

4-maliger Methylierung (insgesamt 3.3 l Dimethylsulfat) wurden 89 g Methylprodukt erhalten. Bei 0.08 mm gingen über Vorlauf

(hauptsächlich Methyl-glucose) .....	80—155°	6.1 g
I (hauptsächlich Methyl-cellobiose).....	155—185°	47.4 g
II .....	185—230°	24.1 g
III .....	230—235°	6.0 g
Rückstand .....		87.4 g

Fraktion I schied mit Petroläther 18 g Heptamethyl- $\beta$ -methylcellobiosid in schönen Krystallen ab. Die Fraktionen II und III ergaben bei derselben Behandlung 12.5 g schöner Krystalle, die nach 2-maligem Umkrystallisieren bei 115° schmolzen. Die reine Substanz siedet unter 0.08 mm bei 216—220°.

$[\alpha]_{D}^{20} = -0.20^{\circ} \times 2.598/0.0531 \times 1.00 \times 1.00 = -9.8^{\circ} (\pm 0.5)$ ; in Methylalkohol =  $-0.36^{\circ} \times 1.978/0.0829 \times 0.7994 \times 1.00 = -10.8^{\circ} (\pm 0.4)$ .

Mol.-Gew. in Campher ber. 658, gef. 608. — OCH<sub>3</sub> ber. 51.78 %, gef. 51.2.

### Glucose aus Amygdalin.

2 g Amygdalin wurden in 60 ccm 50-proz. Alkohol mit 0.6 g Platinmohr und 500 ccm Wasserstoff hydriert. Die Flüssigkeit ist alkalisch, riecht nach Methylamin und reduzierter Fehlings-Lösung. Sie wurde mit 6.4 ccm *n.* Essigsäure neutralisiert und mit 1.4 g salzsauren Phenyl-hydrazin sowie 1 g Natriumacetat 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei dunstet der Alkohol ab. Erst beim Erkalten scheidet sich das Osazon aus, das abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Schmelzpunkt und Drehung kennzeichnen es als Gentiobiosazon.

## 298. Karl Freudenberg, Hans Toepffer und Syed H. Zaheer: Einige Versuche mit Anhydro-glucose. 21. Mitteilung über Aceton-Zucker und andere Verbindungen der Kohlehydrate<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 24. Juli 1930.)

Wir konnten früher<sup>2)</sup> zeigen, daß Monaceton-glucose-6-bromhydrin (I) mit Silberoxyd eine Monaceton-anhydro-glucose vom Schmp. 133<sup>03)</sup> liefert, der die Konstitution II zukommen konnte, nachdem H. Ohle, L. v. Vargha und H. Erlbach<sup>4)</sup> die Formel III schon vorher für ein isomeres Anhydrid vom Schmp. 56<sup>0</sup> in Anspruch genommen hatten, das von ihnen aus Di-toluolsulfo-monaceton-glucose gewonnen war. Durch Acetylierung der 3.6-Anhydro-glucose (IV) von E. Fischer und K. Zach<sup>5)</sup> sind wir jetzt zu derselben niedrig schmelzenden Acetonverbindung gelangt, für die also die Formel III bestätigt wird. Damit bleibt die Konstitution II für das hochschmelzende Isomere (133<sup>0</sup>) übrig. Dieses haben inzwischen H. Ohle und L. v. Vargha<sup>6)</sup> aus Toluolsulfo-monaceton-glucose leicht zugänglich gemacht und als Äthylenoxyd erkannt.

<sup>1)</sup> 20. Mitteilung voranstehend.

<sup>2)</sup> B. 61, 1751 [1928].

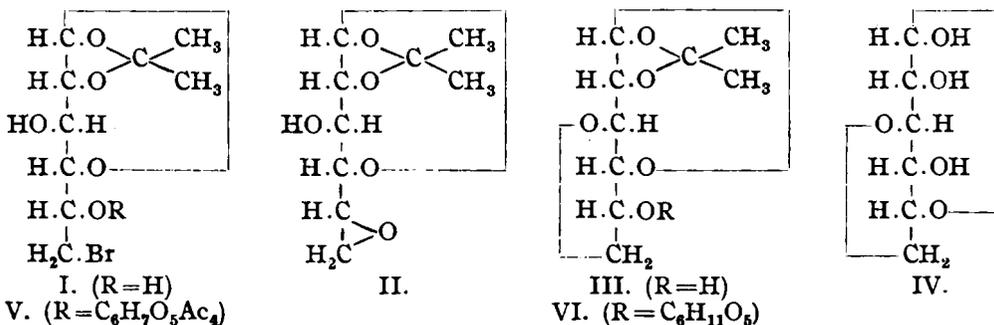
<sup>3)</sup> Der früher angegebene Schmelzpunkt 126<sup>0</sup> ist zu niedrig.

<sup>4)</sup> B. 61, 1211 [1928].

<sup>5)</sup> B. 45, 456 [1912].

<sup>6)</sup> B. 62, 2434 [1929].

Die Umsetzung mit Aceto-bromglucose nahm einen unerwarteten Verlauf. In glatter Reaktion wird sie an die Äthylenoxyd-Bindung addiert, wobei dasselbe Derivat (V) eines bromierten Disaccharids entsteht, das schon früher<sup>2)</sup> von uns aus Monaceton-glucose-6-bromhydrin (I) und Aceto-bromglucose gewonnen war. Die entsprechende Jodverbindung wird durch Umsetzung des Disaccharid-Derivates V mit Jodnatrium<sup>2)</sup> oder aus dem Anhydrid II mit Aceto-jodglucose gewonnen. Das letzte Hydroxyl läßt sich acetylieren. Alle Versuche, das Halogen durch Hydroxyl zu ersetzen, sind wie früher gescheitert. Als einziges definiertes halogen-freies Umwandlungsprodukt ergab sich das Derivat eines Anhydro-disaccharids, dem wir die



Konstitution VI zuschreiben. Seine Umwandlung in ein Disaccharid-anhydrid wird keine Schwierigkeit machen. Sieht man von der methylierten Cellobiose ab<sup>7)</sup>, so sind bei den geschilderten Produkten sowie dem früher beschriebenen 2- oder 3-Glucosido-methylglucosid<sup>8)</sup> unsere Versuche stehen geblieben, die darauf gerichtet waren, in durchsichtigem Reaktionsverlauf eine Glucose in die sekundären Alkoholgruppen einer anderen einzuführen. Verknüpfungen an den endständigen Hydroxylen sind uns und anderen mehrfach gelungen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Monaceton-anhydro-glucose (III).

2.5 g Anhydro-glucose von E. Fischer und K. Zach werden in 75 ccm Aceton unter Hinzufügen von 1.2 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Nach 5-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur wird die inzwischen gelb gefärbte Lösung durch Schütteln mit wasserfreier Soda neutralisiert. Das Natriumsulfat wird abfiltriert und die noch gelbe Lösung durch halbstündiges Kochen mit Tierkohle unter Hinzufügen von etwas Soda entfärbt. Nach nochmaligen Filtrieren wird das Aceton unter vermindertem Druck verdampft, der zurückbleibende Sirup mit Wasser aufgenommen und durch Talk geklärt. Die wäßrige Lösung wird mehrere Male mit Äther ausgezogen, der Äther-Auszug eingengt und der zurückbleibende Sirup im Hochvakuum unter 1 mm Druck bei einer Badtemperatur von 130° destilliert. Es geht ein farbloser Sirup über, der nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt und aus Äther umkrystallisiert wird. Schmp. 56°. Ausbeute 2 g.

4.554 mg Stbst.: 9.03 mg CO<sub>2</sub>, 2.79 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (202.1). Ber. C 53.44, H 7.00. Gef. C 53.96, H 6.85.

$[\alpha]_D^{25}$  in Wasser = (+2.08° × 2.8216)/(1.0 × 0.1853 × 1.0160) = +31.09°.

Das p-Toluolsulfo-Derivat wurde dargestellt und zeigte einen Schmp. von 133°.

<sup>7)</sup> 20. Mitteilung, voranstehend.

<sup>8)</sup> B. 61, 1750 [1928].

Diese Monaceton-anhydro-glucose ist identisch mit der von H. Ohle, L. v. Vargha und H. Erlbach<sup>9)</sup> hergestellten.

Tetracetylglucosido-monaceton-monacetyl-glucose-6-bromhydrin (Acetylverbindung von V).

8 g Monaceton-anhydro-glucose (Schmp. 133<sup>0</sup>) und 32 g Acetobromglucose (ungefähr 2 Mol.) werden in 350 ccm getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und solange mit 35 g trockenem Silbercarbonat geschüttelt, bis keine Aceto-bromglucose mehr vorhanden ist. Nach dem Filtrieren wird der Tetrachlorkohlenstoff unter vermindertem Druck abdestilliert, der zurückbleibende Sirup zur Entfernung letzter Reste von Tetrachlorkohlenstoff einige Male in Alkohol gelöst und die Lösung jeweils eingengt. 26 g des entstandenen Produktes werden nach dem Trocknen in 40 ccm getrocknetem Pyridin gelöst und 56 ccm Essigsäure-anhydrid hinzugefügt. Nach 5-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur wird langsam unter Umrühren in Eiswasser gegossen. Die amorphe Masse wird bald fest und kann noch feucht aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute 10 g. Zur Analyse wurde aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 169<sup>0</sup>.

4.180 mg Sbst.: 6.930 mg CO<sub>2</sub>, 1.960 mg H<sub>2</sub>O. — 4.720 mg Sbst.: 1.300 mg AgBr. C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>O<sub>15</sub>Br (655.22). Ber. C 45.80, H 5.39, Br 12.02. Gef. C 45.22, H 5.24, Br 11.72.  $[\alpha]_D^{25}$  in Acetyltetrachlorid =  $(-2.37^{\circ} \times 3.1772)/(1.0 \times 0.0792 \times 1.5911) = -59.75^{\circ}$ .

Diese Verbindung ist identisch mit dem Produkt, das man bei Vereinigung von Monaceton-glucose-6-bromhydrin mit Aceto-bromglucose und darauffolgender Acetylierung erhält<sup>10)</sup>. Durch Umsetzung mit Natriumjodid in Aceton wird das entsprechende Jodderivat gewonnen, das auch direkt aus Monaceton-anhydro-glucose und Aceto-jodglucose unter den gleichen Bedingungen, wie oben bei der Bromverbindung erwähnt, erhalten werden kann. Schmp. 193<sup>0</sup>.

6.900 mg Sbst.: 2.300 mg AgJ — C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>O<sub>15</sub>J (702.2). Ber. J 18.07. Gef. J 18.02.  $[\alpha]_D^{25}$  in Acetyltetrachlorid =  $(-4.44^{\circ} \times 3.2023)/(1.0 \times 0.1170 \times 1.5860) = -76.62^{\circ}$

5-Glucosido-monaceton-anhydro-glucose (VI).

2 g Tetracetyl-glucosido-monaceton-monacetyl-glucose-6-jodhydrin werden in einer Mischung von 10 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser durch Erwärmen gelöst. Nach Hinzufügen von 5 g reinem Ba(OH)<sub>2</sub> wird 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, darauf kurze Zeit mit Tierkohle aufgeköcht. Die filtrierte Lösung wird unter vermindertem Druck eingengt und der Rückstand sechsmal mit Alkohol ausgezogen. Die vereinigten Alkohol-Auszüge werden im Vakuum konzentriert, der zurückbleibende Sirup wird in Wasser aufgenommen. Zur Entfernung des gelösten Bariumjodids wird mit Silbercarbonat geschüttelt, filtriert und das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt. Nach genauer Ausfällung der noch vorhandenen Bariumsalze mit Schwefelsäure wird das wäßrige Filtrat wiederum unter vermindertem Druck eingengt und der zurückbleibende Sirup noch einige Male mit Methylalkohol aufgenommen, filtriert und wieder eingengt. Der farblose

<sup>9)</sup> B. 61, 1211 [1928].

<sup>10)</sup> B. 61, 1757 [1928].

Sirup krystallisiert im Exsiccator über Calciumchlorid und wird aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 130°. Ausbeute 0.8 g.

4.200 mg Sbst.: 7.590 mg CO<sub>2</sub>, 2.710 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub> (364.2). Ber. C 49.42, H 6.65. Gef. C 49.29, H 7.22.

$[\alpha]_D^{20}$  in Wasser =  $(+0.76^\circ \times 2.0230)/(1.00 \times 0.0756 \times 1.009) = +20.16^\circ$ .

#### Aceto-jodglucose<sup>11)</sup>.

50 g Pentacetyl-glucose werden in 150 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst. Die durch Eiswasser gut gekühlte Lösung wird allmählich, ohne daß Erwärmung eintreten darf, mit 50 g Jodwasserstoffsäure (1.7 spez. Gew.) versetzt, die vorher durch Schütteln mit wenig Quecksilber von etwa vorhandenem Jod befreit wird. Die gelblich gefärbte Lösung bleibt 2 1/2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und wird dann in dünnem Strahl unter gutem Umrühren in 2 l Eiswasser gegossen. Die Aceto-jodglucose scheidet sich in flockig krystalliner und fast farbloser Form ab. Nach kurzem Stehen wird filtriert und in 250 ccm Chloroform gelöst. Die Lösung wird noch einigemale mit wenig Eiswasser ausgeschüttelt, mit wenig Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum zu einem Sirup eingeengt. Zu dieser konz. Lösung wird allmählich unter Kühlung Petroläther zugegeben. Die Aceto-jodglucose fällt in langen, farblosen Nadeln aus, die nach dem Abfiltrieren mit Petroläther gewaschen werden. Im Exsiccator über Kaliumhydroxyd und Phosphor-5-oxyd aufbewahrt, ist sie wochenlang unzersetzt haltbar. Schmp. 109°. Ausbeute 45 g.

### 299. Karl Freudenberg und Hellmut Scholz: Cyclische Acetate in der Zucker-Gruppe. 22. Mitteilung über Aceton-Zucker und andere Verbindungen der Kohlehydrate<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 21. Juli 1930.)

Vor einigen Monaten haben W. N. Haworth, E. L. Hirst und E. J. Müller<sup>2)</sup> versucht, das merkwürdige, alkalibeständige Monoacetat des Methylrhannosids von E. Fischer, M. Bergmann und A. Rabe<sup>3)</sup> durch die Annahme einer besonderen sterischen Anordnung zu erklären. Durch diesen interessanten Versuch angeregt, legten wir uns die Frage nach einer struktur-chemischen Deutung vor und glaubten eine solche in der Annahme eines cyclischen Acetats der Formel I zu erkennen. Zugleich erinnerten wir uns eines früher beobachteten überzähligen Isomeriefalles in der Chemie der Maltose<sup>4)</sup>, der möglicherweise durch die neue Vorstellung erklärt werden konnte.

Neben den beiden Heptacetyl-chlormaltosen von E. Fischer und E. F. Armstrong<sup>5)</sup>, R. Förg<sup>6)</sup> sowie R. Behrend und G. Schliephacke<sup>7)</sup>,

<sup>11)</sup> vergl. E. Fischer und H. Fischer, B. 48, 2534 [1910] und K. Freudenberg und G. Uthemann, B. 52, 1512 [1919].

<sup>1)</sup> 21. Mitteilung voranstehend.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1929, 2469.

<sup>3)</sup> B. 53, 2362 [1920].

<sup>4)</sup> K. Freudenberg u. O. Ivers, B. 55, 929 [1922]; K. Freudenberg, H. v. Hochstetter u. H. Engels, B. 58, 666 [1925]; K. Freudenberg, W. Dürr u. H. v. Hochstetter, B. 61, 1735 [1928].

<sup>5)</sup> B. 34, 2895 [1901]; 35, 840 [1902].

<sup>6)</sup> Monatsh. Chem. 23, 44 [1902].

<sup>7)</sup> A. 377, 186 [1910].