

erklärt werden können. — Hiernach wirkt Fluorwasserstoff in schwefelsaurer Lösung deshalb nicht ätzend auf Glas, weil in ihr das Fluor als Kation  $[FH_2]^+$  enthalten ist.

Chlorwasserstoff ist in der nur sehr verdünnt darstellbaren schwefelsauren Lösung zufolge der Molekulargewichts-Bestimmung ein normaler binärer Elektrolyt, also als völlig dissoziiertes Hydrochloracidium-Sulfat  $[ClH_2]^+SO_4H$  gelöst. Feste Salze konnten selbst mit den stärksten Säuren,  $ClO_4H$  und  $S_2O_7H_2$ , nicht isoliert werden. Doch ist die auffallende Reaktion zwischen Pyro-schwefelsäure und Chlorwasserstoff, die zur Bildung von Chlorsulfonsäure und Sulfurylchlorid führt, wahrscheinlich durch die primäre Bildung des Salzes  $[S_2O_7]^{+}[H_2Cl]^{-}$  und dessen sekundäre Anhydrierung zu  $S_2O_7Cl_2$  zu erklären.

Hrn. Dr. W. Geidel danke ich für die Ausführung der obigen Versuche bestens.

### 269. Heinz Ohle und Erich Euler: Über 3.6-Anhydro-glucose (I. Mittel).

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

(Eingegangen am 28. April 1930.)

Nachdem die Lage des Äther-oxyd-Ringes in der 3.6-Anhydro-glucose von Ohle, v. Vargha und Erlbach<sup>1)</sup> sichergestellt und diese interessante Verbindung auf neuem Wege leichter zugänglich gemacht worden war, konnte man der Frage näher treten, in welcher Weise sich diese strukturelle Veränderung der Glucose in ihrem chemischen Verhalten und dem ihrer Derivate, insbesondere auf die relative Stabilität ihrer Lactol-Ringsysteme, auswirkt.

Aus Gründen der Einfachheit beginnen wir diese Untersuchungsreihe mit dem Studium der 5-*p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro-gluco-furanose (II). Diese Substanz entsteht aus ihrem früher beschriebenen Aceton-Derivat (I) durch Spaltung mit 70-proz. Essigsäure bei 100° in fast quantitativer Ausbeute als wohl krystallisierte, einheitliche Verbindung. In Pyridin, Chloroform und Aceton kann man keine Mutarotation beobachten, dagegen zeigt sie in Alkohol eine abfallende Drehungsänderung, die allerdings sehr rasch abklingt. Man muß daher annehmen, daß in der krystallisierten Substanz die  $\alpha$ -Modifikation vorliegt. Einen sicheren Beweis dafür lieferte die Acetylierung in Pyridin bei -10°. Hierbei bildete sich in sehr guter Ausbeute die 1.2-Diacetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro-gluco-furanose (III), welche zum weitaus größten Teil aus der  $\alpha$ -Modifikation bestand.

Die 5-*p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose gibt ein gut krystallisiertes Nitrophenyl-hydrazon und Phenylsazon.

Die Umsetzung dieses Acetates mit Bromwasserstoff-Eisessig verläuft glatt und ohne Farben-Erscheinung, die Isolierung eines krystallisierten Bromkörpers gelingt aber nur mit Hilfe des neuen, von Ohle und Marecek<sup>2)</sup> vorgeschlagenen Aufarbeitungs-Verfahrens mit Äthyl-magnesiumbromid, und zwar dann in recht befriedigender Ausbeute. Es liegt auch hier wieder die  $\alpha$ -Form des 2-Acetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro-gluco-syl-1-bromids (I.4) (IV) vor, die allerdings nur eine sehr beschränkte

<sup>1)</sup> B. 61, 1211 [1928].

<sup>2)</sup> B. 63, 612 [1930].

Lebensdauer hat. Das gleiche Bromid entsteht auch aus dem Acetat bei der Einwirkung von  $TiBr_4$  nach Pacsu<sup>3)</sup>, doch ist dieses Verfahren hier nicht sehr zu empfehlen, weil bei der Aufarbeitung der Bromkörper sehr leicht der Zersetzung anheimfällt. Dagegen gelingt nach dieser Methode mit  $TiCl_4$  glatt die Darstellung des wesentlich stabileren 2-Acetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro- $\alpha$ -glucosyl-1-chlorids.

Durch Umsetzung der 5-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-3.6-anhydro-glucose mit Bromwasserstoff-Eisessig zu dem Bromkörper IV zu gelangen, haben bereits Ohle und Spencker<sup>4)</sup> — aber mit negativem Erfolge — versucht. Die Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung blieb zwar auch in diesem Falle hellgelb, aber bei dem üblichen Aufarbeitungsverfahren konnten sie weder einen krystallisierten Bromkörper noch ein krystallisiertes Glucosid fassen, trotzdem kein festgebundenes Brom in das Zucker-Molekül eingetreten war.

Das Grignard-Aufbereitungsverfahren führte nunmehr auch hier zum Ziele. Die Ausbeuten sind allerdings nicht so gut wie bei dem Umweg über das Acetat, doch ist dieser Umstand auf die Gegenwart der bromhaltigen Kondensationsprodukte des Acetons zurückzuführen, welche die Krystallisation des Bromhydrins erschweren und seine Zersetzung beschleunigen. Anhaltspunkte für die Entstehung eines isomeren 1-Bromkörpers oder anderer Reaktionsprodukte konnten wir weder bei dieser Reaktion noch bei der Umsetzung des Acetats mit Bromwasserstoff-Eisessig beobachten.

Der glatte Verlauf dieser Reaktion ist eine starke Stütze für unsere Auffassung, daß der Bromkörper IV die gleiche, furoide Struktur des Lactol-Ringsystems besitzt wie die 5-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-3.6-anhydro-glucose. Dafür spricht weiterhin, daß bei der Umsetzung des Bromhydrins IV mit Pyridin und Silbersulfat nach Ohle, Marecek und Bourjau<sup>5)</sup> keine Substanz vom Typus  $R.O.SO_3.N(C_5H_5).R$  entsteht, sondern ein Gemisch sirupöser Glucosido-1-pyridiniumsulfate.

Die Umsetzung des Bromhydrins IV oder des entsprechenden Chlorkörpers mit absol. Methylalkohol und Silbercarbonat führt zu keinem krystallisierten Produkt, was wohl in erster Linie darauf zurückzuführen sein dürfte, daß ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucosid gebildet wird, wie dies in der furoiden Reihe üblich zu sein scheint. Ebenso wenig gelang es, die durch Umsetzung des Bromids mit feuchtem Aceton und Silbercarbonat entstandene 2-Acetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose krystallisiert zu erhalten. Dagegen konnte mit Hilfe der Bleitetracetat-Reaktion von Ohle und Marecek der Bromkörper leicht in die 1.2-Diacetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose übergeführt werden. Auch hier entstehen erhebliche Mengen des  $\alpha$ -Epimeren neben der  $\beta$ -Form, die sich aber dank der guten Krystallisationsfähigkeit leicht voneinander trennen lassen.

Damit war ein Paar von Acyl-Derivaten der 3.6-Anhydro-glucosfuranose gegeben, welches die Bestimmung des Drehungswertes des C-Atoms 1 ( $A_{Ac}$  nach Hudson) gestattete. Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, stimmt dieser Wert sehr gut überein mit dem von Hudson für die Glucose-pentacetate ermittelten<sup>6)</sup>, doch kann man daraus nicht den Schluß ziehen, daß die beiden Acetatpaare das gleiche Lactol-Ringsystem besitzen. Denn Haworth und

<sup>3)</sup> B. 61, 1511 [1928].

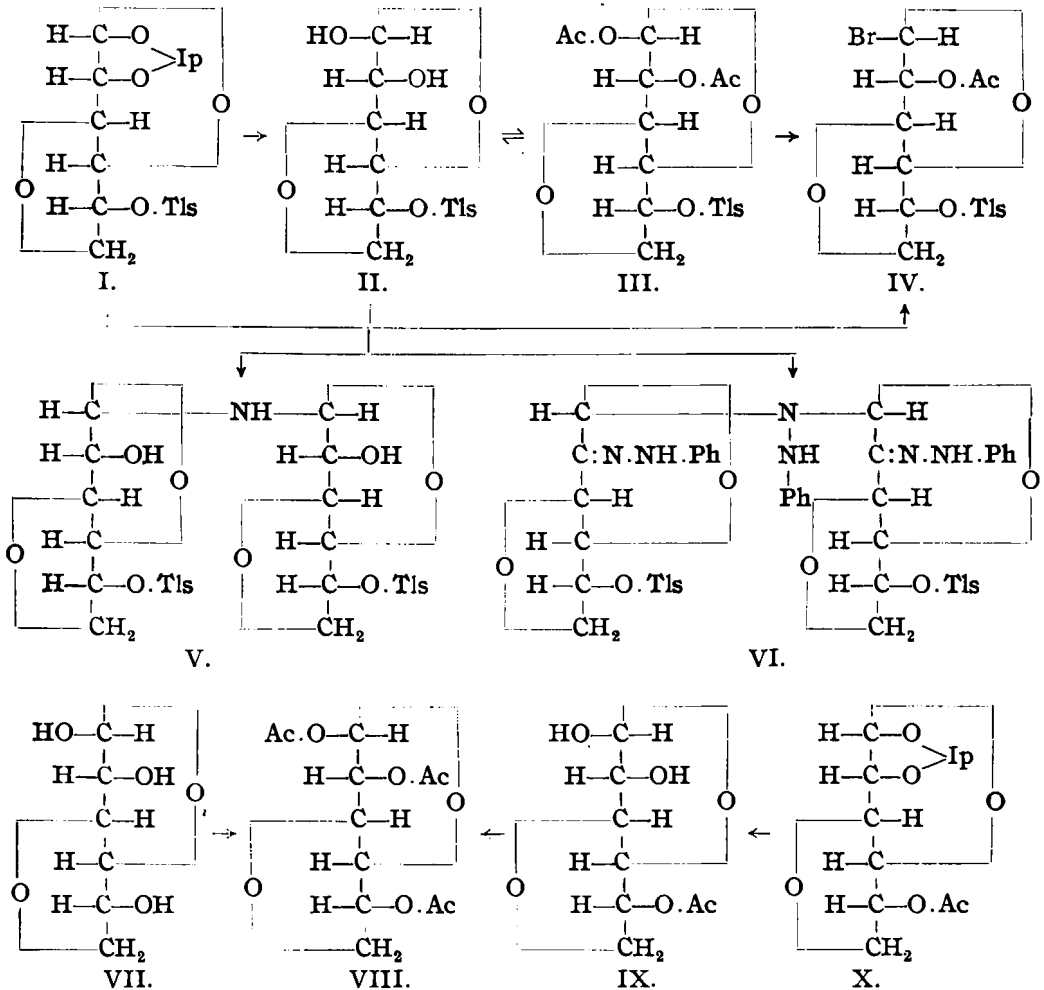
<sup>4)</sup> B. 59, 1836 [1926].

<sup>5)</sup> B. 62, 833 [1929].

<sup>6)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 37, 1264 [1915].

Porter<sup>7)</sup> zeigten kürzlich an den pyroiden und furoiden Äthyl-glucosiden, daß für die zusammengehörigen Verbindungspaare die Drehung des C-Atoms 1 ( $a_{Ac}$ ) ebenfalls den gleichen Wert besitzt. Der Drehungswert des C-Atoms 1 scheint demnach unabhängig zu sein davon, ob dasselbe in einem pyroiden oder furoiden System steht.

Ferner ergibt sich aus unseren Zahlen auch der Drehungswert des übrigen Teiles des Zucker-Moleküls, umfassend die C-Atome 2–6 und entsprechend der Bezeichnung B von Hudson.



Ip = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ac = CO.CH<sub>3</sub>, Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Tls = SO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>.

Die Konfigurationen des C-Atoms 1 in den Formeln V, VI und IX sind noch zweifelhaft.

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London 1929, 2796.

Tabelle I.

Berechnung von  $A_{Ac}$  und B aus den Drehungen der beiden 1.2-Diacetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro-glucufuranosen.

	$[\alpha]_D$	Mol.-Gew.	$M_D$	$A_{Ac}$	$A_{Ac}$ nach Hudson	B
$\alpha$ -Form .....	+141.9°	400.2	+56788	+19058	+19050	+37730
$\beta$ -Form .....	+46.66°	400.2	+18673			

Tabelle II.

Berechnung von  $A_{Cl}$  und  $A_{Br}$  aus 1-Chlorid und 1-Bromid der 2-Acetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose.

	$[\alpha]_D$	M	$M_D$	$A_{Br}$	$A_{Br}$ nach Hudson	$A_{Cl}$	$A_{Cl}$ nach Hudson
Brom-Körper .	+216.8°	421.1	+91294	+53564	+59300	+35250	+37800
Chlor-Körper .	+194.0°	376.7	+72980				

Benutzt man diesen Wert zur Errechnung der Werte von  $A_{Br}$  und  $A_{Cl}$  nach dem Vorgange von Hudson, so erhält man, wie Tabelle II zeigt, Zahlenwerte, die recht erheblich von den Angaben des amerikanischen Autors abweichen. Dies bestätigt weiterhin unsere schon früher ausgesprochene Auffassung<sup>8)</sup>, daß das Prinzip der optischen Superposition nur streng erfüllt ist bei Verbindungen gleicher Konstitution. Die Konstitution des Zucker-Teiles B beeinflußt den Drehwert des C-Atoms 1, und umgekehrt übt der Bau der am C-Atom 1 haftenden Substituenten auch einen Einfluß auf die Drehwerte der asymmetrischen C-Atome des Moleküls-Teils B aus. Diese konstitutiven Einflüsse des Moleküls B auf den Drehwert des C-Atoms 1 sind offenbar um so schwächer, je größer die Entfernung der Konstitutions-Abweichung vom C-Atom 1 ist. Außerdem können sie sich durch Kompensation innerhalb des Moleküls gegeneinander aufheben, wie es bei der Diacetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro-glucufuranose der Fall zu sein scheint. Die Anwendbarkeit der optischen Methode zur Konstitutions-Bestimmung in der Zucker-Chemie ist also zur Zeit noch äußerst beschränkt<sup>9)</sup>.

Die bisher mitgeteilten Angaben über die 5-*p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose und ihre Derivate stehen im besten Einklang mit der Annahme, daß diese Verbindungen der Furanose-Reihe angehören. Eine Umlagerung in die pyroide Reihe würde eine vorherige Abspaltung oder Wanderung der Toluolsulfo-Gruppe notwendig machen. Die erste Möglichkeit ist durch unsere Versuchs-Ergebnisse endgültig ausgeschlossen. Eine Wanderung von Toluolsulfogruppen ist bisher niemals beobachtet worden. Sie werden entweder als Toluol-sulfonsäure abgespalten oder bleiben an ihrem Platze. Auf

<sup>8)</sup> vergl. B. 61, 1875 [1928], sowie B. 61, 2387; ferner Schlubach und Schröter, B. 63, 364 [1930].

<sup>9)</sup> vergl. dazu H. S. Isbell, Bureau Standards Journ. Res. 3, 1041 [1929].

die feste Bindung der Toluolsulfo-Gruppe in der 5-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-3.6-anhydro-glucose ist schon früher hingewiesen worden. Dasselbe gilt für die hier beschriebenen Verbindungen. Methylalkohol, Ammoniak spaltet aus der Diacetyl-5-toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose wohl die Acetylgruppen ab, aber nicht den *p*-Toluolsulfo-orest. Es entsteht dabei jedoch nicht 5-*p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose selbst, sondern ein Kondensationsprodukt aus 2 Mol. Zucker und 1 Mol. Ammoniak, das Bis-(5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro-glucofuranosyl-1)-imid (V).

Eine ganz ähnliche Reaktion findet auch statt bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die 5-*p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose selbst. Bei Gegenwart geringerer Mengen Essigsäure liefert sie, wie bereits erwähnt, ein normales Osazon; erhöht man dagegen die Essigsäure-Menge, so bildet sich ein Kondensationsprodukt aus 2 Mol. des Zuckers und 3 Mol. Phenylhydrazin, etwa entsprechend Formel VI, welches man vielleicht als „Semi-osazon“ bezeichnen könnte. Imiden und Phenylhydrazin-Verbindungen dieses Typus ist man bisher in der Zucker-Chemie unseres Wissens noch nicht begegnet. Ob diese Eigentümlichkeit durch strukturelle Faktoren, z. B. den furoiden Lactol-Ring bzw. die 3.6-Äther-Sauerstoff-Brücke oder aber lediglich durch die günstigsten Löslichkeits-Verhältnisse dieser Substanzen bedingt ist, läßt sich noch nicht entscheiden.

Als besonderes Charakteristikum der 3.6-Anhydro-glucose hoben bereits ihre Entdecker die Fähigkeit hervor, im Gegensatz zur Glucose fuchsin-schweflige Säure zu röten. Ebenso verhält sich ihr *p*-Toluolsulfo-Derivat. Aber in bezug auf die Geschwindigkeit und Intensität der Reaktion bestehen deutliche Unterschiede. Löst man je  $\frac{1}{1000}$  Mol. der beiden Substanzen in 10 ccm 50-proz. Alkohol und fügt je 1 ccm einer frisch bereiteten, mit SO<sub>2</sub> gesättigten Lösung fuchsin-schweflicher Säure hinzu, so entwickelt sich die Rotfärbung schneller bei der 3.6-Anhydro-glucose, aber intensiver bei ihrem 5-*p*-Toluolsulfo-Derivat.

Diese Reaktion hat mit der furoiden Struktur an sich nichts zu tun, denn weder der 5-Methyläther der Gluco-furanose<sup>10)</sup>, noch ihr 5.6-Carbonat<sup>11)</sup> röten fuchsin-schweflige Säure. Daher besagen diese Beobachtungen, daß in dem Tautomerie-Gleichgewicht der Glucose und der beiden genannten Derivate der Gluco-furanose die Aldehydform nicht in nachweisbarer Menge vorhanden ist, wie auch aus Absorptionsmessungen im Ultraviolett von Henry und Schou<sup>12)</sup>, sowie Goos, Schlubach und Schröter<sup>13)</sup> zu schließen ist. Durch Einführung der 3.6-Sauerstoff-Brücke in das Molekül der Glucose wird also das Tautomerie-Gleichgewicht derart verschoben, daß die Aldehydform in erheblicher Menge auftritt. Die Unterschiede zwischen der 3.6-Anhydro-glucose und ihrem 5-*p*-Toluolsulfo-Derivat lassen sich jedoch erst deuten, wenn weiteres Tatsachenmaterial vorliegt.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Frage, in welcher Form der kristallisierte Anhydro-zucker selbst vorliegt. Da er in wäßriger Lösung keine Mutarotation zeigt, liegt die Annahme nahe, daß er die Aldehydform darstellt. Das ist indessen nicht der Fall. Es gelang uns, in Pyridin-Lösung bei 0° eine deutliche, sehr schnell abfallende Drehungsänderung festzustellen.

<sup>10)</sup> vergl. Ohle u. v. Vargha, B. 62, 2435 [1929].

<sup>11)</sup> vergl. Haworth u. Porter, Journ. chem. Soc. London 1929, 2796.

<sup>12)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 174, 295 [1928].

<sup>13)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 186, 141 [1930].

Dies spricht dafür, daß auch die 3.6-Anhydro-glucose selbst in der  $\alpha$ -Modifikation einer Cyclo-halbacetal-Form vorliegt. Diese Auffassung wird bestätigt durch die Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin bei  $-10^{\circ}$ . Das Triacetat (VIII) konnte zwar nicht krystallisiert erhalten werden, ging jedoch im Hochvakuum einheitlich und ohne Zersetzung über und zeigte  $[\alpha]_D^{20} = +178^{\circ}$ . Die hohe Rechtsdrehung schließt die Gegenwart erheblicherer Mengen der beiden möglichen  $\beta$ -Formen aus.

Es bleibt mithin nur noch zu entscheiden, ob der 3.6-Anhydroglucose die pyroide oder furoide Struktur zuzuschreiben ist. Spaltet man die 5-Acetyl-monoaceton-3.6-anhydro-glucose (X) mit 70-proz. Essigsäure bei  $100^{\circ}$ , so gelangt man zu einer Monoacetyl-3.6-anhydro-glucose (IX), die leider bisher nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Bei vorsichtiger Acetylierung entsteht daraus das gleiche Triacetat (VIII) wie aus der 3.6-Anhydro-glucose selbst. Die spezif. Drehungen der beiden Präparate stimmen innerhalb eines Grades überein. Dieses Ergebnis ist sehr überraschend und kann kaum anders erklärt werden, als daß allen betrachteten Verbindungen, also auch der 3.6-Anhydro-glucose entsprechend VII ein furoider Bau des Lactol-Ringes zugeschrieben werden muß. Damit im Einklang steht auch das Verhalten des Triacetats gegen Bromwasserstoff-Eisessig. Die Lösung zeigt eine starke Farbenreaktion. Ein krystallisierter Bromkörper konnte nicht isoliert werden. Die Reaktionsprodukte sind außerordentlich leicht zersetzlich. Selbst bei der äußerst schonenden Aufarbeitung nach Ohle und Marecek wird ein großer Teil der Substanz unter Abspaltung von Bromwasserstoff wasser-löslich, so daß nur eine geringe Menge an Reaktionsprodukten gefaßt werden konnte. In diesen sind erhebliche Mengen fest gebundenen Broms enthalten. Das Verhältnis von locker zu fest gebundenem Brom beträgt  $17.18/2.38 = \text{ca. } 7:1$  nach 2-stdg. Reaktionsdauer. Die Triacetyl-3.6-anhydro-glucose verhält sich also in dieser Beziehung zur 1.2-Diacetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose etwa ebenso wie Triacetyl-monoaceton-glucose zur 3-*p*-Toluolsulfo-5.6-diacetyl-monoaceton-glucose. Die in Stellung 5 befindliche *p*-Toluolsulfogruppe stabilisiert also die furoide Form. Daher verläuft auch die Rötung der fuchsin-schwefligen Säure mit der 5-*p*-Toluolsulfo-Verbindung langsamer als mit der 3.6-Anhydro-glucose selbst.

Wir kennen nunmehr 3 Derivate der Gluco-furanose mit freiem reduzierenden System, die als  $\alpha$ -Form vorliegen. Gemäß der bisher wohl ziemlich allgemein angenommenen Auffassung sollen in der  $\alpha$ -Form der Glucose die OH-Gruppen 1 und 2 auf der gleichen Seite der Ringebene liegen. Da der fünfgliedrige Ring der Gluco-furanose als nahezu eben betrachtet werden kann, so müßten diese beiden OH-Gruppen mit den C-Atomen 1 und 2 gleichfalls in einer Ebene liegen, die Bedingungen für die Kondensation mit Aceton also optimal sein. Man sollte daher erwarten, daß diese Substanzen in Gegenwart von wasser-freiem Kupfersulfat glatt und quantitativ in die entsprechenden 1.2-Isopropyliden-Derivate übergehen. Das ist nicht der Fall. Dieser negative Ausfall der Acetonierungs-Reaktion ist mit der herrschenden Meinung nicht vereinbar. Wir sind daher der Ansicht, daß in der  $\alpha$ -Gluco-furanose die OH-Gruppen 1 und 2 in bezug auf die Ringebene die *trans*-Stellung einnehmen, daß also umgekehrt die Monoaceton-glucose als ein Derivat der  $\beta$ -Glucose-furanose aufzufassen ist.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Unterstützung dieser Arbeit unseren verbindlichsten Dank aus.

**Beschreibung der Versuche.****5-*p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro- $\alpha$ -*d*-glucofuranose.**

40 g 5-*p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro-monoaceton-glucose wurden mit 400 ccm 70-proz. Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 1½ Stdn. schied sich beim Abkühlen kein Ausgangsmaterial mehr ab, und die im 1-dm-Rohr beobachtete Drehung, +4.97°, blieb auch nach weiterem 1-stdg. Erhitzen praktisch unverändert. Wasser und Essigsäure wurden unter vermindertem Druck bei 50°, zuletzt im Hochvakuum abdestilliert. Der zurückbleibende, schwachgelbe Sirup krystallisierte in 2 Tagen vollständig. Ausbeute 35 g = 98.5% d. Th. Nach Umkrystallisieren aus Benzol schmolz das Präparat bei 95–96°, doch ließ sich der Schmp. durch wiederholtes Umlösen, das allerdings sehr verlustreich ist, auf 100° erhöhen. Die blättchenartigen Krystalle sind in Pyridin, Chloroform, Aceton, Essigester und heißem Benzol leicht löslich, unlöslich in kaltem Wasser und Benzin. In absol. Pyridin, absol. Aceton und alkohol-freiem Chloroform wurde keine Mutarotation beobachtet, dagegen in absol. Äthylalkohol.

$$[\alpha]_D^{18} = +53.10^\circ \text{ (absol. Pyridin; } c = 1.996).$$

$$[\alpha]_D^{18} = +64.81^\circ \text{ (absol. Chloroform; } c = 1.435).$$

$$[\alpha]_D^{18} = +56.52^\circ \text{ (absol. Aceton; } c = 1.38).$$

$$[\alpha]_D^{20} = +66.71^\circ \rightarrow +57.89^\circ \text{ (absol. Alkohol; } c = 4.422; \text{ Konstanz nach 40 Min.).}$$

0.1477 g Sbst.: 0.1108 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>S (316.2). Ber. S 10.14. Gef. S 10.30.

Die Substanz reduziert in der Hitze kräftig Fehlingsche Lösung und rötet fuchsin-schweflige Säure zwar langsamer, aber intensiver als 3.6-Anhydro-glucose selbst.

Zur Reacetonierung wurde 1 g der Substanz mit 30 ccm absol. Aceton und 3 g entwässertem Kupfersulfat 30 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Aus der klar filtrierten Aceton-Lösung schied sich beim Eindunsten wieder das unveränderte Ausgangsmaterial aus.

*p*-Nitrophenyl-hydrazon der 5-*p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose: 1 g 5-*p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose in 10 ccm Alkohol wurden mit 0.6 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin in 5 ccm 50-proz. Essigsäure gemischt. Nach 2-stdg. Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur fällt auf Zusatz von Wasser das Hydrazon in filzigen, gelben Nadeln aus, die aus verd. Äthylalkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 92–93°, Ausbeute 84% d. Th.

$$[\alpha]_D^{19} = -23.38^\circ \text{ (Pyridin; } c = 2.994). \text{ Mutarotation wurde nicht beobachtet.}$$

0.1040 g Sbst.: 8.4 ccm N (20°, 761 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>S (451.3). Ber. N 9.31. Gef. N 9.32.

Phenylosazon der 5-*p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose: 1.8 g 5-*p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose in 30 ccm Alkohol wurden mit 2.2 g Phenyl-hydrazin in 2.5 ccm 50-proz. Essigsäure gemischt und 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 25 Min. beginnt bereits die Abscheidung des Osazons in gelben, filzigen Nadeln, die durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol gereinigt werden. Schmp. 157–158°, Ausbeute 60% d. Th.

$$[\alpha]_D^{19} = -177.17^\circ \text{ (Pyridin; } c = 1.936). \text{ Mutarotation wurde nicht beobachtet.}$$

0.1002 g Sbst.: 10 ccm N (22°, 755 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S (494.32). Ber. N 11.33. Gef. N 11.28.

„Semi-Phenylosazon“ der 5-*p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose: 1 g *p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose in 5 ccm Äthylalkohol wurden mit 1.2 g Phenylhydrazin in 12 ccm 50-proz. Essigsäure gemischt und 45 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zugabe von weiteren 3 ccm 50-proz. Essigsäure schieden sich gelbe, körnige Krystalle ab, die aus viel Äthylalkohol in gelben, filzigen Nadeln vom Schmp. 165° krystallisierten. Ausbeute 1.05 g. Sie sind in Äthylalkohol viel schwerer löslich als das Phenylosazon. In absol. Pyridin zeigt die Substanz keine Mutarotation, wohl aber, wenn das Pyridin mit Wasser verdünnt wird.

$$[\alpha]_D^{19} = -182.01^{\circ} \text{ (Pyridin, absol.; } c = 3.362).$$

$$[\alpha]_D^{19} = -141.34^{\circ} \rightarrow -124.54^{\circ} \text{ (Pyridin + 5\% H}_2\text{O; } c = 2.738).$$

Die letzte Ablesung erfolgte nach 15 Stdn. Ob die Mutarotation nach dieser Zeit beendet war, ließ sich nicht entscheiden wegen der Dunkelfärbung der Lösung, die die weitere Beobachtung unmöglich machte.

$$0.1072 \text{ g Subst.: } 9.1 \text{ ccm N (20}^{\circ}, 749 \text{ mm). — } 0.0995 \text{ g Subst.: } 8.3 \text{ ccm N (19}^{\circ}, 755 \text{ mm).}$$

$$\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{O}_{10}\text{N}_6\text{S}_2 \text{ (880.6). Ber. N 9.55. Gef. N 9.64, 9.55.}$$

Wir haben auch auf das Vorhandensein von Acetyl- und Äthoxygruppen geprüft, jedoch mit negativem Erfolge. Die Umwandlung des Phenylosazons in dieses „Semi-osazon“ durch Behandlung mit 50-proz. Essigsäure gelingt nicht.

### 1.2-Diacetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro- $\alpha$ -*d*-gluco-furanose.

27 g 5-*p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose wurden bei  $-10^{\circ}$  unter Rühren in ein Gemisch von 75 ccm Pyridin und 19 g Acetanhydrid in kleinen Portionen eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde eine Nacht bei  $0^{\circ}$ , dann 2 Tage bei  $37^{\circ}$  aufbewahrt und in üblicher Weise verarbeitet. Der zunächst erhaltene Sirup krystallisiert bei Behandlung mit Äthylalkohol. Zunächst schieden sich 18 g Nadeln vom Schmp.  $87^{\circ}$  und  $[\alpha]_D^{20} = +141.89^{\circ}$  (Chloroform, absol.;  $c = 3.538$ ) ab, die bereits reinstes  $\alpha$ -Diacetat darstellen. Durch weiteres Umkrystallisieren steigt weder Schmelzpunkt noch Drehung. Beim Einengen der alkohol. Mutterlauge schieden sich zunächst noch 6 g fast reinen  $\alpha$ -Acetates aus vom Schmp.  $87^{\circ}$  und  $[\alpha]_D^{20} = +136.4^{\circ}$  (Chloroform;  $c = 2.44$ ), und aus der Mutterlauge dieser Fraktion wurden noch 5 g vom Schmp.  $75-78^{\circ}$  und  $[\alpha]_D^{20} = +87.14^{\circ}$  (Chloroform;  $c = 1.47$ ) gewonnen. Die letzte Fraktion besteht mithin aus einem Gemisch von 2.1 g  $\alpha$ - und 2.9 g  $\beta$ -Acetat. Gesamtausbeute an Acetat 29 g; davon etwa 90%  $\alpha$ -Acetat.

$$0.1170 \text{ g Subst.: } 0.2200 \text{ g CO}_2, 0.0520 \text{ g H}_2\text{O.}$$

$$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S (400.23) Ber. C 50.97, H 5.04. Gef. C 51.28, H 4.97.}$$

### 1.2-Dibenzoyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro- $\alpha$ -*d*-gluco-furanose.

2.4 g 5-*p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose wurden bei  $-10^{\circ}$  in ein Gemisch von 10 ccm Pyridin und 3.2 g Benzoylchlorid eingetragen und unter denselben Bedingungen aufgearbeitet, wie beim Acetat beschrieben. Es resultiert ein Sirup, der bei Behandlung mit Methylalkohol durchkrystallisiert. Ausbeute 3 g. Aus Methylalkohol scheidet sich die Benzoylverbindung in spitzen Nadeln vom Schmp.  $128^{\circ}$  ab; sie ist in kaltem Benzin, Äthyl- und Methylalkohol schwer löslich.

$$[\alpha]_D^{18} = +135.52^{\circ} \text{ (Chloroform; } c = 2.804).$$

$$0.100 \text{ g Subst.: } 0.2267 \text{ g CO}_2, 0.0434 \text{ g H}_2\text{O. — } 0.3630 \text{ g Subst.: } 0.1626 \text{ g BaSO}_4.$$

$$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{S (524.3). Ber. C 61.80, H 4.61, S 6.12. Gef. C 61.83, H 4.86, S 6.15.}$$



Bis-[5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro-*d*-glucosyl-1]-imid.

5 g 1.2-Diacetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose wurden in 50 ccm bei 0° gesättigtem absol.-methylalkohol. Ammoniak gelöst und 4 Tage bei Zimmer-Temperatur in geschlossenem Gefäß aufbewahrt. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheiden sich 3.5 g des Imids in krystallinischen Flocken ab, die nach Umlösen aus 50 ccm Essigester bei 140° unt. Zers. schmolzen. Durch weiteres Umkrystallisieren läßt sich der Schmelzpunkt nicht erhöhen.

$[\alpha]_D^{18} = +105.75^\circ$  (Aceton, absol.;  $c = 2.085$ ).

Mutarotation wurde nicht beobachtet. Wahrscheinlich liegt die  $\alpha$ -Form vor, doch läßt sich eine entgültige Entscheidung darüber noch nicht treffen.

0.1617 g Sbst.: 3.2 ccm N (17°, 745 mm). — 0.2174 g Sbst.: 0.1692 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub>N (613.4). Ber. N 2.28, S 10.46. Gef. N 2.25, S 10.69.

Beim Kochen mit Wasser, sowie beim Erwärmen mit Alkalien spaltet die Substanz, wie zu erwarten, Ammoniak ab, reduziert daher Fehlingsche Lösung und rötet fuchsin-schweflige Säure, jedoch nicht so stark wie die 5-*p*-Toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose.

2-Acetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro- $\alpha$ -*d*-glucofuranosyl-1-chlorid.

1 g 1.2-Diacetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose wurden in 15 ccm absol. Chloroform mit 0.48 g Titantrichlorid 3 Stdn. auf 50° unter Ausschluß von Feuchtigkeit erwärmt. Die stark gekühlte Lösung wird mit Eiswasser zersetzt, das Chloroform mit Natriumbicarbonat-Lösung ausgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Eindampfen im Vakuum hinterbleiben weiße Krystalle, die durch Umlösen aus einem Gemisch von Aceton und Äther in Form langer, prismatischer Nadeln vom Schmp. 105° rein erhalten wurden. Die Substanz kann im Vakuum-Exsiccator tagelang ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

$[\alpha]_D^{18} = +194.05^\circ$  (Chloroform, absol.;  $c = 3.128$ ).

0.2270 g Sbst.: 0.0844 g AgCl. — C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>ClS (376.7). Ber. Cl 9.41. Gef. Cl 9.20.

2-Acetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro- $\alpha$ -*d*-glucofuranosyl-1-bromid.

I. Aus 5-*p*-Toluolsulfo-monoaceton-3.6-anhydro-glucose: 2.34 g der Verbindung wurden mit 12.2 g Bromwasserstoff-Eisessig (entspr. 8 Mol. HBr) gelöst und unter Ausschluß von Feuchtigkeit über Nacht bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Die hellgelbe Lösung tropft man alsdann unter starkem Rühren und Kühlen mit Kältemischung in eine aus 1.86 g Magnesium und 8.47 g Äthylbromid in 30 ccm absol. Äther bereitete Lösung von Äthylmagnesiumbromid. Die ätherische Lösung wurde 2-mal mit Eiswasser, dann mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium  $\frac{1}{2}$  Stde. getrocknet und im Vakuum bei 0° eingedampft. Der Bromkörper bleibt krystallisiert zurück, beginnt aber bereits bei Luftzutritt, sich allmählich zu zersetzen. Man zerschlägt den Kolben, kratzt die Krystalle ab, befreit sie durch Waschen mit eiskaltem absol. Methylalkohol und trocknet im Vakuum-Exsiccator über CaCl<sub>2</sub> und Ätzkali etwa 2 Stdn. Die Substanz läßt sich durch Umkrystallisieren nicht reinigen, da dabei bereits Zersetzung erfolgt. Die Krystallnadeln zeigten den Schmp. 89° und  $[\alpha]_D^{18} = +220.25^\circ$  (Chloroform, absol.;  $c = 2.202$ ).

0.2004 g Sbst.: 0.0884 g AgBr. — C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>SBr (421.1). Ber. Br 18.98. Gef. Br 18.77.

II. Aus 1.2-Diacetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose mit Bromwasserstoff-Eisessig: 2 g der Verbindung blieben mit 9.15 g Bromwasserstoff-Eisessig 2 Stdn. bei Zimmer-Temperatur. Die Lösung wurde in eine aus 1.42 g Magnesium und 6.4 g Äthylmagnesiumbromid bereitete ätherische Lösung von Äthyl-magnesiumbromid eingetropft. Die weitere Aufarbeitung vollzieht sich, wie oben beschrieben. Der Kolbenrückstand ist hier vollständig krystallisiert und liefert nach Behandlung mit Methylalkohol 1 g Bromkörper vom Schmp. 89° und  $[\alpha]_D^{20} = +216.8^{\circ}$  (Chloroform, absol.;  $c = 3.552$ ).

0.1598 g Sbst.: 0.0720 g AgBr. —  $C_{15}H_{17}O_7SBr$  (421.1). Ber. Br 18.98. Gef. Br 19.17.

III. Aus 1.2-Diacetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro-glucose mit Titanatetrabromid: 3 g Acetat in 50 ccm absol. Chloroform werden mit 2.8 g  $TiBr_4$  3 Stdn. bei 45° zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung ist die gleiche wie bei dem entsprechenden Chlorkörper. Beim Eindampfen der Chloroform-Lösung im Vakuum bleibt ein Sirup zurück, der von selbst nicht krystallisiert, sondern erst beim Anreiben mit absol. Methylalkohol. Die gewonnenen Krystalle schmolzen bei 89°.

0.2081 g Sbst.: 0.0913 g AgBr. —  $C_{15}H_{17}O_7SBr$  (421.1). Ber. Br 18.98. Gef. Br 18.67.

Die Verbindung ist unlöslich in kaltem Wasser, kaltem Benzin und Petroläther, sonst durchweg leicht löslich. An feuchter Luft zersetzt sie sich sehr bald, und auch im Vakuum-Exsiccator ist sie nur wenige Stunden unzersetzt haltbar.

#### 1.2-Diacetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro- $\beta$ -*d*-glucose.

2 g des 2-Acetyl-5-*p*-toluolsulfo-3.6-anhydro- $\alpha$ -*d*-glucosyl-1-bromids wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und nach der Vorschrift von Ohle und Marecek mit 1 Mol. Bleitetracetat unter Durchleiten von trockner Luft gekocht, bis die Brom-Entwicklung aufhörte. Beim Eingießen in Eiswasser fällt das Reaktionsprodukt in fester Form aus. Die ätherische Lösung desselben wurde mit Wasser und Natriumbicarbonat-Lösung ausgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim langsamen Verdunsten des Äthers scheiden sich Krystalle ab, die aus 80-proz. Methylalkohol bis zum scharfen Schmelzpunkt umkrystallisiert wurden. Ausbeute 0.5 g  $\beta$ -Acetat vom Schmp. 103°.

$[\alpha]_D^{20} = +46.66^{\circ}$  (Chloroform;  $c = 2.422$ ).

0.1365 g Sbst.: 0.0817 g  $BaSO_4$ . —  $C_{17}H_{20}O_9S$  (400.2). Ber. S 8.01. Gef. S 8.22.

#### 5-Acetyl-monoaceton-3.6-anhydro-glucose.

Diese Verbindung ist früher nicht krystallisiert erhalten worden. Bei einem größeren Ansatz glückte uns nun die Krystallisation. 9.6 g Monoaceton-3.6-anhydro-glucose wurden in 30 ccm Pyridin gelöst und mit 6 g frisch destilliertem Acetanhydrid 3 Tage bei 36° aufbewahrt. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde ein farbloser Sirup erhalten, der unter 0.3 mm bei 110–120° Badtemperatur fast restlos destillierte. Das Destillat krystallisierte über Nacht vollständig zu langen Nadeln vom Schmp. 31°, die in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht löslich sind und sich daher nicht umkrystallisieren lassen. Ausbeute 10 g = 86% d. Th.

0.1112 g Sbst.: 0.2200 g  $CO_2$ , 0.0649 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{14}O_6$  (244.1). Ber. C 54.07, H 6.61. Gef. C 53.96, H 6.53.

Für die Drehung der sirupösen Substanz war früher  $[\alpha]_D^{20} = +35.7^\circ$  in Chloroform angegeben worden. Dieser niedrige Wert beruht auf einem Irrtum. Wir fanden  $[\alpha]_D^{20} = +74.78^\circ$  (Chloroform;  $c = 3.022$ ).

Da diese hohe Drehung die Befürchtung aufkommen ließ, daß bei der Acetylierung Umlagerungen erfolgt sein könnten, wurde das Acetat durch 2-stdg. Kochen mit 45 ccm  $n/5$ -NaOH und 30 ccm Alkohol pro Gramm Substanz verseift. Das Reaktionsprodukt erwies sich indessen als 3.6-Anhydro-monoaceton-glucose, die nach der Destillation unter 0.3 mm bei  $120^\circ$  Badtemperatur in Nadeln vom Schmp.  $55^\circ$  und  $[\alpha]_D^{20} = +30.5^\circ$  (Chloroform;  $c = 2.844$ ) krystallisierte.

#### 5-Monoacetyl-3.6-anhydro-*d*-glucose.

7 g 5-Acetyl-monoaceton-3.6-anhydro-glucose wurden mit 105 ccm 70-proz. Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Die Anfangsdrehung lag im 1-dm-Rohr bei  $+7.12^\circ$  und stieg in 2 Stdn. nur bis auf  $7.9^\circ$ . Bei weiterer Erwärmung trat keine Drehungsänderung mehr ein. Nach dem Abdestillieren von Wasser und Essigsäure bei  $25^\circ$  und 1–2 mm Druck wurde ein farbloser Sirup erhalten, der nicht zur Krystallisation zu bringen war. Er löst sich leicht in Wasser und organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Kohlenwasserstoffen und reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme kräftig.

$[\alpha]_D^{19} = +91.18^\circ$  (Chloroform, absol.;  $c = 2.994$ ).

#### Triacetyl-3.6-anhydro-*d*-glucose.

I. Aus Monoacetyl-3.6-anhydro-glucose: 5 g der Substanz wurden in kleinen Portionen in ein Gemisch von 25 ccm Pyridin und 7 g Acetanhydrid bei  $-10^\circ$  eingetragen. Nach 24-stdg. Aufbewahren bei  $0^\circ$  und 48 Stdn. bei  $36^\circ$  wurde in üblicher Weise aufgearbeitet. Es resultierte ein farbloser Sirup, der in keiner Weise, auch nach Destillation im Hochvakuum, zur Krystallisation zu bringen war. Er ging unter 0.2 mm Druck bei einer Badtemperatur von  $165^\circ$  einheitlich über. Ausbeute 5.5 g.

$[\alpha]_D^{16} = +178.93^\circ$  (Chloroform;  $c = 3.806$ ).

Ein zweites in derselben Weise dargestelltes Präparat zeigte:

$[\alpha]_D^{20} = +178.39^\circ$  (Chloroform;  $c = 1.222$ ).

0.1459 g Sbst.: 0.2685 g  $\text{CO}_2$ , 0.0730 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$  (288.1). Ber. C 49.98, H 5.60. Gef. C 50.19, H 5.60.

II. Aus 3.6-Anhydro-*d*-glucose: Die Arbeitsweise ist die gleiche wie unter I. 3 g Sbst. ergaben 3.5 g Acetat-Sirup von  $[\alpha]_D^{16} = +178.63^\circ$  (Chloroform;  $c = 2.284$ ). Ein zweiter Ansatz lieferte ein Präparat von  $[\alpha]_D^{20} = +178.10^\circ$  (Chloroform;  $c = 2.156$ ).

0.1493 g Sbst.: 0.2732 g  $\text{CO}_2$ , 0.0725 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$  (288.1). Ber. C 49.98, H 5.60. Gef. C 49.91, H 5.43.

Die Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Auch von Wasser wird sie merklich aufgenommen.

Bei der in der üblichen Weise vorgenommenen Umsetzung mit  $\text{TiCl}_4$  verlief die Reaktion zwar an sich glatt, aber bei der Aufarbeitung trat weitgehende Zersetzung ein. Es resultierte ein tiefbraun gefärbter Sirup, der an feuchter Luft große Mengen Chlorwasserstoff entwickelte.

### Umsetzung der Triacetyl-3.6-anhydro-glucose mit Bromwasserstoff-Eisessig.

2.88 g des Acetats wurden in 18.3 g Bromwasserstoff-Eisessig gelöst und 2 Std. bei Zimmer-Temperatur unter Feuchtigkeits-Ausschluß aufbewahrt. Die Flüssigkeit färbte sich in dieser Zeit intensiv rot. Die Aufarbeitung erfolgte nach der Vorschrift von Ohle und Marecek und lieferte nur geringe Mengen eines braunen Sirups, der an feuchter Luft stark rauchte infolge Abgabe von Bromwasserstoff. Um einen Einblick in den Reaktionsverlauf zu gewinnen, wurde das locker und fest gebundene Brom bestimmt. Der Sirup wurde daher sofort mit absol. Methylalkohol aufgenommen und mit 2.5 g Silbercarbonat 2 Std. unter Rückfluß gekocht. Im Filtrat von den Silbersalzen wurde das fest gebundene Brom in bekannter Weise ermittelt.

I. 0.3225 g AgBr = 17.18 Mol.-% locker gebundenes Brom,

II. 0.0446 g AgBr = 2.38 Mol.-% fest gebundenes Brom.

Diese niedrigen Zahlen lassen, im Verein mit der geringen Ausbeute an Reaktionsprodukten, den Schluß zu, daß der größte Teil desselben beim Ausschütteln der ätherischen Lösung in die wäßrige Schicht übergegangen ist.

### Mutarotation der 3.6-Anhydro-d-glucose.

$[\alpha]_D^{20} = +39.67^\circ \rightarrow +30.82^\circ$  (Pyridin absol.;  $c = 2.823$ ). Anfangswert 3 Min. nach dem Auflösen, Endwert nach 10 Min.

## 270. Th. Malkin: Über saure Kalium- und Natriumsalze von normalen Fettsäuren.

[Aus d. Chemical Department d. Universität Bristol.]

(Eingegangen am 22. Mai 1930.)

Bekanntlich liefern Ameisensäure und Essigsäure Molekularverbindungen mit Natrium- und Kalium-formiaten bzw. -acetaten, und von Zeit zu Zeit sind auch ähnliche Molekularverbindungen höherer Fettsäuren beschrieben worden. Die letzteren sollen in verschiedenen Typen wie  $3\text{NaAc}$ ,  $\text{HAc}$ ;  $2\text{NaAc}$ ,  $\text{HAc}$ ;  $\text{NaAc}$ ,  $\text{HAc}$ ;  $\text{NaAc}$ ,  $2\text{HAc}$  ( $\text{Ac} = \text{z. B. } \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO.O.}$ ) bestehen können und sind „saure Seifen“ genannt worden. So erhielten Chevreul<sup>1)</sup> und später Krafft und Stern<sup>2)</sup> durch Verdünnen einer wäßrigen Lösung von Natriumpalmitat krystalline Niederschläge der Zusammensetzung  $3\text{NaPal}$ ,  $\text{HPal}$  und  $\text{NaPal}$ ,  $\text{HPal}$ ; während Oudemann<sup>3)</sup> 1863 ein krystallines saures Kaliumlaurat  $\text{KLaur}$ ,  $\text{HLaur}$  durch Umkrystallisieren äquimolekularer Mengen von Kaliumlaurat und Laurinsäure aus Alkohol herstellte<sup>4)</sup>. Im Jahre 1928<sup>5)</sup> hatte der Verfasser Gelegenheit, eine Reihe „saurer Seifen“ der Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Chevreul, Recherches sur les corps gras [1823].

<sup>2)</sup> F. Krafft u. A. Stern, B. 27, 1751 [1894].

<sup>3)</sup> A. C. Oudemann, Journ. prakt. Chem. [1] 89, 206 [1863].

<sup>4)</sup> Dieses Salz wurde auch auf andere Weise von Mc Bain und Eaton, Journ. chem. Soc. London 1928, 2175, erhalten. Mc Bain u. Steward, ibid. 1927, 1392, haben ferner ein krystallinisches saures Kaliumoleat  $\text{KOI}$ ,  $\text{HOI}$ , dargestellt.

<sup>5)</sup> s. S. H. Piper, Journ. chem. Soc. London 1929, 234.