

Zur Analyse wurde etwa 1 g der Krystalle im Meßkolben in 200 ccm Wasser gelöst. In einem Teil dieser Lösung wurde das Kalium, nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure, als Kaliumsulfat bestimmt und in einem anderen Teil, nach dem Zersetzen mit Salzsäure, die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

$K_2SO_3 \cdot N_2O_2$. Ber. K 35.82.

S 14.69.

Gef. „ 35.57, 35.02, 35.21. „ 14.68, 14.44, 14.36.

Zusammenfassung.

1. Das Verfahren von Jellinek zur Darstellung von reinem Natriumhydrosulfit wird verbessert, so daß es mit den einfachsten Laboratoriums-Hilfsmitteln gelingt, in kurzer Zeit größere Mengen von einem 98.5-proz., chlorid-freiem Präparat herzustellen.

2. Es wird gezeigt, daß Stickoxyd auf alkalische Natriumhydrosulfit-Lösungen unter Bildung von stickoxyd-schwefligsaurem Natrium und Stickoxydul einwirkt, und daß die Reaktion, in verdünnten Lösungen, hauptsächlich nach der Gleichung: $Na_2S_2O_3 + 6NO + 2NaOH = Na_2SO_3 \cdot N_2O_2 + Na_2SO_4 + 2N_2O + H_2O$, zum Teil aber auch nach: $Na_2S_2O_4 + 6NO + 2NaOH = 2Na_2SO_3 \cdot N_2O_2 + N_2O + H_2O$ verläuft.

199. Burckhardt Helferich und Erich Günther: Derivate des *d*-Glucose-6-methyläthers.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 27. März 1931.)

Vor einiger Zeit haben Anderson, Charlton und Haworth¹⁾ auf die Ähnlichkeit aufmerksam gemacht im Schmelzpunkt der Osazone der 3-Methyläther- und der 6-Methyläther-glucose²⁾. Da die Verschiedenheit der beiden Methyläther einen wichtigen Teil für den Konstitutions-Beweis des Glucose-6-trityläthers und der aus ihm und seinen Derivaten abgeleiteten Substanzen bildet, wurde diese Verschiedenheit in der folgenden Arbeit erneut untersucht.

Auf ähnliche Weise wie früher²⁾ wurde zunächst der α -Methyl-*d*-glucosid-6-methyläther dargestellt. Besondere Reinigungs-Operationen (s. Versuchs-Teil) wurden für die Entfernung nicht methylierten α -Methylglucosids angewandt. Aus dem Glucosid wurde der *d*-Glucose-6-methyläther, ähnlich wie früher, nur in Lösung bzw. als amorpher Sirup gewonnen. Das in größerer Menge hergestellte Osazon zeigte einen etwas höheren Schmelzpunkt (184–187° korr. unt. Zers.) als damals (177°, unkor.). Die Anfangsdrehung ($[\alpha]_D^{18} = -69^\circ$) wurde der damaligen sehr ähnlich gefunden. Die damals (bei sehr verdünnter Lösung und einem schlechten Polarisationsapparat³⁾ gefundene Mutarotation wurde diesmal nicht wieder beobachtet, muß also einer Verunreinigung oder einem Fehler zugeschrieben werden.

Hrn. W. N. Haworth verdanken wir einen Vergleich unseres Osazons mit dem der 3-Methyläther-*d*-glucose. An der Verschiedenheit der beiden Substanzen ist trotz der Ähnlichkeit der Schmelzpunkte nicht zu zweifeln.

Außerdem ließ sich die 6-Methyläther-glucose mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid in ein β -Tetracetat überführen, das von dem

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 1329.

²⁾ Helferich u. Becker, A. 440, 13 [1924].

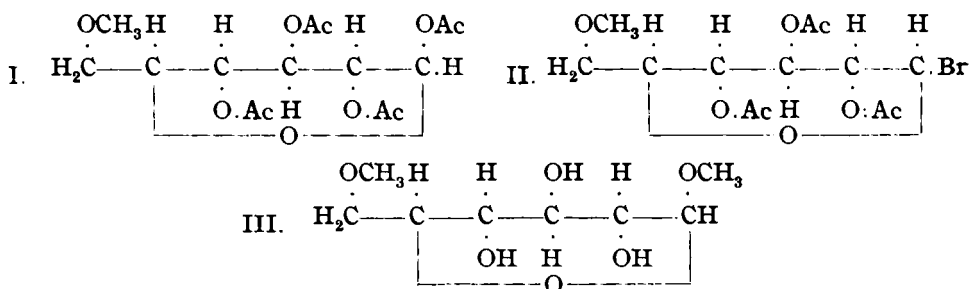
³⁾ A. 440, 7, Anmerk. 2.

β -Tetracetat der 3-Methyläther-glucose nach Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt sicher verschieden ist⁴⁾. Aus den Mutterlaugen ließ sich in kleiner Menge auch das α -Tetracetat des *d*-Glucose-6-methyläthers isolieren.

Aus dem β -Tetracetyl-*d*-glucose-6-methyläther (I) konnte über die entsprechende Aceto-bromverbindung (II) mit Methanol und Silbercarbonat der β -Methyl-*d*-glucosid-6-methyläther (III) hergestellt werden, der früher, ausgehend von Aceto-dibromglucose, auf ganz anderem Wege hergestellt war⁵⁾. Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und Drehung ergaben die Identität der beiden Substanzproben.

Damit ist der *d*-Glucose-6-methyläther mit verschiedenen seiner Derivate endgültig von den entsprechenden 3-Methyläther-Verbindungen unterschieden und in seiner Konstitution sichergestellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Notgemeinschaft) sind wir für Unterstützung dieser Arbeit zu ergebenstem Dank verpflichtet.



Beschreibung der Versuche.

100 g Tribenzoyl-trityl- α -methyl-glucosid⁶⁾ werden in 130 ccm Chloroform gelöst, gasförmiger trockener Chlorwasserstoff unter Eiskühlung und Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit eingeleitet, bis die Gewichtszunahme etwa 7 g beträgt (ca. $\frac{1}{2}$ Stde.), die Lösung ohne weitere Reinigung unter vermindertem Druck eingedampft und der zurückbleibende Sirup wie früher angegeben gereinigt.

45 g des so erhaltenen 2.3.4-Tribenzoyl- α -methyl-glucosids werden zur Methylierung des 6-Hydroxyls $3\frac{1}{2}$ Tage in 150 ccm Methyljodid mit 40 g Silberoxyd geschüttelt und zur Isolierung der entstandenen Substanz die Lösung von den Silbersalzen abfiltriert, zur Trockne eingedampft und der Rückstand 2-mal aus etwa 2 Tln. denaturierten Alkohols umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 28 g. Schmp. 116–117⁰, korr.

4.111 mg Sbst.: 10.050 mg CO₂, 2.080 mg H₂O. — 12.86 mg Sbst.: 10.47 mg AgJ.

C₂₈H₂₈O₆ (520.37). Ber. C 66.91, H 5.42, CH₃O 11.8.

Gef. „ 66.67, „ 5.66, „ 10.8.

Die Drehung in Pyridin: $[\alpha]_D^{17} = 6.05^{\circ} \times 1.9790/0.1013 \times 1 \times 0.981 = +118.4^{\circ}$ stimmt mit der früher angegebenen (116.4⁰) hinreichend überein. Die Drehung in Chloroform beträgt $[\alpha]_D^{21} = +2.66^{\circ} \times 3.0323/0.1013 \times 1 \times 1.469 = +54.0^{\circ}$.

⁴⁾ Eine Reihe von krystallisierten Derivaten der 3 Methyläther-glucose sind von Hrn. Lang im hiesigen Institut hergestellt worden und sollen demnächst veröffentlicht werden. ⁵⁾ Helferich u. E. Himmen, B. 62, 2141 [1929]. ⁶⁾ A. 440, 10.

20 g des Tribenzoyl- α -methyl-glucosid-6-methyläthers wurden in 40 ccm Pyridin mit 3 g Tritylchlorid 3 Tage bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt, um alle, etwa noch vorhandene, nicht methylierte Verbindung in Trityl-tribenzoyl- α -methyl-glucosid überzuführen. Die Abspaltung der Benzoylgruppen wurde wie früher in Methanol mit Ammoniak vorgenommen, das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgezogen und so von allen in Wasser schwer löslichen Bestandteilen (Benzoessäure-methylester bzw. Benzoessäure und Benzamid, Triphenyl-carbinol und anderen Tritylverbindungen und etwa vorhandenem Trityl- α -methyl-glucosid) befreit. In die wäßrige Lösung gehen neben dem α -Methyl-glucosid-6-methyläther nur kleine Mengen von Benzamid bzw. benzoesauren Salzen. Um den gesuchten Methyläther auch von diesen völlig zu trennen, wurde die exsiccator-trockne Substanz (7.6 g Sirup) in 40 ccm Pyridin mit 45 ccm Essigsäureanhydrid 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur acetyliert, das acetylierte Produkt durch weitgehendes Eindampfen der Mischung unter vermindertem Druck, Reinigen des Rückstandes mit Wasser und Aufnehmen mit Äther, getrennt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Waschen mit Kaliumbisulfat- und Kaliumbicarbonat-Lösung, dann mit Wasser und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat 8.9 g Acetylverbindung des α -Methyl-glucosid-6-methyläthers als Sirup. Krystallisations-Versuche führten nicht zum Ziel. Die Acetylye wurden durch katalytische Verseifung mit Natriummethylat in Methanol abgespalten, das Natrium durch Zusatz von Essigsäure gebunden und nach Eindampfen der Lösung unter vermindertem Druck der zurückbleibende Sirup bei 1–2 mm destilliert. Sdp. etwa 200°, Ausbeute 4 g.

In besonderen Versuchen von Hrn. Alexander Müller (Tihany) wurde festgestellt, daß sowohl vor wie nach der Destillation durch die Benzoylierung in Pyridin mit Benzoylchlorid der 2.3.4-Tribenzoyl- α -methyl-glucosid-6-methyläther, also das Ausgangsmaterial, entsteht (Schmp., Misch-Schmp., Drehung in Chloroform). Es kann also während der Destillation keine, an sich schon recht unwahrscheinliche, Wanderung des Methyls vor sich gegangen sein.

Zur Abspaltung des glucosidischen Methyls werden 1.5 g des destillierten α -Methyl-glucosid-6-methyläthers in 50 ccm 10-proz. Salzsäure 1½ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Salzsäure war durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in Wasser hergestellt, um den katalytisch zerstörenden Einfluß von Verunreinigungen käuflicher Salzsäure zu vermeiden, der gelegentlich beim Erhitzen reduzierender Zucker festgestellt worden war. Die Beobachtung der Änderung der Drehung (im 1-dm-Rohr: Anfangsdrehung + 4.12°, Enddrehung + 1.39°) ergab, daß in dieser Zeit die Verseifung praktisch zu Ende ist. Eine Verseifung bei Zimmer-Temperatur konnte selbst im Verlaufe von 2 Tagen nicht beobachtet werden.

Die so erhaltene Lösung des Glucose-6-methyläthers wurde direkt auf das Osazon verarbeitet. Nach Zugabe von 90 ccm Wasser, 25 g kryst. wasser-haltigem Natriumacetat und 3 g reinem Phenyl-hydrazin wird auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach ½ Stde. haben sich 0.7 g des Osazons abgeschieden, durch Erhitzen, im ganzen 5½ Stdn. lang, wird die Osazon-Bildung zu Ende geführt. Die so gewonnenen 1.5 g Roh-Osazon wurden durch 4-maliges Umkrystallisieren gereinigt: Lösen in 25 Vol.-Tln. gewöhnlichen Alkohols, Erwärmen, Zugeben von 10 Vol.-Tln. Wasser und langsames Abkühlen unter Reiben und etwaigem Impfen, ergaben 0.8 g ganz reines Osazon. Der

Schmp. (Zers.-Pkt.) wurde zu 184—187° (korr.) beobachtet, ist also noch etwas höher als der früher angegebene von 177° (unkorr.).

4.500 mg Sbst.: 0.595 ccm N (20°, 743 mm). — 3.054 mg Sbst.: 2.013 mg AgJ (Zeisel).

$C_{19}H_{24}O_4N_4$ (372.33). Ber. N 15.05, CH_3O 8.3. Gef. N 15.06, CH_3O 8.7.

Drehung in absol. Alkohol: $[\alpha]_D^{16} = -0.59^\circ \times 7.8874/0.0848 \times 0.795 \times 1 = -69^\circ$. Beobachtungen der gleichen Lösung nach 24 und 48 Stdn. ergaben nur geringe Schwankungen in den abgelesenen Werten (-0.50° und -0.55°), die wohl als Temperatur- und andere Schwankungen, nicht als Mutarotation zu deuten sind.

β -Tetracetyl-*d*-glucose-6-methyläther (I).

2.5 g destillierter α -Methyl-*d*-glucosid-6-methyläther wurden wie oben beschrieben in Salzsäure verseift, die wäßrige Lösung mit 30 g analysenreinem gefälltem Bariumcarbonat neutralisiert, das klare Filtrat zur Trockne verdampft (unt. vermindert. Druck), der Rückstand in mehreren Portionen mit im ganzen 120 ccm heißem absol. Alkohol ausgezogen, die vereinigten Filtrate nach dem Erkalten nochmals filtriert und unter vermindert. Druck zur Trockne verdampft. Der zurückbleibende Sirup, 2.5 g, wurde mit 15 ccm Essigsäure-anhydrid und 1.5 g Natriumacetat (wasser-frei) durch Lösen auf dem Wasserbade, Aufkochen und dann folgendes 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade acetyliert. Durch Eingießen in 20 ccm Eiswasser, mehrfaches Ausziehen mit im ganzen 150 ccm Chloroform, Trocknen dieser Lösung mit Natriumsulfat und Verdampfen zur Trockne wurde die Acetylverbindung isoliert, durch Auflösen in 25 ccm warmem absol. Äther und Versetzen mit 10 ccm Petroläther krystallisiert erhalten. Ausbeute 2.2 g. Durch 3-maliges Umkrystallisieren aus 5—6 Tln. absol. Alkohol wird der Schmp. 91—93° (korr.) erreicht. Mit dem Tetracetat der 3-Methyläther-*d*-glucose⁴⁾ ergibt die Substanz eine Depression von 10—15°.

4.377 mg Sbst.: 7.920 mg CO_2 , 2.410 mg H_2O . — 3.540 mg Sbst.: 2.189 mg AgJ (Zeisel).

$C_{16}H_{22}O_{10}$ (362.17). Ber. C 49.70, H 6.12, CH_3O 8.56.
Gef. „ 49.35, „ 6.16, „ 8.17.

Die Drehung wurde in gewöhnl. Chloroform bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = +1.26^\circ \times 2.3970/0.0986 \times 1 \times 1.467 = +20.9^\circ.$$

Aus den vereinigten Mutterlaugen des β -Tetracetats wurden durch Eindampfen unt. vermindert. Druck und 3-maliges Umkrystallisieren des Rückstandes aus wenig absol. Alkohol 0.1 g des α -Tetracetyl-*d*-glucose-6-methyläthers gewonnen. Schmp. 119—120° (korr.).

4.130 mg Sbst.: 7.530 mg CO_2 , 2.300 mg H_2O . — 3.227 mg Sbst.: 2.033 mg AgJ (Zeisel).

$C_{16}H_{22}O_{10}$ (362.17). Ber. C 49.70, H 6.12, CH_3O 8.56.
Gef. „ 49.72, „ 6.23, „ 8.32.

Die Drehung in gewöhnl. Chloroform ergab:

$$[\alpha]_D^{21} = +4.19^\circ \times 2.2545/0.0575 \times 1 \times 1.470 = +111.8^\circ.$$

β -Methyl-*d*-glucosid-6-methyläther (III).

1 g β -Tetracetyl-*d*-glucose-6-methyläther wurde in 1 ccm Bromwasserstoff in Eisessig (bei 0° gesättigt) aufgelöst und 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Nach dem Verdünnen mit 4 ccm Chloro-

form wurde die Lösung in 20 ccm Eiswasser gegossen, die Chloroform-Schicht abgelassen, das Wasser noch 2-mal mit je 15 ccm Chloroform ausgezogen, die vereinigten Ansätze kurz mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unt. vermindert. Druck bis zum blasigen Sirup eingedampft (II). Der im Exsiccator getrocknete Sirup wurde in 12 ccm Methanol gelöst, mit 1 g Silbercarbonat 4 Stdn. geschüttelt, das Filtrat von den Silbersalzen unt. vermindert. Druck eingedampft und der Rückstand in 6 ccm denat. Alkohol gelöst. Es krystallisieren bald die Nadelchen des Triacetyl- β -methyl-glucosid-6-methyläthers. Der Schmp., 107–108°, stimmt mit dem früher⁵⁾ angegebenen überein.

Die Drehung in Chloroform ergab:

$$[\alpha]_D^{18} = -0.65^\circ \times 2.3881 / 0.0852 \times 1 \times 1.4705 = -12.4^\circ.$$

Die Verseifung zum freien β -Methyl-*d*-glucosid-6-methyläther wurde wie früher beschrieben durchgeführt. Zur völligen Reinigung reichte die Menge nicht aus, doch ergab der Misch-Schmelzpunkt mit der früher hergestellten Substanz keine Depression, und die Drehung ($[\alpha]_D^{16} = -0.35^\circ \times 0.7081 / 0.0186 \times 0.5 \times 1.01 = -26.4^\circ$ in Wasser) stimmt mit der früher beobachteten (-27.0°) überein.

200. W. Dilthey: Konstitution und Farbe. (Heteropolare, XIV¹).

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

(Eingegangen am 12. März 1931.)

Vor fast zwei Jahren waren wir gezwungen, eine Nachprüfung von Experimental-Ergebnissen vorzunehmen, die I. Lifschitz und G. Girbes²⁾ in dieser Zeitschrift als Stütze für ihre Farbstoff-Formulierungen gebracht hatten. Es handelte sich darum, zu ermitteln, ob irgendein stichhaltiger Beweis für die Lifschitzsche Annahme des Eingreifens von Lösungsmitteln in die Farbstoff-Molekel vorliege. Da viele Farbsalze mit Wasser krystallisieren, wäre wohl der wichtigste Beweis der gewesen, wenn hätte nachgewiesen werden können, daß Wasser als integrierender Bestandteil in Farbsalzen vorhanden sei. Demgegenüber konnten W. Dilthey und R. Dinklage³⁾ jedoch zeigen, daß in allen Farbsalz-Klassen wasser-freie Salze erhalten werden können, ohne daß sich beim Austreiben des Wassers aus den Hydraten etwas Wesentliches an der Farbe ändert. Dann hatten Lifschitz und Girbes²⁾ den Nachweis des Eingreifens von Lösungsmittel durch Leitfähigkeits-Messungen an den Salzen der Anisyl-carbenium-perchlorate zu erbringen versucht. W. Dilthey und W. Alfuß⁴⁾ wiesen jedoch nach, daß diesen Messungen keine Beweiskraft innewohnt, da bei ihnen eine Hydrolyse nicht genügend ausgeschlossen war. Endlich hatten Lifschitz und Girbes Molekulargewichts-Bestimmungen mitgeteilt, die

¹⁾ XIII. Mittel.: Journ. prakt. Chem. [2] 129, 189 [1931]. ²⁾ B. 61, 1463 [1928].

³⁾ B. 62, 1834 [1929]. Die Schlußsätze dieser Arbeit sind von Lifschitz als sehr heftig empfunden worden. Dies ist deshalb verwunderlich, weil diese Sätze nur solche Wendungen enthalten, die Hr. Lifschitz uns gegenüber in der Arbeit mit Girbes auszusprechen für erlaubt hielt. Die Dissertation von Girbes haben wir uns kommen lassen. Da sie die Ausfälle der Berichte-Publikation nicht enthält, richten sich unsere Bemerkungen nicht gegen Hrn. Girbes.

⁴⁾ B. 62, 2078 [1929].