlich, weniger einfach als bei den Oxy-anthrachinonen, die auch β -Hydroxyle enthalten. Dort nehmen diese den Zucker auf, und die α -Gruppen bleiben außer Tätigkeit; somit können in diesen Fällen (vom Anthragallol abgesehen) die innerkomplexen Beziehungen zwischen dem Carbonyl-Sauerstoff und den α -Hydroxylen bestehen bleiben. Hier aber fehlt diese schützende Wirkung, und so müssen die α -Gruppen an der Reaktion teilnehmen, die nun, wie oben schon erwähnt, auffallend träger verläuft. Daß das Chinizarin und Anthrarufin zwei, das Chryszazin dagegen nur einen Zucker-Rest aufzunehmen vermag, obwohl in allen drei Fällen die Hydroxyle einander gleichwertig zu sein scheinen, läßt darauf schließen, daß bei 1.8-Stellung der Hydroxylgruppen eine besondere sterische Hinderung, vielleicht in der Form einer Tautomerie, besteht, welche die Substitution des zweiten Hydroxyls verhindert. Es geht nämlich aus den Versuchen von Takahashi hervor, daß nicht nur das Chryszazin, sondern auch die Chrysophansäure, die ihre Hydroxylgruppen bekanntlich ebenfalls in 1.8-Stellung hat, ein Monoglucosid liefert. Eines der Hydroxyle zeigt durch diese Schutzwirkung und durch die oben erwähnte Halochromie der freien Verbindung allenfalls die Eigenschaften einer β -Gruppe.

Die Versuche lehren also die Möglichkeit einer Existenz von Dioxy-anthrachinon-diglucosiden, sogar auch von solchen, die die Zucker-Reste an einem und demselben Benzolring enthalten. Damit wäre auch die Möglichkeit der Herstellung eines Alizarin-diglucosids gegeben. Allein die Untersuchungen zeigen, daß α -Hydroxyle, wenn sie durch β -Hydroxylgruppen geschützt sind, nicht zur Zucker-Aufnahme gezwungen werden können, sei es durch Zucker-Überschuß, Verlängerung der Reaktionsdauer, Erwärmen des Reaktionsgemisches oder dergl. Mithin muß gefolgert werden, daß die Rubierythrinssäure doch ein Monobiosid sein kann.

Zum Schluß möchte ich Hrn. Prof. Dr. F. Verzár für sein stetes Entgegenkommen und die Ermöglichung der vorliegenden Untersuchung, ferner Hrn. Prof. Dr. G. Zemplén für seine tatkräftige Unterstützung meinen wärmsten Dank aussprechen; der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, die mir verschiedene Oxy-anthrachinon-Präparate in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, sei ebenfalls, auch an dieser Stelle, bestens gedankt.

Beschreibung der Versuche.

I. Versuche mit nur β -ständige Hydroxylgruppen enthaltenden Oxy-anthrachinonen.

2-[Tetraacetyl-glucosido]-anthrachinon ([2-Oxy-anthrachinon]-[tetraacetyl-glucosid]).

3.5 g Aceto-bromglucose werden mit 0.8 g 2-Oxy-anthrachinon vom Schmp. 303⁰ vermischt, mit 8 ccm trocknem Chinolin übergossen und mit 1.2 g trocknem Silberoxyd versetzt. Die Mischung wird mit einem Glasstab gut durchgerührt. Die Reaktion tritt bald unter Selbsterwärmung ein, und es entsteht ein fester Brei. Das 2-Oxy-anthrachinon gibt mit Alkalien eine dunkelgelbbraune Färbung, die auch nach abgelaufener Reaktion bestehen bleibt, nur ist sie dann etwas abgeblaßt. Das Gemisch wird nach etwa 2 Stdn. in viel Chloroform aufgenommen, die erhaltene hellbraune

Lösung filtriert, 2-mal mit je 200 ccm 5-proz. Schwefelsäure gewaschen, dann auf eine 5 ccm hohe Wasser-Schicht getropft, mit rohem Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Das hinterbliebene Öl wird in warmem Alkohol aufgenommen, worauf sich bald eine gallert-artige, hellfarbige Substanz abscheidet. Letztere wird nach 1 Tage von der Mutterlauge befreit, in kaltem Essigester gelöst und mit dem gleichen Volumen warmen Alkohols versetzt; es scheiden sich dann hellgelbe Büschelchen vom unscharfen Schmp. 116—150° ab.

Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol ließ sich dieses Produkt in zwei Komponenten zerlegen: in eine in Alkohol leichter lösliche, rein weiße Verbindung vom Schmp. 164° und in eine in Alkohol schwerer lösliche, blaßgelbe vom Schmp. 132°. Die erstere besteht aus langen Nadeln, die letztere aus gestreckten Rosetten. Beide Verbindungen enthalten Krystall-Alkohol, der qualitativ nachgewiesen wurde. Die beiden Verbindungen gehen leicht ineinander über. Wenn man die hochschmelzende in viel Alkohol löst und die Lösung mit etwa $\frac{1}{3}$ Äther verdünnt, so ist die farblose Lösung im Dunklen lange ohne Veränderung haltbar. Wenn sie aber dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, so nimmt sie hellgelbe Farbe und intensive blattgrüne Fluorescenz an. Nach längerer Zeit scheiden sich langsam blaßgelbe Flocken ab, die den Schmp. 130—132° zeigen. Wenn aber nach dem Auftreten der Fluorescenz die Belichtung abgebrochen und die Lösung ins Dunkle gebracht wird, so verschwindet nach einigen Stunden die Farbe, wie auch die Fluorescenz der Lösung, und die Flüssigkeit enthält dann wieder die ursprüngliche Verbindung vom Schmp. 164°.

Die niedrig schmelzende Substanz konnte in guter Ausbeute gewonnen werden, wenn man das Rohprodukt in wenig Essigester löste und mit der 3-fachen Menge Alkohol versetzte. Das ausgeschiedene, mikro-krystallinische Pulver wurde dann aus heißem Alkohol unter sehr allmählichem Abkühlen umkrystallisiert. Die Gesamtausbeute beträgt 28—32% d. Th., mit wechselndem Gehalt an der hochschmelzenden Substanz.

Verbindung vom Schmp. 164°: Farblose Nadeln.

4.529 mg Sbst.: 10.020 mg CO₂, 1.94 mg H₂O.

C₂₈H₂₆O₁₂ + $\frac{1}{2}$ C₂H₆.OH (577.2). Ber. C 60.29, H 5.06. Gef. C 60.34, H 4.80.

$[\alpha]_D^{20} = -0.65 \times 15.7600/1 \times 0.1398 \times 1.1581 = -4.64^\circ$ (Acetylen-tetrachlorid).

Verbindung vom Schmp. 132°: Blaßgelbe Nadeln oder Rosetten.

5.103 mg Sbst.: 11.220 mg CO₂, 2.22 mg H₂O.

C₂₈H₂₆O₁₂ + $\frac{1}{2}$ C₂H₆.OH (577.2). Ber. C 60.29, H 5.06. Gef. C 60.14, H 4.88.

$[\alpha]_D^{20} = -1.06 \times 23.6926/1 \times 0.3288 \times 1.585 = -4.81^\circ$ (Acetylen-tetrachlorid).

Die Löslichkeits-Verhältnisse beider Verbindungen sind einander ähnlich, nur ist die Substanz vom Schmp. 132° in sämtlichen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich. Beide Verbindungen lösen sich gut in Chloroform, Tetrachlor-methan, Essig- und Ameisensäure-ester, Aceton, Methyl-äthyl-keton, Eisessig, warmem Alkohol und Methanol; in Benzol, kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff sind sie dagegen nur schlecht und in Äther, Petroläther und Wasser unlöslich. Die Farbenreaktion mit Alkalien ist orangerot.

2.6-Bis-[tetraacetyl-glucosido]-anthrachinon (Anthraflavinsäure-2.6-bis-[tetraacetyl-glucosid]).

10 g Aceto-bromglucose werden mit 2.5 g Anthraflavinsäure durchgemischt, mit 15 ccm Chinolin übergossen und mit 4 g Silberoxyd

verrührt. Die Mischung erstarrt rasch unter Selbsterwärmung und nimmt eine helle Farbe an. Ihre Farbenreaktion mit Alkali ist von der des Ausgangsproduktes nicht merklich verschieden. Die Aufarbeitung erfolgt nach 2 Stdn. in der oben geschilderten Weise. Der Destillations-Rückstand von der erhaltenen chloroformischen Lösung wird in wenig Essigester gelöst und mit viel warmem Alkohol versetzt; das ausgeschiedene helle Pulver läßt man einige Tage stehen, um es in eine besser absaugbare Form zu bringen. Die Reinigung erfolgt durch Umlösen aus Eisessig. Die Verbindung kommt nach einigen Umkrystallisationen in sehr schönen, weißen, langen, büschelig angeordneten Nadeln heraus.

Die Substanz sintert in diesem Zustande schon bei 130° , wird aber, weiter erhitzt, wieder fest und schmilzt dann scharf bei 252° . Sie kann weiter gereinigt werden durch Lösen in Benzol und Versetzen mit Essigester. Hierbei scheidet sich ein mikro-krystallines Pulver ab, das erst bei 241° sintert (unter geringer Gelbfärbung) und bei 252° schmilzt.

5.070, 3.510 mg Sbst.: 10.395, 7.195 mg CO_2 , 2.32, 1.60 mg H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$ (570.2). Ber. C 58.94, H 4.56.

$\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{O}_{22}$ (900.3). Ber. C 55.98, H 4.92.

Gef. „ 55.92, 55.90, „ 5.12, 5.10.

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -0.745^{\circ} \times 23.5810/1 \times 0.2028 \times 1.577 = -5.49^{\circ}$ (Acetylen-tetrachlorid).

Die Verbindung ist in Chloroform und Tetrachlor-methan, ferner in warmem Eisessig, Ameisen- und Essigsäure-ester, heißem Alkohol, Methanol, Benzol und Toluol gut, in kaltem Eisessig, Essigester, Benzol schwer, in kaltem Alkohol, sowie in Äther, Petroläther und Wasser unlöslich. Mit Alkalien färbt sie sich braungelb.

2.6-Bis-[heptaacetyl-cellobiosido]-anthrachinon (Anthraflavinsäure-2.6-bis-[heptaacetyl-cellobiosid]).

7.0 g Aceto-bromcellobiose und 1.2 g Anthraflavinsäure werden mit 14 ccm Chinolin gut verrührt und 3 g Silberoxyd zugesetzt. Die Reaktion setzt unter Selbsterwärmung ein, und es entsteht ein fester Brei, der mit einem Glasstabe gut durchgearbeitet wird. Nach 2 Stdn. wird er in viel Chloroform gelöst, das Chinolin dann in bekannter Weise ausgewaschen und die Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Einengen unter vermindertem Druck wird der Destillations-Rückstand in 150 ccm Chloroform-Essigester 1:1 aufgenommen, die trübe Lösung filtriert und mit 60 ccm Alkohol versetzt. In einigen Stunden beginnt die Krystallisation. Nach 1 Tage werden die Krystalle abgesogen; die Mutterlauge wird eingengt und der Rückstand in obiger Weise mit entsprechend weniger Lösungsmittel behandelt. Die Ausbeute läßt sich dadurch recht wesentlich erhöhen.

Das so erhaltene Rohprodukt wird in der 10-fachen Menge Chloroform gelöst und die Hälfte an Alkohol zugefügt. Die Verbindung scheidet sich hierbei langsam in farblosen Nadeln ab. Dann wird nochmals die gleiche Alkohol-Menge zugefügt und die Krystallmasse nach 1 Tage abgesogen. Ausbeute 1.1 g = 14.8% d. Th. Farblose, seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 287° .

4.429 mg Sbst.: 8.700 mg CO_2 , 2.16 mg H_2O .

$\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_{21}$ (860.4). Ber. C 55.79, H 5.14.

$\text{C}_{66}\text{H}_{78}\text{O}_{38}$ (1478.5). Ber. C 53.57, H 5.31.

Gef. „ 53.57, „ 5.45.

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -1.21^{\circ} \times 15.7094/1 \times 0.2294 \times 1.576 = -5.26^{\circ}$ (Acetylen-tetrachlorid).

Die Löslichkeits-Verhältnisse sind denen der voranstehend beschriebenen Verbindung gleich, nur ist das Acetyl-cellobiosid in sämtlichen Lösungsmitteln schwerer löslich. Mit Alkalien gibt es eine hell braungelbe Färbung.

2.7-Bis-[tetraacetyl-glucosido]-anthrachinon
(Iso-anthraflavinsäure-2.7-bis-[tetraacetyl-glucosid]).

Ich hatte nur ein Präparat von Iso-anthraflavinsäure zur Verfügung, das aus schwarzbraunen, glänzenden, prismatischen Krystallen bestand, die oberhalb 330° schmolzen und sich mit Alkalien kirschrot färbten. 1.2 g dieses Oxy-anthrachinons, 4 g Aceto-bromglucose, 10 ccm Chinolin und 2 g Silberoxyd werden in oben beschriebener Weise zusammengebracht. Das Gemisch erstarrt vollständig und nimmt hellgrüne Farbe an. Die Alkali-Farbenreaktion ist ziegelrot. Beim Auswaschen des Chinolins entsteht während der Arbeit manchmal ein lästiger Schaum, der abzentrifugiert wird. Der olivgrüne Destillations-Rückstand der Chloroform-Lösung wird mit 20 ccm warmem Alkohol übergossen. Es scheidet sich dann eine hellgrüne Gallerte ab, während die Mutterlauge braungelb ist. Sie wird abgegossen, die Gallerte in Ameisensäure-ester gelöst und mit der doppelten Menge warmen Alkohols versetzt. Aus der grünen Lösung setzt sich wieder eine gallert-artige, grüne Substanz ab, in der aber nach einigen Tagen gelbgrüne Krystallnadelchen erscheinen. Beim nochmaligen Umlösen aus wenig Chloroform und Essigester fallen zunächst dunkelgrün gefärbte Flocken aus, die durch Filtrieren entfernt werden, und erst dann krystallisieren hellgrüne, kleine Nadelchen. Die Ausbeute ist recht gering, wie es bei dem unreinen Ausgangsprodukt kaum anders zu erwarten war: 0.15 g. Hellgrünes Krystallpulver; unterm Mikroskop gesehen, aus Nadelchen bestehend, die nach vorherigem Sintern von 240° ab bei 244° schmelzen.

5.279 mg Subst.: 10.780 mg CO₂, 2.34 mg H₂O.

C₄₂H₄₄O₂₂ (900.3). Ber. C 55.98, H 4.92. Gef. C 55.69, H 4.96.

Die Lösung dieses Acetyl-glucosids in Acetylen-tetrachlorid absorbierte gelbes Nalicht so stark, daß das Drehungsvermögen nicht bestimmt werden konnte.

Das Iso-anthraflavinsäure-bis-[tetraacetyl-glucosid] löst sich nur in Chloroform und warmem Eisessig gut, Tetrachlor-methan, Essig- und Ameisensäure-ester, Aceton und kalter Eisessig lösen es schwer, in Äther, Petroläther, Benzol, Chlor-benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser ist es unlöslich. Mit Alkalien gibt die Verbindung eine rosarote Färbung.

2.7-Bis-[heptaacetyl-cellobiosido]-anthrachinon
(Iso-anthraflavinsäure-2.7-bis-[heptaacetyl-cellobiosid]).

7.0 g Aceto-bromcellobiose werden in 16 ccm Chinolin mit 1.2 g der obigen Iso-anthraflavinsäure vermischt und 3 g Silberoxyd zugesetzt. Es entsteht ein fester, hellbrauner Brei, der nach einigen Stunden in der üblichen Weise aufgearbeitet wird. Die grüne, etwa 260 ccm betragende Chloroform-Lösung wird auf 80 ccm eingeengt und mit dem 3-fachen Volumen Essigester-Alkohol 1:2 verdünnt. Es scheidet sich dann ein weißlich-grünes Produkt ab, das sehr schwer abzusaugen ist. Die Mutterlauge ist hellbraun. Ausbeute 1.2 g.

Die so gewonnene Substanz ist in Chloroform-Essigester nicht löslich und wird nur durch Eisessig-Zusatz in Lösung gebracht. Sie fällt als hell-

grünes, mikro-krystallinisches Pulver langsam wieder aus, das, unterm Mikroskop gesehen, aus blaßgrünen, schönen Nadelchen besteht. Schmp. 246°.

4.820 mg Sbst.: 9.380 mg CO₂, 2.28 mg H₂O.

C₄₀H₄₄O₂₁ (860.4). Ber. C 55.79, H 5.14.

C₆₆H₇₈O₃₈ (1478.5). Ber. C 53.57, H 5.31.

Gef. „ 53.20, „ 5.30.

Das Drehungsvermögen konnte, wie bei der vorigen Verbindung, nicht bestimmt werden.

Die Verbindung ist in Chloroform und warmem Eisessig ziemlich gut, in warmem Tetrachlor-methan, Essigester schwer, in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln schwer bis nicht löslich. Die Färbung mit Alkalien ist rosarot.

II. Versuche mit Oxy-anthrachinonen, die gleichzeitig α - und β -ständige Hydroxylgruppen enthalten.

1-Oxy-2-[tetraacetyl-glucosido]-anthrachinon
(Alizarin-2-[tetraacetyl-glucosid]).

Die Verbindung und ihre verschiedenen Darstellungsmethoden sind schon beschrieben. Sie wurde jedoch zur Kontrolle nochmals untersucht; sowohl auf Grund der früheren, in der Literatur angegebenen, wie auch durch eigene Analysen wurde völlig sichergestellt, daß sie ein Monoglucosid ist. Lange, goldgelbe Nadeln; Schmp. 205°.

4.990 mg: 10.760 mg CO₂, 2.05 mg H₂O.

Ber. für C₂₈H₂₆O₁₃ (570.2). C 58.94, H 4.56.

Ber. für C₄₂H₄₄O₂₂ (900.3). C 55.98, H 4.92.

Gef. Takahashi „ 58.44, „ 4.87.

„ Glaser, Kahler „ 59.36, 58.55, „ 4.58, 4.55.

„ Müller „ 58.81, „ 4.60.

$[\alpha]_D^{26} = -1.81^{\circ} \times 15.9006/1 \times 0.2464 \times 1.595 = -7.32^{\circ}$ (Acetylen-tetrachlorid).

Glaser und Kahler geben $[\alpha]_D^{17} = -6.9^{\circ}$ in Chloroform an.

1.2.3-Tris-[tetraacetyl-glucosido]-anthrachinon
(Anthragallol-1.2.3-tris-[tetraacetyl-glucosid]).

7.0 g Aceto-bromglucose werden mit 1.0 g krystallinischem Anthragallol vom Schmp. 310° durchgemischt, mit 16 ccm Chinolin übergossen und mit 4 g Silberoxyd versetzt. Die Reaktion tritt bald unter Selbsterwärmung und Erstarren ein. Die Farbe des entstandenen Kuchens hellt sich rasch zu grünlichbraun auf. Die ursprüngliche grüne Färbung des Anthragallols mit Alkalien ist verschwunden, an ihre Stelle ist eine schmutzige Färbung getreten. Die Aufarbeitung erfolgt in der üblichen Weise. Die dunkelbraune, durchsichtige Chloroform-Lösung wird unter vermindertem Druck bei 40° scharf eingetrocknet, der zähe, ölige Rückstand in warmem Alkohol aufgenommen; aus der beiseite gestellten Lösung scheidet sich das Acetyl-triglucosid langsam in Nadeln aus. Impfen beschleunigt die Abscheidung erheblich. Das Rohprodukt wird dann von der Mutterlauge befreit und in Alkohol gelöst, aus welchem die Verbindung in langen Nadeln auskrystallisiert. Nach einer zweiten Krystallisation ist sie analysenrein. Ausbeute 1.75 g = 27.7% d. Th. Blaßgelbe Krystallnadeln vom Schmp. 134–135°.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 80° unter vermindertem Druck über P₂O₅ getrocknet.

5.132, 4.440 mg Sbst.: 10.090, 8.800 mg CO₂, 2.37, 2.05 mg H₂O.

Zucker-Bestimmung nach Bertrand (Hydrolyse in 15 ccm Alkohol + 15 ccm 10-proz. HCl, 2 Stdn.): 0.0489, 0.0875 g Sbst.: 6.91, 11.35 ccm n₁₀-KMnO₄.

C ₂₈ H ₂₆ O ₁₄ (586.2).	Ber. C 57.32,	H 4.47,	Glucose 31.0.
C ₄₂ H ₄₄ O ₂₃ (916.3).	Ber. C 55.00,	H 4.83,	„ 39.4.
C ₅₆ H ₆₂ O ₃₂ (1246.0).	Ber. C 53.93,	H 5.01,	„ 43.2.
	Gef. „ 53.62, 54.06,	„ 5.16, 5.19,	„ 44.99, 45.54.

$[\alpha]_D^{26} = -1.79^\circ \times 15.8196/1 \times 0.3182 \times 1.587 = -5.68^\circ$ (Acetylen-tetrachlorid).

Die Verbindung ist in Chloroform, Tetrachlor-methan, Aceton, Essig- und Ameisensäure-ester, warmem Alkohol, Methanol, Benzol, Chlor-benzol, Tolnol gut, in kaltem Alkohol, Methanol, Eisessig, Benzol, ferner in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und heißem Wasser schwer löslich. Mit Alkalien färbt sie sich kirschrot.

1.4-Dioxy-2-[tetraacetyl-glucosido]-anthrachinon (Purpurin-2-[tetraacetyl-glucosid]).

Diese Verbindung wurde von R. Takahashi zuerst hergestellt. Nach der von mir benützten Methode geht die Synthese ebenfalls glatt vonstatten. Bei der Reaktion, zu welcher 20 g Aceto-bromglucose, 7 g Purpurin krystallisiert, 45 ccm Chinolin und 12 g Silberoxyd verwendet wurden, wandelte sich die Farbenreaktion des Purpurins mit wäßrigen Alkalien von dunkelcarminrot in blaulila um. Mit alkohol. Alkalien färbt sich eine Probe des Gemisches tief weinrot. Die Verbindung wurde durch Aufnehmen des Destillations-Rückstandes der Chloroform-Lösung in Chloroform und Zugeben von Alkohol bis zu bleibender Trübung isoliert. Ausbeute 3.5 g = 21.1% d. Th. Leuchtend zinnoberrote Nadelchen vom Schmp. 204°.

4.908 mg Sbst.: 10.280 mg CO₂, 1.99 mg H₂O.

Ber. für C ₂₈ H ₂₆ O ₁₄ (587.2).	C 57.22,	H 4.64.
Gef. Takahashi	„ 57.3,	„ 4.81.
Müller	„ 57.13,	„ 4.54.

$[\alpha]_D^{26} = -0.41^\circ \times 15.7104/0.25 \times 0.2704 \times 1.576 = -6.04^\circ$ (Acetylen-tetrachlorid).

Das Acetyl-glucosid löst sich in Chloroform, Tetrachlor-methan, Eisessig, Ameisen- und Essigsäure-ester, warmem Alkohol und Aceton mit orange-gelber (nicht zinnoberroter!) Farbe. Die Lösung in Tetrachlor-methan und Acetylen-tetrachlorid fluoresciert schwach gelblich-grün. Benzol, Petrol-äther und Äther lösen die Verbindung nicht. Mit wäßrigen Alkalien färbt sie sich blaulila; diese Farbe verwandelt sich beim Kochen oder Verdünnen mit Alkohol in tief carminrot.

1.4-Dioxy-2-[heptaacetyl-cellobiosido]-anthrachinon (Purpurin-2-[heptaacetyl-cellobiosid]).

6.0 g Aceto-bromglucose werden mit 2.0 g reinem Purpurin, 14 ccm Chinolin und hiernach mit 3 g Silberoxyd versetzt; wird dann gut durchgerührt, so entsteht unter Selbsterwärmung ein fester Brei, dessen Färbung mit wäßrigem Alkali blaulila ist. Er wurde der üblichen Aufarbeitung unterworfen und die erhaltene Chloroform-Lösung unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde in 10 ccm Chloroform und 100 ccm

Ameisensäure-ester unter Erwärmen gelöst und das Filtrat zur Krystallisation beiseite gestellt. Nach 3 Tagen wurde die ausgeschiedene Substanz abgesogen und aus Ameisensäure-ester nochmals umkrystallisiert. Ausbeute 1.3 g (19.2% d. Th.). Orangerote Prismen; Schmp. 267°.

4.555 mg Sbst.: 9.170 mg CO₂, 2.05 mg H₂O.

C₄₀H₄₂O₂₂ (874.3). Ber. C 54.90, H 4.84. Gef. C 54.91, H 5.03.

$[\alpha]_D^{26} = -1.290 \times 15.7430/1 \times 0.1680 \times 1.576 = -7.650$ (Acetylen-tetrachlorid).

Die Löslichkeits-Verhältnisse und die Farbenreaktion mit Alkalien sind denen der obigen Verbindung vollständig gleich. Eine Fluorescenz der Lösungen wurde nicht beobachtet.

1.5-Dioxy-2-[tetraacetyl-glucosido]-anthrachinon
([Oxy-anthrarufin]-2-[tetraacetyl-glucosid]).

8.0 g Aceto-bromglucose wurden mit 1.2 g reinstem Oxy-anthrarufin vermischt, das aus leuchtend orangeroten Nadelchen bestand, bei 296–297° schmolz und sich mit Alkalien rein blau färbte. Dann wurden 16 ccm Chinolin und später 2.5 g Silberoxyd zugefügt und das erstarrte, sich mit Alkalien nunmehr kirschrot färbende Gemisch nach einigen Stunden aufgearbeitet. Der Destillations-Rückstand der Chloroform-Lösung scheidet, in Alkohol gelöst, sofort eine gallert-artige Substanz ab, die sich leicht absaugen und, in Chloroform gelöst, auf Zusatz von dem doppelten Volumen warmen Alkohols krystallinisch erhalten läßt. Ausbeute 0.5 g (18.2% d. Th.). Das Acetyl-glucosid besteht aus dunkelgelben, gut ausgebildeten Krystallnadeln; Schmp. 235°.

4.521 mg Sbst.: 9.500 mg CO₂, 1.85 mg H₂O.

C₂₈H₂₆O₁₄ (587.2). Ber. C 57.22, H 4.64.

C₄₂H₄₄O₂₃ (917.4). Ber. C 54.94, H 4.94.

Gef. „ 57.32, „ 4.58.

$[\alpha]_D^{26} = -1.190 \times 15.6840/1 \times 0.1618 \times 1.573 = -7.330$ (Acetylen-tetrachlorid).

Die Löslichkeits-Verhältnisse sind denen der obigen Verbindungen ähnlich. Die Substanz gibt mit alkohol. Alkalien eine hell carminrote Färbung, die durch Wasser-Zusatz in fleischrot umschlägt.

1-Oxy-2.6-bis-[tetraacetyl-glucosido]-anthrachinon
(Flavopurpurin-2.6-bis-[tetraacetyl-glucosid]).

4.0 g Aceto-bromglucose und 0.6 g Flavopurpurin werden vermischt. Das Flavopurpurin, ein gelblichbraunes Pulver, schmolz oberhalb 330° und färbte sich mit Alkalien bläulichrot. Nach Zugabe von 10 ccm Chinolin und 2 g Silberoxyd tritt die Reaktion unter Selbsterwärmung ein, und das Gemisch wird fest. Es wird in der üblichen Weise aufgearbeitet und der Destillations-Rückstand der Chloroform-Lösung in warmem Alkohol gelöst. Das Acetyl-glucosid scheidet sich dann als gelbes Pulver aus; letzteres wird von der Mutterlauge befreit, in der 20-fachen Menge Chloroform gelöst, filtriert, mit dem 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Volumen warmen Alkohols versetzt und langsam abgekühlt. Hierbei fallen hellgelbe, feine Flocken aus, die sich in verfilzte Krystallnadelchen verwandeln. Die Ausbeute beträgt 0.62 g = 21.5% d. Th.

Die Verbindung besteht aus leuchtend hellgelben Nadelchen, die bei 258° schmelzen.

4.820 mg Sbst.: 9.690 mg CO₂, 2.13 mg H₂O.

C₂₈H₂₆O₁₄ (587.2). Ber. C 57.22, H 4.64.

C₄₂H₄₄O₂₃ (917.4). Ber. C 54.94, H 4.94.

Gef. „ 54.83, „ 4.94.

$[\alpha]_D^{26} = -1.47^0 \times 15.6184/1 \times 0.2274 \times 1.576 = -6.43^0$ (Acetylen-tetrachlorid).

Die Löslichkeits-Verhältnisse sind im allgemeinen denen der im obigen beschriebenen Produkte gleich. Mit Alkalien färbt sich die Verbindung kirschrot.

1-Oxy-2.7-bis-[tetraacetyl-glucosido]-anthrachinon
(Anthrapurpurin-2.7-bis-[tetraacetyl-glucosid]).

16.0 g Aceto-bromglucose, 2.0 g Anthrapurpurin, 35 ccm Chinolin und 6 g Silberoxyd wurden in der üblichen Weise zur Reaktion gebracht und das breiige Reaktionsgemisch nach 2 Stdn. aufgearbeitet. Das Anthrapurpurin war ein hellbraunes, krystallinisches Pulver, das sich mit Alkalien blau färbte; es eignete sich schon in diesem Zustande, ohne weitere Reinigung, zur Synthese. Das Umlösen aus viel Eisessig veränderte weder die Ausbeute, noch die Reinheit des gewonnenen Produktes. Die Färbung mit Alkalien schlägt nach erfolgter Reaktion in kirschrot um. Der Destillations-Rückstand der Chloroform-Lösung wird in Ameisensäure-ester gelöst und mit Alkohol versetzt. Das ausgeschiedene gelbe Pulver oder die Kruste wird in 30 ccm warmem Ameisensäure-ester gelöst, filtriert, mit 60 ccm siedendem Alkohol versetzt und ganz langsam abgekühlt, wobei sich die Verbindung in teils amorphen, teils krystallinen Flocken abscheidet, die sich in lange, verfilzte Nadeln umwandeln. Ausbeute 1.5 g oder 21.4% d. Th. Das Acetyl-glucosid besteht aus hellgelben, seidigen Nadelchen, die denen der vorigen Verbindung sehr ähnlich sind. Es schmilzt scharf bei 260°.

4.892 mg Sbst.: 9.850 mg CO₂, 2.18 mg H₂O.

C₂₈H₂₆O₁₄ (587.2). Ber. C 57.22, H 4.64.

C₄₂H₄₄O₂₃ (917.4). Ber. C 54.94, H 4.94.

Gef. „ 54.83, „ 4.98.

$[\alpha]_D^{26} = -2.04^0 \times 23.5806/1 \times 0.4176 \times 1.576 = -7.30^0$ (Acetylen-tetrachlorid).

Die Löslichkeits-Verhältnisse sind denen der obigen Verbindungen gleich. Die Färbung mit Alkalien ist kirschrot.

1.5-Dioxy-2.6-bis-[tetraacetyl-glucosido]-anthrachinon
(Rufiopin-2.6-bis-[tetraacetyl-glucosid]).

4.0 g Aceto-bromglucose und 1.2 g Rufiopin (ziegelrote Krystalle) werden mit 10 ccm Chinolin und 2 g Silberoxyd in der üblichen Weise zusammengebracht; das Gemisch wird nach erfolgter Reaktion, wobei sich die ursprüngliche, lilablaue Farbenreaktion des freien Rufiopins in hell carmin umwandelt, aufgearbeitet, der Destillations-Rückstand der Chloroform-Lösung in kaltem Ameisensäure-ester gelöst und mit viel Alkohol versetzt. Es scheidet sich dann nach längerem Stehen eine gelbe, krystallinisch-flockige Substanz ab, die in wenig Chloroform + Ameisensäure-ester gelöst und durch Zusatz des doppelten Volumens warmen Alkohols umkrystallisiert wurde.

Ausbeute 0.9 g (22.3% d. Th.). Die Verbindung besteht aus dunkelgelben, gut ausgebildeten Nadeln vom Schmp. 275°.

4.911 mg Sbst.: 9.72 mg CO₂, 2.13 mg H₂O.

C₂₈H₂₆O₁₅ (602.2). Ber. C 57.10, H 4.35.

C₄₂H₄₄O₂₄ (934.4). Ber. C 54.06, H 4.76.

Gef. „ 53.98, „ 4.85.

$[\alpha]_D^{25} = -1.74^{\circ} \times 15.7250/1 \times 0.1934 \times 1.5778 = -8.97^{\circ}$ (Acetylen-tetrachlorid).

Das Acetyl-glucosid löst sich in Chloroform und Tetrachlor-methan gut, in Alkohol wenig. Im übrigen sind die Verhältnisse denen der obigen Verbindungen ähnlich. Mit Alkalien färbt es sich hell carminrot.

1.8-Dioxy-2.7-bis-[tetraacetyl-glucosido]-anthrachinon
([1.2.7.8-Tetraoxy-anthrachinon]-2.7-bis-[tetraacetyl-glucosid]).

8.0 g Aceto-bromglucose und 1.2 g 1.2.7.8-Tetraoxy-anthrachinon (braune Nadelchen) liefern mit 16 ccm Chinolin und 2.5 g Silberoxyd ein halbfestes Gemisch, dessen Alkali-Farbenreaktion nicht mehr reinblau, sondern rötlichblau ist. Nach der üblichen Aufarbeitung wird der Destillations-Rückstand in warmem Chloroform + Alkohol aufgenommen und langsam abgekühlt. Die ausgeschiedenen Krystalle wiegen nur 0.35 g. Die Verbindung besteht aus langen, seidenglänzenden, goldgelben, verfilzten Nadeln vom Schmp. 297°.

3.917, 4.080 mg Sbst.: 7.760, 8.090 mg CO₂, 1.62, 1.74 mg H₂O.

C₂₈H₂₆O₁₅ (602.2). Ber. C 57.10, H 4.35.

C₄₂H₄₄O₂₄ (934.4). Ber. C 54.06, H 4.76.

Gef. „ 54.03, 54.08, „ 4.63, 4.77.

Das Drehungsvermögen wurde aus Mangel an Material nicht bestimmt.

Die Löslichkeits-Verhältnisse sind denen der obigen Verbindungen im großen und ganzen gleich, nur ist die Schwerlöslichkeit der Verbindung in Essig- und Ameisensäure-ester, ferner in Tetrachlor-methan hervorzuheben. Aus Tetrachlor-methan-Eisessig 1 : 2 ist die Substanz gut umzukristallisieren. Farbenreaktion mit Alkalien: lebhaft kirschrot.

1.5.8-Trioxy-2-[tetraacetyl-glucosido]-anthrachinon
(Chinalizarin-2-[tetraacetyl-glucosid]).

4.0 g Aceto-bromglucose, 1.2 g Chinalizarin, 10 ccm Chinolin und 2 g Silberoxyd werden zusammengebracht; nach erfolgter Reaktion zeigt das feste Gemisch eine schön kirschrote Färbung im Gegensatz zu der ursprünglichen reinblauen Farbe. Die Chloroform-Lösung ist hell, denn der Farbstoff ist in sehr reinem Zustande erhältlich. Sie wird bis auf etwa 40 ccm eingengt und vorsichtig mit etwas Alkohol versetzt. Die Substanz scheidet sich hiernach in gelben, lockeren Krystallen ab. Ausbeute 1.25 g (45.5% d. Th.).

Zur Analyse wurde die Verbindung aus heißem Essigester + Alkohol umkristallisiert. Sie besteht dann aus goldgelben Nadelchen, deren Schmp. bei 236° liegt.

4.860, 3.683 mg Sbst.: 10.175, 7.705 mg CO₂, 1.95, 1.46 mg H₂O.

C₂₈H₂₆O₁₅ (602.2). Ber. C 57.10, H 4.35.

C₄₂H₄₄O₂₄ (934.4). Ber. C 54.06, H 4.76.

Gef. „ 57.10, 57.06, „ 4.49, 4.41.

$[\alpha]_D^{25} = -2.82^{\circ} \times 15.6928/1 \times 0.3518 \times 1.574 = -9.89^{\circ}$ (Acetylen-tetrachlorid).

Die Löslichkeits-Verhältnisse sind denen der obigen Verbindungen gleich; Chloroform und Tetrachlor-methan lösen gut. Mit Alkalien entsteht eine intensive carminrote Färbung.

III. Versuche mit nur α -ständige Hydroxylgruppen enthaltenden Oxy-anthrachinonen.

1-[Tetraacetyl-glucosido]-anthrachinon
 ([Erythro-oxyanthrachinon]-[tetraacetyl-glucosid]).

3.5 g Aceto-bromglucose und 0.8 g Erythro-oxyanthrachinon vom Schmp. 191° wurden in 8 ccm Chinolin mit 1.6 g Silberoxyd versetzt. Es erfolgte eine recht mäßige Selbsterwärmung, und das Gemisch erstarrte langsam mit hellbrauner Farbe. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Destillations-Rückstand in heißem Alkohol aufgenommen; das Acetyl-glucosid schied sich dann bald in Form von gelbgrünen, gestreckten Kryställchen ab. Ausbeute 1.25 g oder 61.0% d. Th. Die Substanz wurde zur Analyse nochmals durch Lösen in 20 ccm heißem Essigester und Versetzen mit 40 ccm heißem Alkohol umgelöst. Sie besteht hiernach aus zentimeterlangen, blattgrünen, biegsamen Nadeln, die bei 200° schmelzen.

4.652 mg Sbst.: 10.320 mg CO₂, 2.03 mg H₂O.

C₂₈H₂₆O₁₂ (554.2). Ber. C 60.65, H 4.73.

Gef. „ 60.50, „ 4.88.

$[\alpha]_D^{25} = -1.63^\circ \times 15.9098/1 \times 0.1924 \times 1.596 = -8.44^\circ$ (Acetylen-tetrachlorid).

Die Verbindung ist in Chloroform und Tetrachlor-methan leicht, in Essigester, warmem Alkohol und Aceton gut, in Benzol, Äther und Wasser nicht löslich. Die Färbung mit Alkalien ist hellrot, wie die der Ausgangs-Verbindung, nur besitzt die Färbung des Acetyl-glucosids einen orangeroten, das Erythro-oxyanthrachinon dagegen einen violetten Stich.

Reaktion des 1-Oxy-anthracens mit Aceto-bromglucose.

0.8 g eines technischen, durch Lösen in Alkali und Fällen mit Säure gereinigten 1-Oxy-anthracens wurden mit 3.5 g Aceto-bromglucose in 10 ccm Chinolin durch 1.6 g Silberoxyd zur Reaktion gebracht. Es tritt nach einiger Zeit Selbsterwärmung auf; das Gemisch nimmt eine dunkelgrüne Farbe an, die aber bald wieder verschwindet, und erstarrt vollständig. Die ursprüngliche citronengelbe Farbenreaktion mit Alkalien hat sich nur wenig verändert. Die bei der Aufarbeitung lästig schäumende Lösung nahm eine tiefschwarze Farbe an, so daß Versuche zur Isolierung des entstandenen Acetyl-glucosides nicht zum Ziele führten.

1.4-Bis-[tetraacetyl-glucosido]-anthrachinon
 (Chinizarin-1.4-bis-[tetraacetyl-glucosid]).

Käufliches, krystallisiertes Chinizarin wurde aus Pyridin 2-mal umgelöst und scharf getrocknet. Die prächtig glänzenden, rötlichbraunen Krystallblättchen schmolzen dann bei 192° und gaben mit Alkalien eine blaue Farbenreaktion. 8.0 g Aceto-bromglucose und 1.2 g dieser Substanz wurden in 20 ccm Chinolin mit 3 g Silberoxyd zusammengebracht. Die Reaktion tritt recht langsam ein, das Gemisch wird halbfest und zeigt eine bläulichrote Alkali-Farbenreaktion, die von der des freien Chinizarins

zwar schwer, aber mit Erfahrung sicher zu unterscheiden ist. Die Aufarbeitung erfolgt in der üblichen Weise; die erhaltene, undurchsichtige Chloroform-Lösung wird unter vermindertem Druck bis zur Dickflüssigkeit eingengt und mit dem 3-fachen Volumen warmen Alkohols versetzt. Wenn die Reaktion nicht in dem gewünschten Sinne verlaufen ist, so scheidet sich sofort eine krystallinische Substanz ab, die von einer amorphen begleitet ist. Die Krystalle sind dann dunkelbraun und zeigen durch ihre Alkali-Reaktion freies, nicht in Reaktion getretenes Chinizarin an. Anderenfalls scheidet die Lösung erst nach einigen Viertelstunden an den Gefäßwandungen eine Kruste ab, die am nächsten Tage abgesogen und mit Alkohol gewaschen wird, wobei sie eine hellgelbe Farbe annimmt. Nach Umkrystallisieren aus Essigester wiegt die Substanz nur etwa 0.28 g.

4.561 mg Sbst.: 9.340 mg CO₂, 2.04 mg H₂O.

C₂₈H₂₆O₁₃ (570.2). Ber. C 58.94, H 4.56.

C₄₂H₄₄O₂₂ (900.3). Ber. C 55.98, H 4.92.

Gef. „ 55.75, „ 4.99.

$[\alpha]_D^{26} = -0.87^\circ \times 23.6170/1 \times 0.1334 \times 1.580 = -9.75^\circ$ (Acetylen-tetrachlorid).

Das Chinizarin-bis-[tetraacetyl-glucosid] bildet blaßgelbe, seidenglänzende, lange Nadeln, die bei 254° schmelzen. Seine Löslichkeits-Verhältnisse sind denen der anderen [Oxy-anthrachinon]-[acetyl-glucoside] ähnlich. Mit Alkalien färbt es sich prächtig kirschrot.

1.5-Bis-[tetraacetyl-glucosido]-anthrachinon (Anthrarufin-1.5-bis-[tetraacetyl-glucosid]).

1.2 g eines aus Pyridin umkrystallisierten und nachher scharf getrockneten Anthrarufins vom Schmp. 270° werden mit 8 g Aceto-bromglucose und 3 g Silberoxyd in 20 ccm Chinolin zur Reaktion gebracht. Das Gemisch erstarrt bald und zeigt eine kirschrote Färbung mit Alkalien, was aber in diesem Falle wenig besagt, da auch das freie Anthrarufin diese Färbung aufweist. Die Aufarbeitung erfolgt in der üblichen Weise; der Destillations-Rückstand scheidet, in Alkohol gelöst, derbe, an beiden Enden zugespitzte, gelbe Prismen ab. Diese werden in Essigester gelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt. Ausbeute 1.4 g oder 31.2% d. Th. Goldgelbe Nadeln; Schmp. 167°.

4.560 mg Sbst.: 9.295 mg CO₂, 2.06 mg H₂O.

C₂₈H₂₆O₁₃ (570.2). Ber. C 58.94, H 4.56.

C₄₂H₄₄O₂₂ (900.3). Ber. C 55.98, H 4.92.

Gef. „ 55.60, „ 5.07.

$[\alpha]_D^{26} = -3.53^\circ \times 15.7956/1 \times 0.3224 \times 1.585 = -10.91^\circ$ (Acetylen-tetrachlorid).

Die Löslichkeits-Verhältnisse sind denen der obigen Verbindungen ähnlich. Die Farbenreaktion mit Alkalien ist kirschrot.

1-Oxy-8-[tetraacetyl-glucosido]-anthrachinon (Chrysazin-1-[tetraacetyl-glucosid]).

Diese Verbindung wurde schon von R. Takahashi hergestellt. Aus 4 g Aceto-bromglucose und 1.2 g Chrysazin vom Schmp. 192° entstand auch nach dem von mir benützten Verfahren mit 10 ccm Chinolin und 2 g Silberoxyd sehr glatt das Acetyl-glucosid. Die Alkali-Reaktion kann in

diesem Falle wiederum nicht zur Kontrolle der Reaktion dienen, denn das Chryszazin färbt sich ebenfalls kirschrot. Das Acetyl-glucosid besitzt eine hervorragende Krystallisations-Fähigkeit und läßt sich aus Alkohol gut umlösen. Es bildet gelbe Nadeln, die bei 212° schmelzen.

4.820 mg Sbst.: 10.360 mg CO_2 , 2.05 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$ (570.2). C 58.94, H 4.56.

Ber. für $\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{O}_{22}$ (900.3). C 55.98, H 4.92.

Gef. Takahashi C 59.14, H 4.91.

Müller „ 58.61, „ 4.76.

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -1.52^{\circ} \times 23.6834/1 \times 0.2556 \times 1.584 = -8.89^{\circ}$ (Acetylen-tetrachlorid).

Die Verbindung löst sich in Chloroform, Tetrachlor-methan und Aceton gut, in Essig- und Ameisensäure-ester, Eisessig, warmem Alkohol und Methanol noch ziemlich gut, ist aber in Äther und Petroläther unlöslich.

446. Eugen Pacsu und Charlotte v. Kary: Über die Aceton-Verbindungen der Mercaptale einiger Mono- saccharide, II.: Neue Derivate der *d*-Mannose.

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

(Eingegangen am 7. Oktober 1929.)

In einer vorhergehenden Arbeit¹⁾ hat der eine von uns gezeigt, daß man das *d*-Glucose-dibenzylmercaptopal in Gegenwart von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure, konz. Schwefelsäure oder wasser-freiem Kupfersulfat mit Aceton leicht kondensieren kann. Die erhaltene Mono- bzw. Diaceton-Verbindung konnte durch Methylierung in das entsprechende Tri- bzw. Monomethyl-Derivat übergeführt werden. Nachdem eine Methode zur Entfernung der Mercaptan-Reste bei den nicht-substituierten Zucker-Mercaptalen ausgearbeitet worden war²⁾, ist es dem einen von uns geglückt, aus dem methylierten 2.3-Mono- bzw. 2.3, 5.6-Diaceton-*d*-glucose-dibenzylmercaptopal zwei neue Methylo-Zucker, die 4.5.6-Trimethyl- bzw. 4-Methyl-*d*-glucose, darzustellen und ihre Konstitution zu beweisen³⁾.

Als Fortsetzung dieser Arbeit haben wir nunmehr Versuche angestellt, welche die Gewinnung neuer Methyl-Derivate der *d*-Mannose bezweckten. Über die Resultate unserer diesbezüglichen Untersuchungen soll hier kurz berichtet werden: Als Ausgangsmaterial zu den Versuchen diente zuerst das *d*-Mannose-diäthylmercaptopal von P. A. Levene und G. M. Meyer⁴⁾. Bei der Acetylierung dieser Substanz entstand, je nachdem wasser-freies Kupfersulfat oder konz. Schwefelsäure zur Bindung des während der Kondensation abgespaltenen Wassers verwendet wurde, ihr Mono- bzw. Diaceton-Derivat. Wurde konz. Schwefelsäure zur Wasser-Abspaltung benutzt, so war das einzige Produkt der Reaktion das Diaceton-*d*-mannose-diäthylmercaptopal, während bei der Anwendung von wasser-freiem Kupfersulfat sich ein Gemisch von Mono- und Diaceton-Mercaptopal bildete. Es gelang uns, das Monoaceton-Derivat in krystallinischer Form darzustellen, das Diaceton-Mercaptopal konnte jedoch nur in Form eines dicken, nicht destillierbaren Sirups erhalten werden. Beide

¹⁾ Mitteil. I: E. Pacsu, B. 57, 849 [1924].

²⁾ E. Pacsu, B. 58, 509 [1925].

³⁾ E. Pacsu, B. 58, 1455 [1925].

⁴⁾ Journ. biol. Chem. 69, 175 [1926].