

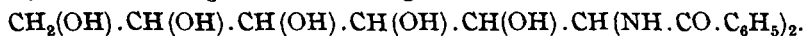
482. Percy Brigl, Helmut Mühlshlegel und Richard Schinle: Kohlenhydrate, XI. Mitteil.¹⁾: Über die *al*-Glucose.

[Aus d. Württemberg. Landes-Versuchsanstalt für landwirtschaftl. Chemie u. d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1931.)

Vor einiger Zeit wurde das Pentabenzooat der Aldehydform der Glucose, der *al*-Glucose, beschrieben²⁾, das aus dem Di-äthylmercaptal der Glucose durch Benzoylierung und Abspaltung der Mercaptanreste erhältlich war. Erst nach dem Erscheinen unserer Veröffentlichung erfuhren wir, daß eine kurze Mitteilung über analoge Versuche zur Darstellung des *al*-Glucoseacetates schon von Wolfrom³⁾ etwas früher veröffentlicht war; unsere ganz unabhängig davon angestellten Versuche mit den Benzooaten hielten wir uns für berechtigt, fortzusetzen, dies umso mehr, als unsere Fragestellungen von denen des amerikanischen Autors in vieler Hinsicht abwichen. Übrigens ist auch Wolfrom nicht der erste, der solche Acetate der wahren Aldehydform der Zucker dargestellt hat, sondern dies Verdienst gebührt Wohl, der gelegentlich seines bekannten Abbaues der Zucker auch das Triacetat der *al*-Erythrose hat isolieren können⁴⁾. Auf diese Versuche von Wohl wird weiter unten noch eingegangen.

Nach der Synthese eines Zucker-Derivats mit echter Aldehydgruppe war zu versuchen, wie weit diese Aldehydform beständig blieb, wenn man die Benzoylgruppen wieder mit mild wirkenden Mitteln abspaltete. Da die Aldehydform gegen Alkalien sehr empfindlich ist — sie färbt sich mit Natronlauge rasch intensiv gelb —, so wendeten wir zunächst methylalkoholisches Ammoniak an, das ja häufig bei veränderlichen Zucker-Derivaten sich bewährt hat, und von dem wir in diesem Falle hofften, daß es die Aldehydgruppe in Form einer Aldehyd-Ammoniak-Verbindung vor unerwünschten Umsetzungen bewahren könnte. Die Reaktion verlief jedoch durchaus anders: Bei Zimmer-Temperatur entstand neben Benzamid ein kristalliner, schwer löslicher Körper, der formelmäßig in der Weise entstanden war, daß 1 Mol. Glucose mit 2 Mol. Benzamid unter Wasser-Abspaltung zusammengetreten war. Da der Körper nicht reduzierte und in Glucose, Ammoniak und Benzoesäure aufspaltbar war, kam dafür nur eine Konstitution in Frage, bei der die beiden Benzamid-Reste an Stelle des Aldehyd-Sauerstoffs getreten waren, gemäß der Formel:



Derartige Substanzen sind bekannt. Die entsprechenden Derivate des Acetamids und Benzamids kennt man von einer ganzen Reihe von Aldehyden, wie dem Acetaldehyd oder dem Chloral. Abkömmlinge des Acetamids sind aber auch bei Zuckern von Wohl erhalten worden. Bei seinem Abbau der

¹⁾ Kohlenhydrate, X. Mitteil.: B. **63**, 2884 [1930].

²⁾ Kohlenhydrate, IX. Mitteil.: B. **63**, 1551 [1930].

³⁾ M. L. Wolfrom, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2188 [1929], **52**, 2464, 3619 [1930], **53**, 622 [1931]. — Das Referat über die erste, oben erwähnte Arbeit erschien infolge eines Versehens im Chemischen Zentralblatt erst am 6. VIII. 1930 (1930, II 904), gemeinsam mit dem Referat über unsere erste Arbeit. Unsere Arbeit war am 10. V. 1930 bei der Redaktion der „Berichte“ eingereicht und im Juni-Heft 1930 erschienen. Die zweite, umfangreichere Arbeit Wolfroms ist gleichfalls im Juni 1930 veröffentlicht.

⁴⁾ Wohl, B. **32**, 3668 [1899].

Zucker ging Wohl ja in der Weise vor⁵⁾, daß er beispielsweise bei der Glucose zuerst das Oxim darstellte, das bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid in das acetylierte Nitril der Gluconsäure überging. Wurde auf das Nitril-acetat ammoniakalische Silberlösung einwirken gelassen, so wurden Acetyl und Blausäure abgespalten, aber es entstand nicht die Arabinose selbst, sondern ihre Di-acetamid-Verbindung, deren Konstitution ganz analog wie oben bei unserer Benzamid-Verbindung angenommen wurde. Es sind beides Derivate der *al*-Zucker. Wohl weist selbst darauf hin⁴⁾, daß schon in seinen Nitrilen Derivate, und zwar die Oxy-nitrile der wahren Aldehydform der Zucker, vorliegen; er hat sogar in einem Fall ein Produkt erhalten können, in dem noch die übrigen Acetylye vorhanden waren, die Aldehydgruppe aber freigelegt war, die Triacetyl-*al*-erythrose. Wenn dieser Befund nicht besonders betont wurde, so lag es wohl daran, daß man damals die Aldehydform für ziemlich gleichberechtigt mit der Ringform ansah, während die Forschungen der letzten Jahrzehnte sich so ausschließlich mit den Ringformen beschäftigt haben, daß darüber die eigentliche *al*-Glucose fast vergessen worden ist.

Diese Vernachlässigung der *al*-Glucose ist nach unsern Befunden wohl nicht mehr berechtigt. Für die Entstehung des Di-benzamid-Körpers aus dem Pentabenzooat müssen mindestens 2 Mol. Benzoesäure als Amid abgespalten sein. Da nicht recht einzusehen ist, warum das Benzoyl in der für eine etwaige Ringbildung erforderlichen 5-Stellung besonders schwer verseifbar sein soll, so muß die nicht oder höchstens noch partiell benzoyleerte *al*-Glucose so beständig sein, daß sie bis zur erfolgten Kondensation mit dem Benzamid erhalten bleibt und abgefangen werden kann. Die andere mögliche Erklärung, daß sich neben Benzamid erst normale Gluco-pyranose bildet, und diese sich dann kondensiert, ist auszuschließen. Wenn man Glucose mit fertigem Benzamid in methylalkohol. Ammoniak stehen läßt, so bildet sich das nicht zu übersehende Benzamid-Derivat nicht.

In welchen Gebieten war nun die *al*-Glucose beständig, und wie weit blieb dabei die Gegenwart schützender Gruppen notwendig? Es wurde versucht, in geringerem Maße benzoyleerte *al*-Glucosen darzustellen, und zwar auf dem Umweg über partiell benzoyleerte Mercaptale. Selbst wenn man aber bei der Acylierung die Benzoylmenge auf 1 Mol. je Mol. Mercaptal herunderdrückt, gelingt es nicht, etwas anderes zu isolieren als das schon beschriebene¹⁾ Tetrabenzooat des Glucose-mercaptals, Aus diesem Material läßt sich die entsprechende Tetrabenzoyl-*al*-glucose erhalten, worauf unten näher eingegangen wird. Durch methylalkohol. Ammoniak bekommt man daraus auch das obige Di-benzamid-Derivat der *al*-Glucose.

Ein unerwartetes Resultat erhielten wir, als wir in Ermangelung weiterer benzoyleierter *al*-Glucosen das 3.5.6-Tribenzooat der Gluco-furanose in den Kreis der Untersuchung zogen, das Emil Fischer⁶⁾ durch Abspaltung von Aceton aus dem Tribenzooat der Monoaceton-glucose dargestellt hat. Behandelt man dieses Tribenzooat mit methylalkohol. Ammoniak, so wird zwar der größte Teil des Materials in Benzamid und Glucose bzw. deren Ammoniak-Verbindungen gespalten, aber ein kleinerer Prozentsatz, schätzungsweise 10–15%, ist in Form der obigen Di-benzamid-Verbindung

⁵⁾ Wohl, B. 26, 730 [1893]; Wohl u. List, B. 30, 3101 [1897].

⁶⁾ E. Fischer u. O. Rund, B. 49, 100 [1916].

erhältlich. Man kann hiernach wohl annehmen, daß im Vergleich zur Glucopyranose die Gluco-furanose eine größere Neigung zeigt, in die Aldehydform überzugehen⁷⁾). Unsicher ist nur, ob in dem Ausgangsmaterial schon ein gewisser Prozentsatz an echter Aldehydform enthalten ist — das ganze Verhalten des Tribenzoats spricht durchaus für ein Gemisch —, oder ob die Aufspaltung des Furanose-Ringes erst in der ammoniakalischen Lösung erfolgt ist. Im Sinne einer allmählichen Umwandlung der Furanose in die Aldehydform ist der Befund zu deuten, daß das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Tribenzoat beim Schütteln mit Natrium-bisulfit-Lösung im Verlaufe einiger Stunden bei Zimmer-Temperatur aus der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung fast vollständig herausgenommen wird und sich an der Gefäßwandung als allerdings amorphe, halbfeste Bisulfit-Verbindung absetzt.

Diese Ergebnisse ermutigten dazu, als Ausgangsmaterial solche Derivate der *al*-Glucose zu wählen, die nur die Aldehydgruppe besetzt hatten, aber die Alkoholgruppen frei. Für eine Besetzung kamen allerdings nur Gruppen in Frage, die mit genügender Leichtigkeit in ammoniakalischer Lösung abspaltbar waren, damit man der Lösung Benzamid von vornherein zufügen und so unter möglichst ähnlichen Bedingungen wie oben bei der tatsächlich erfolgten Bildung des Di-benzamid-Körpers arbeiten konnte. Zuerst wurde die Doppelverbindung der Glucose mit Natriumbisulfit ausgewählt, die von Kerp⁸⁾ dargestellt und genauer untersucht worden ist, und nach allem die Bisulfit-Verbindung der *al*-Glucose sein konnte. Wenn sie dies ist, so klappt sie sehr leicht zur gewöhnlichen Ringform zurück, denn beim Acetylieren mit Essigsäure-anhydrid entstand normale β -Pentacetylglucose, und beim Zusammenbringen mit methylalkohol. Ammoniak, in dem Benzamid gelöst war, spaltete sich das Sulfit momentan ab, es war jedoch keine Spur der Di-benzamid-Verbindung der *al*-Glucose faßbar.

Als zweite Gruppe, die obigen Bedingungen genügte, wurde auf die Cyanhydrine der Zucker zurückgegriffen. Hier weiß man schon von den Versuchen von Wohl, daß die vollständig acetylierten Cyanhydrine in die Acetamid-Körper übergehen können. Wie steht es nun mit den freien Cyanhydrinen, die sich aus Zucker und Blausäure nach Kiliani⁹⁾ ja leicht bilden? Ergeben sie bei der Wiederabspaltung der Blausäure den Zucker in einer Form, die mit Benzamid reagiert? Die Frage ist nach unsern Befunden beim Mannose-cyanhydrin zu verneinen. Glucose-cyanhydrin in reiner Form zu erhalten, ist uns bisher nicht gelungen. Es liegt dies einmal daran, daß Glucose Blausäure nur langsam anlagert (s. unt.) und andererseits das gebildete Nitril große Neigung zeigt, unter Wasser-Anlagerung in das entsprechende Säure-amid überzugehen. Das leichter sich bildende und offenbar schwerer lösliche Cyanhydrin der Mannose¹⁰⁾ ist dagegen zugänglich. Behandelt man nun dies Cyanhydrin bei Gegenwart von Benzamid mit ammoniakalischer Silberlösung, so erhält man nicht die Benzamid-Verbindung der *al*-Mannose, sondern nur freie Mannose. Wird dagegen das Cyanhydrin der Mannose zuerst acetyliert oder benzoiliert (das Acetat ist schon bekannt¹⁰⁾),

⁷⁾ Ein analoger Übergang: Pyranose, Furanose, *al*-Glucose wird auch beim Alkali-Abbau angenommen: Bernhauer, *Biochem. Ztschr.* **210**, 175 [1929].

⁸⁾ Kerp. *Arbb. Reichs-Gesundh.-Amt* **21**, 180 [1904], **26**, 231 [1907].

⁹⁾ Kiliani, *B.* **18**, 3066 [1885], **19**, 221 [1886], **21**, 916 [1888].

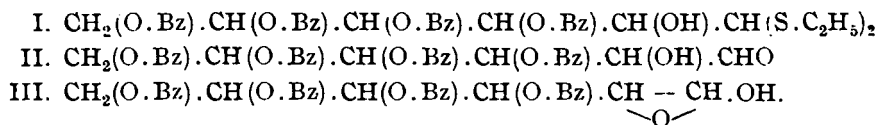
¹⁰⁾ Miksić, *C.* **1928**, I 2704.

so erhält man die entsprechenden Di-acetamid- bzw. Di-benzamid-Derivate der *al*-Mannose. Sekundär kann aus dem Di-benzamid-Körper auch ein Monobenzamid-Körper entstehen. All diese Befunde sprechen dafür, daß durch die Gegenwart von Säuregruppen die Beständigkeit der Aldehydform erheblich vergrößert wird.

Die Beschäftigung mit diesen Nitrilen war die Veranlassung, daß wir uns noch eine weitere Frage vorlegten: Fast alle bisherigen Versuche hatten als Ausgangsmaterial Substanzen wie das Mercaptal oder das Cyanhydrin benutzt, in denen der Ring der normalen Zuckerform schon aufgespalten war. Einen gewissen Maßstab für die Neigung der Zucker, in die Aldehydform überzugehen, könnte aber auch die Messung der Geschwindigkeiten ergeben, mit denen aus verschiedenen Zuckern sich die Cyanhydrine bilden. Bei einem solchen Vergleich unter analogen Bedingungen — Gegenwart von etwas Ammoniak als Katalysator, Temperatur $5\frac{1}{2}$ – $6\frac{1}{2}$ °, Einwirkung von 1 Mol. Blausäure auf 1 Mol. Zucker in wäßriger Lösung — war der Prozentsatz an gebildetem Cyanhydrin je nach der angewendeten Zuckerart recht verschieden, wie die Tabelle des experimentellen Teils zeigt.

Legt man den Hauptwert auf die Ergebnisse nach $1\frac{1}{2}$ und $5\frac{1}{2}$ Stdn. — bei längeren Zeiten verwischt sich das Bild durch den Übergang des Nitrils in das Amid —, so kann man 2 Gruppen von Zuckern unterscheiden: In geringerem Prozentsatz (6–9% und nach 5 Stdn. 12–17%) bilden sich die Nitrile aus der Glucose, Maltose und Lactose, d. h. gerade bei den Zuckern, wo die Anlagerung an den Glucoserest erfolgen muß, während die übrigen Hexosen eine unter sich nicht sehr verschiedene Gruppe mit höherer Additionsfähigkeit (25–36% und nach 5 Stdn. 40–76%), also leichterer Aufspaltung des Ringsystems, darstellen. An der Spannweite des Ringes, ein Gedanke, der nach dem Verhalten der Benzoyl-furanose etwas Verführerisches hat, kann der Unterschied wohl nicht liegen, da beispielsweise bei der Fructose ja auch die Gegenwart des Sechsrings genau wie in der Glucose anzunehmen ist. Es bleibt also nur übrig, den besonderen Bau der einzelnen Zucker für den Unterschied verantwortlich zu machen. Nicht alle Zucker sind jedenfalls gleich befähigt, in Derivate der Aldehydform überzugehen; dieser Befund könnte im biologischen Geschehen eine gewisse Bedeutung haben.

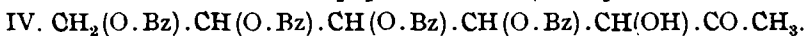
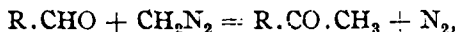
Einer besonders eingehenden Untersuchung wurde die Tetrabenzoyl-*al*-glucose unterzogen (Versuche von R. Schinle). Ausgangsmaterial war jenes Tetrabenzoat²⁾ des Glucose-äthylmercaptals, von dem schon bewiesen ist¹⁾, daß es seine Benzoyl gemäß I in den Stellungen 3, 4, 5 und 6 trägt. Aus diesem Material die Mercaptanreste abzuspalten und so zur 3.4.5.6-Tetrabenzoyl-*al* glucose II zu kommen, gelang verhältnismäßig einfach durch Einwirkung von Quecksilberchlorid.



Dadurch, daß die übrigen Hydroxylgruppen besetzt waren, hatte man eine Substanz vor sich, die nur benachbart der Aldehydgruppe eine freie Hydroxylgruppe trug, also in vieler Hinsicht einfacheren Oxy-aldehyden an die Seite zu stellen war. Was vor allen Dingen interessierte, war, ob die Sub-

stanz als echter Oxy-aldehyd reagieren würde oder in der isomeren Form mit einem Äthylenoxydring zwischen den Kohlenstoffen 1 und 2 und dem Hydroxyl in der 1-Stellung (III). Einfache Oxy-aldehyde und Oxy-ketone reagieren ja vielfach nach der letzten Form und zeigen außerdem große Neigung, in dimere Produkte überzugehen, die allerdings bei Umsetzungen sich leicht wieder zur monomeren Form aufspalten. Daß in unserem Material eine polymere Form vorliegt, erscheint deswegen wahrscheinlich, weil das Produkt von außerordentlicher Schwerlöslichkeit ist, viel weniger löslich als das Pentabenzooat der *al*-Glucose. Leider ließ sich aber gerade wegen dieser Schwerlöslichkeit die Vermutung durch Molekulargewichts-Bestimmungen in Lösungen nicht stützen.

Was die Umsetzungen des Körpers angeht, so lassen sie sich alle unter der Annahme erklären, daß man es mit einem echten Oxy-aldehyd zu tun hat. Wie schon mitgeteilt ist, entsteht bei der Einwirkung von methylalkohol. Ammoniak der Di-benzamid-Körper. Das Tetrabenzooat gibt mit Anilin leicht ein Anilid, das durch Säuren wieder in die Komponenten aufspaltbar ist, es gibt unter bestimmten Bedingungen mit Mercaptan unter Eintritt von 2 schwefel-haltigen Gruppen das Mercaptal-Benzooat, von dem bei der Darstellung des Oxy-aldehyds ausgegangen war. Der beste Beweis, daß der Körper wie ein wahrer Aldehyd sich verhält, liegt in der Umsetzung mit Diazo-methan, die sehr leicht erfolgt. Wäre Formel III die richtige, so sollte Bildung eines Methyläthers, eines neuen Methyl-glucosids, erfolgen, während das entstandene Produkt bei der Prüfung auf die Gegenwart von Methoxyl vollkommen negativ reagierte. Eintritt einer CH_2 -Gruppe ist aber nach der Analyse sicher. Die Reaktion mit dem Diazo-methan ist darnach so erfolgt, wie bei einfachen Aldehyden¹¹⁾, indem der Aldehyd sich in das Methylketon (IV) verwandelt hat.



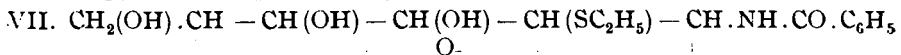
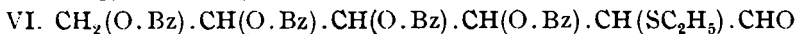
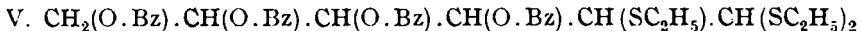
Gemäß der angenommenen Struktur reduziert der Körper lebhaft Fehlingsche Lösung.

Als echter Aldehyd verhielt sich das Tetrabenzooat schließlich auch noch gegenüber Alkoholen, mit denen es genau wie das Pentabenzooat der *al*-Glucose²⁾ — wie übrigens auch ganz analog von Wolfrom³⁾ beim Pentaacetat der *al*-Galaktose beschrieben ist —, ein Halbacetal bildet, das seinen Alkohol leicht wieder abgibt, und dem bei Gegenwart von Wasser leicht etwas Halbhydrat beigemischt ist. Aus allem ist zu folgern, daß dieser Oxy-aldehyd der Zuckergruppe keine übermäßige Neigung zeigt, in die isomere Form III mit Äthylenoxydring überzugehen. Es hat dies insofern Interesse, als ja derartige Äthylenoxydriinge zeitweise in gewissen Zuckern, beispielsweise beim Rohrzucker, angenommen worden sind.

Die Umsetzung des Tetrabenzooats mit Mercaptan kann, wie oben schon angedeutet ist, nicht nur in einer Richtung verlaufen. Arbeitet man ohne Katalysator, so bildet sich ein sehr leicht wieder spaltbares und deswegen noch nicht rein isoliertes Halbmercaptal, das beim Zusammenbringen mit Alkohol in das Halbacetal übergeht. Leitet man dagegen Chlorwasserstoff in eine Chloroform-Lösung ein, so reagiert der Körper unter Wasser-Abspaltung

¹¹⁾ Man vergl. besonders Schlotterbeck, B. 40, 479 [1907], 42, 2559 [1909].

mit dem Mercaptan. Unterbricht man rechtzeitig, so erhält man das oben erwähnte Di-äthylmercaptan, läßt man längere Zeit stehen oder geht von vornherein vom Di-äthylmercaptan aus, so erhält man ein neues Produkt, das unter Abspaltung von einem zweiten Mol Wasser noch ein drittes Mol Mercaptan gebunden enthält. Da eine Abspaltung von Benzoyl nicht erfolgt, kommt dafür nur die Struktur V in Frage, die man bezeichnen könnte als das 3.4.5.6-Tetrabenzoyl-1.1-diäthylmercaptan der 2-Thioäthylal-glucose.



Daß die angenommene Struktur richtig ist, ergibt sich daraus, daß man einerseits den Körper mit Laugen verseifen kann, wobei er nur seine 4 Benzoylreste verliert, andererseits mit Quecksilberchlorid 2 Mol. Mercaptan leicht abspaltbar sind, es entsteht Körper VI, der bei der Umsetzung mit methylalkohol. Ammoniak seine Benzoylreste verliert, aber eigenartigerweise nicht einen Di-benzamid-Körper gibt, sondern, unter Rückbildung eines Ringes, der willkürlich in der 1.5-Stellung angenommen ist, ein Mono-benzamid-Produkt VII.

Sieht man von dieser eigenartigen Reaktion mit dem Mercaptan ab, so ist auch beim Studium des Tetrabenzoyls die Schlußfolgerung des ersten Teils der Arbeit bestätigt, daß durch Benzoylgruppen die Aldehydform der Glucose erheblich stabilisiert ist. Trotz der Gegenwart einer freien Hydroxylgruppe ist von einer Wanderung von Benzoyl unter Umklappen zu einer Ringform nichts zu merken, der Körper reagiert als echter Oxy-aldehyd. Eine der dringendsten Aufgaben wird es jetzt sein zuzusehen, wieweit diese Gesetzmäßigkeit erhalten bleibt, wenn man mit der Zahl der Benzoylreste noch weiter heruntergeht oder andere, besonders auch in biologischen Materialien vorkommende Säure-Gruppen an Stelle von Benzoyl einführt.

Diese Arbeit erfreute sich der sehr dankenswerten materiellen Unterstützung durch die Deutsche Forschungs-Gemeinschaft (Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft).

Beschreibung der Versuche¹²⁾.

Überführung von *al*-Glucose-pentabenzoyl mit methylalkohol. Ammoniak in Glucose-Dibenzamid (M.).

In eine Lösung von 3 g *al*-Glucose-pentabenzoyl, über ihre Bisulfit-Verbindung gereinigt, in 100ccm Methylalkohol wurde trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet und am folgenden Tage unter vermindertem Druck bei etwa 50° Methylalkohol und Ammoniak entfernt. Der Rückstand, ein von Krystallen durchsetzter, dunkel gefärbter Sirup, wurde aus 96-proz. Alkohol umgelöst. Das Glucose-Dibenzamid schied sich in Form von langen farblosen Nadeln aus. Ausbeute: 0.75 g. Schmp. nach 3-maligem Umkrystallisieren 202° unt. Zers.

¹²⁾ Die von Dr. Mühlischlegel durchgeführten Versuche sind mit einem M. bezeichnet, Dr. Schinle hat das Tetrabenzoyl der *al*-Glucose untersucht.

0.1531 g Sbst. (bei 80° im Vak. über P_2O_5 getrocknet.): 0.3337 g CO_2 , 0.0803 g H_2O . — 12.12 mg Sbst.: 0.790 ccm N (22°, 731 mm).

$C_{20}H_{24}O_7N_2$ (404.21). Ber. C 59.37, H 5.98, N 6.93. Gef. C 59.44, H 5.87, N 7.24.

0.401 g Sbst., in Pyridin zu 25 ccm gelöst, drehen im 2-dm-Rohr 0.05° nach rechts: $[\alpha]_D^{20} = +1.5^\circ$.

Bei gewöhnlicher Temperatur kaum löslich in Wasser, Aceton, Alkohol, in der Wärme löslich; löslich auch in heißem Eisessig und Essigsäure-anhydrid, leicht löslich in Pyridin, sonst überall unlöslich. Reduziert Fehlingsche Lösung erst nach kurzem Aufkochen mit Salzsäure von 15—20%. Bei alkalischer Verseifung in der Hitze bilden sich neben Ammoniak etwa 2 Mole Benzoesäure.

Verseifung von 3.5.6-Tribenzoyl-glucofuranose mit methylalkohol. Ammoniak.

Für jedes Gramm der Doppelverbindung obigen Tribenzoats mit Tetrachlorkohlenstoff nimmt man 5 ccm Methylalkohol, der mit Ammoniak gesättigt ist und läßt damit 48 Stdn. stehen. Dann verdunstet man in Vakuum auf ein kleines Volumen und fällt mit Äther. Die Fällung ist ein Gemisch von Glucose und Di-benzamid-Körper, von denen der letztere in viel Aceton löslich ist. Den Rückstand aus dem Aceton krystallisiert man aus absol. Alkohol um und erhält so 0.1 g eines Produktes, das nach Schmp. (202°) und N-Gehalt (7.10 statt 6.93%) durchaus identisch ist mit dem *al*-Glucose-Dibenzamid, wie es beim vorhergehenden Versuch erhalten wurde. Die isolierte Menge, die nicht die Gesamtmenge darstellt, da der Körper in Gemischen viel löslicher ist als in reiner Form, vermehrt sich nicht, wenn man dem zur Verseifung benutzten ammoniakalischen Methylalkohol von vornherein Benzamid zusetzt. Es erscheint deshalb wahrscheinlicher, daß der angewandten Tribenzoyl-glucose schon Aldehydform beigemischt war, als daß letztere erst in der ammoniakalischen Lösung gebildet wurde.

Umsetzungen von Mannose-cyanhydrin (M.).

Das bereits von Mikšič¹⁰⁾ beschriebene Mannose-cyanhydrin wird zweckmäßig folgendermaßen erhalten: 2 g Mannose wurden in 1.5 ccm Wasser gelöst und die kalte Lösung mit 0.5 ccm wasser-freier Blausäure und einer Spur verd. Ammoniak versetzt. Nach 20 Min. konnte durch Reiben mit dem Glasstab die Krystallisation des Cyanhydrins hervorgerufen werden. Im Laufe der nächsten $\frac{1}{2}$ Stde. wurde allmählich noch 1 ccm wasser-freie Blausäure zugefügt. 1 Stde. nach Beginn des Versuchs wurde mit 96-proz. Alkohol verdünnt und nach einer weiteren $\frac{1}{2}$ Stde. vom Krystallbrei abfiltriert. Ausbeute 1.1 g. Läßt man länger stehen, so ist dem ausgefallenen Cyanhydrin mehr und mehr Säure-amid beigemischt. Der Körper läßt sich aus blausäure-haltigem Wasser durch Zugabe von Alkohol umkrystallisieren. Lange Nadeln. Schmp. 122°. Die Eigenschaften des Cyanhydrins stimmen mit der Beschreibung von Mikšič überein. Durch Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin bei Zimmer-Temperatur wurde das ebenfalls bereits von Mikšič¹⁰⁾ beschriebene Hexaacetat vom Schmp. 124—125° erhalten.

Überführung des Mannose-Cyanhydrin-Hexaacetates in Mannose-Diacetamid: In einer mit trockenem Ammoniak gesättigten Lösung von 2.5 g Silbernitrat in 100 ccm Methylalkohol wurden 5 g des Hexaacetats gelöst. Am folgenden Tage wurde von einer sich als Nebenprodukt abscheidenden Silber-Komplexverbindung abfiltriert. Nach Abdestillieren des Methylalkohols und Ammoniaks im Vakuum bei mäßig erhöhter Temperatur wurde wieder in Methylalkohol aufgenommen, vom AgCN

abfiltriert und das Filtrat zur Ausfällung des Silbers mit der eben hinreichenden Menge methylalkohol. Salzsäure versetzt. Das Filtrat lieferte im Vakuum einen Rückstand, der beim Verreiben mit Alkohol fest wurde. Sehr langgestreckte Prismen aus heißem Alkohol. Schmp. 219° unt. Zers. Ausbeute 1 g. Wird aus heißem Wasser oder aus etwa 50-proz. Alkohol umkrystallisiert, so scheidet sich das Mannose-Diacetamid mit 1 Mol. Krystallwasser aus. Schmp. 219° nach Sintern.

0.1623 g Sbst. (bei gewöhnl. Temperatur im Vak. über H_2SO_4 getrockn.): 0.2399 g CO_2 , 0.1095 g H_2O . — 4.688 mg Sbst.: 0.400 ccm N (23°, 734 mm). $C_{10}H_{20}O_7N_2 \cdot 1H_2O$ (298.19). Ber. C 40.24, H 7.44, N 9.39. Gef. C 40.31, H 7.55, N 9.33.

Infolge der geringen Löslichkeit konnte keine Drehungs-Bestimmung durchgeführt werden. Leicht löslich in heißem Wasser; in kaltem Wasser kaum löslich, mäßig löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol und in heißem Eisessig. In heißem Essigsäure-anhydrid tritt Lösung ein, doch findet dabei anscheinend sofort Acetylierung statt. Der Körper reduziert Fehlingsche Lösung nach längerem Kochen nur sehr schwach, nach vorherigem Erhitzen mit starker Salzsäure tritt sofort Reduktion ein.

Die Benzoylierung von Mannose-Cyanhydrin führte zum Hexabenzooat.

Zu einer Lösung von 66 g Benzoylchlorid (etwa 10 Mol. auf 1 Mol. Cyanhydrin) und 37.6 g Pyridin in 200 ccm Chloroform wurden 7 g Mannose-Cyanhydrin gegeben. Am folgenden Tage wurde die Chloroform-Lösung mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum bei mäßig erhöhter Temperatur abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde bis zum Festwerden mit Petroläther verrieben. Zur Krystallisation wurde der Körper in wenig Aceton gelöst und viel heißer Alkohol zugegeben. Beim Erkalten der Lösung schied er sich in Form von kurzen Prismen aus. Ausbeute 23.8 g. Schmp. nach 3-maligem Umlösen aus Aceton und Alkohol 161–162°. Leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform und Pyridin, mäßig löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Äther.

0.1628 g Sbst. (bei 60° im Vak. über P_2O_5 getrockn.): 0.4226 g CO_2 , 0.0665 g H_2O . — 16.409 mg Sbst.: 0.26 ccm N (24°, 728 mm).

$C_{49}H_{37}O_{12}N$ (831.3). Ber. C 70.73, H 4.49, N 1.68. Gef. C 70.80, H 4.57, N 1.71.

0.2079 g, in Chloroform zu 10 ccm gelöst, drehen im 2-dm-Rohr 1.26° nach rechts: $[\alpha]_D^{20} = +30.3^{\circ}$.

Verseifung des Hexabenzooats mit methylalkohol.-ammoniakal. Silberlösung: In einer Lösung von 2 g Silbernitrat in 250 ccm konz. methylalkohol. Ammoniak wurden 8 g Mannose-Cyanhydrin-Hexabenzooat auf der Schüttelmaschine in Lösung gebracht. Nach 2 Tagen wurden unter vermindertem Druck bei mäßig erhöhter Temperatur Methylalkohol und Ammoniak abdestilliert. Der Rückstand wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser digeriert und der darin unlösliche Anteil zur Entfernung von Benzamid mit Essigester ausgekocht. Bei weiterer Behandlung mit heißem Alkohol blieb Silbercyanid zurück, während sich aus der alkohol. Lösung Mannose-Dibenzamid in Form von langen Nadeln ausschied. Ausbeute 1.5 g. Schmp. nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol 226° unt. Zers. Wenig löslich in heißem Wasser, in der Hitze löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Essigsäure-anhydrid, leicht löslich in Pyridin. Fehlingsche Lösung wird erst nach kurzem Erhitzen mit Salzsäure reduziert.

0.185 g Sbst. (bei 60° im Vak. über P_2O_5 getrockn.): 0.4020 g CO_2 , 0.0964 g H_2O . — 8.045, 6.979 mg Sbst.: 0.510 ccm N (21°, 738 mm), 0.460 ccm N (24°, 739 mm).

$C_{20}H_{24}O_7N_3$ (404.2). Ber. C 59.37, H 5.98, N 6.93. Gef. C 59.26, H 5.83, N 7.01, 7.22.

0.1242 g Stbst., in Pyridin zu 5 ccm gelöst, drehen im 1-dm-Rohr 0.09° nach rechts: $[\alpha]_D^{25} = +3.6^{\circ}$.

Das bei der Herstellung des Mannose-Dibenzamids zur Entfernung der Silber- und Ammoniumsalze verwendete Wasser wurde ebenfalls auf Benzamid-Derivate der Mannose hin untersucht. Nach Ausfällung des Silbers durch Salzsäure, Abdestillieren des Filtrats im Vakuum bei mäßig erhöhter Temperatur, Extraktion des Rückstandes mit Benzol oder Essigester blieb in sehr geringer Ausbeute ein am besten aus heißem Wasser krystallisierbarer Körper zurück. Lange Nadeln, die sich bei 230° zu zersetzen begannen und nach 3-maligem Umkrystallisieren unscharf bei etwa 254° schmolzen.

7.089, 7.786 mg Stbst.: 0.32 ccm N (20° , 729 mm), 0.36 mm N (20° , 729 mm).
 $C_{13}H_{17}O_6N$ (283.15). Ber. N 4.95. Gef. N 4.95, 5.08.

Es liegt also Mannose-Monobenzamid vor. In heißem Wasser etwas leichter, in Alkohol und Methylalkohol viel schwerer löslich als die Dibenzamid-Verbindung. Mäßig löslich in heißem Eisessig. Sonst überall unlöslich, auch in Pyridin. Fehlingsche Lösung wird erst nach kurzem Erhitzen mit starker Salzsäure reduziert.

Der Körper ist wohl durch die Einwirkung der bei Ausfällung des überschüssigen Silbers freierwerdenden Salpetersäure auf die Dibenzamid-Verbindung entstanden. Auch als bei der Herstellung dieser so verfahren wurde wie bei der Herstellung der Diacetamid-Verbindung, also ohne die Silber- und Ammoniumsalze vorher mit Wasser zu entfernen, konnte der Monobenzamid-Körper erhalten werden.

Versuch zur Einwirkung von Benzamid auf Mannose-Cyanhydrin: In einer mit trockenem Ammoniak gesättigten Lösung von 2.5 g Silbernitrat und 4 g Benzamid in 100 ccm Methylalkohol wurden 2.5 g Mannose-Cyanhydrin gelöst. Nach 2 Tagen wurde von einer ausgeschiedenen Silber-Komplexverbindung abfiltriert und bei der weiteren Aufarbeitung genau so wie bei der Verseifung des Mannose-Cyanhydrin-Hexabenzozoats verfahren. Aus der alkohol. Lösung konnte kein Benzamid-Körper isoliert werden. Es wurde daher der zuerst erhaltene, wäßrige Auszug auf Mannose geprüft. Er wurde mit Salpetersäure schwach angesäuert und das Silber mit Natriumchlorid ausgefällt. Nach Eintragen von Natriumacetat in das Filtrat wurde dieses mit essigsaurer Phenylhydrazin-Lösung versetzt. Alsbald schied sich Mannose-Phenylhydrazon in großen Mengen ab. Ausbeute: 2.5 g. Schmp. 197° , Misch-Schmp. mit Mannose-Phenylhydrazon 197° .

Geschwindigkeit der Addition von Blausäure an verschiedene Zuckerarten (M.).

$\frac{1}{100}$ Mol des betreffenden Zuckers wurde in einem 50-ccm-Meßkolben in wenig Wasser gelöst. Hierzu wurden 20 ccm einer HCN-Lösung gegeben, welche die dem Zucker annähernd entsprechende Menge HCN enthielt (erhalten durch Lösen von 5 ccm wasser-freier Blausäure zu 250 ccm in Wasser). Nach Zufügen von 10 ccm $\frac{1}{100}$ -Ammoniak-Lösung wurde bis zur Marke aufgefüllt und in einen Kühlschrank gestellt, dessen Temperatur zwischen $5\frac{1}{2}$ und $6\frac{1}{2}^{\circ}$ konstant gehalten wurde. Nach den in der Tabelle angegebenen Zeiten wurden schnell 5 ccm abpipettiert und mit überschüssiger $AgNO_3$ -Lösung, die einige Tropfen verd. Salpetersäure enthielt, das nicht an Zucker gebundene CN gefällt. In saurer Lösung spaltet das gebildete Cyanhydrin keine Blausäure ab. Bei vollständiger Nitril-Bildung mußten 5 ccm der Reaktionsflüssigkeit $\frac{1}{1000}$ Mol. Blausäure, entspr. 133.9 mg $AgCN$, verbrauchen. Bei einem entsprechenden Blindversuch ohne Zucker wurden bei einer Lösung 134.3 mg $AgCN$, bei einer anderen 138.3 mg $AgCN$ gefunden.

	5 ccm der Lösung enthielten g Zucker	Gesamt- Blausäure in 5 ccm der Lösung, entspr. mg AgCN	Gebundene HCN (als AgCN in mg angegeben), entspr. % entstandenes Cyanhydrin		
			Nach 1½ Stdn.	Nach 5 Stdn.	Nach 24 Stdn.
Glucose ...	0.18010	138.4	12.5mg = 9.3%	19.5mg = 14.6%	46.7mg = 34.9%
	0.18010	138.4	11.3mg = 8.4%	23.2mg = 17.3%	47.4mg = 35.4%
Mannose ..	0.18010	134.3	47.0mg = 35.1%	102.2mg = 76.4%	—
	0.18009	138.4	49.0mg = 36.6%	99.5mg = 74.4%	—
Galaktose .	0.18012	134.3	38.9mg = 29.1%	70.3mg = 52.5%	—
Fructose ..	0.18010	134.3	34.2mg = 25.6%	54.2mg = 40.5%	—
Maltose ... (Hydrat)	0.36020	138.4	8.8mg = 6.6%	16.0mg = 11.9%	48.1mg = 35.9%
Lactose ... (Hydrat)	0.36020	138.4	8.2mg = 6.1%	18.1mg = 13.5%	46.5mg = 34.7%

3.4.5.6-Tetrabenzoyl-*al*-glucose (II).

10 g Tetrabenzoyl-glucose-äthylmercaptal (I) werden in 300 ccm alkohol-freiem Aceton in einem Drei-Hals-Kolben gelöst. Nach Zugabe von 20 g Quecksilberchlorid und 10 g Bariumcarbonat wird 6 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei, um Stoßen zu vermeiden, mittels eines abgedichteten Rührers lebhaft gerührt wird. Das Reaktionsprodukt ist infolge seiner Schwerlöslichkeit in Aceton in dem Niederschlag zusammen mit dem Mercaptan-Quecksilberchlorid und den Bariumsalzen enthalten. Zur Isolierung des Reaktionsprodukts wird der mit Aceton gut gewaschene und getrocknete Niederschlag mit 100 ccm konz. Salzsäure aufgekocht, wodurch die Mercaptan-Quecksilberverbindung gelöst und das überschüssige Bariumcarbonat in Chlorid verwandelt wird. Man filtriert durch eine Jenaer Glasfilter-Nutsche und verdrängt die Salzsäure allmählich durch Wasser; zuletzt wird mit Aceton nachgewaschen. Die übrig bleibenden Krystalle bestehen aus fast reiner Tetrabenzoyl-*al*-glucose. Ausbeute 7.5 g. Einmal aus Acetylen-tetrachlorid oder aus viel Eisessig umkrystallisiert, ist der Körper rein: Schmp. 220—222°. Die Tetrabenzoyl-*al*-glucose ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich. Heiß lösen nur Acetylen-tetrachlorid, Nitro-benzol, Pyridin, außerdem viel Eisessig. Durch längeres Kochen mit Alkohol verwandelt sich der Aldehyd allmählich in sein Halbacetal.

Infolge dieser großen Schwerlöslichkeit konnte keine Drehungs-Bestimmung ausgeführt werden, ebenso versagten Molekulargewichts-Bestimmungen. In Campher, nach der Methode von Rast, trat beim Schmelzpunkt Zersetzung ein.

0.2016 g Sbst.: 0.5050 g CO₂, 0.0917 g H₂O.

C₃₄H₂₈O₁₀ (596.22). Ber. C 68.4, H 4.7. Gef. C 68.3, H 5.1.

Die *al*-Glucose reduziert bei Gegenwart von etwas Alkohol Fehlingsche Lösung. Hervorzuheben ist die große Empfindlichkeit der *al*-Glucose gegen Laugen. Übergießt man die Substanz mit Kalilauge und etwas Alkohol, so tritt sofort eine intensive Gelbfärbung auf, die langsam in braun übergeht. Mit methylalkohol. Ammoniak dagegen bildet sich Glucose-Dibenzamid.

1 g Tetrabenzoyl-*al*-glucose wurde in 20 ccm absol. Methylalkohol suspendiert und Ammoniak bei Zimmer-Temperatur eingeleitet. Dabei tritt sehr bald Lösung ein. Es wurde mit Ammoniak gesättigt und noch 24 Stdn. aufbewahrt. Die farblose Lösung wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Entfernung des entstandenen Benzamids mit wenig Alkohol verrieben. Ausbeute 0.5 g. Zur Analyse wurde

2-mal aus absol. Alkohol umkrystallisiert und über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Schmp. 202°. Der Körper ist nach Analyse und Drehung identisch mit der Dibenzamid-Verbindung der *al*-Glucose, die durch dieselbe Verseifungsart aus der Pentabenzoyl-*al*-glucose erhalten wird. Der Misch-Schmp. ist ohne Depression.

Anilid der 3.4.5.6-Tetrabenzoyl-*al*-glucose.

2.9 g des Aldehyds werden in 100 ccm absol. Alkohol suspendiert, 1 g Anilin zugefügt und unter Rückfluß bis zur Lösung erwärmt. Beim langsamen Abkühlen erstarrt der ganze Kolben-Inhalt zu einer Gallerte. Unter dem Mikroskop sind darin verfilzte, kleine Nadelchen erkennbar. Es wurde an der Pumpe abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.5 g. Das Anilid wurde aus Alkohol umgefällt, doch gelang es in keinem Falle, Krystalle ohne gleichzeitige amorphe Ausscheidung zu erhalten. Aus diesem Grunde ist auch der Schmelzpunkt unscharf: 118—120°, Sintern von 110° ab.

13.317, 12.742 mg Sbst. (im Vak. über P₂O₅ getrockn.): 0.272, 0.250 ccm N (22°, 739 mm).

C₄₀H₃₂O₉N (671.3). Ber. N 2.09. Gef. N 2.30, 2.20.

Das Anilid ist eine echte Schiffsche Base, die sich leicht mittels verd. Säuren in ihre Komponenten zerlegen läßt. 1 g des Anilids, in 20 ccm Aceton gelöst, ließ auf Zusatz von 1 Tropfen Salzsäure 0.6 g des Aldehyds ausfallen. Dieser schmolz, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 220°. Misch-Schmp. mit Tetrabenzoyl-*al*-glucose zeigte keine Depression.

Verwandlung der Tetrabenzoyl-*al*-glucose in ein Methyl-keton (IV) durch Diazo-methan.

Läßt man Diazo-methan in ätherischer Lösung auf die *al*-Glucose einwirken, so erfolgt eine äußerst langsame Reaktion. Selbst nach mehreren Tagen hat sich nur eine kleine Menge des Aldehyds gelöst. Aus der Lösung kann man das gebildete Keton isolieren. Weit rascher erfolgt die Umsetzung, wenn man in Chloroform-Lösung arbeitet. Den großen Einfluß des Lösungsmittels hat ja erst kürzlich Meerwein¹³⁾ betont. 2 g Tetrabenzoyl-*al*-glucose wurden in 50 ccm alkohol-freiem Chloroform suspendiert und in die Suspension Diazo-methan eingeleitet, das nach der Methode von Staudinger und Kupfer¹⁴⁾ aus 15 g Hydrazin hergestellt wurde. Nach 1-stgd. Stehen hört die Stickstoff-Entwicklung auf, und der größte Teil des Aldehyds ist in Lösung gegangen. Von einigen gröberen, ungelösten Partikeln wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand erstarrt krystallinisch. Zur Analyse wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 194° unt. Zers., nach geringem Sintern von 192° ab.

0.1722 g Sbst. (bei 56° im Vak. über P₂O₅ getrockn.): 0.4338 g CO₂, 0.0792 g H₂O
C₂₅H₂₀O₁₀ (610.2). Ber. C 68.83, H 4.95. Gef. C 68.70, H 5.14.

0.1739 g Sbst., zu 10 ccm in Chloroform gelöst, drehten im 2-dm-Rohr +1.70°:
[α]_D²⁵ = +48.9°.

Das Keton ist in der Kälte löslich in Chloroform, Aceton, Essigester. Heiß lösen Alkohol und Benzol, beim Abkühlen krystallisiert der größte Teil wieder aus. Äther, Ligroin, Petroläther lösen fast gar nicht. Reduziert Fehlingsche Lösung; ist gegen Laugen sehr empfindlich: Schon bei gewöhn-

¹³⁾ Meerwein, A. 484, 4 [1930].

¹⁴⁾ Staudinger u. Kupfer, B. 45, 505 [1912].

licher Temperatur tritt mit Kalilauge und etwas Alkohol starke Gelbfärbung auf. Diese Unbeständigkeit gegen Lauge, sowie das Nicht-vorhandensein einer Methoxylgruppe (Mikro-Methoxylbestimmung negativ) ergeben, daß sich aus dem Aldehyd in normaler Reaktion das entsprechende Keton gebildet hat.

Kondensation der Tetrabenzoyl-*al*-glucose mit Mercaptan.

Daß die Kondensation in verschiedenen Stufen vor sich gehen kann und zuerst zum Halb-mercaptal, dann zum Di-mercaptal und schließlich zum Körper V führt, ist schon im theoretischen Teil geschildert.

1) Halb-mercaptal und dessen Übergang in das Halb-acetal.

Das Halb-mercaptal wurde nicht in reiner Form gefaßt. Läßt man 1 g Tetrabenzoyl-*al*-glucose mit 10 ccm Mercaptan 24 Std. stehen, so ist das Produkt bis auf größere Teilchen in Alkohol in der Wärme löslich geworden, also nicht mehr Ausgangsmaterial. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einem Brei langer Nadeln. Der Schwefelgehalt dieser Krystalle ist 3,9%, für das Halb-mercaptal berechnen sich 4,9%. Es ist also schon ein Teil in das Halb-acetal übergegangen. Versuche, durch Wechsel des Lösungsmittels das reine Halb-mercaptal zu fassen, mißlangen. Durch Kochen mit Alkohol verliert der Körper seinen Schwefel völlig. Nach 3-maliger Krystallisation aus Alkohol war kein Schwefel-Gehalt mehr nachweisbar. Eine mit diesem schwefel-freien Material ausgeführte Äthoxyl-Bestimmung ergab 5,8% OC_2H_5 ; für das Halb-acetal ber. 7,0%. Es liegt also wohl ein mit etwas Hydrat vermischtes Halb-acetal vor. Durch mehrmaliges Krystallisieren aus absol. Alkohol ließ sich der Äthoxyl-Gehalt nicht mehr steigern. Das Halb-acetal wurde auch erhalten durch längeres Kochen des Aldehyds mit Alkohol.

Um das reine Methyl-halbacetal zu erhalten, wurden 2 g der Tetrabenzoyl-*al*-glucose mit 200 ccm absol. Methanol unter Feuchtigkeits-Abschluß bis zur Lösung unter Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht. Beim Abkühlen krystallisierte nur eine kleine Menge aus (0,2 g). Diese Substanz schmolz bei 215° unt. Zers. und ergab bei der Mikro-Methoxylbestimmung einen nur etwas zu geringen Wert.

13,610 mg Sbst.: 4,724 mg AgJ. — Ber. OCH_3 4,94. Gef. OCH_3 4,6.

Der noch in Lösung befindliche Teil schied sich auch auf Zusatz von Petroläther nicht ab, eine reichliche Krystallisation erfolgte aber beim längeren Stehen an der Luft. Offenbar krystallisiert ein mit Hydrat vermischtes Halb-acetal leichter.

2) Rückverwandlung der Tetrabenzoyl-*al*-glucose in Tetrabenzoyl-glucose-diäthylmercaptal.

Das Diäthylmercaptal erhält man aus dem freien Aldehyd am besten, wenn man in die Suspension von 1 g Aldehyd in 20 ccm Chloroform + 5 ccm Mercaptan Chlorwasserstoff bis zur Lösung einleitet. Sobald Lösung eingetreten ist, wird unterbrochen, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgeschüttelt und die Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach 2-maliger Krystallisation aus Alkohol schmilzt der Körper bei 166° ; der Misch-Schmp. mit Tetrabenzoyl-glucose-äthylmercaptal ist ohne Depression. Die Substanz ist identisch mit dem durch wäßrige Benzoylierung des Glucose-äthylmercaptals erhaltenen Tetrabenzoat²⁾.

12,491 mg Sbst. verbr. 7,05 ccm n_{100} -Lauge (Mikro-S-Bestimmung nach Pregl). $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{O}_8\text{S}_2$ (702,4). Ber. S 9,13. Gef. S 9,05.

0.4194 g Subst., zu 25 ccm in Chloroform gelöst, drehten im 2-dm-Rohr $+0.82^\circ$; $[\alpha]_D = +24.4^\circ$.

3) 1.1-Di-äthylmercaptan-3.4.5.6-tetrabenzoat der 2-Thioäthylglucose (V).

In eine Suspension von 10 g Tetrabenzoyl-*al*-glucose in 200 ccm Chloroform + 15 ccm Mercaptan wurde Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei löst sich der Aldehyd völlig auf. Es wurde noch 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgeschüttelt und die mit Chlorcalcium getrocknete Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt. Der erhaltene Sirup wurde mit Methanol verrieben, wodurch sich ein Teil des Trimercaptals als schwere, sandige Krystallmasse abschied. Durch Stehen im Eisschrank wurde die Krystallisation vervollständigt. Die Ausbeute beträgt bis zu 65% des Ausgangsmaterials. Nach 2-maligem Umlösen aus Methanol schmilzt der Körper bei $84-85^\circ$, von 79° ab leichtes Sintern. Durch langsames Abkühlen der Methanol-Lösung erhält man das Trimercaptan in Form großer, glasklarer Prismen. Derselbe Körper läßt sich auch aus dem Tetrabenzoat des *al*-Glucosemercaptals nach obiger Arbeitsvorschrift gewinnen. Die für die folgenden Versuche nötigen Mengen wurden auf diesem Wege gewonnen.

0.1937 g Subst. (bei 56° im Vak. über P_2O_5 getrockn.); 0.1809 g $BaSO_4$. — 14.908 mg Subst.: 12.2 ccm n_{100} -Lauge (S-Bestimm. nach Pregl).

$C_{40}H_{42}O_8S_3$ (746.5). Ber. S 12.9. Gef. S 12.8, 13.1.

Benzoyl-Bestimmung: 0.5905 g Subst., in $n/2$ -Na-Äthylat 48 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt, verbrauchten 31.6 ccm $n/10$ -Lauge = 56.2% Benzoyl; ber. 56.3% Benzoyl.

0.2519 g, zu 10 ccm in Aceton gelöst, drehten im 2-dm-Rohr $+2.90^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +57.6^\circ$.

Der Körper ist in der Kälte löslich in Aceton, Äther, Chloroform, Benzol. Essigester; in der Hitze in Methyl- und Äthylalkohol, beim Abkühlen erfolgt reichliche Krystall-Abscheidung. Etwas schwerer löst er sich in heißem Ligroin und in heißem Petroläther.

1.1-Di-äthylmercaptan der 2-Thioäthylglucose.

7.5 g Tetrabenzoat des *al*-Glucose-Trimercaptals (V) wurden in 80 ccm Na-Methylat gelöst und die Lösung 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Dann wurde mit n -Schwefelsäure genau gegen Phenol-phthalein neutralisiert und die Flüssigkeit im Vakuum zur Trockne verdampft. Natriumbenzoat und Natriumsulfat wurden mit wenig Wasser extrahiert und der Rückstand (2.6 g) aus 50 ccm Wasser umkrystallisiert.

Zur Analyse wurde 12 Stdn. im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 56° getrocknet oder nochmals aus Äther umkrystallisiert. — 7.621, 12.277 mg Subst.: 13.9, 22.35 ccm $n/100$ -Lauge (S-Bestimm. nach Pregl).

$C_{18}H_{26}O_4S_3$ (330.4). Ber. S 29.11. Gef. S 29.25, 29.19.

0.2199 g Subst., zu 10 ccm in Aceton gelöst, drehten im 2-dm-Rohr $+0.1^\circ$; $[\alpha]_D^{25} = +2.27^\circ$.

Das Trimercaptan der *al*-Glucose schmilzt bei 102° (von 101° ab leichtes Sintern). Es ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform, in der Hitze in Wasser und in viel Äther.

2-Thioäthyl-3.4.5.6-tetrabenzoyl-*al*-glucose (VI)

ließ sich durch partielle Mercaptan-Abspaltung aus dem Trimercaptal-Tetrabenzooat gewinnen: In einem Drei-Hals-Kolben mit Rückflußkühler und abgedichtetem Rührer löst man 3.7 g Trimercaptal-Benzooat in 100 ccm Aceton, fügt 4.5 g Quecksilberchlorid und 4 g Bariumcarbonat zu und erhitzt 4 Stdn. unter lebhaftem Rühren zum Sieden. Sodann wird filtriert und die Lösung unter Zusatz von etwas Bariumcarbonat im Vakuum zur Trockne verdampft. Den Trockenrückstand extrahiert man mit Chloroform. Die CHCl_3 -Lösung wird wieder eingengt und der zurückbleibende Sirup mit Wasser durchgeknetet, um das überschüssige HgCl_2 zu entfernen.

Der Sirup krystallisiert nach längerem Stehen, rascher durch Verreiben mit Ligroin. Ausbeute an Rohmaterial: 2.8 g. Durch 2-maliges Umlösen aus Ligroin (Sdp. 65—90°) erhält man den Körper in reiner Form. Schmp. 65—66°. Gut löslich in Aceton, Äther, Chloroform, Benzol. In der Hitze löslich in Alkohol und Ligroin. Fehlingsche Lösung wird beim Erwärmen lebhaft reduziert. Gegen Laugen allein sehr empfindlich; färbt sich wie die Aldehydform des Glucose-tetrabenzooats, mit Kalilauge, der man zur Erhöhung der Löslichkeit etwas Alkohol zugesetzt hat, schon in der Kälte intensiv gelb.

0.1617 g Sbst.: 0.400 g CO_2 , 0.0767 g H_2O . — 11.697, 13.487 mg Sbst.: 3.90, 4.50 ccm n_{D}^{100} -Lauge (S-Bestimm. nach Pregl).

$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{S}$ (640.3). Ber. C 67.47, H 5.04, S 5.00. Gef. C 67.53, H 5.31, S 5.34, 5.33.

0.1593 g Sbst., zu 10 ccm in Aceton gelöst, drehten im 2-dm-Rohr — 1.36°: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -42.7^\circ$.

Benzamid-Verbindung der 2-Thioäthyl-glucose (VII): Die Darstellung durch Verseifung des Benzooats der 2-Thioäthyl-glucose mit methylalkohol. Ammoniak erfolgte auf die gleiche Weise wie bei der Verseifung der Tetrabenzoyl-*al*-glucose: 1 g des Aldehyds wurden in 20 ccm mit Ammoniak gesättigtem Methylalkohol 48 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Nach dem Aufarbeiten blieben 0.45 g der rohen Benzamid-Verbindung, die 2-mal aus Wasser umgelöst wurde. Das Auskrystallisieren erfolgt nur langsam. Schmp. 186—190° unt. Zers.; die Substanz enthält nur 1 Stickstoff-Atom, ist also die Mono-benzamid-Verbindung.

8.759, 7.129 mg Sbst. (bei 56° im Vak. über P_2O_5 getrockn.): 0.353, 0.280 ccm N (24°, 736 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{NS}$ (327.2). Ber. N 4.28. Gef. N 4.49, 4.37.

Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. In der Hitze lösen Wasser und Alkohol. Aus alkohol. Lösung erfolgt die Krystallisation noch zögernder als aus Wasser.