

und über Schwefelsäure im evakuierten Exsiccator getrocknet. Der Verdunstungs-Rückstand bildete eine weiße, krystalline Masse, die schnell an der Luft Feuchtigkeit anzog. Sie wurde im Vakuum destilliert. Zwischen 120—140° bei 0.05 mm Druck ging ein dickflüssiges, farbloses Öl über, das 2.4 g wog. Das erhaltene Destillat entfärbte Kaliumpermanganat in Schwefelsäure-Lösung sofort.

c) Methylierung des *des-N*-Methyl-lupanins und Destillation der quart. Ammoniumbase: Hierbei wurde ebenso verfahren wie bei der Methylierung des *N*-Methyl-lupanins. Beim Destillieren im Hochvakuum wurde Salzsäure vorgelegt, um das abgespaltene Trimethylamin aufzufangen. Die vorgelegte Salzsäure wurde mit Goldchlorid-Lösung versetzt. Beim Reiben mit dem Glasstab schieden sich Krystalle von Trimethylamin-Goldchlorid (Schmp. 247°) ab, und zwar in einer Ausbeute von 0.3 g.

42.165 mg Sbst.: 20.760 mg Au.

C_8H_9N , HAuCl₄. Ber. Au 49.41. Gef. Au 49.24.

Für 1.7—1.8 g angewendeter quart. Base hätten bei vollständiger Trimethylamin-Abspaltung 2.2—2.3 g Golddoppelsalz erhalten werden müssen. Die gefundene Menge entsprach also nur einer 15-proz. Ausbeute an Hemilupanynlen.

Das Destillationsprodukt wurde wieder wie oben methyliert und die neutral reagierende Lösung oft mit Äther extrahiert, um das Spaltprodukt zu isolieren. Nach dem Abdestillieren blieben 0.3—0.4 g eines gelblichen Sirups zurück, der in Wasser-Lösung auf Lackmus neutral reagierte und stark ungesättigt war.

24. Max Bergmann und Werner Freudenberg: Die Struktur der Pseudo-glucale¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden].

(Eingegangen am 1. Dezember 1930).

Die Spaltungs-Geschwindigkeit der Glucoside wird beeinflußt durch die Hydroxyle der Zucker-Komponente²⁾. Bei der Erforschung dieses Einflusses hat die Chemie der Pseudo-glucale wertvolles Material geliefert. Wir stellen deshalb in der vorliegenden Abhandlung die Struktur der Pseudo-glucale durch neue experimentelle Unterlagen sicher.

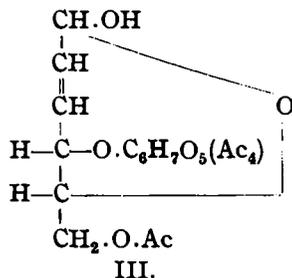
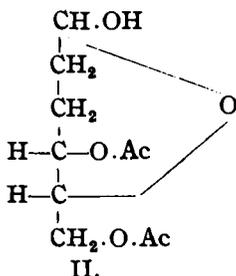
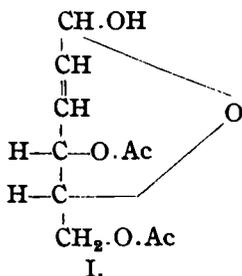
Die Pseudo-glucale entstehen bei der Wasser-Kochung der Glucale unter Umlagerung. Aus Triacetyl-glucal erhält man beispielsweise unter Abspaltung eines Acetyls das Diacetyl- ψ -glucal, aus Hexacetyl-cellobial das Pentacetyl- ψ -cellobial. Für Diacetyl- ψ -glucal wurde die Formel I vorgeschlagen³⁾, weil bei der Hydrierung der Doppelbindung ein Aldehyd ent-

¹⁾ 15. Mittel. über ungesättigte Reduktionsprodukte der Zuckerarten. — 14. Mittel. vergl. L. Zervas, B. **63**, 1689 [1930]. — 13. Mittel. vergl. M. Bergmann u. W. Freudenberg, B. **62**, 2783 [1929].

²⁾ M. Bergmann, A. **443**, 223 [1925]; M. Bergmann u. W. Breuers, A. **470**, 51 [1929].

³⁾ M. Bergmann u. W. Breuers, A. **470**, 38 [1929].

steht, der Fehlingsche Lösung nicht reduziert, so daß für ihn Formel II zur Diskussion gestellt werden konnte.



Wir vergleichen nunmehr zunächst die Struktur des ψ -Glucals und des ψ -Cellobials. Diacetyl- ψ -glucal wurde mit Orthoameisensäure-methylester in das Lactolid verwandelt und durch Abspaltung der Acetyle das noch unbekannte ψ -Glucal-methylactolid erhalten. Andererseits spaltet das ψ -Cellobial-methylactolid⁴⁾ mit Emulsin das gleiche ψ -Glucal-methylactolid ab. Daraus folgt, daß im ψ -Glucal und im ψ -Cellobial der ungesättigte Zuckerrest gleiche Struktur hat. ψ -Cellobial ist 4-Glucosido- ψ -glucal. Da im ψ -Cellobial der Glucosido-Rest am Kohlenstoff 4 sitzt, ist für die Sauerstoff-Brücke des ungesättigten Molekülteils furoide Struktur ausgeschlossen. Mithin ist für die Lactolide des ψ -Cellobials, wie des ψ -Glucals die pyroide Sauerstoff-Brücke sichergestellt.

Weiter liefern Diacetyl- ψ -glucal (und ebenso ψ -Glucal-methylactolid und Pentacetyl- ψ -cellobial) mit Ozon Glyoxal, das wir als Phenylosazon identifiziert haben. Damit ist für die Doppelbindung des ψ -Glucals und des ψ -Cellobials die Lage zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 erwiesen. Für Diacetyl- ψ -glucal ist nunmehr die Formel I, für Pentacetyl- ψ -cellobial die Formel III in allen Einzelheiten klargestellt.

Da die Lactolide des ψ -Glucals und des ψ -Cellobials bei der katalytischen Hydrierung in Lactolide der 2.3-Bisdesoxy-glucose und der 2.3-Bisdesoxy-cellobiose übergehen⁵⁾, ist auch für diese letzteren Lactolide pyroide Struktur bewiesen. Alle diese gegen stark verdünnte Säuren hochempfindlichen Lactolide besitzen dieselbe Ringstruktur wie α - und β -Methylglucosid. Das Methylactolid der Cellodeseose (2-Desoxy-cellobiose) wird viel leichter durch Säuren gespalten als Cellobiose-methylglucosid, obwohl es wie dieses pyroide Struktur hat. Die Empfindlichkeit aller dieser desoxydierten Glucoside ist also in völliger Bestätigung der von M. Bergmann aufgestellten Theorie durch das Fehlen der Hydroxyle an den Kohlenstoffatomen 2 bzw. 2 und 3 des Zuckerrestes versuchs.

Der Deutschen Gemeinschaft zur Erhaltung und Förderung der Forschung (Notgemeinschaft) sprechen wir für die Gewährung von Mitteln zu dieser Arbeit unseren ehrerbietigsten Dank aus.

⁴⁾ A. 470, 48 [1929].

⁵⁾ A. 443, 236 [1925], 470, 49 [1929].

Beschreibung der Versuche.

α -Methylactolid des Diacetyl- ψ -glucals.

Die aus 20 g Triacetyl-glucal durch Verkochen, Trocknen und Destillieren im hohen Vakuum erhaltene Menge Diacetyl- ψ -glucal wurde mit 10 g Orthoameisensäure-methylester mehrere Tage bei Raum-Temperatur aufbewahrt, dann noch 20 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, hier-nach unter vermindertem Druck eingeeengt und destilliert. Unter 0.3 mm Druck gingen 7.8 g Lactolid bei 119° (Badtemperatur 140°) als überaus dicker Sirup über: $n_D^{20} = 1.4580$ und nach nochmaliger Destillation 1.4579. Das acetylierte Lactolid löste sich äußerst schwer in Petroläther, ziemlich schwer in Äther, leicht in den anderen organischen Mitteln. Es entfärbte Brom schnell.

0.1255 g Sbst.: 0.2494 g CO₂, 0.0761 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₆ (244.1). Ber. C 54.07, H 6.60. Gef. C 54.20, H 6.78.

$[\alpha]_D^{21} = +21.45^\circ \times 2.1504/1 \times 0.9087 \times 0.3550 = +143.0^\circ$ (in Benzol).

ψ -Glucal- α -methyllactolid.

5 g des oben beschriebenen acetylierten Lactolids wurden mit 120 ccm Wasser und 12 g reinem Baryt 16 Stdn. bei Raum-Temperatur aufbewahrt. Dann wurde mit Kohlensäure gesättigt, auf 50° erwärmt und filtriert. Der nach dem Verdampfen verbleibende Rückstand wurde mehrmals mit wasser-freiem Methylalkohol ausgelaugt, aus den vereinigten Auszügen der Methylalkohol verjagt und dann bei 0.5 mm und 118—120° 2.2 g ψ -Glucal-methyllactolid als sehr dicker Sirup übergetrieben, entspr. 67% d. Th.

Das Lactolid zeigte $n_D^{21} = 1.4916$, nach nochmaliger Destillation 1.4915. Es löste sich leicht in Wasser und Methylalkohol, etwas schwerer in Äther, reduzierte Fehlingsche Lösung nicht, verbrauchte aber schnell Brom.

0.1068 g Sbst.: 0.2049 g CO₂, 0.0714 g H₂O. — 0.2142 g Sbst.: 0.3146 g AgJ (nach Zeisel).

C₇H₁₂O₄ (160.1). Ber. C 52.47, H 7.55, OCH₃ 19.38. Gef. C 52.32, H 7.48, OCH₃ 19.40.

$[\alpha]_D^{18} = +6.37^\circ \times 1.7867/1 \times 1.0110 \times 0.1100 = +102.3^\circ$ (in Wasser).

Dasselbe Lactolid erhielten wir, als wir 2.3 g ψ -Cellobial- α -methyl-lactolid⁶⁾ in der 10-fachen Wassermenge mit 0.9 g Emulsin (Merck) 2 Tage bei 37° aufbewahrten, dann die filtrierte Flüssigkeit 3 Tage mit täglich erneuertem Äther extrahierten und die vereinigten Extrakte destillierten. Bei 0.05 mm Druck und 113—114° (Badtemperatur 135°) gingen 0.51 g Lactolid über, entspr. 45% d. Th.

0.2175 g Sbst.: 0.3250 g AgJ (nach Zeisel).

C₇H₁₂O₄ (160.1). Ber. OCH₃ 19.38. Gef. OCH₃ 19.74.

$n_D^{21} = 1.4913$.

$[\alpha]_D^{19} = +2.97^\circ \times 0.9256/0.5 \times 1.011 \times 0.0530 = +102.6^\circ$ (in Wasser).

Die Übereinstimmung mit den weiter oben gegebenen Werten könnte nicht besser sein.

⁶⁾ A. 470, 48 [1929].

Ozon-Spaltung von Diacetyl- ψ -glucal.

In die Lösung von 8 g destilliertem Diacetyl- ψ -glucal in 30 ccm Eisessig wurde Ozon eingeleitet, bis eine entnommene Probe stark verdünnte Brom-Lösung in Eisessig nicht mehr entfärbte. Als dann die Stammlösung mit 30 ccm Wasser und 5 g Phenyl-hydrazin versetzt war, schied sich nach wenigen Stunden eine bald erstarrende Trübung ab, die nach weiteren 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. ohne Rücksicht auf eine weitere Abscheidung abgesaugt wurde, um eine Verschmierung zu vermeiden. Das abgesaugte Osazon wurde erst aus Methylalkohol, dann aus Pyridin und schließlich aus Alkohol kristallisiert. Ausbeute 0.9 g vom Schmp. 176° (korr.), während im Schrifttum 179° angegeben ist. Die bescheidene Ausbeute erklärt sich zum Teil aus der notwendigen häufigen Umkristallisation des Osazons.

3.001 mg Sbst.: 7.792 mg CO₂, 1.498 mg H₂O. — 2.014 mg Sbst.: 0.423 ccm N (22°, 737 mm, nach Pregl).

C₁₄H₁₄N₄ (238.14). Ber. C 70.55, H 5.93, N 23.52. Gef. C 70.81, H 5.58, N 23.57.

Dasselbe Osazon wurde bei der Behandlung von ψ -Glucal-methyl-lactolid und von Pentacetyl- ψ -cellobial mit Ozon erhalten.

Das im erstbeschriebenen Versuch erhaltene Glyoxal wurde auch noch als Nitrophenyl-osazon nach A. Wohl und C. Neuberger⁶⁾ gekennzeichnet, das mit alkohol. Kali die charakteristische tiefblaue Färbung gab.

25. I. Lifschitz:

Über die Konstitution farbloser und farbiger Tritan-Derivate.

(Eingegangen am 11. November 1930.)

Untersuchungen über Licht-Absorption, Elektrolyt-Charakter und Molekulargröße von Triphenyl-methan-Derivaten, führten den Verfasser zu einer einfachen und befriedigenden Auffassung der Konstitution dieser Stoffe, die gelegentlich einer Mitteilung mit G. Girbes kurz skizziert wurde¹⁾. Danach sind die sog. halochromen Stoffe Molekülverbindungen — allerdings anderer Art als P. Pfeiffer²⁾ in seinen bekannten Arbeiten angenommen hatte. Ohne Einführung irgendwelcher neuer Hypothesen lassen sich dann auf Grund der Wernerschen Koordinations-Theorie die physikochemischen Eigenschaften der Tritan-Derivate — insbesondere auch die optischen — in engem Anschluß an die Erfahrung übersehen und erklären.

Eine genaue Formulierung und weitere Begründung dieser Auffassung sollte späteren Mitteilungen vorbehalten bleiben, weshalb denn auch seinerzeit auf eine Kritik der wichtigsten neueren Theorie der Halochromen, derjenigen von A. Hantzsch, verzichtet und nur kurz auf die Unhaltbarkeit der Anschauungen W. Diltheys hingewiesen wurde.

Daß selbst die vorläufigen Mitteilungen über ein soviel bearbeitetes und umstrittenes Problem Kritik herausfordern würden, war zu erwarten. Mit Bedauern muß ich aber feststellen, daß die bisherigen Angriffe gegen meine Ausführungen entweder überhaupt nicht berechtigt sind, oder aber

¹⁾ B. 33, 3107 [1900].

¹⁾ B. 61, 1463 [1928].

²⁾ A. 383, 121 [1911]; s. a. Organische Molekülverbindungen (Stuttgart, 1927).