

Enddrehung in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol, nach Mutarotation:

$$[\alpha]_D^{20} = -(100 \times 0.34^0) : (1 \times 1.090) = -31.2^0.$$

Ein Präparat anderer Herkunft ergab den entsprechenden Drehwert:  $-32.0^0$ .

Die filtrierte Mutterlauge des *d*-Arabinosazons wurde 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, das alsbald erscheinende *d*-Glucosazon nach 1 Stde. abgesaugt und zur Reinigung 2-mal mit je 150 ccm Wasser ausgekocht. Die letzten Spuren von Verunreinigungen werden durch Waschen mit Äther entfernt, der schließlich farblos ablaufen muß. Ausbeute z. B. 2.0–2.2 g *d*-Glucosazon (aus 5.0 g Glucosamin-Chlorhydrat). Führt man die beschriebenen Operationen mit reinem Traubenzucker bzw. Glucosazon durch, so kommt man zum Resultat, daß etwa  $\frac{2}{3}$  der Hexose beim Desamidierungs-Versuch in Form von *d*-Glucosazon gefaßt werden können. — Aus 96-proz. Alkohol 2-mal umkrystallisiert, schmolz das Präparat bei 211<sup>0</sup> (korr.) und zeigte keine Depression mit dem Osazon aus Traubenzucker, von welchem es nicht zu unterscheiden war.

Die analytischen Daten beziehen sich auf verschiedene Darstellungen nach a) bzw. b).

0.1964 g Subst.: 0.4351 g CO<sub>2</sub>, 0.1097 g H<sub>2</sub>O. — 0.1765 g Subst.: 0.3904 g CO<sub>2</sub>, 0.0991 g H<sub>2</sub>O. — 0.1412 g Subst.: 19.80 ccm N (21<sup>0</sup>, 751.5, korr. 737.5 mm). — 0.1411 g Subst.: 19.40 ccm N (17<sup>0</sup>, 749, korr. 738 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (358.2). Ber. C 60.30, H 6.19, N 15.64.

Gef. „ 60.42, 60.32, „ 6.25, 6.28, „ 15.80, 15.71.

Drehwert in 4 ccm Pyridin + 6 ccm absol. Alkohol, nach Mutarotation:

$$[\alpha]_D^{20} = -(100 \times 0.34^0) : (1 \times 1.028) = -33.1^0.$$

Reines *d*-Glucosazon anderer Herkunft zeigte:  $[\alpha]_D^{20} = -35.0^0$ .

## 110. Heinz Ohle und Hans Thiel: Über Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Umwandlungsprodukte, XVIII. Mitteil.: 6-*p*-Toluolsulfo-*d*-galaktose und 3.6-Anhydro-*d*-galaktose.

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

(Eingegangen am 4. März 1933.)

Nachdem frühere Untersuchungen in der Glucose-Reihe ergeben hatten, daß gewisse Toluolsulfo-Derivate mit größter Leichtigkeit in Anhydro-zucker überzuführen sind<sup>1)</sup>, wandten wir uns nunmehr dem Studium von entsprechenden Galaktose-Abkömmlingen zu. Als leicht zugängliches Ausgangsmaterial stand die 6-*p*-Toluolsulfo-diaceton-galaktose (I) von Freudenberg<sup>2)</sup> zur Verfügung. Ihre partielle Hydrolyse zur 6-*p*-Toluolsulfo-1.2-monoaceton-galaktose ließ sich bisher nicht realisieren.

Dagegen konnte bei vorsichtig geleiteter Spaltung und Aufarbeitung die 6-*p*-Toluolsulfo-*d*-galaktose in 2 krystallisierten Modifikationen gefaßt werden: Die aus Wasser erhältliche Form vom Schmp. 127–129<sup>0</sup> (unt. Zers.) zeigt in Pyridin eine schwache Rechtsdrehung und ansteigende Mutarotation, gibt bei der Acetylierung in der Kälte vorwiegend ein Tetra-

<sup>1)</sup> vergl. dazu H. Ohle, Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse [München, 1931], S. 93–99.

<sup>2)</sup> K. Freudenberg u. Hixon, B. 56, 2123 [1923]; K. Freudenberg u. Raschig, B. 60, 1634 [1927].

acetat vom Schmp. 126–127° und  $[\alpha]_D^{20} = +9.3^0$ , dürfte also vermutlich eine  $\beta$ -Form sein. Aus Alkohol scheidet sich die *p*-Toluolsulfo-galaktose mit 1 Mol. Äthanol ab. Sie schmilzt bei 119–120° unt. Zers. und zersetzt sich durch fortgesetztes Trocknen schon bei 100°, während die aus Wasser anfallende  $\beta$ -Form dabei unverändert bleibt. In Pyridin zeigt sie keine merkliche Mutarotation, sondern sofort eine konstante Drehung, die nach Umrechnung auf alkohol-freien Zucker mit dem Endwert der  $\beta$ -Form in Pyridin-Lösung identisch ist. Bei der Acetylierung in der Kälte liefert sie ein Tetraacetat vom Schmp. 117° und  $[\alpha]_D^{20} = +89.1^0$ . Vergleicht man die Differenz der Molrotationen dieser beiden Acetate (siehe Tabelle I) mit denjenigen der zusammengehörigen Paare von Pentaacetyl-galaktosen und berücksichtigt dabei die von uns und andern Forschern bereits früher gesammelten Erfahrungen, daß der Austausch einer Acetyl- gegen eine Toluolsulfogruppe jene Drehungsdifferenz nicht wesentlich beeinflußt, so sollte man diesen beiden Acetaten und den beiden kristallisierten Zucker-Modifikationen, aus denen sie hervorgegangen sind, furoide Struktur zuschreiben.

Tabelle I.

Pentaacetate der Galaktose			Tetraacetate der 6- <i>p</i> -Tls-galaktose			
Isomeres	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$ <sup>3)</sup>	$A_{ac}$ <sup>4)</sup>	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$ <sup>3)</sup>	$A_{ac}$
$\alpha$ -1.5-	95.5°	+ 106.7° <sup>5)</sup>				
			30000			
$\beta$ -1.5-	142°	+ 25°		147°	+ 16.1°	
$\alpha$ -1.4	87°	+ 61.2°		117°	+ 89.1°	
			40000			40000
$\beta$ -1.4-	98°	— 41.6°		127°	+ 9.3°	

Daß in der Tat beide Acetate dieselbe Ringstruktur besitzen, wird durch ihre Umwandlung in das gleiche Triacetyl-6-*p*-toluolsulfo- $\alpha$ -galaktosyl-1-bromid (II) bewiesen, das aus ihnen mit Bromwasserstoff-Eisessig in der Kälte mit guter Ausbeute entsteht, und seinerseits bei der Behandlung mit Silberacetat oder Bleitetraacetat in Eisessig das  $\beta$ -Tetraacetat regeneriert. II entsteht auch direkt aus 6-*p*-Toluolsulfo-diaceton-galaktose mit Bromwasserstoff-Eisessig, aber in viel schlechterer Ausbeute. Nicht im Einklang mit der Annahme einer furoiden Struktur steht dagegen das Ergebnis der Reaktion mit Pyridin und Silbersulfat. II gibt dabei zwar kein kristallisiertes Produkt, doch enthält dieses die gesamte Schwefelsäure in ester-artiger Bindung entsprechend der allgemeinen Formel  $(R.O.SO_3)^-(NC_5H_5.R)^+$ , sollte also nach früheren Erfahrungen ein pyroides Zucker-Skelett enthalten <sup>6)</sup>.

Entweder versagen also in unserem Falle die optischen Regeln, oder aber die Bourjau-Reaktion ist nicht spezifisch für pyroide Acetohalogenosen. Die Isolierung eines dritten Tetraacetats der 6-*p*-Toluolsulfo-galaktose vom Schmp. 147°, die allerdings bisher nur ein einziges Mal gelang, scheint gegen die erste Auffassung zu sprechen, denn diese Verbindung paßt, wie ein

<sup>3)</sup> Sämtliche Drehungen sind in Chloroform bestimmt. — <sup>4)</sup>  $A_{ac}$  bezeichnet die Differenz der Molrotation von zusammengehöriger  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form, also den scheinbaren doppelten Drehwert des C-Atoms 1. — <sup>5)</sup> Die Konstanten der Pentaacetyl-galaktose sind den „Zucker-Tabellen“ von Vogel und Georg, S. 208 entnommen.

<sup>6)</sup> vergl. Ohle, Mareček u. Bourjau, B. 62, 833 [1929].

Blick auf Tabelle 1 zeigt, in Bezug auf Schmelzpunkt und Drehung sehr gut zu dem pyroiden  $\beta$ -Pentaacetat der Galaktose<sup>7)</sup>.

Auch Versuche, dieses dritte Acetat durch Erhitzen der Lösung von 6-*p*-Toluolsulfo-galaktose in Pyridin vor der Acetylierung nach dem Vorgang von Schlubach<sup>8)</sup> wiederzugewinnen, hatten keinen Erfolg. Unter diesen Bedingungen wurden überhaupt nur sehr schlechte Ausbeuten an krystallisiertem Material, das noch nicht einmal einheitlich war, erzielt.

Die direkte Glykosidifizierung der 6-*p*-Toluolsulfo-galaktose mit HCl-haltigem Methanol führte zum gut krystallisierten 6-*p*-Toluolsulfo- $\alpha$ -methyl-galaktopyranosid (III), dessen pyroide Struktur aus seiner leichten Acetonierbarkeit zum 3.4-Isopropyliden-6-*p*-toluolsulfo- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktopyranosid (IV) hervorgeht. III entsteht schon in der Kälte und bei Anwendung kleiner HCl-Konzentrationen (0.5 %), aber in sehr geringer Menge. Erst beim Siedepunkt stärkerer alkohol. HCl (2-proz.) erhält man im Einklang mit den allgemeinen Erfahrungen befriedigende Ausbeuten.

Wie zu erwarten, spaltet III mit größter Leichtigkeit Toluol-sulfonsäure ab, wobei das gut krystallisierte 3.6-Anhydro- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktopyranosid (V) gebildet wird. IV ist dagegen unter den gleichen Bedingungen völlig beständig, und selbst nach stundenlangem Kochen mit einem erheblichen Überschuß von wäßrig-alkohol. Kalilauge findet kaum eine Abspaltung von Toluol-sulfonsäure statt. Erst durch Destillation mit Natronkalk läßt sich die Toluol-sulfonsäure herausnehmen, doch entsteht dabei kein Derivat der 3.6-Anhydro-galaktose, sondern ein sirupöses Produkt, das wahrscheinlich ein Gemisch von 3.4-Monoaceton- $\alpha$ -methyl-galaktosid und 3.4-Monoaceton- $\alpha$ -methyl-galaktoseenid ist. Die Trennung gelang bisher nicht.

Das unterschiedliche Verhalten von III und IV bei der Alkali-Behandlung beweist, daß der Anhydridring in V nicht die C-Atome 6 und 2 verbinden kann. Spaltet man V mit verd. wäßrigen Mineralsäuren, so wird nur die Methoxylgruppe hydrolysiert, der Oxydring bleibt erhalten. Diese Stabilität spricht gegen das Vorliegen eines Äthylen- oder Propylenoxydringes. Die freie 3.6-Anhydro-galaktose konnte bisher nicht in krystallisiertem Zustand isoliert werden, gibt aber ein charakteristisches Phenylsazon.

Auch die freie 6-*p*-Toluolsulfo-galaktose ist gegen Alkalien sehr empfindlich, doch scheinen neben der Abspaltung der Toluolsulfogruppe andere Reaktionen einherzugehen, denn es gelingt nicht, aus solchen Lösungen das Phenylsazon der 3.6-Anhydro-galaktose zu isolieren. Man erhält nur ölige Produkte.

Als diese Untersuchungen bereits in großen Zügen durchgeführt worden waren, gelangte im Januar dieses Jahres durch das Zentralblatt-Referat eine Veröffentlichung von Valentin<sup>9)</sup> zu unserer Kenntnis, der von dem  $\alpha$ -Methylgalaktosid-6-bromhydrin zu einem Anhydro- $\alpha$ -methyl-galaktosid gelangt ist, ohne jedoch eindeutige Beweise für seine Konstitution anführen zu können.

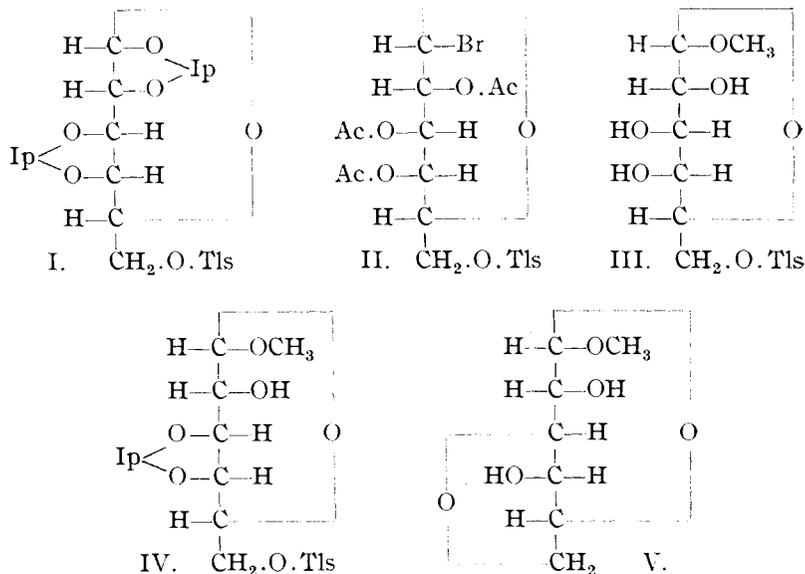
<sup>7)</sup> Eine Molkülverbindung aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form, wie sie Hockett u. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4455, 4454 [1932], bei der Lactose und beim Methyl-xylosid aufgefunden haben, scheint das dritte Isomere nicht zu sein, denn die Mol-Verbindungen von Hudson lassen sich gerade über ihre Acetate trennen.

<sup>8)</sup> vergl. H. H. Schlubach u. V. Prochowick, B. **63**, 2298 [1930].

<sup>9)</sup> F. Valentin, Coll. Trav. chim. Tchécoslov. **4**, 364 [1932]; C. **1933**, I 47.

Diese Verbindung ist offenbar mit unserem 3,6-Anhydro- $\alpha$ -methyl-galaktopyranosid identisch.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir verbindlichst für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung.



Die Konfiguration des C-Atoms 1 ist willkürlich angenommen. Ip = Isopropyliden = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Tls. = *p*-Toluolsulfo- = SO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>.

### Beschreibung der Versuche.

#### 6-*p*-Toluolsulfo-*d*-galaktose.

20 g reiner *p*-Toluolsulfo-diaceton-galaktose (Schmp. 104–105°) werden in einem Gemisch von 125 ccm Eisessig und 125 ccm 50-proz. Essigsäure ca. 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Wie die optische Kontrolle der Lösung zeigte, ist die Aceton-Abspaltung nach dieser Zeit praktisch beendet. Die Lösung muß im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 20–25° eingedampft werden, wobei sich schließlich die *p*-Toluolsulfo-galaktose in feinen Nadeln ausscheidet, die durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden. Als höchsten Schmp. beobachteten wir 130° (unt. Zers.). Ausbeute 11 g. Größere Ansätze sind nicht empfehlenswert, weil infolge der längeren Eindampfdauer Zersetzungen eintreten, die die Krystallisation verhindern.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +14.53^{\circ} \rightarrow [\alpha]_{\text{D}}^{15} = +31.98^{\circ}$  (Pyridin;  $c = 1.72$ ). Bei Zimmer-Temperatur ist die Mutarotation in 2 Stdn. beendet.

0.1168 g Subst.: 0.1996 g CO<sub>2</sub>, 0.0598 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>S (334.2). Ber. C 46.68, H 5.42. Gef. C 46.60, H 5.69.

Aus Alkohol scheidet sich die  $\alpha$ -Form der 6-*p*-Toluolsulfo-galaktose mit 1 Mol. Krystall-Alkohol in Blättchen ab, als deren höchster Schmp. 125° unt. Zers. gefunden wurde.

$[\alpha]_D^{19} = +28.1^0$  (Pyridin;  $c = 1.28$ ), umgerechnet auf alkohol-freien Zucker =  $+32.0^0$ .

0.1115 g Sbst.: 0.1933 g CO<sub>2</sub>, 0.0620 g H<sub>2</sub>O. — 0.1749 g Sbst.: 0.1058 g BaSO<sub>4</sub>. — 23.2 mg Sbst.: 3.79 ccm  $n_{10}^{10}$ -Thiosulfat-Lösg.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>S + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH (380.3). Ber. C 47.33, H 6.36, S 8.43, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 12.1.

Gef. „ 47.28, „ 6.22, „ 8.31, „ 12.26.

Durch Umkrystallisieren dieser Modifikation aus Wasser wird wieder die alkohol-freie  $\beta$ -Form erhalten. Beide Modifikationen der 6-*p*-Toluol-sulfo-galaktose röten fuchsin-schweflige Säure nicht und liefern bei der Acetonierung mit CuSO<sub>4</sub> als Katalysator 6-*p*-Toluolsulfo-diaceton-galaktose.

Bei der Titration nach Willstätter-Schudel-Goebel verhält sich die Substanz normal: 167.1 mg Sbst. ( $\frac{1}{2000}$  Mol.): 10.05 ccm  $n_{10}^{10}$ -Jodlösg.; bei der Titration nach Bertrand verbrauchen 45.32 mg Sbst. 5.7 ccm KMnO<sub>4</sub>, entspr. 19 mg Glucose; das spezif. Reduktionsvermögen beträgt also 41.7%, das molekulare Reduktionsvermögen 77.4% der Glucose.

Tetraacetyl-6-*p*-toluolsulfo- $\beta$ -galaktose A: 4.7 g *p*-Toluol-sulfo- $\beta$ -galaktose (aus Wasser umkrystallisiert) werden fein gepulvert und in ein auf  $-10^0$  abgekühltes Gemisch von 6.2 g Acetanhydrid und 25 ccm Pyridin unter Turbinieren eingetragen. Nachdem der Zucker bei dieser Temperatur in Lösung gegangen ist, läßt man das Reaktionsgemisch über Nacht im Eisschrank, dann noch einen Tag bei  $40^0$  stehen und arbeitet in üblicher Weise auf. Die Reinigung erfolgt durch Umlösen aus Alkohol. Die Krystallisation soll zweckmäßig bei Zimmer-Temperatur erfolgen, da bei  $0^0$  Isomere mit ausfallen. Ausbeute 3.8 g. Nadeln vom Schmp. 126–127<sup>0</sup> und  $[\alpha]_D^{20} = +9.31^0$  (Chloroform;  $c = 1.072$ ).

0.13645 g Sbst.: 0.2509 g CO<sub>2</sub>, 0.0620 g H<sub>2</sub>O. — 0.1234 g Sbst.: 0.05685 g BaSO<sub>4</sub>. — Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg: 0.3434 g Sbst.: 11.25 ccm  $n_{14}$ -NaOH.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub>S (502.3). Ber. C 50.27, H 5.22, S 6.39, Acetyl 34.26.

Gef. „ 50.15, „ 5.08, „ 6.33, „ 36.06.

Aus den alkohol. Mutterlaugen des Acetats A schieden sich bei einem Versuch rhombische oder fast rechteckige Krystalle ab, die nach weiterem Umkrystallisieren schließlich bei 147<sup>0</sup> schmolzen und  $[\alpha]_D^{20} = +16.1^0$  (Chloroform;  $c = 1.866$ ) zeigten. Sie stellen das ring-isomere Tetraacetat B dar.

Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg: 0.2936 g Sbst.: 8.85 ccm  $n_{14}$ -NaOH = 32.4% CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

Wurden dagegen 2.65 g 6-*p*-Toluolsulfo- $\beta$ -galaktose in der 5-fachen Menge Pyridin gelöst und diese Lösung erst nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf 50<sup>0</sup> in üblicher Weise acetyliert, so entstanden nur 0.35 g krystallisiertes Produkt vom Schmp. 118–119<sup>0</sup>.

Tetraacetyl-6-*p*-toluolsulfo- $\alpha$ -galaktose A: Behandelt man die aus Alkohol umkrystallisierte 6-*p*-Toluolsulfo- $\alpha$ -galaktose, wie oben beschrieben, bei  $-10^0$  mit Pyridin und 5.5 Mol. Acetanhydrid, so erhält man zunächst ein Gemisch aus wenig Nadeln und viel rhombischen, fast rechteckigen Krystallen, aus dem sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol die Nadeln entfernen lassen. Ausbeute ca. 40% d. Th. Das gereinigte Acetat schmilzt bei 117<sup>0</sup> und zeigt  $[\alpha]_D^{18} = +89.1^0$  (Chloroform;  $c = 1.838$ ).

0.1329 g Sbst.: 0.2469 g CO<sub>2</sub>, 0.06185 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub>S (502.3). Ber. C 50.27, H 5.22. Gef. C 50.67, H 5.21.

Die Benzoylierung der 6-*p*-Toluolsulfo-galaktose gab nur geringe Ausbeuten an krystallisierter Substanz und wurde daher noch nicht eingehender untersucht.

Triacetyl-6-*p*-toluolsulfo- $\alpha$ -*d*-galaktosyl-1-bromid.

Übergießt man fein gepulvertes  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Tetraacetat A der 6-*p*-Toluolsulfo-galaktose mit der 4-fachen Menge Bromwasserstoff-Eisessig (käufl. Präparat von Schering-Kahlbaum), so geht die Verbindung bald in Lösung, und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung schöner Nadel-Drusen des Bromkörpers. Nach 2 Stdn. ist die Umsetzung beendet. 1.8 g  $\alpha$ -Acetat gaben 1.2 g, 6 g  $\beta$ -Acetat 3.7 g Bromkörper vom Schmp. 146—147°, der nach reichlichem Auswaschen mit Äther bereits analysenrein ist und gegebenenfalls aus Äthanol umkrystallisiert werden kann. Aus den Mutterlaugen lassen sich durch Vermischen mit Äther, Ausschütteln mit Wasser und Bicarbonat-Lösung, Trocknen des Äthers mit Chlorcalcium, Eindampfen im Vakuum und Umkrystallisieren aus Äthanol weitere Mengen des Bromkörpers isolieren, so daß Ausbeuten von ca. 80 % d. Th. erzielt werden können.

Behandelt man 6-*p*-Toluolsulfo-diaceton-galaktose in gleicher Weise mit Bromwasserstoff-Eisessig, so verfärbt sich die Lösung allmählich nach rötlichbraun, ohne daß selbst nach 20 Stdn. Krystallisation eintritt, obgleich die maximale Brom-Aufnahme bereits nach 5 Stdn. erreicht ist. Nach der Aufarbeitung erhält man höchstens 50 % d. Th. des Bromkörpers vom Schmp. 147°, der aber erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absol. Äthanol erreicht wird.

$$[\alpha]_D^{20} = +157.3^0 \text{ (Chloroform; } c = 2.022).$$

0.15725 g Sbst.: 0.2552 g CO<sub>2</sub>, 0.0614 g H<sub>2</sub>O. — 0.2980 g Sbst.: 0.1087 g AgBr.

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>10</sub>BrS (523.2). Ber. C 43.6, H 4.43, Br 15.27.

Gef. „ 44.26, „ 4.37, „ 15.43.

1 g des Bromkörpers wurde in 20 ccm Pyridin gelöst und mit 0.29 g (1/2 Mol.) Silbersulfat 45 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die rötlichbraune Flüssigkeit hinterläßt beim Eindampfen im Vakuum einen mit AgBr durchsetzten Sirup, der durch wiederholtes Aufnehmen mit Äthanol, Filtrieren und Eindampfen im Vakuum von AgBr und Pyridin befreit wird. Der zurückbleibende Sirup löst sich in Essigester, scheidet aber keine Krystalle ab; er wird daher erst im Exsiccator, dann bei 100° im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Das Produkt enthält die gesamte Schwefelsäure in ester-artiger Bindung, ferner Sulfat-S und N im Verhältnis 1 : 1.

0.1879 g Sbst., nach Verseif. mit siedend. 5-n. HCl: 0.0377 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3617 g Sbst.: 3.81 ccm N (18°, 754 mm).

C<sub>43</sub>H<sub>51</sub>O<sub>24</sub>NS<sub>3</sub> (1061.6). Ber. Sulfat-S 3.02, N 1.32. Gef. Sulfat-S 2.75, N 1.21.

Triacetyl-6-*p*-toluolsulfo- $\alpha$ -*d*-galaktosyl-1-chlorid.

1.2 g des  $\beta$ -Tetraacetats A der 6-*p*-Toluolsulfo-galaktose wurden in 10 ccm absol. Chloroform gelöst und mit der äquimolekularen Menge frisch destillierten Titan-tetrachlorids bei 50° umgesetzt. Die Reaktion wird nach 1.5 Stdn. unterbrochen, weil alsdann die Abscheidung schmieriger Massen beginnt. Man schüttelt die abgekühlte Lösung mehrmals mit Eiswasser aus, trocknet die Chloroform-Schicht mit CaCl<sub>2</sub> und dampft im Vakuum ein. Der zurückbleibende Sirup krystallisiert beim Behandeln mit Äther zu Prismen, die aus einem Gemisch von Benzol-Benzin umgelöst werden. Ausbeute 0.7 g vom Schmp. 120° und  $[\alpha]_D^{19} = +134.5^0$  (Chloroform;  $c = 1.276$ ).

0.2042 g Sbst.: 0.9594 g AgCl.

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>10</sub>SCl (478.7). Ber. Cl 7.41. Gef. Cl 7.20.

6-*p*-Toluolsulfo- $\alpha$ -methyl-galaktopyranosid.

20 g 6-*p*-Toluolsulfo- $\beta$ -galaktose wurden mit 200 ccm 2% HCl enthaltenden absol. Methanols unter Rückfluß gekocht. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. ist das Reduktionsvermögen verschwunden, und beim Abkühlen scheiden sich 7 g des Galaktosids aus. Die Mutterlaugen werden mehrmals nach erneutem Zusatz von Methanol im Vakuum eingedampft und liefern so noch 4,5 g des Galaktosids. Neutralisiert man vor dem Eindampfen die HCl mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , so sind die Ausbeuten infolge Abspaltung von Toluol-sulfonsäure erheblich schlechter. Die mehrmals aus Methanol umkrystallisierte Substanz schmilzt bei  $170^0$  und zeigt  $[\alpha]_D^{18} = +103,5^0$  (Pyridin;  $c = 1,594$ ).

0.1387 g Sbst.: 0.0941 g  $\text{BaSO}_4$ . —  $\text{OCH}_3$ -Bestimmung nach Vieböck und Schwappach: 26.6 mg Sbst.: 4.7 ccm  $n_{10}^2$ -Thiosulfat-Lösg.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}$  (348.2). Ber. S 9.21,  $\text{OCH}_3$  8.91. Gef. S 9.32,  $\text{OCH}_3$  9.14.

Das Triacetat des 6-*p*-Toluolsulfo- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktopyranosids, in üblicher Weise erhältlich durch Acetylierung mit Pyridin und Acetanhydrid, krystallisiert aus Methanol in Prismen vom Schmp.  $128^0$  und  $[\alpha]_D^{18} = +102,4^0$  (Chloroform;  $c = 0,878$ ).

Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg: 0.3004 g Sbst.: 7.8 ccm  $\frac{1}{4}$ -*n*. NaOH; Methoxyl-Bestimmung nach Vieböck und Schwappach: 30.3 mg Sbst.: 3.8 ccm  $n_{10}^2$ -Thiosulfat-Lösg.

0.1216 g Sbst.: 0.2261 g  $\text{CO}_2$ , 0.0625 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_{12}\text{S}$  (474.2). Ber. C 50.61, H 5.53,  $\text{OCH}_3$  6.54, Acetyl 27.0.  
Gef. „ 50.71, „ 5.75, „ 6.47, „ 27.9.

3.4-Isopropyliden-6-*p*-toluolsulfo- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktopyranosid.

8 g 6-*p*-Toluolsulfo- $\alpha$ -methyl-galaktosid werden mit 40 g wasserfreiem Kupfersulfat, 400 ccm Aceton und 1.2 ccm konz. Schwefelsäure 48 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die filtrierte Lösung wird mit Natronlauge neutralisiert, stark eingengt und in Wasser gegossen, wobei das Acetonierungsprodukt ausfällt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin schmilzt die Substanz bei  $129-130^0$ ;  $[\alpha]_D^{18} = +73,7^0$  (Chloroform;  $c = 1,696$ ).

0.2069 g Sbst.: 0.1314 g  $\text{BaSO}_4$ . — Methoxyl-Bestimmung: 52.4 mg Sbst.: 8.3 ccm  $n_{10}^2$ -Thiosulfat-Lösg.

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{S}$  (388.3). Ber. S 8.26,  $\text{OCH}_3$  7.99. Gef. S 8.72,  $\text{OCH}_3$  8.19.

3.6-Anhydro- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid.

1.4 g 6-*p*-Toluolsulfo- $\alpha$ -methyl-galaktosid werden in 100 ccm kochendem Äthanol gelöst und heiß gegen Phenol-phthalein mit *n*-NaOH titriert, bis die Rotfärbung bestehen bleibt. Der Rückstand der im Vakuum eingedampften Lösung extrahiert man mit kochendem Essigester, dampft die Essigester-Lösung wiederum ein und krystallisiert das Produkt mehrmals aus Benzol um. Als höchsten Schmelzpunkt erreichten wir  $139^0$  und  $[\alpha]_D^{19} = +83,9^0$  (Wasser;  $c = 0,82$ ), während Valentin Schmp.  $141-142^0$  und  $[\alpha]_D = +84,2^0$  angibt.

4.791 mg Sbst.: 8.350 mg  $\text{CO}_2$ , 2.840 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — Methoxyl-Bestimmung: 57.4 mg Sbst.: 19.1 ccm  $n_{10}^2$ -Thiosulfat-Lösg.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$  (176.1). Ber. C 47.70, H 6.87,  $\text{OCH}_3$  17.61.  
Gef. „ 47.67, „ 6.65, „ 17.21.

Das durch Kochen mit Acetanhydrid daraus gewonnene Diacetat krystallisiert aus Äthanol in Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 83–84<sup>0</sup> und  $[\alpha]_D^{18} = +58.8^0$  (Chloroform;  $c = 1.735$ ).

4.850 mg Sbst.: 9.025 mg CO<sub>2</sub>, 2.730 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> (260.1). Ber. C 50.73, H 6.20. Gef. C 50.75, H 6.30.

### 3.6-Anhydro-galaktose.

Die Hydrolyse des 3.6-Anhydro- $\alpha$ -methyl-galaktosids erfolgt am besten mit *n*-Schwefelsäure bei ca. 40<sup>0</sup> unter optischer Kontrolle. Nach 152 Stdn. ist die Spaltung beendet. Aus dem dann abgelesenen Drehungswinkel ergibt sich für die Gleichgewichts-Drehung der Wert +27.55<sup>0</sup> in guter Übereinstimmung mit Valentin. Die Abscheidung des Anhydro-zuckers in krystallisierter Form gelang uns ebensowenig wie dem tschechischen Autor.

Das aus diesen Spaltungs-Lösungen bereitete Phenylsazon der 3.6-Anhydro-galaktose krystallisiert aus Methanol in gelben Nadeln vom Schmp. 213–214<sup>0</sup> unt. Zers. in Übereinstimmung mit Valentin.

4.439 mg Sbst.: 10.310 mg CO<sub>2</sub>, 2.350 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (340.2). Ber. C 63.49, H 5.93. Gef. C 63.35, H 5.95.

## 111. Hermann Leuchs und Hans Wilhelm Sattler: Derivate des Tetra- und Hexahydro-brucins (Über Strychnos- Alkaloide, LXXII. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.  
(Eingegangen am 8. März 1933.)

Das Tetrahydro-brucin unterscheidet sich in solchen Reaktionen vom Tetrahydro-strychnin, bei denen der empfindliche methoxilierte Benzolkern angegriffen wird. So gab es zwar leicht ein *O,N*-Diacetyl-Derivat<sup>1)</sup> und eine *N*-Monacetyl-Verbindung mit (a) N.CO.CH<sub>3</sub>:(HO)CH<sub>2</sub>— bzw. (a) N.CO.CH<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—. Aber diese Stoffe wurden durch Chromsäure nicht zur *N*-Acetyl-brucinsäure oxydiert wie die Strychnin-Derivate zur Acetyl-strychninsäure, sondern unbestimmbar weiter abgebaut. Die nicht acylierte Tetrabase lieferte mit dem gleichen Mittel wegen der Besetzung der *p*-Stellung und der leichten Sprengung des Benzolkerns keine der Strychnin-*p*-carbonsäure, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, entsprechende Säure; vielmehr nur die Base C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (13 %) <sup>2)</sup> (neben etwas C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>), die so auch aus Tetrahydro-strychnin<sup>2)</sup> in einer zweiten Reaktionsfolge in wesentlich geringerer Menge (5 %) entsteht. Als weiteres Produkt gewann man eine Amino-säure C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>.

Wir erwarteten nun, durch Behandlung des Hexahydro-brucins, das keine alicyclische C:C-Bindung mehr enthält, mit Chromsäure noch mehr von der analogen Base C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> zu erhalten, wurden aber enttäuscht, denn es fanden sich nur etwa 2 % dieses Stoffes. Er schmolz, wie die nicht hydrierte Base, bei 245–247<sup>0</sup>, gab mit ihr aber eine Depression auf 215–225<sup>0</sup> und lieferte kein schwer lösliches Perchlorat. Amino-säuren der C<sub>19</sub>-Reihe ließen sich bisher nicht gewinnen.

<sup>1)</sup> B. 64, 2166, 2162 [1931].

<sup>2)</sup> B. 63, 3188 [1930].