

392. Wilhelm Schneider und August Bansa: Über Schwefelzucker und ihre Abkömmlinge, XVIII. Mitteil.¹⁾: β, β -Diglucosylsulfoxy-sulfid.

Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.
(Eingegangen am 21. November 1933.)

Im Anschluß an die Versuche zur Synthese von S-Glucosiden der *ps*-Thio-harnstoffe²⁾ wurde seinerzeit auch die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Tetraacetate solcher Glucoside geprüft. Dabei wurde aus dem Tetraacetyl-*d*-glucosido-S-thiuroniumbromid eine stickstoff-freie Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung bis auf eine Differenz von etwa -0.8% im Kohlenstoffgehalt jener des Diglucosyl-disulfid-octaacetats recht nahe kam. Nach Schmelzpunkt und Drehung war sie jedoch von dessen bekannten beiden Formen (α, α und β, β) völlig verschieden. Verseifung nach Zemplén führte zu einem Sirup, der bei der Reacetylierung nicht die ursprüngliche Substanz, wohl aber nun das erwähnte β, β -Disulfid-acetat in einer Ausbeute von 60% der Menge des Ausgangsstoffes lieferte³⁾.

Bei unserer Beschäftigung mit dem Tetraacetat der β -Glucithiose¹⁾ fanden wir inzwischen, daß aus ihm die gleiche Verbindung durch Umsetzung mit salpetriger Säure gebildet wird. Die sorgfältige Wiederholung der Analysen ergab die Zusammensetzung $C_{28}H_{38}O_{19}S_2$, d. h. die neue Verbindung enthält ein Sauerstoffatom mehr als das Disulfid-acetat. Die Tetraacetyl- β -glucithiose wird durch salpetrige Säure demnach über ein unbeständiges Thionitrit⁴⁾ (erkennbar an der vorübergehenden Rotfärbung der Mischung) nicht etwa nur zum Disulfid, sondern darüber hinaus unter Aufnahme von einem O-Atom in ein Oxy-disulfid verwandelt.

Nummehr ist auch die Entstehung der Verbindung aus dem Acetat des Thioharnstoff-glucosids verständlich. Die salpetrige Säure spaltet zunächst die beiden Stickstoffatome heraus, und das dadurch entstandene glucosidische Thiocarbonat zerfällt unter CO_2 -Abgabe und Bildung des Glucithiose-tetraacetats. Dieses unterliegt dann weiter der oben beschriebenen Veränderung durch die salpetrige Säure. Bemerkenswert ist es, daß das fertige Disulfid-acetat selbst sich durch dieses Reagens nicht aufoxydieren läßt, wohl aber durch Perhydrolyse. Hierbei entsteht wieder dasselbe Oxy-disulfid. Damit dürfte ein ausreichender Hinweis auf dessen Konstitution gegeben sein. Es ist zweifellos als Octaacetyl-diglucosyl-sulfoxy-sulfid, $(CH_3CO)_4C_6H_7O_5 \cdot SO \cdot S \cdot C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4$, zu formulieren.

Aus einer Lösung von β -Glucithiose-natrium läßt sich mit salpetriger Säure nur das Diglucosyl-disulfid gewinnen, wohl deshalb, weil das acetyl-freie Oxy-disulfid, wie das Ergebnis der Verseifung zeigt, nicht beständig ist, sondern unter Bildung von Disulfid zerfällt. Wenn von diesem mehr als 50% als Acetat isolierbar ist, so dürfte das darauf beruhen, daß bei der Disproportionierung des Moleküls das Sulfoxy-Sauerstoffatom zum Teil von seiner Bindung an Schwefel abgelöst wird und einen anderen Teil der Schwefelatome noch höher aufoxydiert zugleich unter deren Ablösung vom Zuckerrest.

¹⁾ XVII. Mitteil.: W. Schneider u. A. Bansa, B. **64**, 1321 (1931).

²⁾ W. Schneider u. K. Eisfeld, B. **61**, 1260 (1928).

³⁾ Nach unveröffentlichten Versuchen, bei denen mich mein damaliger Assistent Hr. Dr. Kurt Eisfeld bestens unterstützte.

⁴⁾ vgl. H. Lecher u. W. Siefken, B. **59**, 1314, 2594 (1926).

Die Bildung eines entsprechenden Disulfoxyds bzw. Sulfon-sulfids der Glucose konnte bei den untersuchten Reaktionen bisher nicht beobachtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Octaacetyl- β , β -diglucosyl-sulfoxy-sulfid.

a) Aus Tetraacetyl-*d*-glucosido-S-thiuroniumbromid²⁾: 17 g des Bromids in 250 ccm Wasser wurden mit einer Lösung von 17 g Kaliumnitrit in 25 ccm Wasser und darauf mit 300 ccm Eisessig versetzt. Nach 1 Stde. begann die Abscheidung verfilzter, farbloser Krystallnadeln, deren Menge sich auf Zusatz von 2-mal je 500 ccm Wasser, erstmalig nach 3, zum zweiten Male nach etwa 24 Stdn., langsam innerhalb zweier Tage vermehrte. Die Ausbeute an dem Rohprodukt, das zwischen 150° und 155° nach vorherigem Sintern schmolz, betrug 5.5 g. Durch Umkrystallisieren aus 100 g Aceton ergaben sich unter Aufarbeitung der Mutterlaugen 2 g eines bei 168° schmelzenden Präparats. Zur Analyse wurde noch mehrmals aus Dioxan unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt sich noch auf 169° erhöhen ließ.

Die Analyse ergab: C 45.4, H 5.3, S 8.6. Das optische Drehungsvermögen war $[\alpha]_D^{25}$ (in Acetylen-tetrachlorid) = -41.4°.

b) Aus β -Glucosiothiose-tetraacetat: Man versetzt eine Lösung von 1 g des Acetats in 5 ccm Eisessig zunächst mit 10 ccm Wasser, sodann mit einer Auflösung von 1 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser. Rotfärbung und Entweichen von Stickoxyden. Unter langsamem Ablassen der Farbe scheiden sich farblose, filzige Krystalle ab. Durch Zusatz von Wasser wird die Abscheidung vervollständigt, und man erhält 1 g eines wieder zwischen 150° und 155° schmelzenden Rohprodukts. Umkrystallisiert aus Dioxan unter Zusatz von etwas Wasser: Schmp. 169°, doch dabei Verlust von etwa der Hälfte.

Zur Analyse wurde 3-mal aus sehr viel Alkohol umkrystallisiert, was ohne große Verluste zu einem Präparat von gleicher Reinheit führte. 3.842 mg Sbst.: 6.370 mg CO₂, 1.820 mg H₂O. — 4.691 mg Sbst.: 7.760 mg CO₂, 2.180 mg H₂O. — 0.2543 g Sbst.: 0.1592 g BaSO₄. — 0.2120 g Sbst.: 0.1343 g BaSO₄. — Sdp.-Erhöhl. in Chloroform: $c = 1.75$, $\Delta = 0.068^\circ$. — $c = 0.99$, $\Delta = 0.037^\circ$.

C₂₈H₃₈O₁₉S₂. Ber. C 45.26, H 5.16, S 8.64, Mol.-Gew. 742.
Gef. „ 45.22, 45.11, „ 5.30, 5.19, „ 8.59, 8.72, „ 680, 707.

Optisches Drehungsvermögen in Acetylen-tetrachlorid:

$[\alpha]_D^{25}$ ($c = 1.014$) = -0.85° × 100/1.014 × 2 = -41.91°.

$[\alpha]_D^{25}$ ($c = 1.004$) = -0.83° × 100/1.004 × 2 = -41.34°.

c) Aus β , β -Diglucosyl-disulfid-octaacetat: Zu einer Auflösung von 4.5 g des Disulfid-acetats in 7 ccm Eisessig gibt man tropfenweise 7 ccm Perhydrol (30-proz., Merck). Die langsam einsetzende Krystallisation wird nach 24 Stdn. durch Wasser-Zusatz vervollständigt. Das den obigen gleichende Rohprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 168°. Ausbeute 3 g.

Die auf den drei verschiedenen Wegen bereiteten Präparate erwiesen sich nach dem unveränderten Misch-Schmelzpunkt als miteinander identisch. Die Verbindung ist mäßig schwer löslich in Dioxan, Chloroform und Acetylen-tetrachlorid, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in

Wasser. Ihre Lösungen entfärben Jodlösungen nicht. Bei Behandlung mit Essigsäure-anhydrid unter verschiedenen Bedingungen wurde stets die Verbindung unverändert wieder erhalten.

Die Verseifung von 1 g Substanz nach Zemplén lieferte einen nicht krystallisierbaren Sirup. Nach der Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin ließen sich daraus 0.6 g einer bei 140–141° schmelzenden Substanz isolieren²⁾, die nach Reinigung aus Alkohol sich durch den Schmp. 144° und das Drehungsvermögen in Acetylen-tetrachlorid $[\alpha]_D^{20} = -162^\circ$ als β , β -Diglucosyl-disulfid-octaacetat erwies.

393. Max Ulmann und Kurt Hess: Bemerkungen zur Molekulargewichts-Bestimmung bei Kohlenhydraten.

(Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 21. November 1933.)

A. Beiser und H. Pringsheim¹⁾ berichteten kürzlich, daß verdünnte wäßrige Lösungen (etwa 1-proz.) von α -Methyl-glucosid und Rohrzucker bei ebullioskopischen Bestimmungen die erwarteten Siedepunkts-Erhöhungen im Gegensatz zu den konzentrierteren (6–7-proz.) nicht zeigen. Da aus dieser Beobachtung weitergehende Folgerungen gezogen wurden, haben wir die Erscheinungen nachgeprüft.

Eine größere Zahl von Vorversuchen mit 1–5-proz. Lösungen zeigte, daß sowohl bei 1-proz. als auch bei höher-prozentigen Lösungen von Rohrzucker in Wasser hin und wieder die zu erwartende Siedepunkts-Erhöhung ausbleibt oder sogar geringe Depression auftritt (Rohrzucker 12 Stdn. über siedendem Wasser getrocknet; Beckmann-Apparatur mit elektrischer Innenheizung und gasgeheiztem Wasser-Mantel). Für dieses unregelmäßige Verhalten ergaben sich zwei Fehlerquellen: 1) Der Rohrzucker darf nicht bei zu hoher Temperatur getrocknet werden, 2) die Substanz darf nicht in das Siedegefäß eingeworfen werden, während das Wasser stark siedet. Die zu erwartenden Siedepunkts-Erhöhungen²⁾ der Rohrzucker-Lösungen beobachtet man, wenn der Rohrzucker entweder bei Raum-Temperatur (P₂O₅, Vakuum) oder bei siedendem Chloroform (12 Stdn.) getrocknet worden ist, und wenn kurz vor dem Einbringen der Substanz in das Siedegefäß die elektrische Innenheizung unterbrochen wird, so daß das Wasser nicht siedet (Versuchs-Ergebnisse vergl. Tabelle 1). Tabelle 2 enthält Versuchs-Beispiele, bei denen der Rohrzucker in das starksiedende Wasser eingetragen worden war, Tabelle 3 Versuchs-Beispiele mit über siedendem Xylol (12 Stdn.) getrockneter Substanz.

Tabelle 1: Substanz über Chloroform getrocknet. Lösungsmittel nicht im Sieden.

Konzentrat. in %	Δ	Mol.-Gew. (ber. 342)
1.013	+0.02°	263
1.053	+0.02°	274
1.077	+0.02°	284
2.985	+0.045°	345
3.053	+0.04°	396
4.130	+0.06°	357
5.091	+0.075°	353

¹⁾ B. 66, 1296 [1933]. ²⁾ Innerhalb der ebullioskopischen Versuchs-Genauigkeit.