

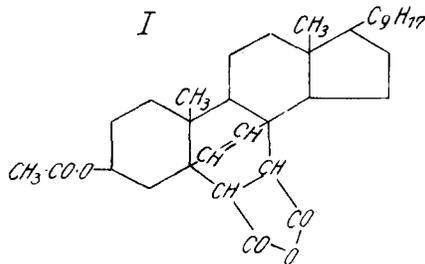
Beendigung der Einwirkung wurde die Reaktionsmasse in Wasser ausgegossen, abfiltriert und sorgfältig ausgewaschen. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Nr. des Vers.	Dauer in Stdn.	t°	Gehalt an eingeführter Essigsäure in %	Gesamtgehalt an gebundener Essigsäure in %	Gehalt an Acetylgruppen in der Struktur-Einheit	Jodzahl	Löslichkeit in Ameisensäure
1	3	23°	5.50	—	0.99	6.32	schwer löslich
2	6	23°	18.99	38.72	1.86	7.58	schwer löslich
3	12	23°	25.78	42.72	2.05	7.94	unvollkommen löslich
4	24	23°	31.07	50.42	2.41	6.45	„
5	48	23°	35.11	56.43	2.70	6.78	leicht löslich
6	72	23°	35.11	57.15	2.73	—	leicht löslich
7	96	23°	41.48	58.50	2.80	5.95	sehr leicht lösl.
8	120	23°	42.04	62.44	2.99	—	sehr leicht lösl.
9	3	40°	19.11	40.38	1.76	6.75	unvollkommen löslich
10	12	40°	24.89	45.97	2.20	6.20	leicht löslich
11	24	40°	27.58	47.10	2.25	8.27	leicht löslich
Chitin nach Knecht und Hibbert (vor der Umfällung)						4.38	
Chitin nach Knecht und Hibbert (umgefälltes)						6.37	

193. H. H. Inhoffen: Über einige Umwandlungsprodukte des Ergosterylacetat-Maleinsäure-anhydrids.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat., Göttingen.]
(Eingegangen am 18. März 1935.)

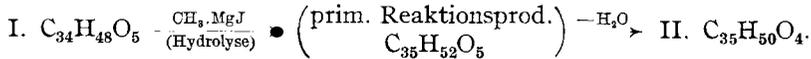
Im Verlaufe der Untersuchung des Ergosterin-Maleinsäure-anhydrids¹⁾ wurden noch einige Reaktionen durchgeführt, die im folgenden beschrieben werden sollen. Wird das Ergosterylacetat-Maleinsäure-anhydrid, C₃₄H₄₈O₅, das sehr wahrscheinlich die Konstitution I²⁾ besitzt,



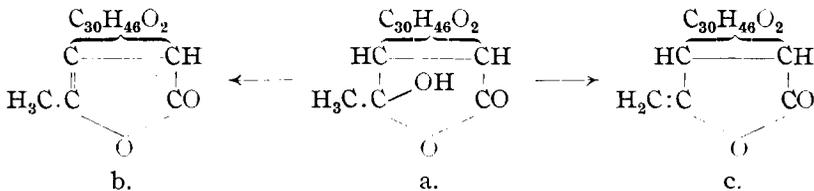
unter bestimmten Bedingungen mit Methyl-magnesiumjodid umgesetzt und das Reaktionsprodukt anschließend mit Essigsäure-anhydrid behandelt, so erhält man in glatter Reaktion einen gut krystallisierenden Stoff

¹⁾ H. H. Inhoffen, A. 508, 81 [1933]; A. Windaus u. H. H. Inhoffen, A. 510, 260 [1934]. ²⁾ vergl. auch M. Müller, Ztschr. physiol. Chem. 231, 75 [1935].

vom Schmp. 195°. Er hat die Zusammensetzung $C_{35}H_{50}O_4$ (II) und enthält demnach nur ein Atom Kohlenstoff mehr als das Ausgangsmaterial; die Anzahl der Sauerstoffatome hat sich dagegen um eins vermindert; bei der katalytischen Hydrierung mit Platin nimmt er 3 Mole Wasserstoff auf und besitzt somit eine Doppelbindung mehr als das Addukt I. Diese Befunde stehen am besten mit folgender Formulierung der Reaktion in Einklang:



Es hat also unter den angewandten Reaktions-Bedingungen nur eine CO-Gruppe des Säure-anhydrids 1 Mol Methyl-magnesiumjodid addiert; das primäre — nicht isolierte — Reaktionsprodukt $C_{35}H_{52}O_5$ (a) wäre hiernach ein Ketohydrat-lacton, das beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid unter Wasser-Abspaltung in die ungesättigte Verbindung $C_{35}H_{50}O_4$ (II) übergeht. Die Wasser-Abspaltung kann nach 2 Richtungen verlaufen und zur Bildung von isomeren Enol-lactonen (b und c) führen:



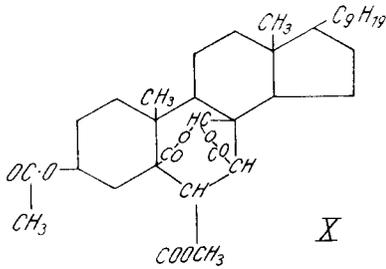
Die Formulierung c läßt sich mit den am Schluß beschriebenen Ozon-Abbau-Ergebnissen gut in Einklang bringen. Das Reduktionsvermögen von II gegenüber ammoniakalischer Silbersalz-Lösung deutet schon darauf hin, daß es sich um ein Enol-lacton handeln könne. Eine ähnlich gebaute Enol-lacton-Gruppe (d) finden wir bei den Herzgift-Aglucosen wieder: Das Enol-lacton II gibt indessen keine Rotfärbung mit Nitroprussid-natrium und Alkali, eine Reaktion, die für die Genine der Herzgifte typisch ist (Legalsche Probe).

Bei der Grignard-Reaktion entsteht in geringer Menge ein Reaktionsprodukt vom Schmp. 246°, das sich infolge seiner Schwerlöslichkeit leicht abtrennen läßt; es besitzt wahrscheinlich die Formel $C_{36}H_{52}O_3$ (III)³⁾, ist aber nicht ausführlich untersucht worden. Die Ausbeute an diesem Stoff (III) läßt sich bei etwas anderer Ausführung der Grignard-Reaktion erheblich steigern; es gelingt in diesem Falle, bei Vermeidung der Wasser-Abspaltung das primäre, gut krystallisierende Reaktionsprodukt, das bei 275—277° schmilzt, zu isolieren; es hat die Zusammensetzung $C_{36}H_{56}O_5$ (IV) und geht beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid unter Wasser-Abspaltung leicht in das Anhydroprodukt $C_{36}H_{52}O_3$ (III) vom Schmp. 246° über. Die Bildung von III und IV wäre folgendermaßen zu formulieren:



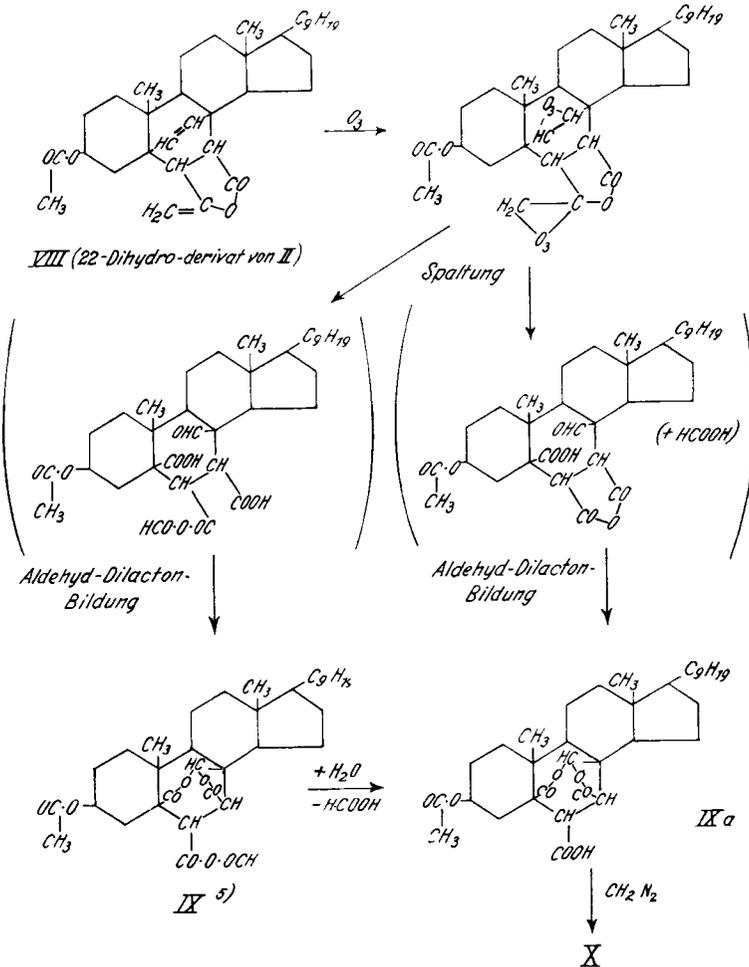
³⁾ Eine hohe selektive Absorption bei 297 m μ weist auf ein System konjugierter Doppelbindungen hin.

eine Säure $C_{34}H_{50}O_8$ (IXa), die nach Veresterung mit Diazo-methan glatt den bekannten Abbau-Ester X liefert.



Der aus dem 22-Dihydro-derivat des Adduktes I erhaltene Ozon-Abbau-Ester $C_{35}H_{52}O_8$ besitzt nebenstehende Konstitution:

Der Ozon-Abbau des 22-Dihydro-enol-lactons VIII, der — zum Teil über IX — zu demselben Ester $C_{35}H_{52}O_8$ (X) führt, läßt sich auf folgende Weise deuten:



5) Bei der Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg wurden 2 Acetylgruppen gefunden. Die Ameisensäure des gemischten Ameisensäure-anhydrids, die auch beim Kochen mit verd. Essigsäure abgespalten wird, liefert praktisch denselben Wert wie Essigsäure.

Hrn. Prof. Windaus bin ich für die Unterstützung meiner Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf
Ergosterylacetat-Maleinsäure-anhydrid (I).

a) Darstellung des Enol-lactons $C_{35}H_{50}O_4$ (II)⁶⁾.

Eine Lösung von 10 g des Additionsproduktes (I) in 200 ccm Benzol wurde zu einer Grignard-Lösung aus 10 g Methyljodid, 1.7 g Magnesium (4 Mol) und 200 ccm Äther auf einmal hinzugegeben. Die Lösung erwärmte sich auf etwa 40–45° und wurde 1 Stde. bei dieser Temperatur gehalten. Danach schüttelte man die Reaktionslösung in einem Scheidetrichter mit verd. Salzsäure kräftig durch, wobei keine Methan-Entwicklung zu bemerken war. Die Benzol-Äther-Schicht wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und schließlich eingedampft. Der Rückstand wurde dann ohne weiteres mit Essigsäure-anhydrid übergossen und die Lösung 5 Min. zum Sieden erhitzt; hierbei schieden sich geringe Mengen schwerlöslicher Krystalle ab. Nachdem das Essigsäure-anhydrid im Vakuum abgedampft war, wurde das Produkt in Aceton aufgenommen. Das bei der Wasser-Abspaltung auskrystallisierte Nebenprodukt (III) blieb ungelöst und wurde abfiltriert (200 mg). Nach Einengen des Filtrats wurden etwa 300 ccm Methanol hinzugegeben und das Aceton schließlich ganz abgedampft. Die Krystallisation setzte bald ein und war nach Stehen über Nacht beendet. Das Produkt wurde abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Nach 1-maligem Umlösen aus Aceton-Methanol erhielt man durchschnittlich 4–4.5 g der fast reinen Substanz. Aus der letzten Mutterlauge ließen sich noch geringe Mengen eines weniger reinen Präparates gewinnen.

Der reine Stoff schmilzt bei 195° und bildet unregelmäßig geformte Blättchen, manchmal auch feine Nadeln; er ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Äther, sehr schwer löslich in Methanol, unlöslich in Petrol-äther.

4.150, 5.188 mg Sbst.: 11.945, 14.955 mg CO_2 , 3.49, 4.43 mg H_2O .

$C_{35}H_{50}O_4$. Ber. C 78.59, H 9.43.

Gef. „ 78.50, 78.62, „ 9.41, 9.56.

Titration mit Benzopersäure: 49.8, 41.4 mg Sbst. verbraucht. nach 120 Stdn. 3.44 bzw. 2.88 mg, entspr. 2.3 und 2.3 At. Sauerstoff.

b) Darstellung des Stoffes $C_{36}H_{56}O_5$ (IV) und seine Überführung
in das Nebenprodukt $C_{36}H_{52}O_3$ (III).

Eine Lösung von 8 g des Additionsproduktes (I) in 100 ccm Benzol ließ man zu einer Grignard-Lösung aus 10.6 g Methyljodid, 1.8 g Magnesium und 200 ccm Äther innerhalb 10 Min. bei einer Temperatur von etwa 40° zutropfen. Dann wurde 1 Stde. auf 40–45° erwärmt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt wurde direkt in Methanol gelöst, worauf bald Krystallisation einsetzte. Nach einigen Stunden wurden die Krystalle abgesaugt und mit Methanol gewaschen; man erhielt 2 g eines fast reinen Rohproduktes. Nach Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol

⁶⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

schmolz die Substanz bei 275—277° (unt. Zers.); sie ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Methanol, Petroläther.

5.047 mg Sbst.: 14.130 mg CO₂, 4.40 mg H₂O.

C₃₆H₅₆O₅. Ber. C 76.00, H 9.92. Gef. C 76.35, H 9.76.

Die Mutterlauge von IV wurde 5 Min. mit Essigsäure-anhydrid gekocht, wobei sich jetzt keine Krystalle mehr abschieden. Nach Eindampfen der Lösung im Vakuum wurde der Rückstand aus Aceton-Methanol umkrystallisiert. Man erhielt 2.3 g des Produktes C₃₅H₅₀O₄ (II) vom Schmp. 195°.

0.5 g IV wurden zwecks Überführung in das Nebenprodukt C₃₆H₅₂O₃ (III) mit einer Mischung von 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 10 ccm Xylol 3 Min. zum Sieden erhitzt. Das sich sofort abscheidende Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und unter Zusatz von Tierkohle mehrfach aus Chloroform-Essigester und Chloroform-Methanol umkrystallisiert; es zeigte dann den Schmp. 246° (unt. Zers.).

4.883 mg Sbst.: 14.395 mg CO₂, 4.22 mg H₂O, 0.005 mg Rest.

C₃₆H₅₂O₃. Ber. C 81.14, H 9.84. Gef. C 80.48, H 9.68.

Alkalische Verseifung des Enol-lactons C₃₅H₅₀O₄ (II).

1 g II wurde mit einer Lösung von 2 g Ätzkali in 30 ccm Methanol ¹/₂ Stde. gekocht. Nach Ansäuern mit verd. Salzsäure wurde die Lösung ausgeäthert, wobei ein Teil des abgeschiedenen Materials ungelöst blieb; hiervon wurde abfiltriert. Der in Äther unlösliche Anteil schmolz bei 290—295° (unt. Zers.) und hatte saure Eigenschaften. Da der Stoff in den üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich war, wurde er ohne weiteres mit ätherischer Diazo-methan-Lösung übergossen und solange stehen gelassen, bis alle Substanz in Lösung gegangen war. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Aceton unter Zusatz von etwas Wasser erhielt man den Ester V in feinen Nadelchen, die bei 195—196° schmolzen.

4.929 mg Sbst.: 14.530 mg CO₂, 4.33 mg H₂O. — 3.930 mg Sbst.: 1.82 mg AgJ.

C₃₄H₅₀O₃. Ber. C 80.57, H 9.95, OCH₃ 6.12.

Gef. „ 80.40. „ 9.83. „ 6.12.

Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid erhielt man aus V den Acetat-Ester C₃₆H₅₂O₄ (Va) vom Schmp. 205—206°; Umkrystallisieren aus Methanol.

5.280 mg Sbst.: 15.235 mg CO₂, 4.50 mg H₂O. — 3.512 mg Sbst.: 1.995 mg AgJ.

C₃₆H₅₂O₄. Ber. C 78.77, H 9.56, OCH₃ 5.65.

Gef. „ 78.69. „ 9.62. „ 7.51.

Der äther-lösliche Teil des Verseifungs-Produktes wurde in Petroläther unter Zusatz von etwas Äther aufgenommen und die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach längerem Stehen trat Krystallisation ein. Das Produkt wurde abgesaugt und aus Petroläther unter Zusatz von etwas Äther umkrystallisiert. Es bildete dann feine, biegsame Nadelchen vom Schmp. 121—123° (VI).

4.864 mg Sbst.: 13.825 mg CO₂, 4.31 mg H₂O.

C₃₃H₅₀O₄. Ber. C 77.59, H 9.88.

Gef. „ 77.52. „ 9.92.

Der Stoff ist unlöslich in Bicarbonat und reagiert nicht mit Diazo-methan. Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid wurde hieraus das Acetat

(VIa) bereitet, das aus Methanol in schön geschliffenen, derben Prismen vom Schmp. 129—131° krystallisierte.

4.906 mg Sbst.: 13.710 mg CO₂, 4.15 mg H₂O.
 C₃₅H₅₂O₅. Ber. C 76.03, H 9.49.
 Gef. „ 76.21, „ 9.47.

Hexahydro-enol-lacton C₃₅H₅₆O₄ (VII).

3 g 22-Dihydro-enol-lacton (VIII) wurden in Eisessig-Lösung bei 15—20° mit Platinmohr und Wasserstoff geschüttelt, bis die Wasserstoff-Aufnahme nachließ (5 Stdn.); dann wurde noch 4 Stdn. bei 80° hydriert. Die Gesamt-Aufnahme betrug 2.2 Mole Wasserstoff. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der krystalline Rückstand aus Aceton-Methanol umkrystallisiert. Man erhält lange Nadeln vom Schmp. 215—217°; sie sind gut löslich in heißem Aceton, sehr schwer löslich in Methanol.

4.907, 5.104 mg Sbst.: 13.965, 14.575 mg CO₂, 4.50, 4.76 mg H₂O.
 C₃₅H₅₆O₄. Ber. C 77.71, H 10.45.
 Gef. „ 77.62, 77.78, „ 10.26, 10.44.

Titration mit Benzopersäure: 38.6, 37.0 mg Sbst. verbraucht. nach 120 Stdn. keinen Sauerstoff.

Verseifung: 0.5 g VII wurden mit einer Lösung von 2 g Ätzkali in 20 ccm Methanol 3 Stdn. gekocht. Dann wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, die Lösung ausgeäthert und das Produkt in einen sauren und einen neutralen Anteil getrennt. Der saure Anteil wurde ohne weiteres mit Essigsäure-anhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht und lieferte hiernach glatt das Hexahydro-enol-lacton vom Schmp. 215—217° zurück; der Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial gab keine Depression. Der neutrale Anteil krystallisierte aus Aceton-Methanol (Schmp. 201—202°) und wurde durch Acetylieren der freien OH-Gruppe an C₃ ebenfalls wieder in den Ausgangsstoff vom Schmp. 215—217° übergeführt.

22-Dihydro-enol-lacton C₃₅H₅₂O₄ (VIII).

a) 7.5 g II wurden in acetonischer Lösung mit Palladium und Wasserstoff geschüttelt, bis die Wasserstoff-Aufnahme aufhörte. Hierbei wurde 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Die filtrierte Lösung wurde eingedampft und der Rückstand aus Aceton-Methanol umkrystallisiert. Das Dihydro-derivat krystallisiert in langen Nadeln, die bei 182° schmelzen.

4.830 mg Sbst.: 13.845 mg CO₂, 4.25 mg H₂O.
 C₃₅H₅₂O₄. Ber. C 78.30, H 9.77. Gef. C 78.18, H 9.85.

Titration mit Benzopersäure: 42.4, 52.0 mg Sbst. verbraucht. nach 120 Stdn. 1.42 bzw. 1.72 mg, entspr. 1.1 und 1.1 At. Sauerstoff.

b) 7.5 g 22-Dihydro-ergosterylacetat-Maleinsäure-anhydrid wurden in 150 ccm Benzol gelöst und zu einer Grignard-Lösung aus 8 g Methyljodid, 1.4 g Magnesium und 150 ccm Äther auf einmal hinzugegeben. Dann wurde 1 Stde. auf 40—45° erwärmt und wie eingangs beschrieben aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt wurde kurz mit Essigsäure-anhydrid aufgekocht, wobei sich das schwerlösliche Nebenprodukt⁷⁾ abschied (300 mg). Nach Verdampfen der Lösung im Vakuum wurde der Rückstand in Aceton aufgenommen, die Lösung vom Nebenprodukt abfiltriert und das eingeeengte Filtrat mit Methanol versetzt. Die nach einigem Stehen abgeschiedenen

⁷⁾ Das 22-Dihydro-Derivat von III.

Krystalle wurden abgesaugt und aus Aceton-Methanol umkrystallisiert. Man erhielt 3.1 g des oben beschriebenen 22-Dihydro-enol-lactons (VIII) (Schmp. und Misch-Schmp. 182°).

Ozonisierung des 22-Dihydro-enol-lactons (VIII).

In eine Suspension von 1.5 g des Stoffes $C_{35}H_{52}O_4$ (VIII) in 75 ccm Eisessig (Merck) wurde 3 Stdn. Ozon eingeleitet. Danach wurde durch kurzes Evakuieren das gelöste Ozon entfernt, die Lösung mit überschüssiger Chromsäure versetzt und 10 Min. auf 60—65° erwärmt. Nach Zusatz von etwas Bisulfitleuge wurde die Lösung im Vakuum eingedampft und das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen. Die gewaschene Äther-Lösung dampfte man im Vakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wurde in etwa 10 ccm Äther aufgenommen, worauf bald Krystallisation eintrat. Nach einigen Stunden konnten die Krystalle abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Ausbeute 150 mg.

Nach Umkrystallisieren aus Essigester-Benzin erhält man die Substanz (IX) in schmalen Plättchen, die bei 304—305° (unt. Zers.) schmelzen. Der Stoff ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, mäßig löslich in Essigester, unlöslich in Äther, Benzin.

4.745, 5.042 mg Sbst.: 11.885, 12.620 mg CO_2 , 3.46, 3.73 mg H_2O . — 3.99 mg Sbst.: kein AgJ.

$C_{35}H_{50}O_9$ (IX). Ber. C 68.35, H 8.20.
Gef. „ 68.31, 68.26, „ 8.16, 8.28.

Acetyl-Bestimmung: 4.818 mg Sbst. verbraucht. 1.60 ccm n_{100} -NaOH. (Mol.-Gew. 614.4). $2CH_3.CO$ ber. 14.00%, gef. 14.29%.

Die Mutterlauge von IX wurde nunmehr mit ätherischer Diazo-methan-Lösung im Überschuß versetzt. Nach Zugabe von Methanol engte man die Lösung auf dem Wasserbade ein, bis Krystallisation eintrat. Die Krystalle wurden nach einigen Stunden abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausbeute 350 mg. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Aceton-Methanol schmolz der Ester (X) konstant bei 307—308°. Der Misch-Schmp. mit dem Ozon-Abbau-Ester $C_{35}H_{52}O_8$ aus 22-Dihydro-ergosterylacetat-Maleinsäureanhydrid lag ebenfalls bei 307—308°.

5.017, 5.270 mg Sbst.: 12.840, 13.480 mg CO_2 , 3.91, 4.08 mg H_2O . — 4.212, 3.272 mg Sbst.: 1.73, 1.25 mg AgJ.

$C_{35}H_{52}O_8$ (X). Ber. C 69.95, H 8.73, OCH_3 5.16.
Gef. „ 69.80, 69.76, „ 8.72, 8.66, „ 5.43, 5.05.

Dimethylester-lacton $C_{34}H_{52}O_7$ (XI).

600 mg X wurden mit einer Lösung von 2 g Ätzkali in 40 ccm Methanol 1 Stde. gekocht. Dann wurde die Lösung in verd. Salzsäure gegossen, das Verseifungsprodukt mit Äther ausgeschüttelt und der Äther-Rückstand ohne weiteres mit Diazo-methan verestert. Nach Zugabe von Methanol engte man die Lösung ein, worauf bald Krystallisation eintrat. Ausbeute 300 mg. Nach mehrmaligem Umlösen aus Aceton-Methanol lag der Schmp. bei 237°. Der Misch-Schmp. mit dem Dimethylester-lacton $C_{34}H_{52}O_7$ aus 22-Dihydro-ergosterylacetat-Maleinsäureanhydrid gab keine Depression.

5.183, 4.825 mg Sbst.: 13.540, 12.695 mg CO_2 , 4.260, 3.980 mg H_2O . — 2.967, 3.367 mg Sbst.: 2.44, 2.97 mg AgJ.

$C_{34}H_{52}O_7$ (XI). Ber. C 71.28, H 9.15, OCH_3 10.83.
Gef. „ 71.16, 71.36, „ 9.20, 9.18, „ 10.86, 11.65.

Überführung des Stoffes $C_{35}H_{50}O_9$ (IX) in den Ester $C_{35}H_{52}O_8$ (X).

30 mg IX wurden mit 10 ccm 80-proz. Essigsäure 40 Min. gekocht. Nach Eindampfen im Vakuum wurde das Reaktionsprodukt mit Diazomethan verestert und der Ester aus Aceton-Methanol umkrystallisiert. Der erhaltene Stoff war nach Schmp. und Misch-Schmp. identisch mit dem Ester $C_{35}H_{52}O_8$ (X) vom Schmp. 307—308°; der Misch-Schmp. mit dem Ausgangsprodukt $C_{35}H_{50}O_9$ (IX) lag dagegen bei 270—272°.

194. K. Hess und H. Stenzel: Über ein unterschiedliches Verhalten von α - und β -Methyl-glucosid gegenüber Tosylchlorid-Pyridin.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 10. April 1935.)

Seit den klassischen Arbeiten E. Fischers ist allgemein bekannt, und nach den verschiedensten Seiten systematisch untersucht worden, daß die α , β -Isomerie der Glucoside maßgebend für das chemische Verhalten der glucosidischen Gruppe ist. Weniger ist bisher über den Einfluß der α , β -Isomerie auf die Reaktionsweise nicht-glucosidischer Gruppen, zumal der von der glucosidischen Gruppe entfernt gelegenen Hydroxylgruppen, bekannt geworden.

K. Hess und W. Eweking¹⁾ haben vor kurzem festgestellt, daß 2.3-Ditosyl-4-acetyl- β -methylglucosid glatt mit Tosylchlorid-Pyridin zum 2.3.6-Tritosylester umgesetzt wird, während unter denselben Reaktions-Bedingungen das entsprechende Derivat des α -Methyl-glucosides²⁾ unverändert bleibt. Bei Erhöhung der Reaktions-Temperatur erfolgt statt Tosylierung Chlorierung zu 2.3-Ditosyl-4-acetyl-6-chlor- α -methylglucosid.

Um eine breitere Grundlage für die Beurteilung dieses bemerkenswerten Unterschiedes in der Reaktionsweise der beiden α , β -Isomeren zu gewinnen, haben wir α - und β -Methyl-glucosid selbst auf ihr Verhalten gegenüber Tosylchlorid-Pyridin unter vergleichbaren Bedingungen untersucht. Dabei hat sich ergeben, daß bei der Einwirkung von Tosylchlorid-Pyridin auf α -Methyl-glucosid neben Tosylierung Chlorierung unter Bildung von Tritosyl-monochlor- α -methylglucosid und Ditosyl-dichlor- α -methylglucosid eintritt. Bei optimalen Reaktions-Bedingungen werden 54% d. Th. an reinem, krystallisiertem Dichlor-ester und 29% d. Th. an reinem, krystallisiertem Monochlor-ester gewonnen. Das chlor-freie Tetratosyl- α -methylglucosid ist bisher nicht in krystallisierter Form erhalten worden. Immerhin gelang es, durch Wahl geeigneter Bedingungen und wiederholtes Fraktionieren nahezu chlor-freie (0.11% Cl³⁾) Präparate mit dem der Theorie entsprechenden Schwefel-Gehalt zu gewinnen.

Ein anderes Bild ergibt sich bei der Einwirkung von Tosylchlorid-Pyridin auf β -Methyl-glucosid. Hier entsteht leicht in quantitativer Ausbeute

¹⁾ K. Hess u. W. Eweking, B. **67**, 1909 [1934].

²⁾ O. Littmann u. K. Hess, B. **67**, 526 [1934].

³⁾ Vermutlich stören die geringen Mengen des beigemischten chlor-haltigen Körpers die Krystallisation des Tetratosyl-methylglucosides.