

Jodfarbe in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren (Temperatur, Salzwirkung usw.) bei chemisch so verschiedenen Stoffen wie Stärke und basischem Lanthansalz nicht zu erwarten und auch tatsächlich nicht vorhanden, trotz mancher äußerlichen Ähnlichkeiten, die zunächst zu einer allgemeinen Behandlung auf rein kolloidchemischer Grundlage verführen können. Welche besonderen Struktur-Verhältnisse die basischen Salze seltener Erden befähigen, das Jod in blauer, roter oder gelber Farbe zu halten, kann allerdings mit den bisher zugänglichen Methoden ebensowenig beantwortet werden, wie dies bei den Stärke-Komponenten und ihren Depolymerisationsprodukten möglich ist.

Als wesentliches Ergebnis der Versuche an den basischen Salzen seltener Erden, auch im Hinblick auf die Diskussion des Jod-Stärke-Problems, betrachten Verfasser die Feststellung, daß schon sehr geringfügige, mit den gewöhnlichen analytischen Methoden kaum erfaßte chemische Veränderungen — man denke nur an den Ersatz des La durch das in den meisten chemischen Reaktionen so ähnliche Pr oder an den Ersatz von Propionat-Ion durch *i*- oder *n*-Butyrat-Ion — die Jodreaktion entscheidend beeinflussen können.

Für das unserer Arbeit entgegengebrachte Interesse sprechen wir Hrn. Prof. H. Freundlich unseren herzlichen Dank aus.

123. Alfred Bertho: Über Azidoderivate der Glucose¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften.]

(Eingegangen am 26. Februar 1930.)

Die Einführung der Azidogruppe in das Zucker-Molekül erlaubt infolge der zahlreichen Möglichkeiten, diese Gruppe chemisch zu verändern, die Synthese neuer und grundsätzlich neuartiger stickstoff-haltiger Zucker-Derivate. Dieser Gesichtspunkt war für die Durchführung der vorliegenden Untersuchung maßgebend. Die nachfolgend beschriebenen Azido-Derivate der Glucose stehen in engster Beziehung zu den neuerdings erhöht in den Vordergrund getretenen Halogenosen. Eine Veröffentlichung der teilweise längere Zeit zurückliegenden Versuche erscheint umsomehr angebracht, als in verschiedener Hinsicht eine Reihe interessanter Tatsachen gefördert wurde.

Die Methode, Halogenverbindungen mit Alkaliäziden umzusetzen, hat bei bester Ausbeute und auf einfachstem Weg zu einer großen Anzahl von Azidoverbindungen geführt²⁾. Flüssige oder gelöste Halogenverbindungen setzen sich in Berührung mit Alkaliäzid mehr oder weniger leicht und oft unter starker Wärme-Entwicklung in die entsprechenden Azidoverbindungen um. Von den leicht zugänglichen Aceto-halogenosen war zu erwarten, daß sie diesem Umsatz ev. unter Verwendung eines beiden Komponenten gemeinsamen Lösungsmittels in gleicher Weise zugänglich sind. Als ein festes Gemisch aus frisch bereiteter und nicht vollkommen gereinigter α -Acetobromglucose, die in diesem Zustand erfahrungsgemäß leicht verschmiert,

¹⁾ Erste Mitteilung über stickstoff-haltige Zucker.

²⁾ s. z. B. M. O. Forster u. H. E. Fierz, Journ. chem. Soc. London **98**, 72 [1908]; Th. Curtius u. G. Ehrhart, B. **55**, 656 [1922]; K. F. Schmidt, B. **58**, 2411 [1925]; A. Bertho, Journ. prakt. Chem. [2] **116**, 111 [1927].

und der mindestens ausreichenden Menge technischen Natriumazids für einige Zeit (ca. 2–3 Wochen) bei einer Temperatur von 30–40° sich selbst überlassen blieb, ließ sich aus ihm wiederholte Male in einfachster Weise in einer Ausbeute von ca. 60% eine außerordentlich gut krystallisierende und höchst stabile Aceto-azido-glucose³⁾ von stets konstanten Eigenschaften isolieren. In einigen Fällen blieben aber ohne erkennbare Ursachen die Ausbeuten wesentlich hinter der erwähnten zurück. Stets gleichbleibende Resultate erhielt man, als der Umsatz in siedenden Acetonitril bewerkstelligt wurde, wie es in einem ähnlichen Fall auch kürzlich B. Helferich⁴⁾ beschreibt. Die Ausbeute an Azidose erreicht dann einen ähnlichen Betrag wie bestenfalls ohne Solvens.

In der erhaltenen Azido-aceto-glucose liegt zweifellos ein optisch reines β -Derivat vor. Hierfür spricht die Tatsache, daß bei zahlreichen Aufarbeitungen durchwegs ein stets konstanter negativer Drehwert (–32.5 bis –33.0° in Chloroform, –41.7° in Methylalkohol) beobachtet wurde, und der scharfe Schmelzpunkt der Substanz (129° unter Stickstoff-Entwicklung). Das Ergebnis einer Überlegung, die weiter unten angestellt wird, und die die Gültigkeit der optischen Superposition für die beiden Azido-aceto-glucosen im Sinne C. S. Hudsons und der von D. H. Brauns bei den Aceto-halogenosen aufgefundenen Proportionalität zwischen den Differenzen der Atomabstände der Halogenatome voraussetzt, gestattet eine entsprechende Aussage. Insbesondere aber gibt der beobachtete und der nach Hudson berechnete Drehwert der weiter unten beschriebenen, möglicherweise noch nicht durchaus optisch reinen β -Azido-6-brom-aceto-glucose in dieser Hinsicht befriedigende Auskunft; ebenso erlaubt der Vergleich der beobachteten Drehwerte der α -Nitro-aceto-glucose bzw. der β -Azido-aceto-glucose mit den nach Hudson errechneten Drehwerten der noch unbekannteren α -Azido-aceto-glucose bzw. der β -Nitro-aceto-glucose einen Schluß in gleichem Sinne.

Die ausgezeichnet charakterisierte β -Azido-aceto-glucose steht insofern vereinzelt da, als bei den ihr nahe verwandten Glucose-Derivaten, nämlich bei der von H. H. Schlubach und Mitarbeitern⁵⁾ neuerdings beschriebenen β -Chlor-aceto-glucose und β -Nitro-aceto-glucose die Superpositionsregel entweder versagt, vielleicht auch mangels der optischen Reinheit des Materials nicht geprüft werden darf, während die von B. Helferich⁴⁾ kürzlich beschriebene β -Fluor-aceto-glucose zwar ihrem nach Hudson berechneten Drehwert sehr nahe kommt, andererseits aber genaue physikalische Daten vermissen läßt. Zwei Derivate der β -Chlor-glucose, deren optische Reinheit noch nicht feststeht, hat außerdem P. Brigl^{6a)} beschrieben.

Es gelang bisher noch nicht, die β -Azido-aceto-glucose für die Synthese von α -Glucosiden zu benutzen, für die sie in hervorragendem Maße geeignet sein müßte, sofern man von der unangenehmen Explosivität des Silberazids absieht.

Ohne Schwierigkeit gelingt es, mit methylalkoholischem Ammoniak die Acetylgruppen abzuspalten. Das freie β -Glucosylazid konnte jedoch

³⁾ Nach 4 Jahren war ein Präparat vollkommen unverändert.

⁴⁾ B. Helferich, B. 62, 2505 [1929].

⁵⁾ H. H. Schlubach, B. 59, 840 [1926], 61, 287 [1928].

^{6a)} P. Brigl, B. 59, 1588 (1926).

nicht in den krystallisierten Zustand übergeführt werden. Es behielt stets sirup-artige Konsistenz. Die Synthese von α -Glucosiden ließ sich auch mit Hilfe des unacetylierten Azido-zuckers noch nicht bewerkstelligen. Die acetylierte und unacetylierte β -Azido-glucose gleicht darin der entsprechenden β -Fluor- und β -Chlorverbindung.

Der Austausch des am C_1 gebundenen Broms gelang auch noch in einem zweiten Fall: Als α -1.6-Dibrom-aceto-glucose zum Umsatz mit Natriumazid verwendet wurde, in der Erwartung, daß auch das 6-ständige Brom durch die Azidogruppe ersetzt würde, bildete sich im Verlauf weniger Stunden die β -1-Azido-6-brom-aceto-glucose. Sie entsteht in gleicher Weise aus Triacetyl-glucose-6-bromhydrin⁶⁾, womit ihre Konstitution erwiesen ist. Als Lösungsmittel gelangten absol. Äthylalkohol und Acetonitril in Anwendung. In Acetonitril entstand hierbei ein vollkommen einheitliches Produkt in befriedigender Ausbeute, während aus alkohol. Lösung infolge teilweiser Verharzung die Aufarbeitung sich schwieriger gestaltete. Als, der ursprünglichen Absicht folgend (wegen der größeren Löslichkeit des Natriumazids in Alkohol), die Umsetzung auf längere Zeit ausgedehnt wurde, zeigte sich, daß die erhaltenen, einheitlich krystallisierenden Produkte aus isomorphen Mischkrystallen bestanden, die in wechselnden Mengen die beschriebene Azidoverbindung und die gesuchte 1.6-Diazido-aceto-glucose enthielten. Die Zunahme dieser letzteren im Isomorphen-Gemisch ging natürlich der Zeitdauer des Umsatzes parallel. Dies ließ sich leicht durch die Analyse kontrollieren. Nach 30 Stdn. war das Verhältnis der beiden Komponenten des Isomorphen-Gemisches etwa wie 2:1. Ihre Trennung war bisher noch nicht möglich.

Die in Acetonitril erhaltene β -1-Azido-6-brom-aceto-glucose schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren bei 137–138^o unter Stickstoff-Entwicklung und zeigte eine spezif. Drehung von -15.2^o in Chloroform. Unter Berücksichtigung der Gültigkeit der Hudsonschen Regel ist ihre optische Reinheit nicht vollkommen gewährleistet (s. u.).

In der Erwartung, daß es möglich sein sollte, auch das 6-ständige Brom gegen die Azidogruppe auszutauschen, wurden außerdem Triacetyl-methylglucosid-6-bromhydrin⁷⁾ und β -Methylglucosid-6-bromhydrin⁸⁾ mit Natriumazid oder starker Stickstoffwasserstoffsäure unter den verschiedensten Bedingungen zur Umsetzung zu bringen versucht. Ein Austausch des 6-Broms gegen die Azidogruppe konnte bisher noch nicht festgestellt werden. Ebenso gelang es weder durch Stickstoffwasserstoff noch durch Cyanazid im Triacetyl-laevoglucosan⁹⁾ die 1.6-Sauerstoffbrücke unter gleichzeitiger Bildung azido-substituierter Zucker aufzuspalten.

Die außerordentliche Stabilisierung des Moleküls durch den Eintritt der Azidogruppe in β -Stellung erscheint bemerkenswert.

Diskussion der Drehwerte.

β -1-Azido-aceto-glucose: Bei einem Mol.-Gew. von 373 und einer Drehung von $[\alpha]_D = -33.0^o$ (in Chloroform) ergibt sich nach C. S. Hud-

⁶⁾ E. Fischer u. Zach, B. 45, 456 [1912].

⁷⁾ E. Fischer u. Armstrong, B. 35, 833 [1902].

⁸⁾ E. Fischer, B. Helferich u. Ostermann, B. 53, 873 [1920].

⁹⁾ M. Tanret, Bull. Soc. chim. France [3] 11, 954 [1894].

son¹⁰⁾ für das Inkrement A_{N_3} unter Zugrundelegung des beobachteten Drehwertes der β -Verbindung aus: $20700 (B_{gluc.}) - 33000 (A_{N_3}) = -12300$ der Wert 33000; für die bisher unbekannte α -Azido-aceto-glucose errechnet sich andererseits aus: $20700 (B_{gluc.}) + 33000 (A_{N_3}) = 53700$ eine spezif. Drehung $[\alpha]_D$ in Chloroform von $+144^0$.

Die Tabelle 1 zeigt die beobachteten und berechneten spezif. Drehwerte der α - und β -Formen der Halogen-, Nitro- und Azido-aceto-glucosen in Chloroform. Wie man sieht, bleiben in einigen Fällen die beobachteten Drehungen der β -Formen beträchtlich hinter den errechneten zurück. Nach den ge-

Tabelle 1.

	α beob.	α ber.	β beob.	β ber. ¹³⁾
F	90.1 ¹¹⁾	—	21.9 ⁴⁾	31
Cl	166.1 ¹¹⁾	—	-13.0 ⁵⁾	-47
Br	197.8 ¹¹⁾	—	—	-94
J	237.4 ¹¹⁾	—	—	-141
ONO ₂	149.3 ¹²⁾	—	-8.4 ⁵⁾	-42
			in CCl ₄	
N ₃	—	144	-33.0	—

gebenen Daten kommt die β -Azido-aceto-glucose was Molekulargewicht und Drehwert anbelangt dem Molekulargewicht und den berechneten Drehwerten der β -Nitro- und β -Chlor-aceto-glucose am nächsten. Insbesondere der nach Hudson geforderte Drehwert der β -Nitro-aceto-glucose erscheint als wertvoller Hinweis auf die optische Reinheit der β -Azido-aceto-glucose.

D. H. Brauns¹⁴⁾ hat nun an den α -Halogen-aceto-glucosen gezeigt, daß die Differenzen der spezif. Drehungen F—Cl, Cl—Br, Br—J den Differenzen der Atomabstände der Halogene angenähert proportional sind, wobei er die von Bragg¹⁵⁾ gegebene Vorstellung übernimmt, daß die Atome als stabile, aneinander gelagerte Kugeln den Aufbau des Moleküls bewerkstelligen, eine Vorstellung, die zweifellos bei organischen Verbindungen die meiste Berechtigung hat und sich hier verschiedentlich sehr gut bewährte. Nun hat man in jüngster Zeit festgestellt, daß die Parachor-Werte flüssiger Azidoverbindungen nur die Curtiussche Ringformel zulassen¹⁶⁾. Anders geartete Untersuchungen¹⁷⁾ kamen zum selben Befund. Man ist also berechtigt, die Azidogruppe in gelösten Azidoverbindungen durch drei auf

¹⁰⁾ C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 462 [1924].

¹¹⁾ Nach D. H. Brauns, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 1280 [1925].

¹²⁾ W. Königs u. E. Knorr, B. **34**, 973 [1901].

¹³⁾ Unter Zugrundelegung der Hudsonschen Daten errechnet; s. loc. cit.

¹⁴⁾ D. H. Brauns, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2381 [1923].

¹⁵⁾ W. L. Bragg, Phil. Mag. [6], **40**, 180 [1920].

¹⁶⁾ H. Lindemann u. H. Thiele, B. **61**, 1529 [1928]; W. Perschke, B. **62**, 3054 [1929]. — Anmerkung während der Korrektur: H. Lindemann, A. Wolter und R. Groger, B. **63**, 702 [1930], haben kürzlich auch die entsprechenden Verhältnisse bei den aliphatischen Diazoverbindungen klargestellt. Ihre Untersuchung gipfelt in der Feststellung, daß hier Dreiring- und offene Formen miteinander im Gleichgewicht stehen. Auf diese Möglichkeit eines Desmotropen-Gleichgewichts hat der Verfasser, Journ. prakt. Chem. [2] **120**, 115—116 [1929], bereits früher aufmerksam gemacht. Er ist im Gegensatz zu jenen Forschern der Auffassung, daß aliphatische Diazoverbindungen ebenso wie Azide nur in den beiden theoretisch möglichen *strepio*-Formen zu reagieren vermögen.

¹⁷⁾ N. V. Sidgwick, C. **1929**, II 416.

kleinstem Raum zusammengedrückte, kugelförmige Stickstoffatome sich vorzustellen, deren Schwerpunkte wegen der planen Lagerung der drei Valenzen des am C_1 gebundenen Stickstoffatoms mit dem Schwerpunkt des C_1 in einer Ebene liegen¹⁹⁾. Schreibt man einer derartigen Atomgruppe, also dem „Pseudohalogen“ N_3 , die Funktion eines Einzelatoms zu, dessen Größe durch eine die drei Stickstoffatome, die zur Einfachheit halber gleich groß angenommen werden sollen, umgebende Kugelschale gegeben ist (Schwerpunkt = Kugelmittelpunkt), so mag immerhin geprüft werden, ob ein derartiges Gebilde, dessen Dimension auch aus den allerdings nur sehr ungenau bekannten Dimensionen des Stickstoffatoms andererseits zu berechnen wäre, den von D. H. Brauns an den α -Aceto-halogenosen aufgefundenen Beziehungen eingeordnet werden kann. Das ist nun tatsächlich der Fall. Umgekehrt wird man in diesem Ergebnis eine weitere Stütze der Curtiuschen Ringformel, eine Festlegung der für Betrachtungen in der organischen Chemie brauchbaren Dimensionen des Stickstoffatoms und der Azidogruppe und eine gewisse Bestätigung der optischen Superposition zu erblicken haben, da ja der zugrunde gelegte Drehwert der unbekannteren α -Azido-aceto-glucose von 144⁰ nach Hudson aus dem Drehwert der β -Form berechnet wurde. Der unter Zuhilfenahme der $[\alpha]_D$ -Werte der vier Halogen-aceto-glucosen, den Atomdimensionen der Halogenatome und dem Drehwert der α -Azido-aceto-glucose ermittelte Radius der N_3 -Gruppe geht aus nachfolgender Tabelle hervor.

Tabelle 2.

	Atom- radius in Å.-E.	Differenz ¹⁹⁾ Atom- radien	$[\alpha]_D$	Differenz der $[\alpha]_D$	
F	0.65		90.1		
Cl	1.06	41	166.1	76	41
Br	1.22	16	197.8	31.7	17.2
J	1.46	24	237.8	40	21.6
N_3	0.94		144		

Aus dem Wert 0.94 für den Radius der Azidogruppe errechnet sich in einfacher Weise unter Zugrundelegung der gegebenen Vorstellung der Wert 0.44 Å.-E. für den durchschnittlichen Radius eines Stickstoffatoms in der Azidogruppe, wobei die zwei verschiedenen Bindungsverhältnisse der Stickstoffatome untereinander nicht berücksichtigt sind, denen man korrekterweise durch die Annahme zweier verschiedener Kugelgrößen Rechnung tragen müßte. Die Differenz dieser Kugelgrößen dürfte jedoch gering sein, in Hinsicht auf die analogen Verhältnisse bei verschieden gebundenem Sauerstoff. Der Wert kommt dem für das Stickstoffatom aus dem gemessenen Abstand N—O im Stickoxyd und dem Radius des Sauerstoffs zu ca. 0.50 Å.-E.²⁰⁾ errechneten sehr nahe.

β -1-Azido-6-brom-aceto-glucose: Der Drehwert dieser Verbindung kann aus den bekannten Inkrementen A_{N_3} (s. o.) und $B_{Br.gluc.}$ berechnet werden. $B_{Br.gluc.}$ ergibt sich aus dem Drehwert der α -Acetodibrom-glucose in Chloroform, der von P. Karrer und A. P. Smirnoff²¹⁾

¹⁹⁾ Im festen Natriumazid sind die drei Stickstoffatome linear angeordnet. Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2904 [1925].

¹⁹⁾ Nach Brauns.

²⁰⁾ Handb. d. Physik, Bd. XXII, S. 476 u. 501.

²¹⁾ P. Karrer u. A. P. Smirnoff, Helv. chim. Acta 1922, 128.

zur 191.4° bestimmt wurde, nach: $59300 (A_{Br}) + 23400 (B_{Br.gluc}) = 82700$ (432×191.4) zu 23400 . Für die β -Azido-brom-aceto-glucose gilt: $-33000 (A_N) + 23400 (B_{Br.gluc}) = -9600$. Bei einem Mol.-Gew. von 394 ergibt dies ein $[\alpha]_D$ in Chloroform von -24.4° . Gefunden wurden -15.2° . Die Ursachen dieser geringen Diskrepanz können verschiedener Natur sein. Es ist einesteils sehr wahrscheinlich, daß die Hudsonsche Regel nur annäherungsweise gilt, andererseits könnte der für das Inkrement $B_{Br.gluc}$ herangezogene Drehwert der Aceto-dibromglucose noch etwas zu niedrig sein, während eine dritte Möglichkeit, daß nämlich die beschriebene β -Azido-brom-aceto-glucose noch nicht in optischer Reinheit vorliegt, wegen der stabilen β -Konfiguration des C_1 unseres Erachtens erst in letzter Linie diskutiert werden dürfte.

Der von Hudson²³⁾ aus den Inkrementen der Drehwerte geeigneter Glucose-Derivate errechnete Drehwert der Dibrom-aceto-glucose, beträgt 169° . Hierbei ist irrtümlich das Mol.-Gew. zu 474 angenommen. Bei Verwendung von 432 als Mol.-Gew. der Dibrom-aceto-glucose ergibt sich aus den von Hudson benutzten Daten der Drehwert in Chloroform zu 186° . Dieser Wert kommt dem beobachteten (191.4°) sehr nahe.

Unsere Ergebnisse weisen darauf hin, daß die Hudsonsche Regel auch bei jenen eingangs erwähnten Fällen Gültigkeit besitzen dürfte, wo bisher ihre Anwendung nicht möglich war. Zur weiteren experimentellen Stützung der Gültigkeit der Hudsonschen Regel in der Reihe der Azido-glucosen erscheint es notwendig, die α -Form der Azido-aceto-glucose darzustellen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Dr. Hans Nüssel.)

β -Azido-aceto-glucose.

a) 25 g fein pulverisiertes techn. Natriumazid (das Doppelte der theoret. Menge) werden mit 78 g frisch dargestellter, einmal umkrystallisierter Aceto-brom-glucose innig verrieben und in einer Pulverflasche ca. 2–3 Wochen bei $30-40^{\circ}$ stehen gelassen. Unter Volum-Verringerung und unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoff (infolge Abspaltung von Essigsäure) verfärbt sich das Gemisch mehr oder weniger. Man versetzt dann mit kaltem Wasser, saugt ab und krystallisiert den Rückstand aus Methyl- oder Äthylalkohol um. Die so erhaltene β -Azido-aceto-glucose krystallisiert in großen, derben, farblosen Prismen, die jahrelang haltbar sind. Rohausbeute: 43 g = 61% d. Th.

Es ist notwendig, eine Aceto-brom-glucose zu benutzen, die wegen ungenügender Reinheit bekanntermaßen bald von selbst verschmiert. Weitergehend gereinigte und umkrystallisierte Präparate zeigen die Umsetzung oft erst im Verlauf von Wochen bei wesentlich schlechterer Ausbeute. Die Versuche konnten nicht immer in der gleichen Weise reproduziert werden. Oft war die Ausbeute wesentlich geringer.

b) 2 g Aceto-brom-glucose und 1 g fein pulverisiertes reines Natriumazid werden in 10 ccm Acetonitril 4 Stdn. auf dem Wasserbade unter Feuchtigkeits-Ausschluß erhitzt. Nach dem Filtrieren und Wegnehmen des größten Teils des Lösungsmittels wird der bereits krystallisierte

²³⁾ C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 476 [1924].

Rückstand abgepreßt und zur Reinigung aus Äthyl- oder Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 50% d. Th.

Der Schmelzpunkt der Substanz betrug bei einer größeren Zahl von Aufarbeitungen stets 129° unter Gasentwicklung.

Zur Analyse und Drehwerts-Bestimmung wurde 2-mal aus Alkohol umkrystallisierte Substanz benützt.

0.1582 g Sbst.: 0.2612 g CO₂, 0.0748 g H₂O. — 0.1544 g Sbst.: 15.1 ccm N (19°, 749 mm).

C₁₄H₁₉O₅N₃ (373.15). Ber. C 45.04, H 5.14, N 11.26. Gef. C 45.03, H 5.29, N 11.02.

Drehung in Chloroform: 0.4969 g Sbst., 20 ccm Chloroform, 2-dm-Rohr: α = -1.64°, $[\alpha]_D^{20}$ = -33.0° (in Chloroform).

Drehung in absol. Methylalkohol: 0.12195 g Sbst., Methanol, 25 ccm, 4-dm-Rohr: α = -0.814°, $[\alpha]_D^{20}$ = -41.7°. Nach 3 Tagen war hier höchstens eine sehr geringfügige Abnahme der Linksdrehung zu verzeichnen.

Die β -Azido-aceto-glucose gibt mit alkohol. Silbernitrat auch beim Kochen keine Fällung von Silberazid. Sie ist leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, nur in geringem Maße in Wasser und Äther.

Die Glykosidifizierung der Azido-aceto-glucose in methylalkohol. Lösung bei Gegenwart von frisch gefälltem Silbercarbonat oder Silberoxyd gelingt weder in der Kälte noch in der Hitze. Die wiedergewonnenen Produkte bestanden aus unverändertem Ausgangsmaterial von richtigem Drehwert. Der Silber-Rückstand war nicht im geringsten explosiv.

Die Verseifung mit ca. 8-proz. methylalkohol. Ammoniak bei tiefer Temperatur führt zu einem sirup-artigen Produkt, das die Azidogruppe noch enthält, aber nicht zum Erstarren zu bringen ist. Bei der Reacetylierung wurden dementsprechend ohne Schwierigkeiten ca. 80% des Ausgangsmaterials vom richtigen Drehwert zurückerhalten.

Auch mit dem Verseifungsprodukt blieb die Glykosidifizierung sowohl in der Kälte als auch in der Hitze ohne Erfolg.

β -1-Azido-6-brom-triacetyl-glucose.

Die Aceto-dibrom-glucose wurde nach der Vorschrift von P. Karrer und A. P. Smirnof²¹⁾ aus Triacetyl-laevoglucosan und PBr₃ gewonnen. Das notwendige Laevoglucosan wurde durch Vakuum-Destillation von Reisstärke (Mondamin) dargestellt²²⁾. Triacetyl-glucose-6-bromhydrin⁶⁾, Triacetyl-methylglucosid-6-bromhydrin⁷⁾ und β -Methylglucosid-6-bromhydrin⁸⁾ waren aus ihr zugänglich.

1 g reine Aceto-dibrom-glucose wird mit 1 g fein pulverisiertem Natriumazid in 10 ccm Acetonitril 5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Filtrieren und Eindampfen wird aus wenig Methanol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Feine Nadeln oder Prismen. Ausbeute: rd. 50% d. Th. Nach 2-maligem Umkrystallisieren schmolz die Substanz nach kurzem Sintern bei 137–138° unter Stickstoff-Entwicklung.

In geringerer Menge und in nicht vollkommen reiner Form wurde die Azido-brom-aceto-glucose auch beim Umsatz von Aceto-dibrom-glucose

²¹⁾ A. Pictet u. J. Sarasin, Helv. chim. Acta 1, 87 [1918].

und Triacetyl-glucose-6-bromhydrin mit Natriumazid in absol. Äthylalkohol im Verlauf von 8—10 Stdn. erhalten.

4.830 mg Sbst.: 6.500 mg CO₂, 1.79 mg H₂O. — 3.127 mg Sbst.: 0.294 mg N (20°, 767 mm).

C₁₈H₁₈O₇N₂Br (394.14). Ber. C 36.55, H 4.09, N 10.66. Gef. C 36.74, H 4.15, N 11.05.

Zur Drehwerts-Bestimmung wurde die 2-mal umkrystallisierte Substanz vom Schmp. 137—138° benutz. 0.04212 g Sbst., 2 ccm Chloroform, 1-dm-Rohr: $\alpha = -0.32^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -15.2^\circ$.

Die Löslichkeits-Verhältnisse der Substanz sind ähnliche wie bei der β -Azido-aceto-glucose. Die Verbindung ist ebenfalls unbegrenzt haltbar.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und die Justus-Liebig-Gesellschaft haben diese Untersuchung in überaus dankenswerter Weise unterstützt.

124. Heinz Ohle und Reinhold Wolter: Zur Kenntnis der 2-Keto-gluconsäure (II. Mitteil.).^{1) 2)}

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

(Eingegangen am 21. Februar 1930.)

Gleichzeitige Darstellung von β -Diaceton-fructose und Monoaceton-glucose aus Rohrzucker.

Da die 2-Keto-gluconsäure und ihre Derivate uns als Ausgangsmaterial für eine Reihe weiterer Untersuchungen dienen sollen, war es erforderlich, diese Verbindungen genauer zu studieren und vor allen Dingen denjenigen Weg zu finden, der ihre Darstellung im größten Maßstab und auf möglichst billige Weise gestattet. Dies gilt insbesondere für die Darstellung der β -Diaceton-fructose. Schon früher haben Ohle und Koller³⁾ den Rohrzucker für diesen Zweck heranzuziehen versucht. Aber die Trennung von β -Diaceton-fructose und Diaceton-glucose ist bei Ansätzen großen Stils eine sehr unangenehme und langwierige Arbeit. Wir haben infolgedessen einen anderen Weg gesucht und konnten in der Tat durch Ausnutzung der sehr verschiedenen Hydrolysen-Geschwindigkeit der beiden Diaceton-Verbindungen ein sehr bequemes Verfahren aufbauen. Durch $n/_{20}$ -Schwefelsäure wird bei Zimmer-Temperatur nur die Diaceton-glucose hydrolysiert, wobei als Spaltstücke neben freier Glucose noch sehr erhebliche Mengen Monoaceton-glucose bestehen bleiben. Die β -Diaceton-fructose wird dabei gar nicht angegriffen. In der Ausführung gestaltet sich das Verfahren folgendermaßen:

Zu einer durch kräftiges Turbinieren erzeugten Suspension von 6.5 kg Puderzucker in 50 l Aceton, die sich in einem ca. 70 l fassenden, innen emaillierten, gußeisernen Kessel befindet und durch Kältemischung auf ca. 0° abgekühlt worden ist, läßt man langsam 2 l konz. (36-n.) Schwefelsäure zufließen, wobei die Temperatur 15—16° nicht übersteigen soll. Man entfernt dann die Kältemischung und setzt das Turbinieren so lange fort, bis der gesamte Zucker in Lösung gegangen ist, was 18—25 Stdn. erfordert. Nunmehr wird wiederum auf 0° mit Kältemischung gekühlt und durch langsamen Zusatz gleichfalls

¹⁾ Experimentell mitbearbeitet von Rudolf Wohinz.

²⁾ vergl. Ohle u. Berend, B. 60, 1163 [1927]. ³⁾ vergl. B. 57, 1566 [1924].