

Der Verbrauch bei der 4. und 5. Verkochung liegt bereits in der Fehlergrenze. Für 6 Acetylene werden berechnet 39.69%; gefunden 40.14%.

Als jetzt in der üblichen Weise nach Zusatz von 5 g Toluol-sulfonsäure verkocht wurde (10 + 10 Min.), stieg der Verbrauch um 4.68 ccm $n/8$ -Lauge auf 48.44% gesamtes Acetyl; eine weitere Verkochung brachte nur noch einen Verbrauch von 0.17 ccm Lauge, die zu vernachlässigen sind, da ein solcher Betrag (= 0.30%) dem üblichen Fehler gleichkommt. Für 7 Acetylene werden 46.31% verlangt; daß 48.44% gefunden wurden, beruht auf der Addition der Fehler bei den 6 Bestimmungen.

Amorphes Monacetyl-methylmaltosid (V).

Es wurde wie früher aus dem Heptacetat durch wasserfreies Ammoniak bereitet (damals Methylmaltosid genannt). 2 Proben verschiedener Darstellung kamen zur Acetyl-Bestimmung.

0.3471, 0.1642 g Subst.: 3.75, 2.29 ccm $n/8$ -NaOH.

$C_{18}H_{26}O_{12}$ (398.2). Ber. 1 CH_3 .CO 10.80. Gef. CH_3 .CO 9.3, 12.0.

Die starke Streuung ist auf die amorphe Beschaffenheit der Substanz und ihre Zerfließlichkeit zurückzuführen.

300. Emil Braun: Eine neue Isomerie in der Zucker-Gruppe.

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

(Eingegangen am 21. Juli 1930.)

Nachdem W. N. Haworth¹⁾ festgestellt hatte, daß den α -, β - und γ -Triacetyl-methylrhamnosiden von E. Fischer²⁾ die Rhamno-pyranose zugrunde liegt, erhob sich die Frage, wie die Existenz dieser drei Verbindungen zu erklären sei. Die Stereochemie kann nur zwei dieser Rhamnose (das α - und β -Rhamnosid, I und II) in das bisher bewährte Schema einordnen. Für das γ -Acetyl-methylrhamnosid bleibt nach unseren heutigen Anschauungen kein Platz mehr übrig. W. N. Haworth suchte die Existenz des γ -Triacetyl-methylrhamnosids und die verschiedene Alkalibeständigkeit der darin enthaltenen Acetylgruppen durch sterische Hinderung zu erklären.

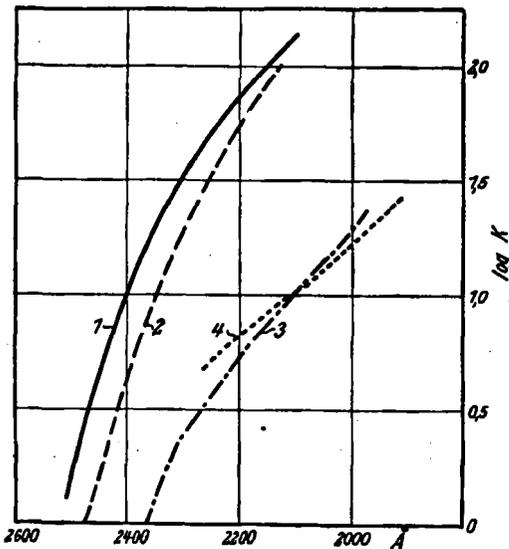
Gelegentlich einer Unterhaltung über diese Frage entwickelte Prof. K. Freudenberg im Anfang dieses Jahres eine Anschauung, die eine strukturelle Deutung enthält, und die weiterhin die Frage der Acyl-Wanderung beleuchtet. Danach liegen in dem γ -Triacetyl-methylrhamnosid und in dem daraus hergestellten γ -Monacetyl-methylrhamnosid Derivate der Orthoessigsäure vor, die nach Formel III und IV zu formulieren sind. Ob bereits die Aceto-bromrhamnose als Orthoessigsäure-Derivat III (X = Br) geschrieben werden muß, oder ob erst bei der Behandlung dieser Verbindung mit Methylalkohol und Chinolin (um zu dem Rhamnosid zu kommen) eine Umlagerung eintritt, kann nicht entschieden werden. Jedenfalls muß man annehmen, daß in irgend einem Stadium die gewöhnliche Acetylgruppe an Kohlenstoffatom 2 mit Kohlenstoffatom 1 in Wechselwirkung tritt, derart, daß ein Orthoessigsäure-Derivat entsteht. Es ist denkbar, daß weiterhin die Bindung der Orthoessigsäure am Kohlenstoffatom 2 wieder gelöst wird, und

¹⁾ W. N. Haworth, E. L. Hirst, E. I. Miller, Journ. chem. Soc. London 1929, 2469.

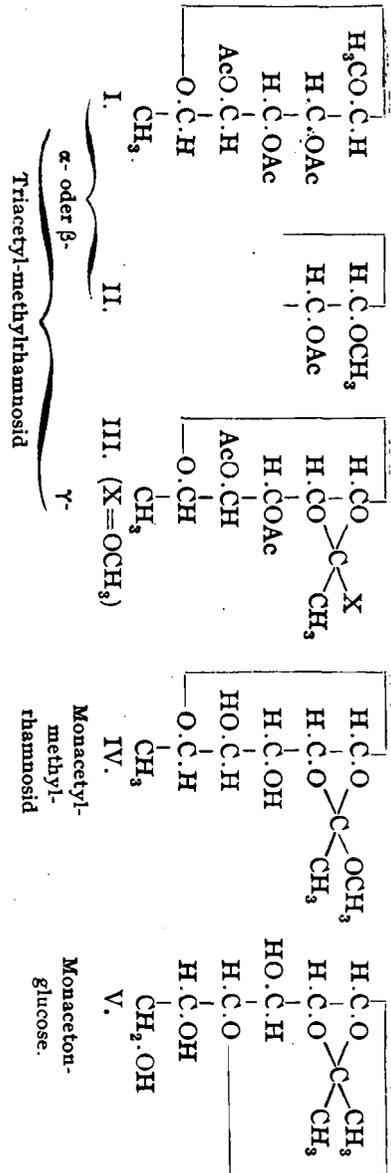
²⁾ E. Fischer, M. Bergmann, A. Rabe, B. 53, 2362 [1920].

dann der Rest als gewöhnliche Essigsäure mit Carbonyl-Sauerstoff an Kohlenstoffatom 1 haftet. Das zuletzt Gesagte wäre aber im Prinzip nichts anderes als der Mechanismus der Acyl-Wanderung.

Es kann auf folgende Weise geprüft werden, ob in Verbindung IV ein Ortho-essigsäure-Derivat vorliegt³⁾. Von der Essigsäure und ihren Estern mit nicht absorbierenden Alkoholen ist bekannt, daß sie im Ultravioletten eine charakteristische Absorptionskurve besitzen, die man der Carbonylgruppe >C:O zuschreiben muß. Richtet man nun das doppelt gebundene Sauerstoffatom auf, indem man es hydratisiert, oder, mit Rücksicht auf unsern Fall, den Ortho-ester herstellt, so muß die charakteristische Form der gewöhnlichen Essigsäure-Absorption verschwinden, jedenfalls einer



- 1. ——— Abs. des γ -Triacetyl-methylrhamnosids in Alkohol.
- 2. - - - Abs. des Methylacetats in Hexan.
- 3. - · - Abs. des Monacetyl-methylrhamnosids in Wasser.
- 4. · · · · · Abs. der Monaceton-glucose in Wasser.



qualitativ anders aussehenden Platz machen. Es ist vorauszusehen, daß das Monacetyl-methylrhamnosid, in der Orthoform geschrieben, eine Ab-

³⁾ vergl. die kurze Mitteilung über das Ergebnis in den Naturwiss. 1930, Heft 18, 393.

sorptionskurve besitzen muß, die im Gebiet noch kürzerer Wellen als die der gewöhnlichen Essigester liegt. Es ist ja keine Bindung mehr vorhanden, die im näheren Ultraviolett Veranlassung zur Lichtabsorption geben kann.

Tatsächlich wurde gefunden, daß die Verbindung IV den Forderungen entspricht (Kurve 3). Der Absorptionskoeffizient κ für Methylacetat (Kurve 2) ist im gemessenen Wellengebiet fast 10-mal so groß (der Unterschied in den Logarithmen ist 1) als für Verbindung IV. Durch den Unterschied in den Lösungsmitteln oder andere physikalische Einflüsse kann der Effekt nicht gut erklärt werden. Das γ -Triacetyl-methylrhamnosid III mit den zwei gewöhnlichen Acetylgruppen wurde ebenfalls untersucht. Erwartungsgemäß liegt die Kurve I etwa um 0.30 Einheiten im $\log \kappa$ höher als die des Methylacetats, d. h. die Kurve I entspricht zwei Mol Methylacetat ($\log 2 = 0.30$). Weiterhin wurden die Absorptionskurven von Monacetyl-methylrhamnosid (Kurve 3) und Monaceton-glucose V (Kurve 4) verglichen. Man könnte dieselbe Kurve für beide Verbindungen erwarten, die sich außer im nicht-absorbierenden Zucker-Rest nur so unterscheiden, daß in der einen Verbindung OCH_3 durch CH_3 ersetzt ist. Zwischen 2100 und 1950 Å fallen beide Kurven fast zusammen, erst im länger-welligen Gebiet ist ein deutlicher Unterschied vorhanden. Auch das chemische Verhalten der beiden letztgenannten Verbindungen ist bemerkenswert: beide sind äußerst unempfindlich gegen starke Alkalien, recht empfindlich gegen verdünnte Säuren.

Als Ergebnis der Untersuchung kann behauptet werden, daß wohl sicherlich in dem γ -Monacetyl-methylrhamnosid und damit auch im Triacetat ein Derivat der Orthoessigsäure vorliegt. Die Annahme einer Stereoisomerie läßt sich nicht halten. Wie Hr. W. N. Haworth brieflich mitgeteilt hat, ist er durch andere Überlegungen gleichzeitig und unabhängig davon zur gleichen Ansicht gelangt⁴).

Hrn. Prof. K. Freudenberg bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die Gewährung von Mitteln zu großem Danke verpflichtet.

301. Treat B. Johnson: .

Untersuchungen über Pyrimidine, CXVI.: Eine verbesserte Technik für die Synthese von *N*-Alkyl-Derivaten des Thymins.

[Aus d. Chem. Sterling-Laboratorium der Yale-Universität, New Haven, Connecticut, U. S. A.]

(Eingegangen am 19. Juni 1930.)

Die kürzlich in dieser Zeitschrift veröffentlichte interessante Arbeit von Marcell Bachstey über die Konstitution der Orotsäure¹) ist von besonderem biochemischen Interesse, da sie die Gruppe der in der Natur vorkommenden Pyrimidine um einen neuen Repräsentanten bereichert.

Da die Orotsäure die Konstitution der Uracil-4-carbonsäure (II) hat, deren Äthylester von Müller²) 1897 synthetisiert wurde, aber deren

⁴) Inzwischen veröffentlicht: H. G. Bott, W. N. Haworth, E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London 1930, 1395.

¹) B. 63, 1000 [1930].

²) Journ. prakt. Chem. [2] 55, 507 [1897]; [2] 56, 475 [1897].