

Das *racem.* Oxim schmolz bei 228—229°.

9.47 mg Subst.: 0.293 ccm N (12°, 760 mm).

$C_{16}H_{19}O_5N$. Ber. N 4.23. Gef. N 3.90.

3) Racemisation des Desmethoxy-matteucinols und seines Monomethyläthers.

0.5 g optisch-aktives Desmethoxy-matteucinol wurden mit 1.5 ccm konz. Schwefelsäure gut gemischt, auf dem Wasserbade erwärmt (5 Min.), bis die Lösung klar geworden war, und dann rasch in Eiswasser eingegossen. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0.45 g. Nach Umlösen aus Methanol schmolzen die Krystalle bei 202.5°. Optisch-inaktiv.

Die Mischkrystalle, die bei der Trennung von Matteucinol und Desmethoxy-matteucinol entstanden waren, wurden in ähnlicher Weise racemisiert, und wir erhielten so ziemlich leicht das inaktive Desmethoxy-matteucinol. Die Methylierung mit Diazo-methan ergab den Monomethyläther vom Schmp. 130°.

Der optisch-aktive Desmethoxy-matteucinol-monomethyläther wurde durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure vollständig racemisiert. Schmp. 130°.

4) Racemisation des Matteucinols und seines Monomethyläthers.

0.2 g optisch-aktives Matteucinol wurden in 5 ccm absol. Alkohol gelöst und dann 5 g konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Nach 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Lösung in Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wurde aus Alkohol und Methanol umkrystallisiert. Schmp. 173—173.5°. Optisch-inaktiv.

Der optisch-aktive Matteucinol-monomethyläther wurde in analoger Weise racemisiert. Die reinen Krystalle schmolzen bei 103.5—104°.

375. Kurt Hess und Wilhelm Eveking: *Synthese von Derivaten der 2.3.6-Tritosyl-glucose und ihre Identifizierung mit den Spaltzuckern aus Tritosyl- und Ditosyl-Jod-Stärke.*

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1934.)

Durch Einwirkung von Tosylchlorid, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$, auf Pyridin-Stärke¹⁾ entsteht in glatter Reaktion Tritosyl-Stärke, die sich leicht mit Jodnatrium in Aceton zu Ditosyl-Jod-Stärke umsetzt²⁾. Beide Stärke-Derivate werden mit Bromwasserstoff-Eisessig zu bromierten Hexose-Derivaten aufgespalten: Tritosyl-Stärke zu Bromtritosyl-acetyl-glucose, Ditosyl-Jod-Stärke zu Brom-ditosyl-acetyl-jod-glucose³⁾. Auf Grund der bekannten Erfahrungen bei der

1) K. Hess, R. Pflieger u. C. Trogus, B. **66**, 1508 [1933].

2) K. Hess u. R. Pflieger, A. **507**, 48 [1933].

3) K. Hess, O. Littmann u. R. Pflieger, A. **507**, 55 [1933].

Spaltung der methylierten Stärke zu 2.3.6-Trimethyl-glucose⁴⁾ wurde der Brom-tritosyl-acetyl-glucose die Konstitution der 1- α -Brom-2.3.6-tritosyl-4-acetyl-glucose (I) gegeben und dem Jodderivat auf Grund zahlreicher Analogie-Fälle in der modernen Zucker-Chemie⁵⁾ die Konstitution der 1- α -Brom-2.3-ditosyl-4-acetyl-6-jod-glucose (II). Der strenge Nachweis der Konstitutionen der beiden Körper war in Aussicht gestellt worden. Er wird durch die im folgenden beschriebenen Synthesen erbracht. Die Synthesen beziehen sich auf die bereits früher aus den Bromiden durch Umsetzung mit Methanol in Gegenwart von Silberoxyd dargestellten β -Methylglucoside III und IV.

Als Ausgangsmaterial diente β -Methyl-glucosid, das in der früher angegebenen Weise durch Kondensation mit Benzaldehyd (V) und nachfolgende Tosylierung in das bereits von Ohle und Spencker⁶⁾ beschriebene 2.3-Ditosyl-4.6-benzyliden-methylglucosid (VI) umgewandelt wurde. Nach Entfernung des Benzylidenrestes durch Behandlung mit 1-proz. Methanol-Salzsäure ergab sich 2.3-Ditosyl- β -methylglucosid (VII).

2.3-Ditosyl- β -methylglucosid konnte, ähnlich wie das Analoge der α -Reihe⁷⁾, bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden. In Ergänzung unserer früheren Angaben⁸⁾ zeigt die Substanz die Eigentümlichkeit, sich aus der heißen alkohol. Lösung beim Abkühlen in Form steifer Gallerten abzuschneiden, die die Gegenwart eines hochpolymeren Körpers vortäuschen. Durch Acetylieren mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin verliert die Substanz diese Eigenschaft, es entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute das vorzüglich krystallisierte Diacetat (VIII), so daß die Einheitlichkeit des gelatinierenden Ditosylates sichergestellt ist.

Aus VII wurde mit Tritylchlorid in Pyridin bei nachfolgender Behandlung mit Essigsäure-anhydrid nach Helferich das gut krystallisierte 2.3-Ditosyl-4-acetyl-6-trityl- β -methylglucosid (IX) gewonnen. Nach Abspaltung des Tritylrestes (X) ergibt sich bei Behandlung mit Tosylchlorid-Pyridin bei 30° glatt 2.3.6-Tritosyl-4-acetyl- β -methylglucosid (III), das mit dem aus Tritosyl-Stärke erhaltenen Tritosyl-acetyl-methylglucosid identisch ist.

Die glatte Tosylierung von X zu III fällt auf, weil das früher analog dargestellte 2.3-Ditosyl-4-acetyl- α -methylglucosid⁹⁾ sich unter den gleichen Bedingungen nicht verändert und bei Erhöhung der Tosylierungs-Temperatur zu 2.3-Ditosyl-4-acetyl-6-chlor- α -methylglucosid chloriert wird. Dieses verschiedene Verhalten in der α - und β -Reihe gegenüber Tosylchlorid-Pyridin ist nicht auf das vorliegende Beispiel beschränkt, sondern findet sich nach einer von Hrn. cand. chem. H. Stenzel durchgeführten Untersuchung auch in anderen Fällen wieder, worüber bei späterer Gelegenheit berichtet wird.

In diesem Zusammenhang hat das unterschiedliche Verhalten von Stärke und Cellulose bei der Tosylierung in Pyridin Interesse. Während Stärke leicht praktisch chlor-freie Präparate des Tritosylesters liefert, entsteht bei Cellulose als halogen-freies bzw. halogen-armes Reaktionsprodukt nur eine Ditosyl-cellulose, die bei weiterer Einwirkung von Tosylchlorid in Pyridin Chlor aufnimmt und zu Präparaten führt, deren Zusammensetzung der einer Ditosyl-monochlor-cellulose nahekommt¹⁰⁾.

4) J. C. Irvine u. I. Macdonald, Journ. chem. Soc. London **1926**, 1502.

5) z. B. B. Helferich u. E. Himmen, B. **61**, 1825 [1928].

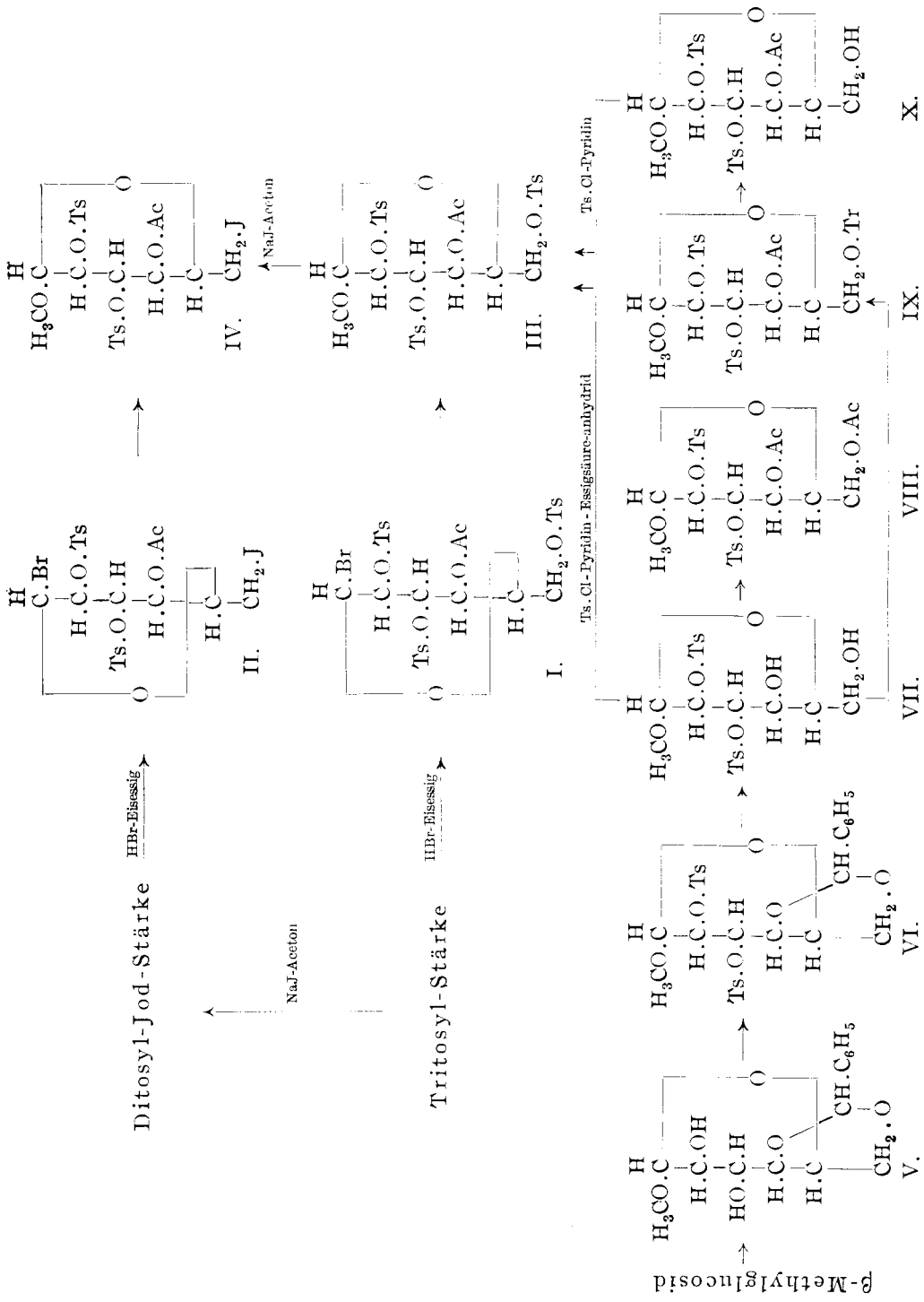
6) H. Ohle u. K. Spencker, B. **61**, 2392 [1928].

7) D. S. Mathers u. G. I. Robertson, Journ. chem. Soc. London **1933**, 1080.

8) O. Littmann u. K. Hess, B. **67**, 523 [1934].

9) O. Littmann u. K. Hess, B. **67**, 520 [1934].

10) K. Hess u. N. Ljubitsch, A. **507**, 62 [1933].



Ditosyl-Jod-Stärke

Tritosyl-Stärke

p-Methylglucosid

X.

IX.

VIII.

VII.

VI.

Berücksichtigt man, daß Cellulose β -Struktur, Stärke α -Struktur hat, so sollte man, entgegen unserer Beobachtung, eine leichtere Chlorierung bei Stärke im Vergleich zu Cellulose erwarten. Es bedarf weiterer Prüfung, ob dieses unerwartete Verhalten von Stärke und Cellulose gegenüber Tosylchlorid-Pyridin für die Konstitutions-Frage dieser beiden Polysaccharide Bedeutung hat.

Man kann auch für die Synthese von III unmittelbar von VII ausgehen, das bei der Einwirkung von 1 Mol. Tosylchlorid in Gegenwart von überschüssigem Pyridin und nachfolgender Acetylierung leicht das reine 2.3.6-Tritosyl-4-acetyl- β -methylglucosid liefert.

Die Identität des synthetischen Produktes mit dem aus Stärke erhaltenen hat uns veranlaßt, die kürzlich von K. Hess und O. Littmann¹¹⁾ festgestellte Verschiedenheit des Ditosyl-acetyl-jod-methylglucosides (IV) aus Ditosyl-Jod-Stärke von dem bei Einwirkung von Jodnatrium auf III erhaltenen Körper nachzuprüfen. Dabei hat sich ergeben, daß die unter wesentlich milderen Bedingungen durchgeführte Einwirkung von Jodnatrium auf III (20 Stdn. bei etwa 90° bzw. 40 Min. bei 130°, statt 25 Stdn. bei 125°, wie es gelegentlich in anderen Fällen bei dem Austausch einer Tosylgruppe durch Jod in der Zucker-Reihe beschrieben worden ist¹²⁾) ohne weiteres ein Jodid liefert, das mit dem aus Ditosyl-Jod-Stärke identisch ist. Das von Hess und Littmann aus III unter schärferen Bedingungen erhaltene Jodid ist mit IV isomer. Über die Konstitution dieses Jodides können wir noch keine Angaben machen.

Die Bildung der beiden Jodide in ihrer Abhängigkeit von den Jodierungs-Bedingungen weist darauf hin, daß die Substitution von Tosyl durch Jod nicht unbedingt einheitlich verläuft, und daß die Verdrängung eines Tosylrestes sich nicht, wie von anderer Seite angenommen wurde, auf die C₆-Stellung beschränkt¹³⁾. In dieser Hinsicht entspricht die Jodierungsreaktion der Tri-tylierung, die sich nach neuen Beobachtungen von C. S. Hudson¹⁴⁾ ebenfalls gelegentlich nicht auf die primäre Hydroxylgruppe einer Zucker-Kette beschränkt. Offenbar beruht die auswählende Substitution in beiden Fällen auf den Unterschieden in den Reaktionsgeschwindigkeiten der OH-Gruppen der Zucker-Kette, die sich von Fall zu Fall ändern können. Auf diese Möglichkeit ist bei Verwendung dieser Reaktionen für Konstitutions-Fragen Rücksicht zu nehmen. Das bisher vorliegende Versuchs-Material läßt indessen unzweifelhaft erkennen, daß bei Substitutions-Reaktionen dieser Art im allgemeinen die primäre Hydroxylgruppe bevorzugt ist. Dies geht auch wiederum aus dem oben beschriebenen Fall der Tosylierung von VII zu III, sowie aus der von D. J. Bell¹⁵⁾ beschriebenen Bildung von 2.3.6-Tribenzoyl- α -methylglucosid aus 2.3-Dibenzoyl- α -methylglucosid hervor.

Wir möchten uns daher, trotz der Beobachtung, daß unter stärkeren Reaktions-Bedingungen bei der Einwirkung von Jodnatrium auf 2.3.6-Tritosyl-4-acetyl- β -methylglucosid ein struktur-isomeres Jodid entstehen kann, nicht der Annahme verschließen, daß das unter milderen Reaktions-Bedingungen erhaltene Jodid das 2.3-Ditosyl-4-acetyl-6-jod- β -methyl-

¹¹⁾ K. Hess u. O. Littmann, B. **67**, 465 [1934].

¹²⁾ z. B. K. Freudenberg u. K. Raschig, B. **60**, 1634 [1927]; vergl. ferner I. C. Irvine u. J. W. H. Oldham, Journ. chem. Soc. London **1925**, 2734; B. Helferich u. E. Himmen, B. **61**, 1825 [1928]; A. Müller, B. **67**, 833 [1934].

¹³⁾ vergl. dazu auch die Beobachtung von K. Hess, O. Littmann u. R. Pflieger in A. **507**, 59 [1933].

¹⁴⁾ E. L. Jackson, R. C. Hockett u. C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 947 [1934].

¹⁵⁾ D. J. Bell, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1177.

glucosid ist, und daß auf Grund der durchgeführten Identifizierung dieses Jodids mit dem aus der Ditosyl-Jod-Stärke gewonnenen der Ditosyl-Jod-Stärke die Konstitution einer 2.3-Ditosyl-6-Jod-Stärke zukommt.

Im Gegensatz zu den bekannten blau gefärbten Einwirkungsprodukten von Jod auf Stärke ist die Tosyl-6-Jod-Stärke nahezu farblos. Die Bindung des Jods in der blauen Jod-Stärke¹⁶⁾ dürfte demnach grundsätzlich anderer Natur als die Bindung des Jods in der Tosyl-6-Jod-Stärke sein.

Während bisher für die Behandlung von Konstitutions-Fragen in der Polysaccharid-Chemie ausschließlich nur die unbequem zugänglichen, vollständig methylierten Methyläther zur Verfügung standen, wird durch die Spaltung von Tritosyl-Stärke und Ditosyl-Jod-Stärke zu definierten Glucoseestern gezeigt, daß für die Konstitutions-Ermittlung eines Polysaccharides der Tosylester herangezogen werden kann. In Anbetracht der vorzüglichen Krystallisations-Fähigkeit der Spaltprodukte dürfte dieser Weg den Vorzug verdienen, zumal dann, wenn, wie es bei der Stärke der Fall ist, der Tosylester leicht zugänglich ist.

D. S. Mathers und G. J. Robertson¹⁷⁾ haben unlängst Hudsons Superpositions-Prinzip an den optischen Paaren verschiedenartig substituierter 4.6-Benzyliden-methylglucoside geprüft und wesentliche Abweichungen festgestellt. Aus der folgenden Tabelle geht hervor, daß — wie zu erwarten — die Abweichungen vom Superpositions-Prinzip bei den gelegentlich der vorliegenden Untersuchung gewonnenen Paaren mit noch wesentlich verschiedenartigen Substituenten im nicht-glucosidischen Zuckerrest noch größer sind.

Tabelle.

Derivat des Methylglucosides	Form	$[\alpha]_D$ Chloroform	$[M]_D \times 10^{-2}$	Differenz (2A) $\times 10^{-2}$
4.6-Benzyliden ¹⁸⁾	α	+117.5	+331	507
	β	— 63.1	—176	
2.3-Ditosyl-4.6-benzyliden ¹⁹⁾	α	+13.3	+ 79	450
	β	— 62.8	—371	
2.3-Ditosyl ¹⁹⁾	α	+ 58.2	+292	300
	β	— 1.5	— 8	
2.3-Ditosyl-4-acetyl-6-trityl ¹⁹⁾	α	+ 55.0	+433	387
	β	+ 5.9	+ 46	
2.3-Ditosyl-4-acetyl ¹⁹⁾	α	+ 35.3	+192	278
	β	— 15.8	— 86	
2.3.4.6-Tetraacetyl ²⁰⁾	α	+130.6	+472	587
	β	— 18.3	— 65	

Beschreibung der Versuche.

2.3-Ditosyl- β -methylglucosid (VII).

Der Ditosylester wurde in der früher angegebenen Weise aus 2.3-Ditosyl-4.6-benzyliden- β -methylglucosid durch Behandeln mit 1-proz.

¹⁶⁾ vergl. dazu A. Lottermoser u. A. Ott, Kolloid-Ztschr. **51**, 138 [1930]

¹⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **1933**, 697.

¹⁸⁾ D. S. Mathers u. G. J. Robertson, l. c.

¹⁹⁾ vergl. auch bei O. Littmann u. K. Hess, B. **67**, 521 [1934].

²⁰⁾ C. S. Hudson u. J. K. Dale, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1264 [1915].

Methanol-Salzsäure dargestellt. Es hat sich gezeigt, daß die früher angegebene Kochdauer von 15 Min. nur dann zur vollständigen Abspaltung des Benzylidenrestes genügt, wenn, wie es früher ausnahmslos geschehen war, das nach der Tosylierung der Benzylidenverbindung anfallende Rohprodukt verwendet wird. Geht man von der Reinsubstanz aus, so empfiehlt es sich, zur völligen Abspaltung des Benzylidenrestes die Reaktions-Dauer auf etwa 1 Stde. auszudehnen.

Die frühere Vermutung, daß es sich bei der Benzyliden-Abspaltung in Methanol um eine Umesterung handelt, haben wir durch Isolierung des Benzaldehyd-Dimethylacetals bestätigt. Gelegentlich der Spaltung von 20 g 2.3-Ditosyl-4.6-benzyliden- β -methylglucosid mit 1.51 1-proz. Methanol-Salzsäure während 15 Min. wurde das Methanol bei gewöhnlichem Druck unter Verwendung einer gut wirkenden Kolonne abdestilliert und dem verbliebenen Rückstand das Benzaldehyd-Dimethylacetal mit Petroläther entzogen. Nach vorsichtigem Abdestillieren des Petroläthers hinterblieben etwa 4 g (75 % d. Th.) des Acetals, das bei 71–74°/11 mm siedete.

0.1403 g Sbst.: 0.3643 g CO₂, 0.0943 g H₂O. — 3.242 mg Sbst.: 7.23 ccm 0.03241-n. Na₂S₂O₃ (Methoxyl-Bestimmung).

C₉H₁₂O₂ (152.10). Ber. C 71.05, H 7.89, OCH₃ 40.79.
Gef. „ 70.82, „ 7.52, „ 37.38.

Zum Vergleich wurde das Benzaldehyd-Dimethylacetal nach Fischer und Giebe²¹⁾ dargestellt. Das Präparat zeigte dieselben Eigenschaften und im besonderen ebenfalls den etwas zu niedrigen Methoxyl-Gehalt. Von einer weitergehenden Reinigung des Präparates haben wir Abstand genommen.

2.3-Ditosyl-4.6-diacetyl- β -methylglucosid (VIII).

2.00 g 2.3-Ditosyl- β -methylglucosid wurden mit 4 ccm Essigsäureanhydrid und 8 ccm Pyridin 4 Stdn. auf 50° erhitzt. Zu der in einer Kältemischung gekühlten Lösung wurden tropfenweise 5 ccm Wasser zugefügt, worauf nach wenigen Minuten Krystallisation in feinen Nadeln begann. Nach 2-tägigem Stehen im Eis-Schrank wurden die verschiedenen Krystalle abgesaugt, mit 50-proz. Pyridin gewaschen und getrocknet; Ausbeute 1.8 g, nach Aufarbeitung der Mutterlaugen 2.3 g (ber. 2.33 g). Nach Umlösen aus der 15-fachen Menge absol. Äthanol Schmp. 136–137°.

1.302 g Sbst.: 0.2446 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 10.500 mg Sbst.: 8.255 mg BaSO₄. — 6.658 mg Sbst.: 2.05 ccm 0.03241-n. Na₂S₂O₃.

C₂₅H₃₀O₁₂S₂ (586.38). Ber. C 51.16, H 5.16, S 10.94, OCH₃ 5.29.
Gef. „ 51.23, „ 5.45, „ 10.80, „ 5.16.

$[\alpha]_D^{20} = (-0.30 \times 100) : (1 \times 1.250) = -24.1^{\circ}$ (Chloroform),

$[\alpha]_D^{20} = (-0.27 \times 100) : (1 \times 1.274) = -21.2^{\circ}$ (Aceton),

$[\alpha]_D^{20} = (-0.59 \times 100) : (1 \times 1.095) = -53.9^{\circ}$ (Benzol).

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, heißem Alkohol, schwerer in Benzol und kaltem Alkohol.

2.3-Ditosyl-4-acetyl-6-trityl- β -methylglucosid (IX).

7.53 g 2.3-Ditosyl- β -methylglucosid wurden mit 4.40 g Tritylchlorid und 38 ccm Pyridin 25 Min. auf 100° erhitzt. Nach Zugabe von

²¹⁾ E. Fischer u. G. Giebe, B. **31**, 549 [1898].

12 ccm Essigsäure-anhydrid blieb die Lösung noch 12 Stdn. bei 15–20° stehen. Unter Kühlung mit Kältemischung wurde Wasser bis zur beginnenden Trübung zugetropft, und die Lösung unter kräftigem Rühren in 5 l Eiswasser gegossen. Der entstandene flockige Niederschlag wurde abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Das gelbe Pulver (11.7 g) wurde zur Entfernung von Tritylchlorid bzw. Tritanol 2-mal mit 300 ccm Petroläther (Sdp. 30–45°) ausgekocht. Nach Aufnahme mit 75 ccm warmem Methanol schied sich die Substanz bald in schönen, krystallinen Blättchen ab. Ausbeute 9.1 g (77% d. Th.). Die Substanz zeigte nach 2-maligem Umlösen aus der 40-fachen Menge Äthanol den konstanten Schmp. 128–131°. Sie löst sich leicht in Chloroform und Aceton, schwerer in Benzol, Äther und kaltem Alkohol.

0.1234 g Sbst.: 0.2877 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 9.309 mg Sbst.: 5.579 mg BaSO₄. — 7.685 mg Sbst.: 1.71 ccm 0.03453-n. Na₂S₂O₃.

C₄₂H₄₂O₁₁S₂ (786.48). Ber. C 64.08, H 5.38, S 8.16, OCH₃ 3.94.
Gef. „ 63.58²²⁾, „ 5.76, „ 8.23, „ 3.97.

$$[\alpha]_D^{25} = (+0.06^\circ \times 100) : (1 \times 1.011) = + 5.9^\circ \text{ (Chloroform)},$$

$$[\alpha]_D^{25} = (+0.10^\circ \times 100) : (1 \times 1.042) = + 9.6^\circ \text{ (Aceton)},$$

$$[\alpha]_D^{25} = (-0.24^\circ \times 100) : (1 \times 1.136) = -21.1^\circ \text{ (Benzol)}.$$

2.3-Ditosyl-4-acetyl-β-methylglucosid (X).

5.0 g 2.3-Ditosyl-4-acetyl-6-trityl-β-methylglucosid wurden in 5 ccm heißem Eisessig gelöst und zu der auf 0° abgekühlten Lösung 1.5 ccm Eisessig-Bromwasserstoff (45% HBr) gegeben. Nach 8 Min. langem Stehen bei 0° wurde das ausgeschiedene Tritylbromid abgesaugt, mit Eisessig ausgewaschen (1.9 g, ber. 2.05) und das Filtrat unter Rühren in 2 l Eiswasser eingetropft. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 3.2 g (92% d. Th.). Durch 2-maliges Umfällen aus Äther durch Petroläther wurde die Substanz gereinigt. Sie krystallisierte bisher nicht, sondern scheidet sich, ähnlich wie das 2.3-Ditosyl-β-methylglucosid, aus ihren Lösungen beim Fällen leicht gallertartig ab. Die Gallerten zerfallen beim Abdunsten des Lösungsmittels zu einem amorphen Pulver. Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol.

10.084 mg Sbst.: 8.309 mg BaSO₄. — 7.070 mg Sbst.: 2.35 ccm 0.03453-n. Na₂S₂O₃.

C₂₃H₂₈O₁₁S₂ (544.46). Ber. S 11.78, OCH₃ 5.70.

Gef. „ 11.32, „ 5.94.

$$[\alpha]_D^{25} = (-0.18^\circ \times 100) : (1 \times 1.140) = -15.8^\circ \text{ (Chloroform)},$$

$$[\alpha]_D^{25} = (-0.12^\circ \times 100) : (1 \times 1.142) = -10.5^\circ \text{ (Aceton)}.$$

2.3.6-Tritosyl-4-acetyl-β-methylglucosid (III) aus 2.3-Ditosyl-4-acetyl-β-methylglucosid.

0.82 g 2.3-Ditosyl-4-acetyl-β-methylglucosid wurden mit 0.43 g Tosylchlorid und 5 ccm Pyridin 3 Tage auf 30° erwärmt. Nach Zugabe von 3 ccm Wasser begann die Abscheidung nadelförmiger Krystalle, die nach kurzer Zeit beendet war. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit 50-proz. Pyridin gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0.97 g (92% d. Th.). Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus der 100-fachen Menge Äthanol, scharfem

²²⁾ Die Substanz ist sehr schwer verbrennbar.

Trocknen bei 100°, Schmp. 131–132°. Der Misch-Schmp. mit dem aus dem Abbau der Trityl-stärke erhaltenen Tritosyl-acetyl-methylglucosid, das, aus Alkohol umkrystallisiert, gleichfalls bei 131–132° schmilzt, ergab keine Depression²³⁾.

7.190 mg Sbst.: 7.346 mg BaSO₄. — 5.125 mg Sbst.: 1.32 ccm 0.03453-n. Na₂S₂O₃.

C₃₀H₃₄O₁₃S₃ (698.48). Ber. S 13.77, OCH₃ 4.44.

Gef. „ 14.03, „ 4.60.

$[\alpha]_D^{25} = (-0.14 \times 100) : (1 \times 1.008) = -13.9^{\circ}$ (Chloroform),

$[\alpha]_D^{25} = (-0.05 \times 100) : (1 \times 0.974) = -5.1^{\circ}$ (Aceton),

$[\alpha]_D^{25} = (-0.18 \times 100) : (1 \times 0.550) = -32.7^{\circ}$ (Benzol).

Ähnlich wie beim 2.3-Ditosyl-4.6-benzyliden-methylglucosid²⁴⁾ beobachteten wir auch beim 2.3.6-Tritosyl-4-acetyl-β-methylglucosid eine zweite Modifikation; Schmp. 149–150°. Die oben beschriebene, bei 131–132° schmelzende Modifikation ist die labile Form und läßt sich durch Impfen ihrer Schmelze mit Krystall-Keimen der bei 149° schmelzenden in diese (stabile Modifikation) überführen. Regelmäßigkeiten im Auftreten der beiden Modifikationen haben wir sonst nicht beobachtet. Solange wir die Substanz nur aus Stärke hergestellt hatten, beobachteten wir ausschließlich die labile Modifikation. Erst als das synthetische Produkt vorlag, trat die stabile Modifikation auf, mit der wir nunmehr auch das Präparat aus Stärke in die stabile Modifikation leicht überführen konnten.

2.3.6-Tritosyl-4-acetyl-β-methylglucosid aus 2.3-Ditosyl-β-methylglucosid.

1.16 g Ditosyl-β-methylglucosid wurden mit 0.44 g Tosylchlorid (d. i. ber. Menge) und 5 ccm Pyridin 50 Stdn. auf 32–34° erwärmt. Nach Zugabe von 2 ccm Essigsäure-anhydrid wurde noch 11 Stdn. bei 15–20° stehengelassen. Nach Beendigung der Reaktion wurden unter Kühlung in einer Kälte-Mischung tropfenweise 2.5 ccm Wasser hinzugefügt und nach 2-stdg. Stehen im Eis-Schrank die ausgeschiedenen Krystallnadeln abgesaugt. Nach dem Waschen mit 50-proz. Pyridin und Trocknen Ausbeute 1.3 g (81% d. Th.). Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus 90 ccm Äthylalkohol 0.9 g Sbst. vom Schmp. 149–150° (Mischprobe).

$[\alpha]_D^{25} = (-0.16 \times 100) : (1 \times 1.211) = -13.2^{\circ}$ (Chloroform),

$[\alpha]_D^{25} = (-0.07 \times 100) : (1 \times 1.266) = -5.5^{\circ}$ (Aceton),

$[\alpha]_D^{25} = (-0.53 \times 100) : (1 \times 1.626) = -32.6^{\circ}$ (Benzol).

2.3-Ditosyl-4-acetyl-6-jod-β-methylglucosid (IV).

Eine Auflösung von 1.24 g 2.3.6-Tritosyl-4-acetyl-β-methylglucosid und 0.27 g Natriumjodid in 5 ccm Aceton wurde im geschlossenen Rohr so in einem Ölbad von 120° erhitzt, daß das Rohr nur bis zum Spiegel der Reaktionsflüssigkeit in das Ölbad eintauchte. Die Temperatur in der Reaktionsflüssigkeit war etwa 90°. Nach Beendigung der Reaktion (20 Stdn.) hatten sich 0.32 g Natriumtosylat ausgeschieden, während sich 0.31 g berechnen. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Salzes wurde die

²³⁾ Es empfiehlt sich, die Verbindung aus Äthanol, statt, wie früher (A. 507, 59 [1934]) angegeben, aus Aceton, umzukrystallisieren, da das Aceton von der Substanz beim Trocknen hartnäckig festgehalten wird.

²⁴⁾ O. Littmann u. K. Hess, B. 67, 521–522 [1934].

gelbe Lösung eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, die Chloroform-Lösung mit Natriumthiosulfat-Lösung durchgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der farblose Rückstand wurde aus 40 ccm Äthanol umkrystallisiert. Ausbeute 0.83 g (72 % d. Th.), Schmp. 162—163°. Der Schmelzpunkt der Mischung dieser Substanz mit der durch Abbau der Trisoyl-Jod-Stärke erhaltenen²⁵⁾ ergab keine Depression.

6.315 mg Sbst.: 4.590 mg BaSO₄. — 5.457 mg Sbst.: 1.52 ccm 0.03453-n. Na₂S₂O₃.
— 11.795 mg Sbst.: 4.208 mg AgJ.

C₂₃H₂₇O₁₀S₂J (654.28). Ber. J 19.40, S 9.80, OCH₃ 4.74.
Gef. „ 19.30, „ 9.98, „ 4.97.

$[\alpha]_D^{18} = (+0.19 \times 100) : (1 \times 1.708) = +11.1^{\circ}$ (Chloroform),

$[\alpha]_D^{18} = (+0.05 \times 100) : (1 \times 1.631) = +3.1^{\circ}$ (Aceton),

$[\alpha]_D^{18} = (-0.24 \times 100) : (1 \times 1.341) = -17.9^{\circ}$ (Benzol).

Die Jodierung vollzieht sich auch schon bei kürzerer Reaktions-Dauer. So erhielten wir bei 3-stdg. Umsetzungs-Dauer bei 102—104° 51 % Ausbeute an reiner Substanz; bei 40 Min. langem Erhitzen auf 129—132° ergaben sich 48 % Ausbeute.

Das früher erhaltene isomere Jodid²⁶⁾ läßt sich auch aus Äthanol umkrystallisieren, worin es wesentlich leichter als IV löslich ist. Schmp., wie früher angegeben, 129—130°.

Wir sprechen Frl. M. Meisnitzer für die Ausführung der Analysen unseren herzlichen Dank aus.

376. W. Voss und M. Lax: Über Aryl-schwefligsaure Salze (III. Mitteil.¹⁾ über Ester der schwefligen Säure).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 20. Oktober 1934.)

Die sogenannte „Sulfit-Reaktion“ ermöglicht die wechselseitige Überführung von Naphtholen und Naphthylaminen. Die Reaktion wird in wäßriger Lösung bei höherer Temperatur durchgeführt, gelegentlich

²⁵⁾ K. Hess, O. Littmann u. R. Pflieger, A. 507, 60 [1933].

²⁶⁾ B. 67, 466 [1934].

¹⁾ I. u. II. Mitteil.: A. 485, 258 u. A. 485, 285 [1931]. — In der I. Mitteilung befindet sich die Angabe, daß A. Arbusow zur Darstellung von Diäthylsulfit Alkohol in siedendes Thionylchlorid eingetropt hat. Wie uns Hr. Prof. A. Arbusow, Kasan, mitteilt, besteht diese Angabe nicht zu Recht. Der Irrtum ist auf eine falsche Angabe in dem von uns benutzten Referat C. 1909, II 685 zurückzuführen. Die Originalangaben von Arbusow (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 41, 431) beziehen sich in diesem Falle auf den Umsatz von Alkohol mit Schwefelchlorür und nicht, wie im Referat angegeben, auf den Umsatz mit Thionylchlorid. Ein Rückgreifen auf die Originalliteratur, die in russischer Sprache erschienen ist, war uns s. Zt. nicht möglich. Wir hielten die Angaben des Referates für gesichert, weil sie unverändert auch in das Handbuch von Houben-Weyl, Methoden, II. Aufl. [1923], Bd. III, 99 u. III. Aufl. [1930], Bd. III, S. 128, übernommen worden sind. Zur Darstellung von Dimethylsulfit und Diisopropylsulfit hat Arbusow die betreffenden Alkohole in gut gekühltes Thionylchlorid getropft und so sehr gute Ausbeuten erreicht. Nur zur Darstellung von Diäthylsulfit ist von Arbusow die von Warlitz, A. 143, 72 [1867], erwähnte Einwirkung von Alkohol auf Schwefelchlorür benutzt worden. Die Anwendung höherer Temperatur hat dabei die Ausbeute um das Anderthalbfache gesteigert.