

206. Wilhelm Schneider und August Bansa: Über Schwefelzucker und ihre Abkömmlinge, XVII.: Die Eigenschaften des β -Glucosiose-tetraacetats.

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 23. März 1931)

Zum synthetischen Aufbau von komplizierteren Derivaten der β -Glucosiose wollten wir ihre Tetraacetylverbindung benutzen, die sich nach der Angabe von F. Wrede¹⁾ durch reduktive Spaltung des β, β -Diglucosyl-disulfid-octaacetats gewinnen läßt. Das benötigte Ausgangsmaterial stellten wir uns aus reinem krystallisiertem Natrium- β -glucosiothiosat²⁾ her, indem wir das Salz mit Jod in das Disulfid verwandelten und dieses acetylierten.

Die Reduktion nach Wrede lieferte uns in der Tat eine Verbindung von der erwarteten Zusammensetzung, jedoch lag ihr Schmelzpunkt zu unserer Überraschung bei 113°, d. h. um etwa 40° höher, als ihn Wrede für seine Tetraacetyl-thioglucose angegeben hat. Im übrigen entsprechen aber die Eigenschaften der von uns dargestellten Substanz weitgehend denen, die Wrede von seinem Präparat berichtet. Wie jenes geht auch sie bei der Acetylierung in das β -1-Thioglucose-pentaacetat und bei der Behandlung mit Diazo-methan in das β -Methyl-glucothiosid über, so daß an ihrer Natur als β -Tetraacetyl-1-thioglucose kein Zweifel bestehen kann.

Das Drehungsvermögen in Acetylen-tetrachlorid fanden wir mit nur geringer Abweichung zu -2.1° (anstatt $+0.5^{\circ}$), dagegen beobachteten wir wesentlich stärker ausgeprägte Mutarotations-Erscheinungen in anderen Lösungsmitteln, und zwar von recht auffallender Verschiedenheit des Ablaufs je nach der Natur des Mediums.

Mit ammoniakalischer Silberlösung gibt unsere Tetraacetyl-thioglucose allerdings auch keine in Alkohol schwerlösliche Silberverbindung. Trotzdem tritt ihr Mercaptan-Charakter im Verhalten gegenüber gewissen Schwermetallsalzen ausgeprägt in Erscheinung. So erhält man aus ihr mit Silbernitrat und mit Quecksilberchlorid in Alkohol zwar lösliche, aber in Wasser unlösliche Metallverbindungen ähnlich den Mercaptiden. Besonders charakteristisch ist das β -Tetraacetyl-glucothiosyl-quecksilberchlorid, das gut krystallisiert und leicht rein darstellbar ist. Die freie Sulfhydrylgruppe in dem Tetraacetat ließ sich schließlich noch durch Benzoylierung nachweisen, wodurch die β -1-Benzoyl-2.3.4.6-tetraacetyl-glucothiose erhalten wurde.

Wie die schwerlich zu übersehende Abweichung, die von uns im Schmelzpunkt der β -Tetraacetyl-1-thioglucose gegenüber den Angaben von Wrede gefunden wurde, zu erklären ist, können wir vorläufig nicht sagen. Bei einer großen Zahl von Darstellungen aus mehrfach frisch bereitetem Ausgangsmaterial erhielten wir stets die gleiche Substanz vom Schmp. 113°, niemals eine solche, die schon bei 75° schmolz. Vielleicht handelt es sich hier um einen Fall von Dimorphismus, wie ihn ähnlich Schneider und Gille³⁾ bei der Aceto-xanthogenglucose beobachteten, und Wrede hat dann zufällig nur die eine metastabile Modifikation erhalten, die uns aus un-

¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **119**, 46 ff. [1922].

²⁾ W. Schneider, R. Gille u. K. Eisfeld, **B 61**, 1254 [1928].

³⁾ **B. 61**, 1250 [1928].

bekanntesten Gründen niemals begegnet ist. Es ist kaum anzunehmen, daß ein Unterschied im Reinheitsgrad, der nur geringfügig sein könnte und auf die Benutzung von in beiden Fällen auf verschiedenen Wegen gewonnenem Ausgangsmaterial⁴⁾ zurückzuführen wäre, die Ursache zu einer so erheblichen Schmelzpunkts-Differenz sein sollte.

Beschreibung der Versuche.

β , β -Diglucosyldisulfid-octaacetat.

Das Ausgangsmaterial für den folgenden Versuch wurde auf nachstehende Weise bereitet: Reines β -Glucothiase-Natrium wurde in wäßriger Lösung durch Zusatz der berechneten Menge Jod, gelöst in Alkohol, zum Disulfid oxydiert. Nach Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin acetyliert und das Acetat aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 144°. $[\alpha]_D^{20}$ in Nitro-benzol — 185°, in Acetylen-tetrachlorid — 161°⁵⁾.

β -Tetraacetyl-glucothiase, $(\text{CH}_3\text{CO})_4\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{SH}$.

Da die genaue Befolgung der Wredeschen Vorschrift sich bei unserem Ausgangsmaterial als undurchführbar erwies, mußte sie in einigen Punkten wie folgt abgeändert werden: Je 2 g des Octaacetats wurden in 18 ccm Alkohol, dem 2 ccm einer 50-proz. Essigsäure zugesetzt waren, unter Erwärmen gelöst, die Lösung wurde rasch auf Raum-Temperatur abgekühlt und mit 1 g Aluminium-amalgam geschüttelt. Das Amalgam wurde aus 0.1 mm starkem Aluminiumblech von Merck nach einer Vorschrift von Hahn und Schleipen⁶⁾ jedesmal frisch bereitet und durch Abspülen mit Alkohol von anhaftendem Wasser befreit. Die Einwirkungsdauer des Aluminium-amalgams soll 10 Min. nicht überschreiten, da sonst reduktiv Schwefelwasserstoff abgespalten wird. Die Reduktionsflüssigkeit wird sodann durch Kieselgur filtriert und im Vakuum eingengt. Da hierbei infolge beginnender Abscheidung von Aluminiumverbindungen eine Krystallisation nicht zu erzielen war, wurde die rückständige Flüssigkeit in schwach angesäuertes Wasser eingegossen und die Acetylverbindung daraus ausgeäthert. Es ist auch notwendig, die zum Filtrieren verwandte Kieselgur ebenfalls mit Äther zu extrahieren, da ein beträchtlicher Teil des Reaktionsproduktes sich darin befindet, adsorbiert an das Aluminiumhydroxyd. Die vereinigten Äther-Auszüge werden eingedampft und die hinterbleibenden Krystallmassen aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Verbindung bildet dicke, derbe Tafeln, die bei 113—114° schmelzen (gegen 75° bei Wrede). Die Ausbeute beträgt 1.5 g, d. h. 75% d. Th. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser und verd. Alkohol.

0.2322 g Sbst.: 0.1498 g BaSO_4 . -- 0.2305 g Sbst.: 0.1511 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{S}$. Ber. S 8.80. Gef. S 8.85, 9.00.

⁴⁾ Diglucosyldisulfid-octaacetat von Wrede, B. 52, 1759 [1919], aus Aceto-bromglucose und Kaliumdisulfid: Schmp. 139°, $[\alpha]_D^{18}$ in Nitro-benzol = 177.5°.

⁵⁾ β , β -Diglucosyldisulfid-octaacetat aus Glucothiase vergl. früher gefundene Konstanten, B. 61, 1253 [1928], 63, 2792/93 [1930].

⁶⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 153, 98 [1926].

Optisches Drehungsvermögen.

A. Ohne Mutarotation: In Acetylen-tetrachlorid zeigten zwei Proben getrennter Bereitung:

$$[\alpha]_{11}^{20} (c = 2.814) = -0.12^{\circ} \times 100/2 \times 2.814 = -2.13^{\circ} \text{ und}$$

$$[\alpha]_{11}^{20} (c = 2.102) = -0.09^{\circ} \times 100/2 \times 2.102 = -2.14^{\circ}.$$

B. Mit Mutarotation: In 90-proz. Alkohol ($c = 1.57$) Anfangsdrehung $[\alpha]_{11}^{20} = -6.04^{\circ}$.

bei 20° Enddrehung $[\alpha]_{11}^{20} = +37.0^{\circ}$ nach 21 Tagen,

bei 50° Enddrehung $[\alpha]_{11}^{20} = +55.7^{\circ}$ nach 3 Tagen.

In Pyridin ($c = 2.30$) Anfangsdrehung $[\alpha]_{11}^{20} = -23.0^{\circ}$, bei 20° Anstieg bis auf $+57.6^{\circ}$ nach 3 Tagen, anschließend wieder Abfall bis auf $+40.2^{\circ}$, beobachtet nach 10 Tagen. Konstanter Endwert nicht ermittelt, da sich der Rohrinhalt trübte.

In Dioxan ($c = 1.75$) Anfangsdrehung $[\alpha]_{11}^{20} = -6.4^{\circ}$, bei 20° Abfall bis zur Enddrehung $[\alpha]_{11}^{20} = -50.1^{\circ}$ nach 15 Tagen.

Die Mutarotation der β -Tetraacetyl-glucosiose zeigt zweifellos keine einfache Einstellung eines Gleichgewichts zwischen der α - und β -Modifikation an, sondern deutet in ihrem ganzen Charakter auf das Mitwirken von noch unbekanntem Nebenreaktionen hin, welchen die Verbindung in den verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen in verschiedenartiger Weise unterliegt. Die Bildung von Disulfid durch Einwirkung von Luft-Sauerstoff kommt als störendes Moment nicht in Frage, da die Röhre während der ganzen Beobachtungsdauer luftdicht verschlossen blieben.

Durch Oxydation mit Jod in wäßrig-alkoholischer Lösung wird die Verbindung glatt wieder in das Diglucosyldisulfid-octaacetat, aus dem sie bereitet wurde, zurückverwandelt. Beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Pyridin entsteht aus ihr das bekannte β -Glucosiose-pentaacetat⁷⁾ (identifiziert am Schmp. 121° und $[\alpha]_{11}^{20} = +10.5^{\circ}$ in Acetylen-tetrachlorid bei $c = 0.6$). Diazo-methan setzte sich mit dem β -Glucosiose-tetraacetat vom Schmp. 113° in ätherischer Lösung glatt um zum Tetraacetat des β -Methyl-glucosiosids⁸⁾ (identifiziert am Schmp. $94-95^{\circ}$ und $[\alpha]_{11}^{20} = -18.6^{\circ}$ in Acetylen-tetrachlorid bei $c = 2.6$).

β -Tetraacetyl-glucosiosyl-quecksilberchlorid $(\text{CH}_3\text{CO})_4\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{S}\cdot\text{HgCl}$: 1 g Tetraacetat wird in 10 ccm Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von 1 g Sublimat in der gleichen Menge desselben Lösungsmittels vermischt. Wird jetzt Wasser bis zur eben bestehen bleibenden Trübung hinzugefügt, so scheiden sich beim Kratzen der Gefäßwände mit dem Glasstabe harte, farblose Krystalle ab, die auf dem Filter bis zum Verschwinden der Quecksilber-Reaktion mit Wasser ausgewaschen werden. Das Abfiltrieren und Auswaschen, sowie das Trocknen im Exsiccator müssen unverzüglich geschehen, da sonst sehr bald Zersetzung der Substanz beginnt. Die Ausbeute beträgt 1.3 g. Man kann aus siedendem absol. Alkohol umkrystallisieren, ohne Zersetzung befürchten zu müssen, jedoch darf dabei kein überschüssiges Quecksilberchlorid anwesend sein. Die Verbindung bildet harte, kleine Nadeln, die bei 155° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Chloro-

⁷⁾ vergl. B. 61, 1256 [1928].

⁸⁾ Nach W. Schneider u. O. Stiehler, B. 51, 231 [1918]: Schmp. 93° , $[\alpha]_{11}^{20} = -14.7^{\circ}$; nach F. Wrede (a. a. O.): Schmp. 95° , $[\alpha]_{11}^{20} = -16.2^{\circ}$.

form und Acetylen-tetrachlorid, schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0.2403 g Subst.: 0.0579 g AgCl, 0.0948 g BaSO₄, 0.0943 g HgS. — 0.1873 g Subst.: 0.0446 g AgCl, 0.0753 g BaSO₄, 0.0729 g HgS.

C₁₄H₁₀O₈ClSHg. Ber. Cl 5.91, S 5.35, Hg 33.47.

Gef. „ 5.96, 5.89, „ 5.41, 5.52, „ 33.83, 33.56.

Optisches Verhalten: In Alkohol ist die Verbindung zu schwer löslich, als daß eine Drehung darin hätte beobachtet werden können. In Acetylen-tetrachlorid wurde bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} (c = 2.708) = -3.51^{\circ} \times 100/2 \times 2.708 = -64.81^{\circ}.$$

β -1-Benzoyl-2.3.4.6-tetraacetyl-glucosiose, (CH₃.CO)₄C₆H₇O₅. S.CO.C₆H₅: 1 g Tetraacetat, gelöst in 10 ccm Chloroform, werden in ein Gemisch von 8 ccm Benzoylchlorid und 8 ccm Pyridin eingegossen. Die Mischung erwärmt sich ein wenig und färbt sich rötlich. Nach 24 Stdn. wird die nun rote Lösung mit Chloroform verdünnt und sodann in Wasser eingetragen. Die abgehobene Chloroform-Schicht wird mit verd. Schwefelsäure und darauf mit Bicarbonat-Lösung gewaschen und im Vakuum eingedampft. Nach mehrmaligem Abdampfen des Rückstandes mit Alkohol hinterbleibt ein Sirup, der unter Zusatz von Tierkohle mit Ligroin ausgekocht wird. Aus dem erkaltenden Ligroin scheiden sich in einer Ausbeute von 1 g farblose Krystalle ab. Man reinigt sie durch 2-maliges Umkrystallisieren aus absol. Alkohol und erhält so die Verbindung in derben Nadeln vom Schmp. 126°. Sie ist sehr leicht löslich in Chloroform, auch noch ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit alkalischer Bleilösung wird der Schwefel nur sehr schwer herausgespalten.

0.1514 g Subst.: 0.0760 g BaSO₄.

C₂₁H₂₄O₁₀S. Ber. S 6.83. Gef. S 6.89.

Optisches Verhalten:

$$[\alpha]_D^{20} (c = 2.732 \text{ in Acetylen-tetrachlorid}) = -0.68^{\circ} \times 100/2 \times 2.732 = -12.44^{\circ}.$$

207. Erwin Ott und Kurt Packendorff: Über das Dichlor-acetylen (II.) und den Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit auf den stereochemischen Verlauf der Halogen-Addition an die Acetylen-Bindung.

[Aus d. Laborat. für organ. u. pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule in Stuttgart.]
(Eingegangen am 16. April 1931.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ ist eine Methode beschrieben worden, die es ermöglicht, aus Trichlor-äthylen mit festem granuliertem Kaliumhydroxyd bei 130° in befriedigender Ausbeute reines Dichlor-acetylen darzustellen. Es ist dabei nicht hinzugefügt worden, daß bei den 4 Versuchen, die ohne jeden Zwischenfall je 23 g Dichlor-acetylen lieferten, dessen Reinheit durch Kontrolle des Siedepunkts festgestellt wurde, technisches Kaliumhydroxyd in Stücken zum Granulieren verwendet worden war. Später ausgeführte Darstellungen, bei denen reines Kaliumhydroxyd in Stangen zum Entwässern und Granulieren für die Rohrfüllung Verwendung fand, lehrten,

¹⁾ B. 63, 1941 [1930].