

Die Identität des Vinylprodukts aus der Verbindung VIIb mit dem Vinylprodukt aus der natürlichen Verbindung (s. oben) konnte nicht einwandfrei festgestellt werden, da eine völlige Reinigung des synthetischen Produkts wegen Materialmangel nicht möglich war (Schmp. und Misch-Schmp. 107°).

Die Mikroanalysen wurden von Hrn. Dr. H. Roth, Heidelberg, ausgeführt. Der Moray-Stiftung der Universität Edinburgh bin ich für finanzielle Hilfe zu Dank verpflichtet.

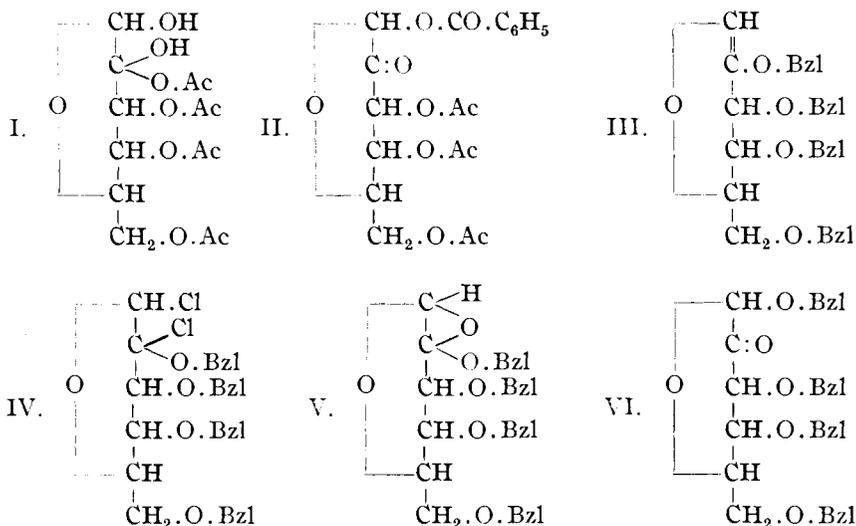
207. Kurt Maurer und Werner Petsch: Über neue Derivate des Glucosons.

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

(Eingegangen am 14. Juni 1933.)

Partiell acetylierte Osone sind in den letzten Jahren von K. Maurer und Mitarbeitern¹⁾ beschrieben worden. Vom Glucoson konnten bisher zwei kristallisierte Acetate dargestellt werden, das 2,3,4,6-Tetraacetylglucoson-hydrat und das 3,4,6-Triacetylglucoson-hydrat. In beiden Derivaten ist die reduzierende Gruppe am C-Atom 1 nicht verestert. Die auffälligste Eigenschaft dieser Körper besteht darin, mit Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur in Diacetyl-kojisäure überzugehen.

Vollständig acylierte Hexosone sind bisher unbekannt. Nach einigen Mißerfolgen ist es nun gelungen, vom 2,3,4,6-Tetraacetylglucoson-hydrat (I) aus durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Pyridin das 1-Benzoyl-3,4,6-triacetylglucoson (II) darzustellen. Die Reaktion geht unter Verlust einer Acetylgruppe am C-Atom 2 vor sich, wie aus den analytischen Daten zu erkennen war.



Bzl = Benzoyl.

¹⁾ B. 64, 2011 [1931].

Diese Substanz unterscheidet sich von der Ausgangsverbindung durch folgende Eigenschaften: Sie zeigt keine Mutarotation, bildet kein Osazon und bleibt in Pyridin-Lösung sowohl in der Kälte als auch in der Siedehitze vollständig unverändert. Die Blockierung am C-Atom 1 mit einer Acylgruppe stabilisiert demnach die Osone gegen den Angriff von Pyridin. Es wird keine Kojisäure gebildet.

1-Benzoyl-3.4.6-triacetyl-glucoson reagiert mit Bromwasserstoff in Eisessig, dabei wird aber nicht etwa die Benzoylgruppe am C-Atom 1 durch Halogen ersetzt, sondern nur Bromwasserstoff locker gebunden (vielleicht an die C:O-Doppelbindung), der durch Pyridin leicht weggenommen werden kann unter Bildung von Pyridin-Bromhydrat und einer neuen, sehr gut kristallisierten Verbindung, die halogen-frei ist, Fehlingsche Lösung in der Kälte reduziert und sich durch Schmelzpunkt und Drehung von dem Ausgangsmaterial unterscheidet. Über die Konstitution kann noch nichts ausgesagt werden. Nach den bisherigen Befunden ist am wahrscheinlichsten, daß eine Isomerisierung stattgefunden hat.

Um völlig benzoyleerte Osone zu gewinnen, von denen eine größere Beständigkeit zu erwarten war, wurde das Tetrabenzoyl-oxyglucal (III) aus Benzobromglucose und Diäthylamin dargestellt. Im Vergleich mit der analogen Acetylverbindung ist das Benzoylderivat viel reaktionsträger, denn es setzt sich mit Phenyl-hydrazin nicht um, während das Acetat unter „Dismutation“ ein Osazon bildet²⁾. Von den durch Addition an die Doppelbindung entstehenden Dichloriden (IV) kristallisiert ein Isomeres sehr gut und ist beständig. Die Umsetzung dieses Dichlorides mit Natriumacetat in Eisessig erlaubt die Darstellung eines weiteren, vollständig acylierten Glucosons. Bei der Reaktion wird die Carbonylgruppe am C-Atom 2 freigelegt, während das Chlor am C-Atom 1 durch den Acetylrest ersetzt wird. Das so gebildete 1-Acetyl-3.4.6-tribenzoyl-glucoson besitzt reduzierende Eigenschaften und ist, wie wir erwarteten, in Pyridin-Lösung beständig. Es kann daraus durch Wasser unverändert zurückgewonnen werden. In Bromwasserstoff-Eisessig löst sich die Substanz während 2-stdg. Stehens nicht, setzt man Chloroform als Lösungsmittel zu, so wird nach 4-stdg. Einwirkung das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen.

Aus dem Gemisch der nicht kristallisierten Dichloride des Benzoyl-oxyglucals läßt sich in Benzol-Lösung mit feuchtem Natriumbicarbonat eine ausgezeichnet kristallisierte Substanz bereiten, die nach dem Reaktionsverlauf ein 2.3.4.6-Tetrabenzoyl-glucoson-hydrat (analog Formel I) sein müßte. Die analytischen Daten zeigen aber den Mindergehalt von 1 Mol. Wasser an, während 4 Benzoylgruppen vorhanden sind. Die ausgeprägten Oson-Eigenschaften lassen 2 mögliche Formeln zu (V und VI)³⁾. Eine Verbindung der Formel VI könnte durch Wanderung einer Benzoylgruppe entstanden sein. Die Entscheidung ist durch das Verhalten der Substanz gegen Pyridin zu fällen. Das vorliegende Benzoyl-oson geht in Pyridin-Lösung bei Raum-Temperatur quantitativ in Dibenzoyl-kojisäure über, ein Verhalten, das, wie die oben angegebenen Erfahrungen zeigen, nur

²⁾ M. Bergmann, B. **64**, 1434 [1931].

³⁾ Möglich ist noch eine weitere Formel mit freier Aldehydgruppe, die unter Wanderung des Sauerstoffringes von C₁ nach C₂ entstehen könnte. Bei der Kojisäurebildung müßte aber erneut Ringverschiebung eintreten.

den am C-Atom 1 nicht acylierten Osonen zukommt. In Übereinstimmung mit Formel V steht die Bildung eines Osazons, das aus VI nicht entstehen kann.

Die Bestimmung aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff in Amylätber verläuft negativ, in Pyridin-Lösung wird auf Grund der Kojisäure-Bildung Methan entwickelt. Mit Bromwasserstoff in Eisessig tritt eine Umsetzung ein, die in noch nicht näher untersuchtem Reaktionsverlauf zu 2 kristallisierten Bromprodukten führt.

Versuche, den formulierten Äthylenoxyd-Ring durch Additionsreaktionen aufzuspalten, verliefen bisher ergebnislos, doch wird diese Additionsmöglichkeit noch weiter studiert. Aus Essigsäure-anhydrid läßt sich die Verbindung beispielsweise umkristallisieren. Überhaupt ist die Beständigkeit gegen saure Agenzien recht groß, während Alkalien noch unbekannt, tiefgreifende Veränderungen auslösen.

Anschließend sei noch kurz über Versuche berichtet, die die Verseifung der Glucoson-acetate betreffen. Folgende Überlegung lag ihnen zugrunde: Die Umwandlung zur Kojisäure ist nur möglich durch Verschiebung der C:O-Bindung vom C-Atom 2 nach C-Atom 3. Wirksam ist dabei die schwache Pyridin-Base. Ist es möglich, diese Verbindung auch durch andere alkalische Agenzien unter milden Bedingungen zu erreichen? Wir prüften zu diesem Zweck die Einwirkung von Natriumbicarbonat und von sekundärem Natriumphosphat auf die wäßrige Lösung des Triacetyl-glucoson-hydrates, verfolgten den Ablauf der optischen Drehung und fällten in verschiedenen Zeitabständen bei Raum-Temperatur die Osazone. Die angeführte Tabelle gibt die erhaltenen Resultate wieder, die in verschiedenen Ansätzen stets reproduziert werden konnten.

Ansatz: 1 g Triacetyl-glucoson-hydrat wird mit 1 g Natriumbicarbonat (oder sek. Phosphat) zu 10 ccm Wasser gelöst und bei Raum-Temperatur aufbewahrt.

| Zeit in Stdn. | $\alpha =$ | Isoliertes Osazon ⁴⁾ | Schmp. | $[\alpha]_D$ in Pyridin |
|---------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------|-------------------------|
| 0 | +1.30 ⁰ | Triacetyl-glucosazon..... | 75 ⁰ | —83.8 ⁰ |
| 12 | +0.54 ⁰ | Diacetyl-glucosazon..... | 123 ⁰ | —38.8 ⁰ |
| 36 | +0.42 ⁰ | Monoacetyl-glucosazon..... | 176 ⁰ | — |
| 100 | +0.32 ⁰ (constant) | Glucosazon..... | 212 ⁰ | —88.8 ⁰ |

Die acetylierten Osazone wurden alle zum Glucosazon verseift, Umlagerungsprodukte konnten unter den genannten Versuchs-Bedingungen nicht aufgefunden werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Die Arbeit wurde durch die Gewährung eines Liebig-Stipendiums an W. Petsch gefördert, wofür wir unseren ergebensten Dank sagen.

Beschreibung der Versuche.

1-Benzoyl-3.4.6-triacetyl-glucoson.

2 g 2.3.4.6-Tetraacetyl-glucoson-hydrat werden mit 15 ccm getrocknetem Chloroform übergossen, in Eis gekühlt, 2 ccm Benzoylchlorid

⁴⁾ Sämtliche Osazone wurden mehrfach analysiert.

in 5 ccm Chloroform zugesetzt und schließlich 2.5 ccm vorgekühltes Pyridin zugefügt. Die Lösung bleibt über Nacht in Eis stehen, wird nach Chloroform-Zusatz mit Eiswasser, dünner Schwefelsäure, Bicarbonat-Lösung und wieder Eiswasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum verdampft. Der ölige Rückstand krystallisiert aus absol. Alkohol. Ausbeute 1.1 g. Schmp. 116° nach mehrmaligem Umkrystallisieren.

Die Verbindung ist löslich in den üblichen organischen Solvenzien, im Gegensatz zum Ausgangsmaterial aber schwer löslich in heißem Wasser. Fehlingsche Lösung wird im Laufe von 10 Min. bei Zimmer-Temperatur reduziert, ebenso Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung. Erwärmt man die Substanz 1 Stde. in Pyridin-Lösung auf dem Wasserbade, so wird sie nach Wasser-Zusatz unverändert wieder abgeschieden.

3.806, 4.440 mg Sbst.: 7.783, 9.090 mg CO₂, 1.742, 2.068 mg H₂O.

C₁₉H₂₀O₁₀ (408.16). Ber. C 55.87, H 4.94.

Gef. „ 55.77, 55.84, „ 5.12, 5.21.

Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol. (Gefrierpunkts-Erniedrigung).

$$M = 100 \times 0.2675 / 0.252 \times 13.1 = 405.$$

$$[\alpha]_D^{20} = 3.73 \times 100 / 0.0646 \times 2 \times 20 = +144.3^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = 5.22 \times 100 / 0.0836 \times 2 \times 20 = +156.4^{\circ} \text{ (Pyridin).}$$

Reaktion mit Bromwasserstoff-Eisessig: 1 g wird unter Eiskühlung mit dem Reagens übergossen, nach 2-stdg. Stehen bei Raum-Temperatur mit Chloroform verdünnt, mit Eiswasser säurefrei gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der gelbe Sirup wird mit wenig Pyridin angerieben, wobei er erstarrt. Die abgesaugte Krystallmenge ist Pyridin-Bromhydrat (Schmp. 208°, in Wasser spielend löslich). Die Mutterlauge wird mit Wasser versetzt, wobei sich lange Nadeln ausscheiden: 0.5 g. Aus Methanol mehrmals unkrystallisiert schmilzt die Substanz bei 111°.

$$[\alpha]_D = 4.92 \times 100 / 0.058 \times 2 \times 20 = +212.2^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

$$[\alpha]_D = 2.44 \times 100 / 0.0326 \times 2 \times 20 = +187^{\circ} \text{ (Pyridin).}$$

Tetrabenzoyl-oxyglucal: 20 g Benzobromglucose werden in 20 ccm Benzol gelöst und mit 10.2 ccm Diäthylamin versetzt. Nach 3-tägigem Stehen bei Zimmer-Temperatur war die Masse erstarrt; nach Verreiben mit Benzol wird abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen, die Benzol-Lösung mit Wasser, dünner Schwefelsäure und wieder mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und im Vakuum eingedampft. Den braunen Sirup löst man in Alkohol, hellt mit Tierkohle auf und läßt unter gelegentlichem Rühren krystallisieren. Manchmal scheidet sich die Substanz gallertartig ab und muß dann wieder in Lösung gebracht werden. Ausbeute: 10–12 g. Schmp. 123°.

2.572 mg Sbst.: 6.640 mg CO₂, 1.072 mg H₂O.

C₃₄H₂₈O₉ (578). Ber. C 70.57, H 4.53. Gef. C 70.41, H 4.53.

$$[\alpha]_D = -3.05 \times 100 / 0.1980 \times 10 \times 2 = -77.0^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

Die Substanz entfärbt Brom in Chloroform-Lösung, Kaliumpermanganat in Pyridin und reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme. Beim Kochen mit salzsaurem Phenylhydrazin-Lösung bleibt sie unverändert. Sie ist in Benzin und Äther schwer löslich, in Wasser unlöslich; andere Lösungsmittel nehmen sie leicht auf.

Chlorierung: 2 g Benzoyl-oxyglucal werden in 75 ccm trockenem Benzol gelöst und Chlor eingeleitet, bis die Lösung gelbe Farbe annimmt. Dann wird im Vakuum eingedampft und der Sirup — falls krystallisiertes Dichlorid dargestellt werden soll — in wenig warmem Alkohol aufgenommen. Nach einigen Stunden Stehen in Eis werden die Krystalle abgesaugt. Ausbeute ca. 0.5 g. Schmp. 156°. Wird auf das Oson-Derivat weiter verarbeitet, so wird der Sirup in 75 ccm Benzol gelöst, 5 g Natriumbicarbonat und 0.5 ccm Wasser zugefügt und 1½ Stdn. auf dem Wasserbade rückfließend erwärmt. Nach dem Abfiltrieren der Salze wird wieder im Vakuum verdampft und der Sirup aus wenig absol. Alkohol krystallisiert. Der Salzurückstand wird mit Chloroform ausgezogen, die Lösung eingedampft und der Rückstand mit dem Sirup vereinigt. Ausbeute: 1.2 g. Das Krystallisat enthält neben viel Benzoyl-osen wenig von dem Dichlorid. Da letzteres in Alkohol beträchtlich schwerer löslich ist als das Oson, wird durch mehrfaches Behandeln mit Alkohol das Dichlorid im Rückstand angereichert.

Das reine Benzoyl-osen schmilzt bei 132° und ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, in heißem Alkohol und heißem Eisessig. Fehlingsche Lösung wird in wäßriger Aceton-Lösung bei 20° reduziert, ebenso Kaliumpermanganat. Brom in Chloroform wird nicht entfärbt. Mit Pyridin geht die Verbindung in Lösung, dampft man nach 12 Stdn. ab, so krystallisiert aus Alkohol quantitativ Dibenzoyl-kojisäure aus. Schmp. 136°, nach dem Verseifen mit Eisen(III)-chlorid tiefrote Färbung.

2.728 mg Sbst.: 6.874 mg CO₂, 1.054 mg H₂O.

C₃₄H₂₈O₁₀ (594.2). Ber. C 68.66, H 4.41. Gef. C 68.72, H 4.32.

$[\alpha]_D^{20} = +0.20 \times 100/0.0634 \times 2 \times 20 = +7.05^\circ$ (Aceton).

Die Lösung zeigte keine Mutarotation.

Osazon-Bildung: 0.5 g werden heiß in 75-proz. Essigsäure gelöst und 0.5 ccm Phenyl-hydrazin zugegeben. Es beginnt sofort die Abscheidung eines gelben Osazons. Aus Alkohol wird häufig umkrystallisiert. Schmp. 193°.

4.937 mg Sbst.: 0.380 ccm N (23°, 741.3 mm).

Ber. für Tribenzoyl-glucosazon: 8.35 % N; gef. 8.40 %.

$[\alpha]_D = -0.33 \times 100/0.040 \times 2 \times 20 = -41.3^\circ$ (Pyridin).

Es gelang bisher nicht, dieses Osazon zum Glucosazon zu verseifen, obwohl verschiedene Methoden angewendet wurden.

Dichlorid: Das Dichlor-tetrabenzoyl-oxyglucal wird nach den oben beschriebenen Methoden gewonnen und krystallisiert aus viel Alkohol in glänzenden, harten Krystallen. Schmp. 156°.

230.5 mg Sbst.: 104.5 mg AgCl. — Ber. Cl 11.2.

$[\alpha]_D = +0.21 \times 100/0.051 \times 2 \times 20 = +10.3^\circ$ (Chloroform).

Erwärmt man die Verbindung in Pyridin, so wird nach dem Eindampfen Dibenzoyl-kojisäure erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 136°. Optisch inaktiv. Eisen-(III)-chlorid-Reaktion positiv.

1-Acetyl-3.4.6-tribenzoyl-glucoson: 0.5 g Dichlorid werden in 5 ccm heißem Eisessig unter Zusatz von 1 g Natriumacetat über freier Flamme erwärmt. Die erst klare Lösung trübt sich nach 2 Min. unter Abscheidung von Natriumchlorid. Nach 5 Min. vermehrt sich der Niederschlag nicht mehr. Es wird abgekühlt und mit Wasser verrieben. Der teilweise krystalline

Niederschlag wird mehrmals aus Alkohol umgelöst. Schmp. 131–132°. Das Verhalten der Substanz in Pyridin-Lösung wurde polarimetrisch beobachtet.

$$[\alpha]_D = 1.15 \times 100 / 0.0974 \times 2 \times 20 = +29.52^\circ.$$

Der Drehwert änderte sich während 5 Stdn. nicht, später war durch Verfärbung der Lösung eine Ablesung unmöglich. Die nach 16 Stdn. mit Wasser ausgefällte Substanz war unverändertes Ausgangsmaterial.

2.938 mg Sbst.: 6.999 mg CO₂, 1.180 mg H₂O.

C₂₉H₂₄O₁₀ (532.2). Ber. C 65.4, H 4.54. Gef. C 65.1, H 4.49.

Mol.-Gew. = 0.0292 × 100 / 3.40 × 0.044 = 521 (Siedepunkts-Erhöhung).

208. Christian Johannes Hansen: Die Polythionat-Bildung aus Thiosulfaten und Säuren in An- und Abwesenheit von Arsenverbindungen (II. Mitteil. über Polythionate *).

(Eingegangen am 16. Mai 1933.)

Zur Erklärung der den Polythionat-Bildungsvorgang aus Thiosulfaten und Säuren fördernden Arsen-Wirkung¹⁾ nehmen Foerster und Stühmer²⁾ eine Hydrolyse des primär entstehenden Komplexes³⁾ As(S₂O₃)₃''' nach: 1) As(S₂O₃)₃''' + 3H₂O = As(OH)₃ + 3HS₂O₃' an, wobei sich dann nach 2) 2HS₂O₃' = S₂O₃'' + SO + H₂SO₂ und 3) SO + 2HS₂O₃' → S₅O₆'' + H₂O Pentathionat als einziges Polythionat bildet. Die Arsen-Wirkung wird hierdurch nicht erklärt, da sie bei dem eigentlichen Polythionat-Bildungsvorgang nach 2) und 3) bereits ausgeschaltet ist.

Bei der üblichen Arbeitsweise (mehrhundertfacher Thiosulfat-Überschuß) ist die Hydrolyse indessen stark zurückgedrängt, und es ist daher als erster Vorgang die Abspaltung von Schwefel aus Thiosulfat durch das nicht-ionogen gebundene Arsen-Atom anzunehmen. Hierbei entsteht ein durch Säuren zersetzliches Teil-Sulfid, dem der beim Arbeiten mit starken Säuren zu beobachtende Schwefelwasserstoff seine Entstehung verdankt, und aus dem sich allmählich das zum Schluß festzustellende Arsen-trisulfid bildet.

Von den drei Möglichkeiten der Schwefel-Abspaltung: 4) As(S₂O₃)₃''' = AsS' + 2 ← S.SO₂.O...' + SO₃'', 5) As(S₂O₃)₃''' = AsS₂' + ← S.SO₂.O...' + ← SO₂.O...' + SO₃', 6) As(S₂O₃)₃''' = AsS₃''' + 3SO₃ kommt nur die erste der Gleich. 4) in Frage, da bei den anderen teilweise oder ganz Schwefelsäureanhydrid, also Schwefelsäure, entstehen müßte, was aber nur in unwesentlichen Spuren der Fall ist. Ähnlich wie bei der Einwirkung von Cuprisalzen auf Sulfite⁴⁾ die Entstehung des Radikals ← SO₂.O...', der „Monothionsäure“, angenommen wird, deren Dimerisierung zur Dithionsäure H₂S₂O₆ führt, kann bei der Einwirkung auf Thiosulfat⁵⁾ die Entstehung des

*) I. Mitteil.: B. **66**, 817 [1933].

1) Salzer, B. **19**, 1696 [1886]; Raschig, Ztschr. angew. Chem. **33**, 260 [1920].

2) Foerster u. Stühmer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 1 [1932].

3) v. Szilagy, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **113**, 75 [1920].

4) Baumgarten, B. **65**, 1637 [1932].

5) Raschig, Stickstoff- u. Schwefelstudien, S. 289 [1924].