

ist ein Krystallpulver ohne Glanz und enthält Schwefel. Die erhaltene Menge war zu gering, um weitere Forschungen damit anstellen zu können. Aus der Mutterlauge wurde reine Brassidinsäure mit dem Schmp. 61.5° (korr.) in der unter A beschriebenen Weise isoliert.

Die Ergebnisse unserer Versuche haben erwiesen, daß sowohl beim Erhitzen von Erucasäure mit Schwefel und Wasser als auch von Erucasäure und NaHSO_3 -Lösung gleichzeitig mit der Bildung von Brassidinsäure sich eine S-haltige Säure in unbedeutender Menge bildet, welche einen höheren Schmelzpunkt hat, und daß ferner isomerisierendes Agens der Schwefel ist und nicht H_2SO_3 .

Studien über einige Öle sind im Gang.

327. Burckhardt Helferich und Alexander Müller: Über ein Methyl-glykosid eines neuen Anhydro-zuckers; zugleich Beitrag zur Acyl-Wanderung bei partiell acylierter Glucose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald und d. Chem. Laboratorium d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. August 1930.)

Vor einiger Zeit ist eine Tetracetyl- β -*d*-glucose beschrieben¹⁾, die aus der 1.2.3.4-Tetracetyl- β -*d*-gluco-pyranose (I) entsteht, z. B. unter dem Einfluß verdünnten Alkalis. Der Vorgang ist damals als Acyl-Wanderung angesprochen und für die neue Tetracetyl-glucose die Formel einer 1.2.3.6-Tetracetyl- β -*d*-gluco-pyranose (II) wahrscheinlich gemacht¹⁾.

Das ebenfalls damals hergestellte *p*-Toluolsulfo-Derivat dieser Verbindung (III)¹⁾ hat uns als Ausgangsmaterial zu der vorliegenden Arbeit gedient. Es kann durch Behandlung mit Bromwasserstoff-Eisessig in ein schön krystallisierendes 1-Brom-Derivat (IV) übergeführt werden, das, ebenso wie Aceto-bromglucose, mit Methanol und Silbercarbonat ein *p*-Toluolsulfo-triacetyl-methylglucosid (V) liefert. Diese Verbindung ist identisch mit derjenigen, die aus dem 2.3.4-Triacetyl- β -methyl-*d*-gluco-pyranosid (VI)²⁾ durch Acyl-Wanderung (VIa) und Veresterung des dann freien Hydroxyls an Toluol-sulfonsäure gewonnen war²⁾. Die Substanz ist durch die neue Methode besser zugänglich geworden. Die frühere Formulierung (V) findet in dem neuen Weg eine wichtige Stütze.

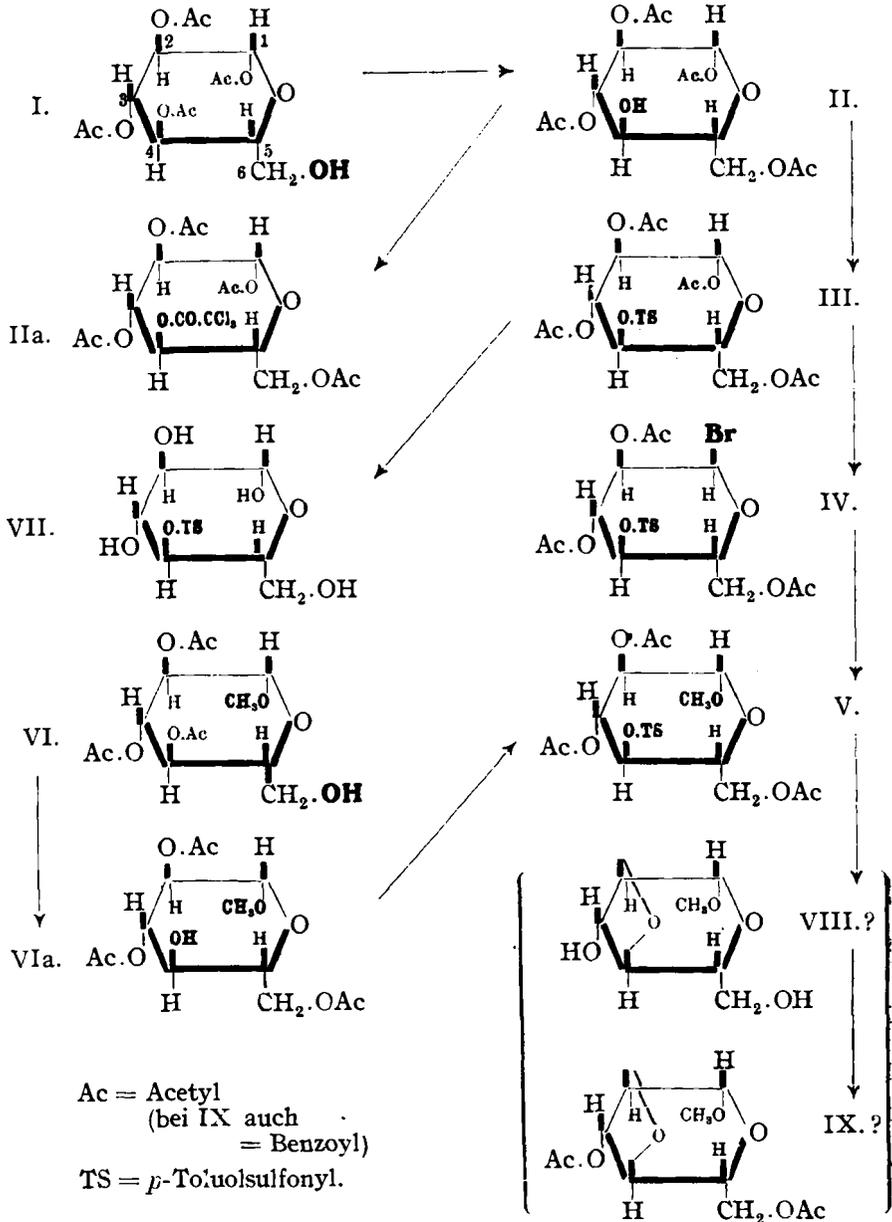
Die früher beschriebene Tetracetyl-*p*-toluolsulfo-glucose (III) kann durch vorsichtige Verseifung in eine acetylfreie *p*-Toluolsulfo-glucose (VII) übergeführt werden¹⁾. Wir haben aus unten zu erörternden Gründen die Verbindung nochmals hergestellt, nochmals analysiert und die damaligen Angaben bestätigt gefunden.

Demgegenüber ergab die vorsichtige Verseifung des Triacetyl-toluolsulfo- β -methyl-*d*-gluco-pyranosids (V) ein unerwartetes Resultat: Es werden nicht nur die Acetylene abgespalten, sondern gleichzeitig auch die *p*-Toluol-sulfonsäure, und es resultiert ein neues Anhydro-methylglykosid (VIII?). Da mit Brom keinerlei Doppelbindung in der Substanz nachzuweisen ist, muß wohl ein neuer Sauerstoff-Ring entstanden sein. Es

¹⁾ und folgende Anmerkungen s. S. 2145.

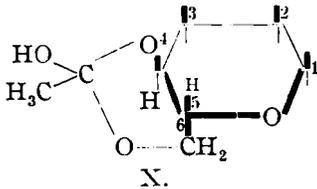
lassen sich leicht, in guter Ausbeute ein kristallisiertes Diacetyl- und ein ebensolches Dibenzoyl-Derivat (IX?) gewinnen.

Die folgende Tabelle erleichtert die Übersicht über die Reaktionen.



Bei der Diskussion der Formeln sei auch auf eine kürzlich erschienene Arbeit von Haworth, Hirst und Teece³⁾ eingegangen, in der die Um-

lagerung der 1.2.3.4-Tetracetyl- β -*D*-glucose (I) anders gedeutet wird. Wir stimmen mit den Verfassern darin überein, daß unsere Acyl-Wanderung über Orthoessigsäure-Derivate gehen kann und dadurch gut zu erklären ist; besonders erwähnt wurde es seinerzeit nicht. Diese Erklärungsmöglichkeit bleibt jedoch durchaus (im Gegensatz zu der Meinung von Haworth und seinen

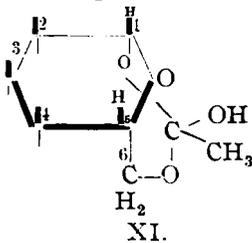


Mitarbeitern) bestehen, wenn das 4-Acetyl (der Formel I) diese Wanderung ausführt. Denn die dabei entstehende — hypothetische — Zwischenverbindung kann ohne Spannung unter Verwendung des normalen Tetraeder-Valenzwinkels am Sauerstoff und am Kohlenstoff sterisch aufgebaut werden. Wie aus dieser Formel (X) hervorgeht, gliedert sich an den

schon bestehenden Gluco-pyranose-Ring ein zweiter Sechsring an, der, trotz der *trans*-Stellung der daran beteiligten Glucose-Kohlenstoffvalenzen am 4- und 5-Kohlenstoffatom, ebenso gut spannungslos sterisch verwirklicht sein kann wie im *trans*-Dekalin und seinen Derivaten.

Eine weitere Frage ist, ob man in dem nach der Wanderung isolierten Tetracetat überhaupt ein Zwischenprodukt X annehmen soll oder ein gewöhnliches Tetracetat der Glucose mit freiem Hydroxyl an einem Glucose-Kohlenstoffatom. Uns scheint für die zweite, von uns schon immer gemachte Annahme zu sprechen die Existenz der Verbindung VII. Denn das Toluolsulfo-Derivat eines Zwischenproduktes, z. B. von X, könnte bei alkalischer Verseifung nicht alle vier Acetyle verlieren und gleichzeitig den Toluolsulfo-Rest behalten, es sei denn, daß man während der Verseifung Umlagerungen annehmen will.

Schließlich sei noch die schon früher diskutierte, von Haworth nochmals aufgeworfene Frage erörtert, ob das 1-Acetyl der Verbindung I das wandernde ist: Der experimentelle Befund von Haworth, daß bei der Methylierung der verschiedenen Tetracetyl-glucosen sich Tetracetyl- β -methylglucosid isolieren läßt, beweist nur, daß sicher allerhand Umlagerungen dabei eine Rolle spielen. Denn auch die Formulierung des Tetracetats nach der Formel XI läßt keine direkte Methylierung zum Tetracetyl- β -methylglucosid zu, ohne weitere Umlagerungen anzunehmen.



Dagegen schienen und scheinen uns eine Reihe von Gründen gegen die Wanderung des 1-Acetyls zu sprechen. Neben den schon früher angegebenen¹⁾ ist wohl besonders beweisend die in dieser Arbeit beschriebene Herstellung des Triacetyl-toluolsulfo-methylglucosids der Formel V auf einem von dem früheren verschiedenen Wege, nämlich durch Einführung des glucosidischen Methyls nach der Acyl-Wanderung und nach der Veresterung an die Toluol-sulfonsäure.

Dadurch wird bewiesen, daß die Umlagerung bei der 1.2.3.4-Tetracetyl- β -*D*-glucose (I) und beim 2.3.4-Triacetyl- β -methyl-*D*-glucosid (VI) eine Acyl-Wanderung des gleichen Acyls darstellt. Da im zweiten Fall gar kein 1-Acyl vorhanden ist, kann auch im ersten Fall nicht das 1-Acyl das wandernde sein.

Nach den bisherigen alten Ergebnissen^{1) 2)} blieb noch die Wahl zwischen der Wanderung des 2- und 4-Hydroxyls; es können nun auch einige Gründe gegen die Wanderung des 2 Hydroxyls angeführt werden. Behandelt man die umgelagerte Tetracetyl-glucose (II) in Pyridin mit Trichlor-acetylchlorid, so entsteht eine Tetracetyl-trichloracetyl- β -*D*-glucose. Eine solche Verbindung mit der Trichloracetyl-Gruppe am 2-Kohlenstoffatom hat P. Brigl⁵⁾ beschrieben; unsere neue Verbindung ist nach Schmelzpunkt und Drehung verschieden von der Briglschen, kann also die Trichloracetyl-Gruppe nicht in 2-Stellung tragen. Von Brigl ist weiter ein 3.5.6-Triacetyl- β -methyl-*D*-gluco-pyranosid⁶⁾ beschrieben, das dann auch von Hickinbottom⁷⁾ untersucht wurde; da diese Verbindung, deren Formel sichersteht (Schmp. = 96–98°; $[\alpha]_D^{25}$ (Essigester) = + 9.40; $[\alpha]_D$ (Alk.) = + 19°), nicht identisch ist mit den durch Acyl-Wanderung entstehenden Triacetyl- β -methyl-*D*-gluco-pyranosid (VIa)²⁾ (Schmp. = 114–115°; $[\alpha]_D^{25}$ (Chloroform) = – 64.9°), das früher beschrieben wurde, kann in dieser durch Acyl-Wanderung entstandenen Verbindung nicht das 2-Hydroxyl frei sein.

Damit ist wiederum erheblich wahrscheinlicher gemacht, daß in dem „umgelagerten“ Acetat wirklich die Substanz der Formel II mit freiem 4-Hydroxyl vorliegt. Dies reizt dazu, an ihr und an analogen Zucker-Verbindungen synthetische Versuche zur Gewinnung von Disacchariden auszuprobieren. Verschiedene solche Versuche sind weiter im Gange.

Das neue Anhydro-methylglykosid überrascht durch seine glatte Bildungsweise. Sie spricht durchaus für die Möglichkeit, Derivaten dieses Anhydro-zuckers auch in der Natur zu begegnen. Die bisherige Untersuchung gibt vorläufig nur sehr geringe Anhaltspunkte über die Lage des neuen Sauerstoff-Rings. Die angegebenen Formeln VIII und IX seien daher nur als vorläufige betrachtet. Ihre Diskussion und die der anderen möglichen Formeln für die neuen Substanzen sei zurückgestellt, bis mehr experimentelles Material vorhanden ist. Nur soviel sei bemerkt, daß auch Waldensche Umkehrungen eine Rolle spielen können, der zugrunde liegende Zucker also vielleicht gar nicht mehr die Glucose ist. Auch dieser Teil der Untersuchung wird fortgesetzt.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft haben wir für Unterstützung dieser Arbeit ehrerbietigst zu danken. Ebenso gilt unser Dank dem Ungarischen Kultusministerium, das durch ein Stipendium die Mitarbeit des einen von uns (M.) ermöglicht hat.

Weiter danken wir Hrn. Erich Günther, der uns bei der Beschaffung des Ausgangsmaterials aufs beste unterstützt hat. Für die zahlreichen Mikroanalysen sind wir dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Leipzig zu verbindlichem Dank verpflichtet.

Literatur.

- 1) B. Helferich u. W. Klein, A. **450**, 219, **455**, 173.
- 2) B. Helferich, H. Bredereck u. A. Schneidmüller, A. **458**, 111.
- 3) Journ. chem. Soc. London **1930**, 1405.
- 4) H. Ohle, B. **62**, 2890 [1929].
- 5) P. Brigl, Ztschr. physiol. Chem. **116**, 36 [1921].
- 6) Brigl, Ztschr. physiol. Chem. **122**, 262 [1922].
- 7) Hickinbottom, Journ. chem. Soc. London **1928**, 3144.

Beschreibung der Versuche.

Neue Darstellung der 1.2.3.6-Tetracetyl- β -*d*-glucose (II)¹).

Nach der von Ohle angewandten Methode mit alkohol. Alkali⁴) läßt sich auch die Acetyl-Wanderung bei der 1.2.3.4-Tetracetyl- β -*d*-glucose (I)¹) sehr gut durchführen. 30 g der Substanz, gelöst in 300 ccm gew. Alkohol, werden bei Zimmertemperatur mit 7.5 ccm n_{10} -Kalilauge (in Wasser) versetzt. Die Drehung geht von $\alpha_D^{17} = +1.94^{\circ}$ (1-dm-Rohr) sofort zurück auf -0.54 . Die Lösung wird mit 7.5 ccm 1-proz. wäßriger Essigsäure angesäuert, unter vermindertem Druck bis zum blasigen Sirup eingedampft und dieser in 50 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst. Es krystallisieren ziemlich rasch 19 g der schon früher beschriebenen Pyridin-Verbindung der umgelagerten Tetracetyl-glucose aus. Die (wie früher beschrieben) pyridin-frei getrocknete Substanz wird durch Umkrystallisieren aus 35 ccm gew. Alkohol völlig gereinigt. Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und Drehung ($[\alpha]_D^{20} = -32.18^{\circ}$ in Chloroform) ergaben die Identität mit dem früher durch Umagerung in Wasser und Alkali hergestellten Produkt.

1.2.3.6-Tetracetyl-4-trichloracetyl- β -*d*-gluco-pyranose (IIa).

Zu einer Lösung von 2 g der umgelagerten Tetracetyl-glucose (II) in 10 ccm absol. Pyridin werden 2 ccm Trichlor-acetylchlorid zugetropft. Unbekümmert um die stark braungelbe Färbung und um einen gelblichen Niederschlag wird die Mischung nach 20-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur (Feuchtigkeitsausschluß) unter kräftigem Rühren in 100 ccm eiskaltes Wasser eingegossen. Die dabei ausfallende feste, ziemlich stark gefärbte Substanz wird, nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft, unter Verwendung von Tierkohle aus 12 ccm gew. Alkohol umkrystallisiert und so in weißen, feinen, verfilzten Nadeln erhalten. Nach nochmaligem Umkrystallisieren beträgt die Ausbeute an reiner Substanz vom Schmp. 153 bis 153⁰ 1 g, das ist 35% der Theorie.

4.580 mg Sbst.: 6.500 mg CO₂, 1.590 mg H₂O. — 10.120 mg Sbst.: 8.960 mg AgCl. C₁₆H₁₀O₁₁Cl₃ (493.52). Ber. C 38.91, H 3.88, Cl 21.55. Gef. C 38.70, H 3.88, Cl 21.91.

Die Drehung wurde in gew. Chloroform bestimmt.

$$[\alpha]_D^{20} = -0.32^{\circ} \times 1.5471 / 0.0670 \times 0.5 \times 1.468 = -10.0^{\circ}$$

$$[\alpha]_D^{20} = -0.19^{\circ} \times 1.5116 / 0.0414 \times 0.5 \times 1.471 = -9.43^{\circ}$$

Die Drehung in Nitrobenzol beträgt:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.39^{\circ} \times 1.2577 / 0.0797 \times 0.5 \times 1.207 = +10.23^{\circ}$$

$$[\alpha]_D^{20} = +0.22^{\circ} \times 1.2571 / 0.0406 \times 0.5 \times 1.207 = +11.3^{\circ}$$

Für die isomere Verbindung, in der die Trichloracetyl-Gruppe am 2-Hydroxyl sitzt, gibt P. Brigl⁵) an: Schmp. 167⁰, Drehung in Nitrobenzol $[\alpha]_D^{18-15} = +28.85^{\circ}$.

α -1-Brom-2.3.6-triacetyl-4-toluolsulfo-*d*-gluco-pyranose (IV).

12 g 1.2.3.6-Tetracetyl-4-toluolsulfo- β -*d*-gluco-pyranose¹) werden bei Zimmertemperatur mit einer bei 0⁰ gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig, und zwar mit 24 ccm, übergossen. Nach etwa 15 Min. ist eine schwach gelbe, klare Lösung entstanden, die bei weiterem Aufbewahren bei Zimmertemperatur die neue Verbindung krystallin abscheidet. Nach einer Stunde wird der Krystallbrei in 150 ccm Chloroform

gelöst und diese Lösung nach zweimaligem Waschen mit Eiswasser und Trocknen mit Chlorcalcium unter vermindertem Druck völlig eingedampft. Der krystalline Rückstand wird in 80 ccm heißem Essigester gelöst und die Substanz durch Eiskühlung und zuletzt durch vorsichtigen portionsweisen Zusatz von insgesamt 80 ccm Petroläther (Sdp. 30—35°) in perlmutterglänzenden Blättchen gefällt. Ausbeute 10 g, d. i. ca. 80% d. Th. Das Bromid schmilzt bei 171° (korr.) unter Zersetzung.

4.732, 4.687 mg exsiccator-trockne Subst.: 7.560, 7.470 mg CO₂, 1.910, 1.860 mg H₂O. — 15.580 mg Subst.: 5.950 mg AgBr. — 14.050 mg Subst.: 6.570 mg BaSO₄.

C₁₉H₂₃O₁₀BrS (523.2). Ber. C 43.58, H 4.43, Br 15.27, S 6.13.
Gef. „ 43.56, 43.46, „ 4.52, 4.44, „ 16.26, S 6.42.

$$[\alpha]_D^{20} = +3.63^\circ \times 1.5416 / 0.0539 \times 0.5 \times 1.469 = +141^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = +2.64^\circ \times 1.5050 / 0.0381 \times 0.5 \times 1.471 = +141^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform und Aceton, etwas schwerer in Alkohol und Methanol, recht schwer in Äther, so gut wie unlöslich in Petroläther und Wasser.

2.3.6-Triacetyl-4-toluolsulfo-β-methyl-*d*-gluco-pyranosid (V)²⁾.

10 g der eben beschriebenen Brom-Verbindung (IV) werden in 150 ccm absol. Methanol mit 6 g Silbercarbonat geschüttelt, bis die Lösung bromfrei geworden ist (1½ Stdn.). Nach dem Klären mit Tierkohle wird filtriert, der Rückstand nochmals mit warmem Alkohol nachgewaschen, die vereinigten Filtrate unter vermindertem Druck eingedampft und der krystalline Rückstand, der meist noch geringe Mengen Silbersalze enthält, unter Zusatz von Tierkohle aus 40 ccm gew. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 6.5 g; aus der Mutterlauge lassen sich weitere 1.2 g gewinnen, insgesamt also über 80% d. Th. Die Zusammensetzung, die Drehung, der Schmelzpunkt (118° korr.) und der Misch-Schmelzpunkt beweisen die Identität mit dem früher aus β-Methylglucosid gewonnenen Produkt²⁾.

4.562, 4.648 mg exsiccator-trockne Subst.: 8.500, 8.640 mg CO₂, 2.360, 2.370 mg H₂O. — 11.050 mg Subst.: 5.400 mg AgJ (Zeisel). — 11.510 mg Subst.: 5.870 mg BaSO₄.

C₂₀H₂₆O₁₁S (474.3). Ber. C 50.60, H 5.53, S 6.76, OCH₃ 6.54.
Gef. „ 50.81, 50.70, „ 5.79, 5.71, „ 7.00, „ 6.46.

$$[\alpha]_D^{20} = -0.86^\circ \times 1.0303 / 0.0597 \times 0.5 \times 0.994 = -29.8^\circ \text{ (in absol. Pyridin).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = -0.84^\circ \times 1.0285 / 0.0540 \times 0.5 \times 0.994 = -32.0^\circ \text{ (in absol. Pyridin).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = -0.94^\circ \times 1.5396 / 0.0526 \times 0.5 \times 1.469 = -37.8^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

An einer Probe des früher hergestellten Produktes²⁾ wurde die Drehung in Chloroform ebenfalls bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = -0.92^\circ \times 1.5509 / 0.0523 \times 0.5 \times 1.470 = -37.3^\circ.$$

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, weniger leicht in Alkohol und Äther, so gut wie unlöslich in Petroläther und Wasser. Sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse mit Säuren.

Neues Anhydro-β-methylglykosid (VIII)?.

8 g der eben beschriebenen Triacetyl-toluolsulfo-Verbindung (V) werden in 32 ccm absol. Chloroform gelöst, in Eis-Kochsalz abgekühlt und mit 40 ccm einer ebenso gekühlten Auflösung von einem Gramm Natrium in 100 ccm absol. Methanol versetzt. Nach 1½-stdg. Aufbewahren bei der

gleichen niedrigen Temperatur wird die Lösung, in der keine Abscheidung zu beobachten ist, mit 40 ccm eisgekühltem Wasser durchgeschüttelt, die wäßrige Schicht abgehoben, nach Zusatz von Phenol-phthalein mit verd. Schwefelsäure versetzt, so daß ganz geringe alkal. Reaktion bestehen bleibt, und diese Lösung unter vermindertem Druck bei höchstens 40° Badtemperatur eingedampft. Eine dabei auftretende saure Reaktion wird durch Zusatz von der oben verwandten Natriumalkoholat-Lösung immer wieder aufgehoben, so daß die Masse schwach alkalisch bleibt. Durch 3-maliges Aufnehmen mit 10 ccm absol. Alkohol und Wiederverdampfen wird der Rückstand weitgehend entwässert und schließlich einige Stunden bei 50° unter 3 mm Druck getrocknet. Die zurückbleibende weiße, krystalline Masse wird erschöpfend mit absol. Essigester ausgekocht (140—160 ccm), die vereinigten Auszüge eingedampft (unter vermindertem Druck) und der Rückstand in etwa 80 ccm absol. Essigester heiß aufgenommen. Die nötigenfalls nochmals filtrierte Lösung scheidet das Anhydro-glykosid beim Abkühlen in langen farblosen Nadeln ab. Die Ausbeute beträgt 2.0 g oder 67% der Theorie.

Die Substanz schmilzt bei 158°. Sie ist schwefelfrei und reduziert die Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse mit Säuren.

Zur Analyse wurde nochmals aus Essigester umkrystallisiert und im Exsiccator getrocknet. 4.558, 4.740, 3.990 mg Sbst.: 8.010, 8.330, 6.990 mg CO₂, 2.890, 2.880, 2.420 mg H₂O. — 9.455 mg Sbst.: 12.430 mg AgJ (Zeisel).

C₇H₁₂O₅ (176.10). Ber. C 47.73, H 6.87, OCH₃ 17.58.
Gef. „ 47.92, 47.92, 47.77, „ 7.09, 6.80, 6.79, „ 17.37.

Die Drehung wurde in wäßriger Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{23} = -4.00^{\circ} \times 2.0681/0.0693 \times 1.011 \times 1.0 = -118^{\circ}.$$

$$[\alpha]_D^{25} = -1.88^{\circ} \times 2.1167/0.0672 \times 1.011 \times 0.5 = -117^{\circ}.$$

Mutarotation wurde nicht beobachtet (3 Tage lang).

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methanol, Aceton, etwas schwerer in Eisessig und Essigester, sehr schwer bis unlöslich in Äther, Chloroform und Petroläther. Sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse. Die Lösung in Eisessig entfärbt Bromlösung nicht.

Aus einer Probe der auf dem früheren Wege hergestellten Acetyl-toluol-sulfo-Verbindung (Originalpräparat)²⁾ wurde auf die gleiche Art der Verseifung dieselbe Substanz erhalten, die durch Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt, Drehung in Wasser ($[\alpha]_D^{20} = -119^{\circ}$) und Methoxyl-Bestimmung (OCH₃: 17.52%) identifiziert wurde. An der Identität der Ausgangsmaterialien kann also kein Zweifel sein.

Durch 18-stdg. Aufbewahren einer Lösung von 0.4 g Anhydro-glykosid in einer Mischung von 4 ccm absol. Pyridin mit 2 ccm Essigsäure-anhydrid, Aufnehmen mit 20 ccm Wasser und 25 ccm Chloroform, Waschen der abgehobenen Chloroform-Lösung mit Natriumbisulfat-Lösung (2-mal) und Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium, Eindampfen und Umkrystallisieren des krystallinen Rückstandes aus 1.5 ccm Alkohol mit 4 ccm Äther erhält man ein Diacetyl-anhydro-methylglykosid (IX?). Ausbeute 0.37 g, das ist ca. 60% der Theorie. Schmp. 118°.

4.633, 4.565 mg Sbst.: 8.650, 8.515 mg CO₂, 2.630, 2.580 mg H₂O. — 8.540, 8.760 mg Sbst.: 7.740, 7.710 mg AgJ (Zeisel).

C₁₁H₁₆O₇ (260.13). Ber. C 50.74, H 6.20, OCH₃ 11.92.
Gef. „ 50.91, 50.87, „ 6.35, 6.32, „ 11.97, 11.62.

$$[\alpha]_D^{20} = -2.68^{\circ} \times 1.5490/0.0500 \times 0.5 \times 1.470 = -112.8^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

$$[\alpha]_D^{25} = -2.69^{\circ} \times 1.5475/0.0494 \times 0.5 \times 1.470 = -114.8^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

Die Substanz zeigt die Löslichkeit der Acetyl-zucker. Sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse mit Säuren.

Die Verseifung (s. o.) von 0.2 g führt zum gleichen Anhydro-methylglykosid zurück. Ausbeute 0.1 g, d. i. ca. 70% d. Th. Die Identität wurde durch Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt (157—158°) und Drehung in Wasser ($[\alpha]_D^{20} = -118^\circ$) erwiesen.

Auf analoge Weise wird aus dem Anhydro-methylglucosid in Pyridin mit Benzoylchlorid eine Dibenzoyl-Verbindung gewonnen. Die Ausbeute aus 0.2 g durch Fällen der Pyridinlösung mit etwas Wasser, Verreiben des allmählich halbfesten Öles mit wenig Alkohol und Umkrystallisieren des so fest gewordenen Produktes aus 10 ccm Alkohol beträgt 0.28 g, d. i. 64% d. Th. Die Substanz besteht aus langen Nadeln vom Schmp. 133°.

12.030 mg Sbst.: 6.880 mg AgJ (Zeisel).

$C_{21}H_{20}O_7$ (384.16). Ber. OCH_3 8.07. Gef. OCH_3 7.56.

$[\alpha]_D^{20} = -1.67^\circ \times 1.5415 / 0.0435 \times 0.5 \times 1.471 = -80.5^\circ$ (in Chloroform).

$[\alpha]_D^{20} = -1.32^\circ \times 1.5085 / 0.0348 \times 0.5 \times 1.471 = -77.7^\circ$ (in Chloroform).

Die Substanz ist durchweg etwas schwerer löslich als das Diacetyl-Derivat.

Anmerkung bei der Korrektur: Wir sind Hrn. Hickinbottom zu Dank verpflichtet für eine Probe des 3,5,6-Triacetyl- β -methyl-glucosids¹⁾); der Misch-Schmelzpunkt mit dem 2,3,6-Triacetyl- β -methyl-glucosid ergab eine erhebliche Depression: Sintern von ca. 80° an, Schmelzen bei 85—90°, und damit einen weiteren sicheren Beweis für die Verschiedenheit der beiden Substanzen.

328. Hans Tropsch und Robert Kassler: Über einige katalytische Eigenschaften des Rheniums.

[Aus d. Kohlenforschungs-Institut in Prag.]

(Eingegangen am 2. August 1930.)

Das Rhenium, das in dieselbe Gruppe des periodischen Systems wie das Mangan gehört, gleicht in manchen Eigenschaften, insbesondere was die Reduzierbarkeit seines niedrigsten Oxyds durch Wasserstoff anbelangt, dem Molybdän und auch dem Osmium. Es war daher anzunehmen, daß es wie diese Elemente befähigt ist, Reduktions- und Hydrierungsprozesse zu katalysieren. Wir haben es auf diese Eigenschaft durch einige typische katalytische Reaktionen geprüft.

Reduktion von Kohlenoxyd zu Methan.

Wie früher gezeigt wurde¹⁾, sind alle Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems befähigt, die Reduktion des Kohlenoxyds zu Methan zu katalysieren. Auch das Molybdän besitzt diese Eigenschaft und andeutungsweise das Silber. Mangan ist dagegen, in Form seines niedrigsten Oxyds angewandt, unwirksam. Später²⁾ wurde gefunden, daß ein Zusatz von Kupfer zu den Metallen der 8. Gruppe, insbesondere zum Kobalt und Eisen, deren katalytische Aktivität sehr erhöht, so daß sie schon bei niedrigen Temperaturen die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd katalysieren. Auch beim Molybdän ließ sich durch Kupferzusatz eine Steigerung seiner

¹⁾ F. Fischer, Tropsch u. Dilthey, *Brennstoff-Chemie* **6**, 265 [1925].

²⁾ F. Fischer u. Tropsch, *Brennstoff-Chemie* **7**, 97 [1929].