

nur dann, wenn, wie bei Tyrosin, *p*-Kresol usw., auch bei starker Verdünnung des Farbstoffes, z. B. durch Eingießen von 1 ccm der 0.1-proz. Lösung unmittelbar nach Durchführung der Reaktion in 100 ccm Wasser, die Färbung noch intensiv rot bzw. violett sichtbar bleibt. Bei  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol ist der vergleichende Versuch von vornherein bei einer Verdünnung 1 : 10000 oder 1 : 100000 zu machen.

Mit der Untersuchung der sich bildenden Farbstoffe und der weiteren Aufklärung des Reaktions-Mechanismus sind wir beschäftigt.

Wir möchten nicht verfehlen, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Unterstützung der Arbeit, ferner den HHrn. Geheimrat Abderhalden, Halle, Privatdoz. Dr. Küntzel, Darmstadt, Prof. Schrauth, Berlin und der Gesellschaft für Teerverwertung G. m. b. H. in Duisburg-Meiderich für die Überlassung von Präparaten bestens zu danken.

### 91. Kurt Brass und Eduard Kurz: Versuche zur Herstellung von Estern der Zucker mit Monochlor-essigsäure.

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]  
(Eingegangen am 9. Februar 1933.)

Unsere ursprüngliche Absicht war es, den Tri-ester der Monochlor-essigsäure der Cellulose herzustellen, was von anderer Seite bisher vergeblich versucht worden ist<sup>1</sup>). Es ist jedoch nicht gelungen, unsere Absicht zu verwirklichen, sondern wir gelangten, ähnlich wie H. Rudy<sup>1</sup>), nur zu Estern einer stark abgebauten Cellulose, deren Chlorgehalte zwischen 22 und 28.5 % schwankten und deren Kupferzahlen 6.03—8.19 betrugten<sup>2</sup>). Einem Cellulose-tri-monochloracetat entsprechen 27.17 % Chlor.

Daraufhin wendeten wir uns der Glucose zu, deren Monochlor-essigsäure-ester gleichfalls unbekannt sind. Die Einwirkung des Anhydrids der Monochlor-essigsäure allein oder in Gegenwart von Zinkchlorid oder konz. Schwefelsäure auf  $\beta$ -*D*-Glucose ergab glasige Präparate, deren Chlorgehalte zwischen 19.24 und 29.5 % lagen (Penta-monochloracetyl-glucose enthält 31.52 % Chlor) und deren Drehwerte (nahe an +60°) darauf hinweisen, daß eine teilweise Umlagerung der  $\beta$ -Form in die  $\alpha$ -Form eingetreten war. Überdies ergab die Verseifung der Veresterungsprodukte mit Baryt keine Glucose, wohl aber war die letztere erst dann einwandfrei nachzuweisen, nachdem die Verseifungsprodukte der Hydrolyse unterworfen worden waren.

Daraus muß geschlossen werden, daß bei diesen Versuchen nicht nur Veresterung, sondern auch Kondensation des Zuckers eingetreten war. Von zwei Veresterungsprodukten konnten hygroskopische, nicht krystallisierte Pyridiniumsalze<sup>3</sup>) erhalten werden, deren Zusammensetzung den Schluß erlaubt, daß in dem einen Fall, gerechnet auf 1 Mol. Tetra-monochloracetyl-glucose 3 Mol., in dem anderen Fall sogar 4 Mol. Pyridin eingetreten sind<sup>2</sup>).

<sup>1</sup>) W. L. Barnett, Journ. Soc. chem. Ind. **40**, 253 [1921]; C. **1922**, I 630; Soc. Usines chim. Rhône-Poulenc, Franz. Pat. 672 220 [1929]; H. Rudy, Dissertat. München 1928; Cellulose-Chem. **13**, 49 [1932]; Hrn. Prof. R. Kuhn (Heidelberg) sei auch an dieser Stelle für die Überlassung der Dissertation bestens gedankt.

<sup>2</sup>) Näheres siehe E. Kurz, Dissertat. Dtsch. Techn. Hochsch. Prag 1932.

<sup>3</sup>) E. Fischer u. K. Raske, B. **43**, 1750 [1910].

Auch bei der Veresterung der Fructose mit Chlor-essigsäure-anhydrid ist es nicht gelungen, den 5-fach veresterten Zucker zu gewinnen<sup>2)</sup>. Allem Anschein nach reagieren nur 3 Hydroxylgruppen der Fructose<sup>4)</sup>, und außerdem scheint Anhydrierung eingetreten zu sein. Die Reaktionsprodukte enthielten nämlich etwa 25% Chlor, während sich für eine Tri-monochloracetyl-fructose 25,98% und für ein Tri-monochloracetyl-fructosan 27,17% Chlor berechnen. Die Pyridiniumchloride ließen sich hier gleichfalls herstellen.

Erfolgreicher waren wir bei der Umesterung<sup>5)</sup> der peracetylierten Zucker mit Monochlor-essigsäure, die durchwegs zu krystallisierten Produkten führte. So konnten wir aus  $\beta$ -Pentacetyl-glucose die Aceto-monochloraceto-glucopyranose in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form (I und II) und die  $\alpha$ -Form der Aceto-di-monochloraceto-glucopyranose (III) rein darstellen. Eine durchgreifende Umesterung der Glucose ist also nicht gelungen. Der Monochlor-acetyl-Rest konnte nur 1-mal, und zwar am Kohlenstoff 1 (I und II) bzw. 2-mal, d. h. in den Stellungen 1 und 6 (III), eingeführt werden. Der Beweis für die Konstitutionen von I und II ist durch die Umwandlung sowohl der  $\alpha$ -Aceto-monochloraceto-glucopyranose als auch ihrer  $\beta$ -Form in die  $\alpha'$ -Aceto-bromglucose<sup>6)</sup> erbracht worden. Damit ist auch erwiesen, daß in der  $\alpha$ -Aceto-di-monochloraceto-glucopyranose (III) der eine Monochlor-acetyl-Rest sicher in der Stellung 1 haftet. Für die Stellung 6 des zweiten Monochlor-acetyl-Restes spricht die Tatsache, daß auch die von E. Fischer und E. F. Armstrong<sup>7)</sup> aus Glucose-pentacetat und flüssigem Bromwasserstoff erhaltene  $\beta$ -Aceto-dibrom-glucose als  $\alpha$ -1.6-Dibrom-2.3.4-triacetyl-glucopyranose anzusprechen ist.

Die chlor-acetylierten Zucker I, II und III zeichnen sich durch sehr gute Krystallisationsfähigkeit aus; besonders schön, in langen Nadeln, krystallisieren I und III; II krystallisiert in kurzen, derben Nadeln, so daß er schon äußerlich leicht von I unterschieden werden kann. Alle drei Zuckerester sind sehr leicht verseifbar; der Monochlor-acetyl-Rest wird schon beim Kochen mit Alkohol oder mit Wasser abgespalten. Der reine krystallisierte Zucker II läßt sich durch Behandlung in dem gleichen Veresterungsgemisch, mit dessen Hilfe er bei der Umesterung entstand, und unter den gleichen Bedingungen, wieder sterisch umlagern; man erhält nach einer bestimmten Zeit und bei einer bestimmten Temperatur ein etwa gleiche Mengen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form enthaltendes Gemisch. Trotzdem also der Chlor-acetyl-Rest schon in der  $\beta$ -Stellung haftet, wird er wieder abgespalten, um daraufhin in der  $\alpha$ -Stellung neu einzutreten.

Wird das Octacetat der Cellobiose der Umesterung mit Hilfe von Monochlor-essigsäure unterworfen, so erhält man eine  $\alpha$ -Monochloracetyl-heptacetyl-cellobiose, in der der Monochlor-acetyl-Rest an dem Kohlenstoff 1 haftet. Diese Konstitution konnte durch die Umwandlung des gemischten Esters der Cellobiose in Aceto-bromcellobiose festgelegt werden.

<sup>4)</sup> W. Will u. E. Lenze, B. **31**, 76 [1898], konnten bei der Veresterung der Fructose mit Salpetersäure auch nur einen Tri-ester, nämlich Laevulosan-trinitrat, erhalten.

<sup>5)</sup> F. von Arlt, Monatsh. Chem. **22**, 144 [1901]; Z. H. Skraup u. R. Kremann, Monatsh. Chem. **22**, 375 [1901]; E. Fischer u. E. F. Armstrong, B. **34**, 2885 [1901]; W. Koenigs u. E. Knorr, B. **34**, 974 [1901]; P. Brigl, Ztschr. physiol. Chem. **116**, 1 [1921].

<sup>6)</sup> P. Brigl u. H. Keppler, B. **59**, 1588 [1926].

<sup>7)</sup> B. **35**, 833 [1902].

Das Studium dieser Umesterung an Zuckern und auch an Kohlenhydraten setzen wir fort. Insbesondere haben wir die Umesterung des Methyl-glucosids in Angriff genommen.

### Beschreibung der Versuche.

$\alpha$ -Aceto-[monochlor-aceto]-glucopyranose  
( $\alpha$ -1-[Monochlor-acetyl]-2.3.4.6-tetracetyl-glucopyranose).

20 g  $\beta$ -Pentacetyl-glucose wurden in einem Gemisch von 80 g Monochlor-essigsäure und 30 g ihres Anhydrids<sup>8)</sup> 20 Min. auf 130° erhitzt. Darauf wurde auf 65° abgekühlt, mit 140 ccm Chloroform verdünnt, dann mit Wasser und verd. Natriumbicarbonat-Lösung säure-frei geschüttelt und die Washwässer mit Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen engt man die vereinigten Chloroform-Lösungen auf 100 ccm ein. Nach Zusatz von Petroläther (Kahlbaum, für Fett-Bestimmung, Sdp. 30–50°) bis fast zur bleibenden Trübung und 2-stdg. Stehen im Eisschrank hatte sich eine erste Fraktion farbloser, harter, glänzender Nadeln in Drusen (Durchmesser 3 mm) abgeschieden. Mit Petroläther waschen und bei 90° und 15 mm trocknen. 11.0 g, Schmp. 119–123° (Cl 8.17,  $[\alpha]_D^{19} = +92.28^\circ$ ). 8.8 g aus Tetrachloräthan-Petroläther wiederholt umkrystallisiert: 3.59 g, Schmp. 129–130° nach 5-maligem Umkrystallisieren konstant. Farblose, harte, stark glänzende, 1–2 cm lange Nadeln.

0.1494 g Sbst.: 0.0502 g AgCl.

$C_{16}H_{21}O_{11}Cl$ . Ber. Cl 8.35. Gef. Cl 8.31.

$c = 6.829$ ,  $l = 2$ ,  $\alpha = +13.759^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{19} = +100.74^\circ$  (in Tetrachlor-äthan).

1.40 g  $\alpha$ -Aceto-[monochlor-aceto]-glucose (Schmp. 129.5–130°) schüttelte man bei 5° mit 3 ccm Bromwasserstoff-Eisessig. Darauf wurde die Temperatur auf 17° ansteigen gelassen. Nach insgesamt 2 Stdn. mit 30 ccm Chloroform verdünnen, mit je 100 ccm Eiswasser 5-mal ausschütteln und die Washwässer jeweils mit 20 ccm Chloroform ausziehen. Die vereinigten, getrockneten Chloroform-Lösungen wurden im Vakuum auf 3 ccm eingengt. Nach Zusatz von Petroläther bis fast zur bleibenden Trübung und Einstellen in eine Eis-Kochsalz-Mischung schieden sich farblose Krystallnadeln von Aceto-bromglucose in Drusen ab. Mit Petroläther gewaschen und bei 50° und 15 mm getrocknet: 0.302 g, Schmp. 87.2–88°. Ihre Mischung mit einer anderen Aceto-bromglucose (Schmp. 88°) schmolz bei 87–88°.

$C_{14}H_{19}O_9Br$ . Ber. Br 19.44. Gef. Br 19.51.

$c = 0.820$ ,  $l = 2$ ,  $\alpha = +3.279^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +199.84^\circ$  (in Chloroform).

$\beta$ -Aceto-[monochlor-aceto]-glucopyranose  
( $\beta$ -1-[Monochlor-acetyl]-2.3.4.6-tetracetyl-glucopyranose).

40 g  $\beta$ -Pentacetyl-glucose erhitzt man in einem Gemisch von 160 g Monochlor-essigsäure und 60 g ihres Anhydrids 20 Min. auf 120°.

<sup>8)</sup> Monochlor-essigsäure-anhydrid wurde nach C. A. Bischoff u. P. Walden, B. 27, 2949 [1894], bei der Destillation von Monochlor-eesigsäure (aus Chloroform, Schmp. 63°, ber. Cl 37.53 %, gef. Cl 37.77 %) mit Phosphorpenoxyd gewonnen und entsprach in seinen Eigenschaften den Angaben der Literatur. Schmp. 46–47°. Ber. Cl 41.48 %, gef. Cl 41.45 %. Monochlor-essigsäure und Phosphorpenoxyd hat der Verein für chem. u. metallurg. Produktion, Aussig in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Nun wird auf 65° abgekühlt, mit 200 ccm Chloroform verdünnt und dann wie oben weiter verfahren. Die vereinigten Chloroform-Lösungen werden nach dem Trocknen auf 200 ccm eingengt und daraus das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Petroläther fast vollständig gefällt. 34.6 g, Schmp. 104 bis 109° (Cl 7.87,  $[\alpha]_D^{25} = +29.26^{\circ}$ ).

35 g dieses Reaktionsproduktes löste man in 70 ccm Tetrachlor-äthan und versetzte die Lösung vorsichtig mit Petroläther. Eine anfängliche ölige Ausscheidung erstarrt krystallin bei längerem Stehen im Eisschrank, und nach und nach krystallisieren derbe Aggregate kurzer Nadeln aus. Mit Petroläther gewaschen und getrocknet: 21.5 g. Nach 6-maligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther 7.0 g vom konstanten Schmp. 134–134.5°. Kurze Nadeln.

0.1499 g Sbst.: 0.0503 g AgCl.

$C_{16}H_{21}O_{11}Cl$ . Ber. Cl 8.35. Gef. Cl 8.30.

$c = 10.611$ ,  $l = 2$ ,  $\alpha = -9.295^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{25} = -1.39^{\circ}$  (in Tetrachlor-äthan).

Aus 2.5 g  $\beta$ -Aceto-[monochlor-aceto]-glucose mit Bromwasserstoff-Eisessig erhielt man in der gleichen Weise wie aus der  $\alpha$ -Form 0.998 g Aceto-bromglucose. Schmp. 87–88°.

$C_{14}H_{19}O_9Br$ . Ber. Br 19.44. Gef. Br 19.32.

$c = 3.7137$ ,  $l = 2$ ,  $\alpha = +14.700^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{25} = +197.9^{\circ}$  (in Chloroform).

Sterische Umlagerung: 3 g Monochlor-essigsäure und 1.1 g ihres Anhydrids erhitzt man auf 120° und trägt 0.75 g  $\beta$ -Aceto-[monochlor-aceto]-glucose ein. Nach 30 Min. kühlt man auf 65° ab und verdünnt mit 10 ccm Chloroform. Jetzt wird zuerst 3-mal mit je 50 ccm Wasser, dann mit verd. Natriumbicarbonat-Lösung säure-frei gewaschen. Die getrocknete Chloroform-Lösung engt man auf 5 ccm ein und versetzt nach und nach mit etwa 70 ccm Petroläther. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in kleinen Wäzchen feiner Nadelchen ab. Ausbeute: 0.64 g. Schmp. 107–111°.

0.1303 g Sbst.: 0.0443 g AgCl.

$C_{16}H_{21}O_{11}Cl$ . Ber. Cl 8.35. Gef. Cl 8.41.

$c = 3.004$ ,  $l = 2$ ,  $\alpha = +3.314^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{25} = +55.16^{\circ}$  (in Tetrachlor-äthan).

$\alpha$ -Aceto-di-[monochlor-aceto]-glucopyranose  
( $\alpha$ -1.6-Di-[chlor-acetyl]-2.3.4-triacetyl-glucopyranose).

In ein auf 65° erwärmtes Gemisch von 80 g Chlor-essigsäure-anhydrid und 2 g konz. Schwefelsäure wurden 8 g  $\beta$ -Pentacetyl-glucose eingetragen. Das Reaktionsgemisch färbte sich bald dunkelkarminrot. Nach 5 Stdn. wurde mit 120 ccm Chloroform verdünnt und mit Wasser, zuletzt mit verd. Soda-Lösung säure-frei geschüttelt. Dabei hellte sich die Chloroform-Lösung bis zu einem schwach violetten Ton auf. Nach dem Trocknen und Einengen (Vakuum) auf 50 ccm wurde mit Petroläther (etwa 350 ccm) bis zur bleibenden Trübung versetzt und in den Eisschrank gestellt. Die abgeschiedene orange Krystallmasse wurde mit Petroläther gewaschen und bei 70° im Vakuum getrocknet: 3.85 g. Diese erste Fraktion wurde in Chloroform gelöst und soviel Petroläther zugesetzt, bis sich die gelblichen Nebenprodukte abgeschieden hatten und die Lösung fast farblos war. Die vereinigten Mutterlaugen, auf 30 ccm im Vakuum eingengt, lieferten bei der fraktionierten Krystallisation zuerst ausfallende, schwach gelbe Gemische

von Aceto-[monochlor-aceto]-glucopyranosen mit Aceto-di-[monochlor-aceto]-glucopyranosen.

In den Mutterlaugen reicherte sich die  $\alpha$ -Aceto-di-[chlor-aceto]-glucopyranose an und konnte durch öfteres Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther in einer Ausbeute von 2.12 g gewonnen werden. Schmp. 93.5 bis 94<sup>0</sup>. 10–15 mm lange, zu Sternchen vereinigte, stark glänzende, flache Nadeln.

0.1020, 0.0934 g Subst.: 0.0635, 0.0587 g AgCl.

$C_{16}H_{20}O_{11}Cl_2$ . Ber. Cl 15.45. Gef. Cl 15.40, 15.54.

$c = 3.362$ ,  $l = 2$ ,  $\alpha = +6.419^0$ ,  $[\alpha]_D^{19} = +95.46^0$  (in Tetrachlor-äthan).

#### $\alpha$ -Aceto-[monochlor-aceto]-cellobiose.

7 g Octacetyl-cellobiose (Schmp. 221.5<sup>0</sup>,  $[\alpha]_D^{20} = +41.81^0$ ) wurden in ein auf 120<sup>0</sup> erhitztes Gemisch von 28 g Monochlor-essigsäure und 10.5 g ihres Anhydrids eingetragen. Nach 60 Min. war die Lösung gelblich. Abkühlen auf 65<sup>0</sup>, in 40 ccm Chloroform gelöst und mit Wasser, zuletzt mit verd. Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen, getrocknet und auf 50 ccm gebracht. In 5 ccm wurde das Reaktionsprodukt mit Petroläther gefällt: 0.657 g, Schmp. 206–211<sup>0</sup>. Gesamt-ausbeute 6.57 g. Aus 45 ccm Chloroform-Lösung (enthaltend etwa 5.92 g Substanz) konnten durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther 3.53 g einer ersten und reinsten Krystallisation erhalten werden. Zarte, farblose, 1.5 mm lange Nadelchen. Schmp. 218–219<sup>0</sup>.

0.1744 g Subst.: 0.0373 g AgCl.

$C_{28}H_{37}O_{19}Cl$ . Ber. Cl 4.97. Gef. Cl 5.29.

$c = 5.777$ ,  $l = 2$ ,  $\alpha = +5.379^0$ ,  $[\alpha]_D^{17} = +46.55^0$  (in Tetrachlor-äthan).

1 g Aceto-[monochlor-aceto]-cellobiose (Schmp. 218–219<sup>0</sup>) mit 3 ccm Bromwasserstoff-Eisessig 15 Min. bis zur vollständigen Lösung bei 5<sup>0</sup> geschüttelt, darauf bei 17<sup>0</sup> gehalten. Nach insgesamt 2 Stdn. wurde mit 30 ccm Chloroform verdünnt und mit Eiswasser säure-frei geschüttelt. Die getrocknete Chloroform-Lösung schied auf Zusatz von Petroläther Acetobromcellobiose in einer Menge von 0.45 g ab. Schmp. 170–171.5<sup>0</sup>. Der Schmp. ihrer Mischung mit der Acetobromcellobiose<sup>9)</sup> aus einer Octacetylcellobiose vom Schmp. 221.5<sup>0</sup> zeigte keine Depression.

$C_{26}H_{35}O_{17}Br$ . Ber. Br 11.43. Gef. Br 12.07.

$c = 1.477$ ,  $l = 2$ ,  $\alpha = +2.793^0$ ,  $[\alpha]_D^{23} = +94.70^0$  (in Chloroform).

<sup>9)</sup> E. Fischer u. G. Zemplén, B. 43, 2536 [1910].