

angibt (0.826), vor allem aber zeigte sich, wie aus den Schmelzpunkten von 1, 2, 3, 4 (vergl. S. 2881) zu erwarten war, daß der Liebenschmelzpunkt viel zu hoch liegt: Das Keton erstarrt nicht in Eis, wohl aber in Eis-Kochsalz und verflüssigt sich zwischen  $-4^0$  und  $-3^0$ .

Das Semicarbazon ließ sich, ähnlich dem Oxim, nur in öli-ger Form fassen.

Der Geruch des Ketons zeigte nur noch geringen Anklang an das Methyl-nonyl-ke-ton und war viel mehr frucht-artig, die Rautenöl-Nuance ließ sich aber noch sicher erkennen.

#### 459. Heinz Ohle, Erich Euler und Rudolf Lichtenstein: Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Derivate, XVI.: Neue gemischte Acyl-derivate der Monoaceton-glucose.

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

(Eingegangen am 15. Oktober 1929.)

In der I. Mitteilung dieser Reihe<sup>1)</sup> ist die Isolierung der 3-Benzoyl-monoaceton-glucose und ihre Umlagerung in die 6-Benzoyl-monoaceton-glucose beschrieben und bereits eine Erklärung für diese auffällige Acylwanderung zu geben versucht worden, die bei der Monoaceton-glucose-3-schwefelsäure<sup>2)</sup> und bei der 3-*p*-Toluolsulfonyl-monoaceton-glucose<sup>3)</sup> ausbleibt. Bereits mit Dickhäuser<sup>4)</sup> hatte der eine von uns auch die Spaltung der Acetyl-diaceton-glucose, die zuerst von E. Fischer und Noth<sup>5)</sup> durchgeführt worden war, nachgearbeitet und gefunden, daß die von diesen Forschern erhaltene Acetyl-monoaceton-glucose den Säurerest in Stellung 6 trägt, daß also auch hier die Acetylgruppe leicht von 3 nach 6 wandert<sup>6)</sup>. Die Abfangung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose war uns seinerzeit noch nicht geglückt, konnte jedoch nach Wiederaufnahme dieser Untersuchungsreihe mit Hilfe unseres Eisessig-Verfahrens ohne Schwierigkeit realisiert werden.

Im Gegensatz zum 3-Benzoyl-Derivat läßt sich die 3-Acetyl-monoaceton-glucose mit Leichtigkeit nach unserem Kupfersulfat-Verfahren in die Acetyl-diaceton-glucose zurückverwandeln, dagegen findet trotzdem die Acetylwanderung statt, und zwar schon in Gegenwart von Spuren Alkali in wäßriger oder alkohol. Lösung mit sehr großer Geschwindigkeit. Im Pyridin ist aber die 3-Acetyl-Verbindung offenbar recht beständig, denn sie liefert bei der Benzoylierung die 3-Acetyl-5.6-dibenzoyl-monoaceton-glucose die mit der von Fischer und Noth<sup>5)</sup> bereiteten 3.5-Dibenzoyl-6-acetyl-monoaceton-glucose isomer ist. Ferner geht sie bei der Einwirkung eines Überschusses von *p*-Toluol-sulfochlorid in die 3-Acetyl-5.6-di-*p*-toluol-sulfonyl-monoaceton-glucose über, die auch durch Acetylierung der

<sup>1)</sup> H. Ohle, B. 57, 403 [1924].

<sup>2)</sup> H. Ohle, Biochem. Ztschr. 136, 428 [1923].

<sup>3)</sup> H. Ohle und E. Dickhäuser, B. 58, 2593 [1925].

<sup>4)</sup> E. Dickhäuser, Dissertat., Berlin 1926, S. 28.      <sup>5)</sup> B. 51, 321 [1918].

<sup>6)</sup> Die Untersuchung mußte damals aus äußeren Gründen abgebrochen werden.

Wir haben daher diese Befunde seinerzeit nicht mitveröffentlicht, weil wir den weiteren Ausbau der Versuche abwarten wollten, den wir zu Beginn dieses Jahres wieder in Angriff genommen haben.

5.6-Di-*p*-toluolsulfonyl-monoaceton-glucose jetzt in kristallisiertem Zustande erhalten werden konnte.

Inzwischen hat sich auch Hr. K. Josephson mit der Darstellung und Untersuchung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose beschäftigt und seine Ergebnisse in drei Veröffentlichungen<sup>7)</sup> gewürdigt. Wenngleich seine Befunde durchaus eine Bestätigung unserer Resultate darstellen, können die von ihm gezogenen Schlüsse nicht ganz unwidersprochen bleiben.

Daß in der 3-Benzoyl-monoaceton-glucose die CO-Gruppe des Benzoyls mit der OH-Gruppe 6 offenbar durch Nebervalenz-Kräfte in einen engen Zusammenhang gebracht wird, haben wir seinerzeit bereits angedeutet. Darin ist implicite enthalten, daß diese beiden Gruppen auch räumlich sehr nahe beieinander liegen. Wenn wir trotzdem eine Abänderung der Formelschreibweise nicht vorgenommen haben und auch jetzt davon Abstand nehmen, so geschieht dies aus dem Grunde, um die Konfiguration der asymmetrischen C-Atome, die in den Fischerschen Projektionsformeln so einfach und übersichtlich zum Ausdruck kommt, nicht zu verwischen. Dagegen muß eine genaue Wiedergabe der räumlichen Lage der Atome in ebener Darstellung den Überblick über das Gesamtbild außerordentlich erschweren.

Abgesehen davon ist aber durchaus noch nicht gesagt, daß in der freien Monoaceton-glucose in bezug auf die Lage der C-Atome 5 und 6 dieselben Verhältnisse bestehen, wie bei ihrem 3-Benzoyl-Derivat bzw. 3-Acetyl-Derivat. Dies widerspricht auch bis zu einem gewissen Grade der herrschenden Auffassung, daß einfach gebundene Atome im allgemeinen um ihre Verbindungslinie frei drehbar sind, sofern sie nicht als Glieder eines Ring-Systems auftreten. In der Tat liegen die Dinge nicht so einfach, wie sie Josephson sieht. Seine Formulierung trifft schon für die Monoaceton-glucose selbst nicht zu. Wäre sie richtig, so müßte diese Verbindung schon beim Erhitzen für sich leicht Wasser abspalten unter Bildung von 3.6-Anhydro-monoaceton-glucose. Das ist aber nicht der Fall. Sie bildet sich in Form ihres 5-Toluolsulfonyl-Derivates nur dann leicht, wenn die OH-Gruppen 5 und 6 der Monoaceton-glucose mit Toluol-sulfonsäure verestert sind. Erst durch diese Belastung mit den beiden stark negativen Substituenten wird die günstigste räumliche Konstellation geschaffen, die den Ringschluß ermöglicht. Sie existiert zum Beispiel noch nicht, wenn nur eine Toluolsulfonyl-Gruppe, sei es in Stellung 3, sei es in Stellung 6, vorhanden ist. Im letzten Falle tritt zwar auch mit Leichtigkeit Abspaltung von Toluol-sulfonsäure ein, die aber nicht zur 3.6-Anhydro-, sondern zur 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose führt<sup>8)</sup>.

Die im folgenden entwickelten Vorstellungen dürften dem wahren Sachverhalt am nächsten kommen. Es ist bekannt, daß das doppelt und auch das beiderseits an Kohlenstoff gebundene O-Atom noch über einen Valenz-Überschuß verfügt, der es zur Bildung von Molekülverbindungen befähigt. Im Falle der freien Monoaceton-glucose kann sich dieser Valenz-Überschuß des Ring-Sauerstoffatoms bereits intramolekular an den freien OH-Gruppen 5 und 6 betätigen. Die Folge davon wird sein, daß sich sowohl die OH-Gruppe 5, als auch das C-Atom 6 mit seinem Hydroxyl mehr nach dem Ring-Sauerstoff hin dreht, also vom C-Atom 3 entfernt. Durch die hier wirksamen Neben-

<sup>7)</sup> Svensk Kem. Tidskr. **41**, 99; A. **472**, 217; B. **62**, 1913 [1929].

<sup>8)</sup> Ohle und v. Vargha, B. **62**, 2435 [1929].

valenz-Kräfte findet also eine räumliche Festlegung der beiden Hydroxyle 5 und 6 statt, die allerdings nicht starr ist und durch chemische Eingriffe sehr leicht aufgehoben werden kann.

Befindet sich in Stellung 3 eine Benzoylgruppe, so stellt der Sauerstoff der CO-Gruppe bzw. diese Gruppe als Ganzes, ein neues Kraftzentrum dar, von dem wiederum Nebervalenz-Kräfte ausstrahlen, die noch dazu durch den negativierenden Einfluß des Phenyls verstärkt werden. In ihrer Wirkung auf die OH-Gruppen 5 und 6 werden sie also die Nebervalenz-Kräfte des Ring-Sauerstoffs bei weitem übertreffen und daher das Hydroxyl 6 in unmittelbarer Nähe der CO-Gruppe festlegen. Diese Bande sind sogar so stark, daß sie die Acetonierung verhindern, wenn sie nicht durch Einwirkung von Mineralsäuren gesprengt werden.

In der 3-Acetyl-monoaceton-glucose fehlt der aktivierende Einfluß des Phenyls auf die CO-Gruppe. Infolgedessen halten sich die vom Ring-Sauerstoff und der CO-Gruppe ausgehenden Nebervalenz-Kräfte etwa die Wage, und die Carbinolgruppe 6 erhält daher ihre freie Beweglichkeit zurück oder pendelt wenigstens zwischen den beiden bevorzugten Lagen hin und her. So erklärt sich zwanglos das Zusammentreffen der leichten Acylwanderung und Acetonierbarkeit.

Wieder anders liegen die Verhältnisse bei den Estern der Schwefelsäure und *p*-Toluol-sulfonsäure. Hier bestehen offenbar gar keine Beziehungen zwischen dem am C-Atom 3 haftenden Säurerest und der OH-Gruppe 6. Die Acylwanderung bleibt aus, und die Acetonierung erfolgt ohne Schwierigkeit. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Bindung zwischen Schwefel und Sauerstoff wesentlich fester ist als die Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff. Die von den O-Atomen der Schwefelsäure-ester bzw. Toluol-sulfonsäure-ester ausgehenden Nebervalenz-Kräfte sind daher so schwach, daß sie in unserem Falle nicht mehr zur Geltung kommen. Ersetzt man nun den Benzolkern durch den schwereren und ungesättigteren Naphthalin-Rest, so sollten jene Nebervalenz-Kräfte verstärkt werden, was in dem Wiedereintritt der Acylwanderung zum Ausdruck kommen müßte. Dies ist in der Tat der Fall. Die Umesterung verläuft allerdings sehr langsam und wird durch die hydrolytische Spaltung zum Teil verdeckt. Außerdem wird leider das Studium dieser Frage hier noch dadurch sehr erschwert, daß nicht nur die in Stellung 3 veresterten Abkömmlinge der Monoaceton-glucose sirupös sind, sondern auch die in Stellung 6 veresterten Naphthalinsulfonyl-Derivate bisher nicht gut charakterisiert werden konnten.

Bei den in Stellung 6 substituierten Verbindungen der Monoaceton-glucose dürften die Verhältnisse ganz ähnlich liegen. In den Estern der Carbonsäuren befindet sich der Säurerest in der Nähe der OH-Gruppe 3 infolge der zwischen dieser und der CO-Gruppe wirksamen Nebervalenz-Kräfte. Die Umesterung involviert also keine wesentliche räumliche Verschiebung der Acylgruppe, sondern kommt in der Hauptsache auf einen Platzwechsel des einen H-Atoms heraus, ist also in Parallele zu setzen mit der Epimerisation der freien reduzierenden Zucker. Auch hier besteht die eigentliche Reaktion lediglich in dem Platzwechsel des H-Atoms der OH-Gruppe am C-Atom 1 zum O-Atom des Lactolringes, verbunden mit der Umwandlung von Hauptvalenzen in Nebervalenzen.

Mit dieser Auffassung vom Bau der 6-Acetyl- und 6-Benzoyl-monoaceton-glucose steht im Einklang, daß sie nicht durch direkte Acetonierung

in die entsprechenden Derivate der Iso-diaceton-glucose übergeführt werden können. Hier findet offenbar eher die Umesterung im rückläufigen Sinne und Bildung der in Stellung 3 veresterten Abkömmlinge der normalen Diaceton-glucose statt, sofern die Säurereste nicht überhaupt abgesprengt werden. Die leichte Verseifbarkeit der Carbonsäure-ester durch Alkali ist wohl auch der Grund dafür, daß die in Stellung 6 veresterten Derivate der Monoaceton-glucose trotz relativ günstiger räumlicher Lage der in Frage kommenden Gruppen nicht 3,6-Anhydro-monoaceton-glucose zu bilden vermögen.

In der 6-Toluolsulfonyl-monoaceton-glucose ist der Säurerest nicht in der Nähe der OH-Gruppe 3 festgelegt. Bei der alkalischen Verseifung bildet sich daher nicht 3,6-Anhydro-monoaceton-glucose, sondern 5,6-Anhydro-monoaceton-glucose<sup>9)</sup>. Bei der Einwirkung von Aceton und entwässertem Kupfersulfat tritt keine Acetonierung ein, weil die OH-Gruppe 5 noch durch das Ring-Sauerstoffatom festgehalten wird. Diese Bindung ist jedoch sehr schwach und wird schon durch Spuren starker Säuren aufgehoben, so daß sich nunmehr die Toluolsulfonyl-iso-diaceton-glucose bilden kann<sup>10)</sup>.

Wird indessen in Stellung 5 noch eine zweite Toluolsulfonyl-Gruppe eingeführt, so wird die 6-ständige Toluolsulfonyl-Gruppe wieder in die Nähe der OH-Gruppe abgedrängt. Dies ist auf die Raumerfüllung der Toluolsulfonyl-Gruppen zurückzuführen und äußert sich einerseits in der überraschend leichten Bildung der 5-*p*-Toluolsulfonyl-3,6-anhydro-monoaceton-glucose, andererseits darin, daß es wohl noch gelingt, in Stellung 3 eine Acylgruppe einzuführen, aber nicht mehr möglich ist, eine Benzoyl- oder *p*-Toluolsulfonyl-Gruppe dort unterzubringen. Daß trotzdem die Darstellung der Tri-*p*-toluolsulfonyl-monoaceton-glucose durchführbar ist, läßt sich nur so erklären, daß ihre Bildung über die 3,6-Di-*p*-toluolsulfonyl-monoaceton-glucose erfolgt. Man erhält daher selbst bei Anwendung eines großen Überschusses an Toluol-sulfochlorid stets Gemische von Di- und Tri-*p*-toluolsulfonyl-monoaceton-glucose. Bei der Toluol-sulfonierung der 6-Benzoyl- und 6-Acetyl-monoaceton-glucose liegen die Verhältnisse ganz ähnlich.

Endlich sei in diesem Zusammenhange noch ein Fall vorweg genommen, den wir bei den 6-Desoxy-amino-Derivaten der Monoaceton-glucose beobachtet haben<sup>11)</sup>. Hier bestehen einerseits zwischen dem Ring-Sauerstoff und dem am C-Atom 6 haftenden Stickstoff starke abstoßende Kräfte, zwischen diesem und der OH-Gruppe 3 dagegen Anziehung, so daß z. B. in der 6-Desoxy-piperidyl-monoaceton-glucose die Piperidin-Gruppe in unmittelbarer Nähe der OH-Gruppe 3 festgelegt wird. Diese Nebenvalenz-Bindung ist so fest, daß die Acetylierung dieses Hydroxyls selbst unter energischen Bedingungen unmöglich gemacht wird.

Alle diese Beobachtungen demonstrieren deutlich, wie kompliziert und variabel die räumlichen Beziehungen bei den Zuckern sind, und zwingen dazu, jedes Derivat gesondert zu betrachten. Wir glauben daher auch nicht,

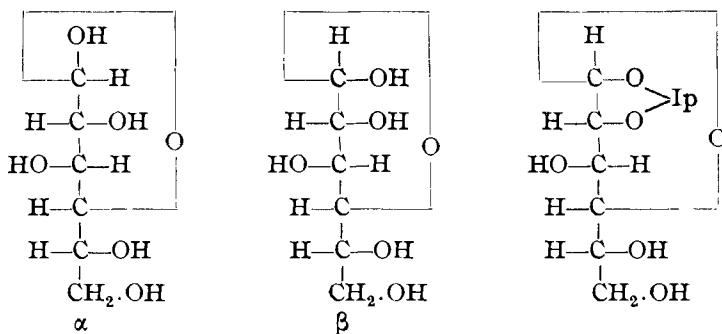
<sup>9)</sup> vergl. Ohle und v. Vargha, B. **62**, 2435 [1929].

<sup>10)</sup> vergl. Ohle und v. Vargha, B. **61**, 1206 [1928], **62**, 2435 [1929].

<sup>11)</sup> Nach Versuchen mit Hrn. W. Malerczyk, über die wir in einer besonderen Mitteilung ausführlich berichten werden.

daß sich über das Verhalten der Phosphorsäure-ester etwas Sicheres voraussagen läßt, wengleich ihre Analogie zu den Schwefelsäure-estern das Auftreten der Acylwanderung wenig wahrscheinlich macht.

Schließlich möchten wir noch darauf aufmerksam machen, daß auch die von Josephson vorgeschlagenen Formeln für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Gluco-furanose in bezug auf die Konfiguration des C-Atoms 1 in der Monoaceton-glucose nicht mit unseren Erfahrungen übereinstimmen. Die Monoaceton-glucose ist ein Derivat der  $\beta$ -Gluco-furanose. Infolgedessen müssen in ihrer Formel die beiden OH-Gruppen 1 und 2 auf derselben Seite der C-Kette stehen, da die C-Atome mit ihren Liganden durch den Lactoring festgelegt sind. Will man die räumlichen und konfigurativen Beziehungen am C-Atom 1 richtig zum Ausdruck bringen, so sind die folgenden Formeln anzuwenden:



Abschließend sei noch bemerkt, daß auch die 6-Acetyl- ebenso wie die 6-Benzoyl-monoaceton-glucose durch direkte Acylierung dieses Aceton-zuckers gewonnen werden kann, jedoch empfiehlt sich dieser Weg nicht zu ihrer Darstellung. Ferner beschreiben wir im experimentellen Teil noch einige neue, gemischt-acylierte Derivate der Monoaceton-glucose, die zum weiteren Studium der Bromwasserstoff-Eisessig-Reaktion verwendet werden sollen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 3-Acetyl-monoaceton-glucose.

Bezüglich der Darstellung dieser Verbindung stimmen unsere Beobachtungen mit denen von Josephson überein, bis auf den einen Punkt, daß die Abspaltung der Aceton-Reste nicht bei der Abspaltung der 5.6-ständigen Isopropylidengruppe stehen bleibt, wenn man die Hydrolyse mit 80-proz. Essigsäure bei der Konzentration 10 vornimmt. Nach Konstantwerden der Drehung zeigt die Lösung stets deutliches Reduktionsvermögen. Die Substanz schmilzt nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 122–123° (unkorr.).  $[\alpha]_D^{20} = -26.29^0$  (absol. Alkohol).

0.1271 g Subst.: 0.2349 g CO<sub>2</sub>, 0.0756 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (262.1). Ber. C 50.35, H 6.92. Gef. C 50.41, H 6.65.

Unsere Ergebnisse bei der Reacetonierung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose stimmen völlig überein mit denen von Josephson, so daß sich die Beschreibung dieses Versuches erübrigt.

### Umwandlung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose in die 6-Acetyl-monoaceton-glucose.

1 g 3-Acetyl-monoaceton-glucose wurde in absol. Alkohol gelöst, die Drehung dieser Lösung bestimmt, dann mit einem Tropfen KOH versetzt und nochmals polarisiert.  $[\alpha]_D^{20}$  sank sofort von  $-26.29^0$  auf  $-6.07^0$  und änderte sich dann nicht mehr. Nach Neutralisieren mit verd. Schwefelsäure, Eindampfen im Vakuum und Umkrystallisieren aus Aceton erhielten wir die 6-Acetyl-monoaceton-glucose vom Schmp.  $145^0$ . Der Misch-Schmp. mit einem Präparat anderer Darstellung (Schmp.  $148^0$ ) lag bei  $147^0$ .

### 6-Acetyl-monoaceton-glucose aus Monoaceton-glucose.

Zu einer Lösung von 10 g Monoaceton-glucose in 20 g Pyridin tropft man eine Mischung von 4.6 g Acetanhydrid mit der 4-fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren und bewahrt das Reaktionsgemisch 2 Tage bei  $40^0$  auf. Die beim Eindampfen im Vakuum anfallende Krystallmasse wird aus wenig Essigester umkrystallisiert, dann im Soxhlet-Apparat mit absol. Äther extrahiert. Man erhält dabei meist Gemische der 6-Acetyl-monoaceton-glucose mit mehr oder weniger Ausgangsmaterial, die man entweder direkt durch Umkrystallisieren aus Essigester oder nach Vorbehandlung mit Aceton und entwässertem Kupfersulfat trennen kann. Auf dem letzten Wege konnte der Schmp. bis auf  $148^0$  erhöht werden. Ausbeute etwa 35 % der Theorie.

### 3-Acetyl-5.6-dibenzoyl-monoaceton-glucose.

3 g 3-Acetyl-monoaceton-glucose in 10 ccm Pyridin blieben mit 4 g Benzoylchlorid 2 Tage bei  $40^0$  stehen. Die Aufarbeitung erfolgte in üblicher Weise und ergab nach Umlösen aus Methylalkohol nadelförmige Krystalle vom Schmp.  $90^0$  und  $[\alpha]_D^{20} = -26.64^0$  (Chloroform;  $c = 0.976$ ). Für die isomere 3.5-Dibenzoyl-6-acetyl-monoaceton-glucose geben Fischer und Noth den Schmp.  $114-115^0$  und  $[\alpha]_D^{25} = -73.98^0$  (Aceton) an.

0.1010 g Sbst.: 0.2369 g  $\text{CO}_2$ , 0.0490 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_9$  (470.2). Ber. C 63.80, H 5.57. Gef. C 63.99, H 5.42.

### 3-Acetyl-5.6-di-*p*-toluolsulfonyl-monoaceton-glucose.

1. Aus 5.6-Di-*p*-toluolsulfonyl-monoaceton-glucose: Die Substanz ist auf diesem Wege bereits von Dickhäuser dargestellt worden, konnte jedoch seinerzeit nicht krystallisiert erhalten werden. Dies ist uns nunmehr dadurch gelungen, daß wir nicht das übliche Pyridin-Verfahren benutzten, sondern das Ausgangsmaterial direkt mit siedendem Acetanhydrid behandelten. Auf diesem Wege gelingt ganz allgemein die Darstellung von Acetylderivaten der Monoaceton-glucose mit guter Ausbeute, sofern man die Kochdauer richtig reguliert. Dieses Verfahren hat vor der Pyridin-Methode den Vorteil, daß es fast ausnahmslos sofort krystallisierte Produkte gibt. In unserem Falle erhielten wir die beste Ausbeute, wenn 1 g des Ausgangsmaterials mit 2 ccm Acetanhydrid 5 Min. gekocht wurde. Dehnt man die Kochdauer länger aus (über 10 Min.), so beginnt die Lösung, sich braun zu färben. Das Gemisch wird in Eiswasser gegossen, wobei sich das Reaktionsprodukt entweder gleich krystallin oder erst ölig abscheidet und bei längerem Digerieren mit Eiswasser durchkrystallisiert. Das aus

Methylalkohol krystallisierte Präparat zeigte den Schmp.  $92^{\circ}$  und  $[\alpha]_D^{19} = -28.76^{\circ}$  (Chloroform;  $c = 4.347$ ). Ausbeute 90% d. Th. Ohle und Dickhäuser gaben für das nach dem Pyridin-Verfahren bereitete Produkt  $[\alpha]_D^{20} = -28.02^{\circ}$  an. Offenbar haben dort Spuren von Verunreinigungen ausgereicht, um die Krystallisation zu verhindern.

0.0938 g Sbst.: 0.1810 g  $\text{CO}_2$ , 0.0470 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_{11}\text{S}_2$  (570.4). Ber. C 52.60, H 5.30. Gef. C 52.64, H 5.61.

2. Aus 3-Acetyl-monoaceton-glucose: Bei der Toluol-sulfonierung dieser Verbindung erhielten wir unsichere Resultate, worauf bereits im theoretischen Teil hingewiesen worden ist. Zu 7 g 3-Acetyl-monoaceton-glucose in 25 ccm Pyridin wurde eine Lösung von 11.2 g (2 Mol. + 10%) *p*-Toluol-sulfochlorid in 25 ccm Chloroform gegeben und das Gemisch 2 Tage bei  $40^{\circ}$  aufbewahrt. Die Aufarbeitung erfolgte in üblicher Weise. Aus der alkohol. Lösung des sirupösen Rohproduktes schied sich auf Animpfen die 3-Acetyl-5.6-di-*p*-toluolsulfonyl-monoaceton-glucose ab, die aber geringe Mengen von Verunreinigungen sehr zähe festhielt und erst durch mehrmaliges Umkrystallisieren auf den Schmp.  $90^{\circ}$  zu bringen war. Misch-Schmp. mit dem oben beschriebenen Präparat  $92^{\circ}$ . Die Ausbeute läßt sehr zu wünschen übrig.

Bei einem zweiten Ansatz: 3 g 3-Acetyl-monoaceton-glucose, 10 ccm Pyridin und 4.36 g (genau 2 Mol.) *p*-Toluol-sulfochlorid in 10 ccm Chloroform resultierte ein sirupöses Produkt, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Durch nochmalige Behandlung dieses Sirups mit 1 Mol. Toluol-sulfochlorid während 3 Tage bei  $40^{\circ}$  gelang es schließlich, in geringer Ausbeute feine Nadeln vom Schmp.  $150^{\circ}$  zu isolieren, die auf Grund einer S-Bestimmung als eine Mono-*p*-toluolsulfonyl-Verbindung aufzufassen sind. Ein anderer Ansatz, der auf 1 Mol. Ausgangsmaterial nur 1 Mol. + 10% Toluol-sulfochlorid enthielt, ergab diese Substanz vom Schmp.  $150^{\circ}$  nicht wieder.

#### 6-Acetyl-5-*p*-toluolsulfonyl-monoaceton-glucose.

Diese Verbindung erhielten wir bei der Umsetzung von 1 g 6-Acetyl-monoaceton-glucose in 10 ccm Pyridin mit 1.6 g (2 Mol. + 10%) *p*-Toluol-sulfochlorid in 10 ccm Chloroform bei  $40^{\circ}$ . Nach Stehen über Nacht wurde das Gemisch noch 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und dann in der üblichen Weise aufgearbeitet. Es ist ein Gemisch der Mono- und Di-*p*-toluolsulfonyl-Verbindung entstanden, aus dem durch Umkrystallisieren aus einem Benzol-Benzin-Gemisch die Mono-*p*-toluolsulfonyl-Verbindung in feinen Nadeln vom Schmp.  $133^{\circ}$  abgetrennt werden konnte.  $[\alpha]_D^{20} = +16.72^{\circ}$  (Chloroform;  $c = 1.854$ ).

0.1291 g Sbst.: 0.0730 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{S}$  (416.3). Ber. S 7.69. Gef. S 7.76.

#### 3,5-Diacetyl-6-benzoyl-monoaceton-glucose.

1. 1 g 6-Benzoyl-monoaceton-glucose wurden mit 2 ccm Acetanhydrid 30 Min. gekocht, in Eiswasser gegossen und nach dem Erstarren des ausgeschiedenen Öles aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp.  $108^{\circ}$ .

2. 3 g 6-Benzoyl-monoaceton-glucose in 15 ccm Pyridin wurden mit 2.1 g (2 Mol. + 10%) Acetanhydrid 2 Tage bei  $36^{\circ}$  aufbewahrt, dann mit Chloroform versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Aus Alkohol

umkrystallisiert, beträgt die Ausbeute 2.5 g (66.3% d. Th.). Schmp. 108°.  $[\alpha]_D^{20} = +7.08^{\circ}$  (Chloroform;  $c = 2.965$ ).

0.1099 g Sbst.: 0.238 g CO<sub>2</sub>, 0.0584 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub> (408.2). Ber. C 58.80, H 5.93. Gef. C 59.08, H 5.95.

### 3.5-Diacetyl-6-*p*-toluolsulfonyl-monoaceton-glucose.

5 g 6-*p*-Toluolsulfonyl-1.2-monoaceton-glucose wurden mit 15 ccm Acetanhydrid zum Sieden erhitzt, kurz aufgeköcht und nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als Sirup ab, der durch Behandeln mit Äther zur Krystallisation gebracht werden und aus diesem Medium oder Methylalkohol umgelöst werden kann. Nach dem Pyridin-Verfahren war es nicht möglich, die Substanz krystallinisch zu erhalten. Der Schmp. liegt bei 94°.  $[\alpha]_D^{20} = +4.69^{\circ}$  (Chloroform;  $c = 3.046$ ). Ausbeute 81% der Theorie.

0.1023 g Sbst.: 0.1970 g CO<sub>2</sub>, 0.0541 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>S (458.3). Ber. C 52.37, H 5.72. Gef. C 52.52, H 5.92.

### 3.5-Dibenzoyl-6-*p*-toluolsulfonyl-monoaceton-glucose.

10 g 6-*p*-Toluolsulfonyl-monoaceton-glucose wurden 30 Stdn. bei 60° mit 8 g Benzoylchlorid in 20 ccm Pyridin behandelt, mit Chloroform aufgenommen und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Durch Umkrystallisieren aus einem Äther-Benzin-Gemisch konnte die Substanz nicht völlig gereinigt werden. Der Schmp. blieb unscharf bei 97–100°, was aber vielleicht auch auf Zersetzungs-Erscheinungen zurückzuführen ist. Ausbeute 36.63%.  $[\alpha]_D^{19} = -66.42^{\circ}$  (Chloroform;  $c = 3.192$ ).

0.1267 g Sbst.: 0.2884 g CO<sub>2</sub>, 0.0590 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>S (582.3). Ber. C 61.82, H 5.19. Gef. C 62.08, H 5.21.

### 3-Acetyl-5-*p*-toluolsulfonyl-6-benzoyl-monoaceton-glucose.

1. 1 g 6-Benzoyl-5-*p*-toluolsulfonyl-monoaceton-glucose wurde mit 2 ccm Acetanhydrid 20 Min. gekocht. Beim Eingießen in Eiswasser scheidet sich das Produkt ölig ab, wird aber allmählich krystallin und zeigt, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 150°.

2. 3 g desselben Ausgangsmaterials wurden mit 1.1 g Acetanhydrid und 15 ccm Pyridin 2 Tage bei 36° stehen gelassen und lieferten bei der üblichen Aufarbeitung 2.85 g Substanz vom Schmp. 151°.  $[\alpha]_D^{19} = 0.98^{\circ}$  (Chloroform;  $c = 3.069$ ).

0.1124 g Sbst.: 0.2353 g CO<sub>2</sub>, 0.0543 g H<sub>2</sub>O. — 0.3589 g Sbst.: 0.1580 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>S (520.3). Ber. C 57.66, H 5.42, S 6.16. Gef. C 57.11, H 5.40, S 6.05.

### 3.6-Dibenzoyl-5-*p*-toluolsulfonyl-monoaceton-glucose.

4 g 6-Benzoyl-5-*p*-toluolsulfonyl-monoaceton-glucose blieben mit 1.6 g Benzoylchlorid und 16 ccm Pyridin 3 Tage bei 36° stehen. Der Ansatz wurde in üblicher Weise aufgearbeitet und lieferte nach dem Verdampfen des Chloroforms einen Sirup, der bei Behandlung mit Tetrachlorkohlenstoff krystallisierte. Der Schmp. liegt bei 143.5–144.5°, also etwa bei der gleichen Temperatur wie der Schmp. des Ausgangsmaterials (142°). Misch-Schmp. etwa 120°.  $[\alpha]_D^{20} = -24.07^{\circ}$  (Chloroform;  $c = 3.432$ ).

0.2145 g Sbst.: 0.0896 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>S (582.3). Ber. S 5.51. Gef. S 5.73.



Mithin sind nunmehr alle theoretisch möglichen Mono-toluolsulfonyl-dibenzoyl-monoaceton-glucosen bekannt und damit auch die Konstitution des zuletzt beschriebenen Isomeren und seiner Muttersubstanz, der 5-*p*-Toluolsulfonyl-6-benzoyl-monoaceton-glucose. In ihr war die Stellung der Toluolsulfonyl-Gruppe bisher nicht einwandfrei sichergestellt.

### 3- $\alpha$ -Naphthalinsulfonyl-diaceton-glucose.

Die Substanz erhält man bei der üblichen Darstellung aus Diaceton-glucose und  $\alpha$ -Naphthalin-sulfochlorid in Pyridin aus Äther als gelblichen Sirup, der mit einem Gemisch von Benzin-Benzol zur Krystallisation gebracht und dann durch Umlösen aus Methylalkohol gereinigt wird. Schmp. 110—111°. Auffällig und beachtenswert ist die hohe Linksdrehung dieser Substanz, die bisher den höchsten Wert darstellt, der bei Derivaten der Diaceton-glucose beobachtet wurde:  $[\alpha]_D^{20} = -149.2^{\circ}$  (Chloroform;  $c = 1.24$ ),  $= -147.5^{\circ}$  (absol. Alkohol;  $c = 0.956$ ). Die Substanz löst sich sehr leicht in Essigester, Chloroform und Äthylalkohol, weniger in Benzol und Methylalkohol. Auch von Benzin wird sie noch in erheblichen Mengen aufgenommen.

0.1697 g Sbst.: 0.0847 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>S (450.3). Ber. S 7.11. Gef. S 6.86.

### 3- $\beta$ -Naphthalinsulfonyl-diaceton-glucose.

Die Darstellung erfolgt in derselben Weise wie bei dem  $\alpha$ -Isomeren. Ebenso sind ihre Eigenschaften jener Substanz sehr ähnlich. Sie schmilzt bei 106°, aber die Drehung liegt wesentlich tiefer, etwa in derselben Größenordnung wie die des *p*-Toluolsulfonyl-Derivates.  $[\alpha]_D^{20} = -71.47^{\circ}$  (absol. Alkohol;  $c = 3.344$ ).

0.1440 g Sbst.: 0.3081 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>S (450.3). Ber. C 58.64, H 5.82. Ge<sup>l</sup>. C 58.35, H 5.75.

## 460. H. Staudinger: Über hochpolymere Verbindungen, 26. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die organischen Kolloide.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1929.)

In einer 1920 erschienenen Arbeit führte ich aus<sup>2)</sup>, daß die Kolloidteilchen von hochmolekularen kolloid-löslichen Stoffen, wie z. B. von Kautschuk und Poly-styrol, so gebaut sind, daß sich zahlreiche Einzelmoleküle zu einer langen Kette vereinigt haben. Diese Auffassung lag den weiteren Arbeiten zugrunde, und im Jahre 1922 wurde durch die Reduktion des Kautschuks zu Hydro-kautschuk<sup>3)</sup> zum ersten Male nachgewiesen, daß dieser in der Tat derartig aufgebaut ist, und daß man in seiner Lösung Makro-

<sup>1)</sup> 25. Mitteilung, *Helv. chim. Acta* **12**, 972 [1929].

<sup>2)</sup> B. **53**, 1073 [1920].

<sup>3)</sup> H. Staudinger u. J. Fritsch, *Helv. chim. Acta* **5**, 785 [1922]; vergl. weiter Dissertat. J. Fritsch, Zürich 1923.