

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.

2.3.4.6-Tetratosyl- β -methylglucosid⁴⁾. Bei geeigneten Versuchs-Bedingungen entstehen im Optimum 44% d. Th. an reinem, krystallisiertem Tritosyl-chlor- β -methylglucosid und 16% d. Th. an reinem, krystallisiertem Ditosyl-dichlor- β -methylglucosid.

In Tabelle 1 sind vergleichsweise die aus α - und β -Methyl-glucosid in Abhängigkeit von der Reaktions-Temperatur entstehenden Produkte angegeben. Danach bilden sich bei 15—20° aus beiden Isomeren die entsprechenden Tetratosylate, die mit steigender Temperatur zugunsten zunächst der Tritosyl-monochlor-glucoside und diese dann zugunsten der Ditosyl-dichlor-glucoside zurücktreten. Bei β -Methyl-glucosid erfolgen die Chlorierungs-Reaktionen erst bei wesentlich höherer Temperatur als bei α -Methyl-glucosid.

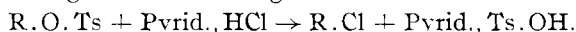
Tabelle 1.

Temp.	Zeit in Tagen	α -Methyl-glucosid	Ausbeute an kryst. Präp. in % d. Th.	β -Methyl-glucosid	Ausbeute an kryst. Präp. in % d. Th.
20°	16	Tetratosyl	~100*)	Tetratosyl	~100
35°	4	Tritosyl-monochlor	25	Tetratosyl	~100
65°	4	Tritosyl-monochlor	29	Tritosyl-monochlor	44
80°	4	Ditosyl-dichlor	54	Tritosyl-monochlor	35
95°	4	—	—	Ditosyl-monochlor	16

*) Nicht krystallisiert; enthält 0.11% Chlor, wahrscheinlich von Tritosyl-monochlor-methylglucosid herrührend.

Wir haben festgestellt, daß sich die Chlorierung an den primär gebildeten Tosylester-Gruppen durch das bei der Tosylierung gleichzeitig entstehende Pyridin-Chlorhydrat abspielt. Tetratosyl-methylglucosid und Tritosyl-monochlor-methylglucosid setzen sich mit Pyridin-Hydrochlorid in Pyridin glatt zu Ditosyl-dichlor-methylglucosid um, während unverestertes Methyl-glucosid bei dieser Behandlung unverändert bleibt.

Bei der Chlorierung handelt es sich also um eine Verdrängung des Tosylrestes im Sinne folgender Umsetzung:



Das in Tabelle 1 zum Ausdruck kommende unterschiedliche Verhalten von α - und β -Methyl-glucosid ist dementsprechend dadurch zu erklären, daß die durch Chlor ersetzbaren Tosylgruppen in Tetratosyl- α -methylglucosid mit Pyridin-Hydrochlorid leichter reagieren als bei der β -Verbindung.

Wie aus dem folgenden Abschnitt hervorgeht, stehen die Chloratome in den Tosyl-zuckern in 4- bzw. 4- und 6-Stellung. In unseren heute gebräuchlichen Struktur-Bildern kommt eine Beziehung zwischen der Anordnung an C₁ und C₄ bzw. C₆ nicht zum Ausdruck (vergl. auch Formel V und VI). Bei dem in Frage stehenden Einfluß der α , β -Isomerie auf die Reaktionsfähigkeit der Tosylester-Gruppen an diesen C-Atomen handelt es sich um eine bisher unbekannte Fernwirkung in dem Sinne, daß α -Konfiguration die Tosylester-Gruppen an C₄ und C₆ auflockert.

⁴⁾ O. Littmann u. K. Hess, B. **67**, 523 [1934].

Über die Stellung der Chloratome in den Tosyl-zuckern.

Die Konstitution des Ditosyl-dichlor- α -methylglucosids ergibt sich aus dem Vergleich mit dem 2.3-Ditosyl-4.6-dichlor- α -methylglucosid, das Helferich und Mitarbeiter⁵⁾ aus 2.3-Sulfuryl-4.6-dichlor- α -methylglucosid durch Abspaltung der Sulfurylgruppen und nachfolgende Tosylierung erhalten haben, und das mit unserem Dichlorid identisch ist. Setzt man die Gültigkeit des Konstitutions-Beweises von Helferich voraus, so ergibt sich für das Dichlorid Formel I.

Zur Ermittlung der Stellung des Cl-Atoms im Tritosyl-monochlor- α -methylglucosid wurde diese Substanz mit Jodnatrium und Aceton umgesetzt, wobei eine Tosylgruppe durch Jod ausgetauscht wird. Aus Analogie-Gründen ist anzunehmen, daß die austauschbare Tosylgruppe an Kohlenstoff-Atom 6 steht, so daß für die Bindung des Chlors in dem in Frage stehenden Monochlor-Körper dieses Kohlenstoff-Atom nicht in Betracht kommt. Außerdem wurde festgestellt, daß 2.3-Ditosyl-4.6-dichlor- α -methylglucosid mit Jodnatrium unter denselben Bedingungen nicht reagiert, so daß die Stellung an Kohlenstoff-Atom 2 oder 3 für die Jodgruppe in dem jod-haltigen Zucker wohl sicher auszuschließen ist. Berücksichtigt man ferner, daß Tritosyl-monochlor- α -methylglucosid durch Tosylchlorid-Pyridin bzw. Pyridin-Hydrochlorid in I übergeht, so ergibt sich für Tritosyl-chlor- α -methylglucosid Formel II.

Für die Konstitution der beiden aus β -Methyl-glucosid erhaltenen Chlorierungsprodukte wurde ein besonderer Beweis nicht erbracht. Wir glauben aber nicht fehlzugehen, wenn wir annehmen, daß die Stellungen der Chlor-Atome dieselben sind wie im Falle des α -Methyl-glucosides, d. h., daß es sich in den Chlorierungsprodukten des β -Methyl-glucosides um die entsprechenden β -Formen der Chlorierungsprodukte des α -Methyl-glucosids handelt.

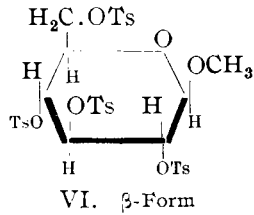
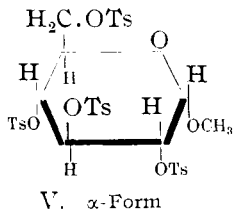
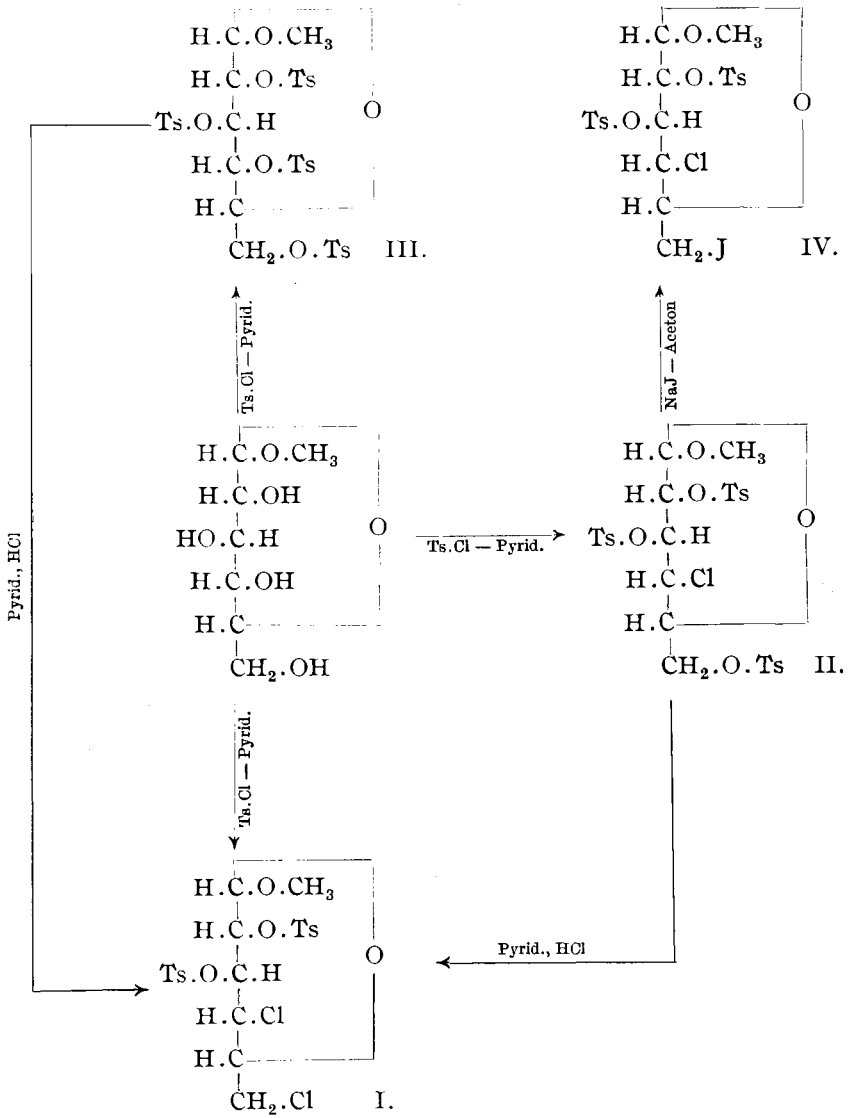
Aus den vorangehenden Versuchen geht hervor, daß sich das von Hess und Eveking beim 2.3-Ditosyl-4-acetyl-methylglucosid beobachtete unterschiedliche Verhalten von α - und β -Form gegenüber Tosylchlorid-Pyridin im gleichen Sinne bei den Glucosiden selbst wiederfindet, so daß diesem Einfluß der α , β -Isomerie auf die Reaktionsfähigkeit an den Kohlenstoff-Atomen 4 und 6 eine größere Bedeutung zukommen dürfte.

Umsomehr fällt jetzt das unterschiedliche Verhalten von Cellulose und Stärke gegenüber Tosylchlorid-Pyridin auf. Wie früher mitgeteilt worden ist⁶⁾, hat Tosylchlorid-Pyridin auf Cellulose eine starke chlorierende Wirkung, indem Bildung von Tritosyl-cellulose nicht möglich ist, sondern bevorzugt nur chlor-haltige Tosyl-ester (z. B. 1 Chlor, 2 Tosyl je C₆) gebildet werden, während Stärke zu praktisch chlor-freiem Tritosyl-ester umgesetzt werden kann. Das Verhalten von Cellulose entspricht also, entgegen der Erwartung, dem von α -Methyl-glucosid, das Verhalten von Stärke dem von β -Methyl-glucosid.

Aus der von B. Helferich festgestellten Bildung von 2.3-Sulfuryl-4.6-dichlor-methylglucosid durch Einwirkung von Sulfurylchlorid-Pyridin auf Methyl-glucosid geht hervor, daß auch andere Säure-chloride in Pyridin

⁵⁾ B. Helferich, G. Sprock u. E. Besler, B. 58, 889 [1925].

⁶⁾ K. Hess u. R. Pflieger, A. 507, 48 [1933]; K. Hess u. N. Ljubitsch, A. 507, 62 [1933]; K. Hess u. W. Eveking, B. 67, 1909 [1934].



2.3.4.6-Tetratosyl-methylglucosid.

chlorierend wirken, was erwartet werden kann, wenn diese Wirkung durch das im Laufe der Reaktion entstehende Pyridin-Hydrochlorid erfolgt. Es ist zu vermuten, daß auch in diesem Fall entsprechend Sulfurylgruppen durch Chlor verdrängt werden. Die Angabe von Helferich, daß α -Methyl-glucosid mit Sulfurylchlorid-Pyridin das in Frage stehende Reaktionsprodukt in besserer Ausbeute liefert als β -Methyl-glucosid das entsprechende Reaktionsprodukt, ist sehr wahrscheinlich durch die Bevorzugung der α -Konfiguration bei der Chlorierung bedingt.

Da durch die vorangehenden Versuche wiederum mehrere Paare vergleichbarer α , β -Formen der Glucose zur Verfügung stehen, wurde in Fortsetzung der Tabelle von K. Hess und W. Eveking⁷⁾ auch an diesen Substanzen die Hudsonsche Regel⁸⁾ geprüft. Die Abweichungen der in Tabelle 2 angegebenen Werte sind unverkennbar.

Tabelle 2.

Derivat des Methyl-glucosides	Form	$[\alpha]_D$ Chloro- form	$[M]_D \times 10^{-2}$	Differenz (2A) $\times 10^{-2}$
2.3.4.6-Tetratosyl	α ⁹⁾	+ 44.7	+ 362	418
	β	— 6.9	— 56	
2.3.6-Tritosyl-4-chlor	α	+ 39.1	+ 264	383
	β	— 17.7	— 119	
2.3-Ditosyl-4.6-dichlor	α	+ 102.5	+ 553	427
	β	+ 23.3	+ 126	

Beschreibung der Versuche.

2.3.4.6-Tetratosyl- α -methylglucosid.

6 g α -Methyl-glucosid wurden mit 35.5 g (6 Mol) Tosylchlorid¹⁰⁾ und 125 g trockenem Pyridin zusammengebracht (Reaktions-Dauer 16 Tage, 20⁰). Nach dem Abdunsten des Pyridins im Vakuum bei etwa 35⁰ wurde der sirupöse Rückstand mit Chloroform aufgenommen, die Chloroform-Lösung in üblicher Weise mit verd. Schwefelsäure, Kaliumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Der zunächst sirupöse Chloroform-Rückstand erstarrte nach mehrmaligem Umfällen aus heißem Alkohol und gründlichem Verreiben

⁷⁾ K. Hess u. W. Eveking, B. **67**, 1912 [1934].

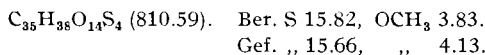
⁸⁾ vergl. a. D. S. Mathers u. G. J. Robertson, Journ. chem. Soc. London **1933**, 697.

⁹⁾ Nicht krystallisiert.

¹⁰⁾ Das verwendete Präparat wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Slotta u. Franke (B. **63**, 682 [1930]) aus technischem Tosylchlorid hergestellt, wobei etwas abweichend verfahren wurde: 500 g technisches Produkt unter der gleichen Menge Wasser in einer Porzellan-Schale auf dem siedenden Wasserbade schmelzen. Dabei mit Spatel umrühren und die an der Oberfläche des beim Abkühlen erstarrenden Kuchens sich sammelnden Schmutzteile mit dem Spatel entfernen. Nach Abgießen des Wassers Wiederholen der Operation. Zerkleinern des erstarrten Schmelzkuchens und nach kurzem Trocknen auf dem Wasserbade einmal aus Benzol umkrystallisieren. Ausbeute 302 g, Schmp. 69⁰.

mit Äther zu einem amorphen Pulver, das auch nach wiederholter Durchführung dieser Operationen nicht kristallisierte.

15.459 mg Sbst.: 17.624 mg BaSO₄. — 18.834 mg Sbst.: 4.25×1.0613 ccm n_{10}^{D} -Thiosulfat.



Das Präparat hatte einen Chlorgehalt von 0.11 %.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{19} = (+0.39^{\circ} \times 100) : (1 \times 0.873) = +44.7^{\circ} \text{ (Chloroform)},$$

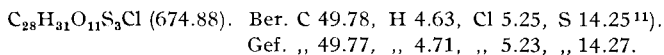
$$[\alpha]_{\text{D}}^{19} = (+0.28^{\circ} \times 100) : (1 \times 0.666) = +42.0^{\circ} \text{ (Aceton)}.$$

Die Zusammensetzung und die Konstanten des Präparates änderten sich auch bei weiterer Einwirkung von überschüssigem Tosylchlorid in Pyridin (3 Tage bei 35°) nicht.

2.3.6-Tritosyl-4-chlor- α -methylglucosid.

3 g α -Methyl-glucosid wurden mit 15 g (6 Mol) Tosylchlorid und 20 g Pyridin 2 Tage bei 75° zur Reaktion gebracht (Ölbad). Nach der üblichen Aufarbeitung wurden beim Umlösen des zunächst sirupös anfallenden Reaktionsproduktes (4.8 g) aus Alkohol 2.8 g reine, gut kristallisierte Substanz vom Schmp. 134—135° erhalten (29% d. Th.).

0.1228 g Sbst.: 0.2241 g CO₂, 0.0517 g H₂O. — 11.962 mg Sbst.: 12.424 mg BaSO₄. — 26.229 mg Sbst.: 5.543 mg AgCl.



$$[\alpha]_{\text{D}}^{19} = (+0.44^{\circ} \times 100) : (1 \times 1.124) = +39.1^{\circ} \text{ (Chloroform)},$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = (+0.17^{\circ} \times 50) : (0.5 \times 0.530) = +32.1^{\circ} \text{ (Aceton)},$$

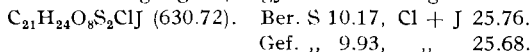
$$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = (+0.12^{\circ} \times 50) : (0.5 \times 0.281) = +42.7^{\circ} \text{ (Benzol)}.$$

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, sowie in heißem Methanol und Äthanol. In den kalten Alkoholen löst sie sich schwer, in Äther und Petroläther ist sie fast unlöslich.

2.3-Ditosyl-4-chlor-6-jod- α -methylglucosid.

5 g 2.3.6-Tritosyl-4-chlor- α -methylglucosid wurden mit 2.3 g (2 Mol) Natriumjodid in 25 ccm absol. Aceton 24 Stdn. im Rohr auf 105° erhitzt. Die Fällung (1.8 g, bestehend aus Natriumtosylat und etwas Natriumchlorid) wird abfiltriert, die Lösung eingedampft, mit Chloroform aufgenommen, mit Tierkohle entfärbt und der noch bräunliche Sirup in wenig Alkohol gelöst. Nach 2—3-tägigem Stehen im Eisschrank kristallisierte die reine Substanz in lanzettenförmigen Nadeln oder in Rhomben aus. Schmp. 127—128°; Ausbeute 57% d. Th.

10.964 mg Sbst.: 6.552 mg AgCl + AgJ. — 11.088 mg Sbst.: 8.020 mg BaSO₄.



$$[\alpha]_{\text{D}}^{19} = (+0.73^{\circ} \times 100) : (1 \times 0.679) = +107.6^{\circ} \text{ (Chloroform)},$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{19} = (+0.17^{\circ} \times 15) : (1 \times 0.1823) = +96.5^{\circ} \text{ (Aceton)}.$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (+1.00^{\circ} \times 15) : (1 \times 0.1244) = +120.5^{\circ} \text{ (Benzol)}.$$

¹¹⁾ Bei den Methoxyl-Bestimmungen wurden stets zu hohe Werte erhalten (5.69, 5.88, 6.32, statt ber. 4.60). Die Zeisel-Methode versagt also auch in diesem Falle, vergl. dazu K. Hess u. O. Littmann, A. **506**, 304 [1933] und B. **67**, 519 [1934].

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, leicht löslich in heißem Methanol und Äthanol, unlöslich in Äther und Petroläther.

Die beiden Halogen-Atome der Substanz sind gegen Silberacetat in Eisessig-Lösung bei Wasserbad-Temperatur stabil. Im Bombenrohr bei 130° trat im Verlauf von 16 Stdn. eine teilweise Halogen-Abspaltung ein. Ein kristallisiertes Reaktionsprodukt konnte nicht isoliert werden.

2.3-Ditosyl-4.6-dichlor- α -methylglucosid.

5 g α -Methyl-glucosid wurden mit 30 g (6 Mol) Tosylchlorid und 40 g Pyridin 4 Tage bei 80° zur Reaktion gebracht. Nach der üblichen Aufarbeitung kristallisierten aus Äthanol 6.9 g analysen-reine Substanz vom Schmp.¹²⁾ 119—120°; Ausbeute 54% d. Th.

23.712 mg Sbst.: 20.398 mg BaSO₄. — 12.778 mg Sbst.: 6.852 mg AgCl.

C₂₁H₂₄O₈S₂Cl₂ (539.34). Ber. S 11.89, Cl 13.15.

Gef. „ 11.82, „ 13.25.

$$[\alpha]_D^{19} = (+0.87^\circ \times 100) : (1 \times 0.894) = +97.2^\circ \text{ (Pyridin)},$$

$$[\alpha]_D^{18} = (+1.18^\circ \times 100) : (1 \times 1.150) = +102.5^\circ \text{ (Chloroform)},$$

$$[\alpha]_D^{22} = (+0.93^\circ \times 100) : (1 \times 0.925) = +100.5^\circ \text{ (Aceton)}.$$

Die Löslichkeits-Verhältnisse des Ditosyl-dichlor- α -methylglucosides sind ähnlich wie bei Ditosyl-chlor-jod- α -methylglucosid.

Bei Versuchen, weitere Umsetzungen an der Substanz durchzuführen, erwies sich diese als wenig reaktionsfähig. Nach 24-stdg. Einwirkung von 2 g Jodnatrium auf 2 g Ditosyl-dichlor- α -methylglucosid in 10 ccm Aceton bei 130° wurden 1.2 g des unveränderten Ausgangsmaterials (Schmp. 118°, Mischprobe) zurückgewonnen. Ebenso war die Substanz gegen Zinkstaub-Eisessig und gegen Natrium-Benzol beständig. Auch mit Bromwasserstoff-Eisessig und Bromwasserstoff-Essigsäure-anhydrid wurde keine Umsetzung erreicht, trotzdem die Substanz in diesen Reagenzien gut löslich ist.

Mit alkalischen Verseifungsmitteln, z. B. Natriumhydroxyd in wäßrigem Methanol und in reinem Methanol, verliert die Substanz Tosylgruppen, doch gelang es nicht, einheitliche, kristallisierte Reaktionsprodukte zu isolieren. Die Einwirkung von Natriummethylat-Methanol in Chloroform- bzw. Aceton-Lösung auf das Dichlorid führte je nach Temperatur und Natriummethylat-Konzentration zu schwefel-armen bzw. fast schwefel-freien Verseifungsprodukten, die noch einen hohen Chlor-Gehalt aufwiesen. Es wurden Präparate isoliert, die in ihrer Zusammensetzung einem Monochlor-methylglucosid bzw. Dichlor-methylglucosid nahekommen. Aber auch diese Präparate kristallisierten nicht, so daß wir ihre weitere Untersuchung eingestellt haben.

2.3.4.6-Tetratosyl- β -methylglucosid.

0.5 g β -Methyl-glucosid wurden mit 2.7 g (6 Mol) Tosylchlorid und 3.5 g Pyridin 4 Tage im Ölbad auf 35° erwärmt. Nach 2 Tagen wurde das völlig erstarrte Reaktionsgemisch mit Chloroform aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Der Chloroform-Rückstand kristallisierte sofort beim Anrühren. Ausbeute 2.0 g, d. i. die theoretisch zu erwartende Menge. Nach dem Umlösen aus Äthanol Schmp. 183—184°.

$$[\alpha]_D^{18} = (-0.08^\circ \times 100) : (1 \times 1.164) = -6.9^\circ \text{ (Chloroform)},$$

$$[\alpha]_D^{19} = (-0.08^\circ \times 100) : (1 \times 0.814) = -9.8^\circ \text{ (Aceton)}.$$

¹²⁾ B. Helferich (B. 58, 889 [1925]) gibt für die aus 4.6-Dichlor- α -methylglucosid dargestellte Substanz einen Schmp. von 117° und einen Drehwert von +95.8° in Pyridin an.

2.3.6-Tritosyl-4-chlor- β -methylglucosid.

0.5 g β -Methyl-glucosid wurden mit 2.7 g (6 Mol) Tosylchlorid und 3.5 g Pyridin 2 Tage auf 65° erhitzt. Beim Abdampfen des Lösungsmittels krystallisierten aus dem Roh-sirup mit wenig Alkohol 0.7 g Substanz, die nach dem Umlösen aus Aceton-Alkohol bei 186—187° schmolzen. Ausbeute 43.7% d. Th.

0.1202 g Sbst.: 0.2164 g CO₂, 0.0498 g H₂O. — 10.821 mg Sbst.: 11.255 mg BaSO₄. — 30.992 mg Sbst.: 6.422 mg AgCl.

C₂₈H₃₁O₁₁S₃Cl (674.88). Ber. C 49.78, H 4.63, S 14.25, Cl 5.25.
Gef. „, 49.10¹³⁾, „, 4.64, „, 14.30, „, 5.13.

$[\alpha]_D^{18} = (-0.23^{\circ} \times 100) : (1 \times 1.299) = -17.7^{\circ}$ (Chloroform),

$[\alpha]_D^{20} = (-0.09^{\circ} \times 100) : (1 \times 0.474) = -18.9^{\circ}$ (Aceton),

$[\alpha]_D^{19} = (-0.25^{\circ} \times 100) : (1 \times 0.787) = -31.8^{\circ}$ (Benzol).

Die Löslichkeits-Verhältnisse entsprechen etwa denen der α -Form. Die Löslichkeiten sind bei der β -Form etwas größer.

2.3-Ditosyl-4.6-dichlor- β -methylglucosid.

0.5 g β -Methyl-glucosid wurden mit 2.7 g (6 Mol) Tosylchlorid und 3.5 g Pyridin 4 Tage bei 95° im Ölbad erhitzt. Es trat dabei Schwarzfärbung des Ansatzes ein. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde die Chloroform-Lösung mit Aktivkohle entfärbt. Aus Alkohol-Lösung krystallisierten 0.2 g vom Schmp. 147.5—148°. Ausbeute 15.6% d. Th.

0.1331 g Sbst.: 0.2280 g CO₂, 0.0539 g H₂O. — 11.210 mg Sbst.: 9.722 mg BaSO₄. — 14.575 mg Sbst.: 7.553 mg AgCl.

C₂₁H₂₄O₈S₂Cl₂ (539.34). Ber. C 46.70, H 4.48, S 11.89, Cl 13.15.
Gef. „, 46.72, „, 4.53, „, 11.91, „, 12.82.

$[\alpha]_D^{19} = (+0.10^{\circ} \times 20) : (1 \times 0.0858) = +23.3^{\circ}$ (Chloroform),

$[\alpha]_D^{18} = (+0.20^{\circ} \times 20) : (1 \times 0.1113) = +35.9^{\circ}$ (Aceton),

$[\alpha]_D^{18} = (+0.08^{\circ} \times 20) : (1 \times 0.0834) = +19.2^{\circ}$ (Pyridin).

Bezüglich der Löslichkeiten gilt Entsprechendes wie im Falle der Tritosyl-monochlor-methylglucoside.

Chlorierung der Tosylester mit Pyridin-Hydrochlorid.

2.3-Ditosyl-4.6-dichlor- α -methylglucosid aus 2.3.4.6-Tetra-tosyl- α -methylglucosid: 1 g des beschriebenen Präparates von Tetra-tosyl- α -methylglucosid wurde mit 6 g Pyridin-Hydrochlorid und 15 g Pyridin 48 Stdn. im Ölbad auf 95° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung ergaben sich 0.7 g eines noch nicht krystallisierten Pulvers mit der Zusammensetzung und den sonstigen Eigenschaften des Ditosyl-dichlor- α -methylglucosides, auf dessen Krystallisation wir verzichtet haben.

Ber. S 11.89, Cl 13.15. Gef. S 11.62, Cl 13.81. — $[\alpha]_D^{22} = +95.0^{\circ}$ (Chloroform).

2.3-Ditosyl-4.6-dichlor- α -methylglucosid aus 2.3.6-Tritosyl-4-chlor- α -methylglucosid: 1 g des beschriebenen Tritosyl-monochlor- α -methylglucosids wurden in 10 g Pyridin mit 15 g Pyridin versetzt, in das 2 g Salzsäure-Gas unter Ausschluß von Feuchtigkeit eingeleitet worden waren, und 4 Tage auf 75° im Ölbad erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erfolgte beim Abkühlen der Alkohol-Lösung sofort Krystallisation. Schmp. 118—120°, Mischprobe. Ausbeute 79.3% d. Th.

$[\alpha]_D^{17} = +100.7^{\circ}$ (Chloroform); $[\alpha]_D^{17} = +96.3^{\circ}$ (Pyridin).

¹³⁾ Die Substanz ist schwer verbrennbar.

2.3-Ditosyl-4.6-dichlor- β -methylglucosid aus 2.3.4.6-Tetratosyl- β -methylglucosid: 1 g Tetratosyl- β -methylglucosid wurde in 10 g Pyridin mit 15 g Pyridin, in das 2 g Salzsäure-Gas eingeleitet worden waren, 2 Tage im Ölbad auf 80° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung 0.4 g gut krystallisierte Substanz vom Schmp. 147.5—148°, Mischprobe.

$[\alpha]_D^{18} = +23.2^\circ$ (Chloroform).

Einwirkung von Pyridin-Hydrochlorid in Pyridin auf α -Methylglucosid.

2 g α -Methylglucosid wurden in 20 g Pyridin mit 30 g Pyridin, in das 4 g Salzsäure-Gas eingeleitet worden waren, 2 Tage im Ölbad auf 80° erhitzt. Nach dem Neutralisieren mit überschüssiger Natriumbicarbonat-Lösung wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Nach dem Entfärben krystallisierte 1.0 g unverändertes α -Methylglucosid. Aus der Mutterlauge konnten weitere Mengen Glucosid isoliert werden. Auch in den letzten Anteilen der Mutterlauge war ein chlorhaltiger Körper nicht nachweisbar.

Die vorliegende Untersuchung ist von der Philosophischen Fakultät der Universität Berlin als Dissertations-Arbeit von cand. phil. Hans Stenzel angenommen worden.

195. W. J. Müller und E. Löw: Über die Existenz einer Oxyd-Schicht auf Gold.

(Eingegangen am 11. April 1935.)

In der Literatur ist über die Existenz einer Oxyd-Schicht auf dem Gold nichts bekannt. Es war wohl die allgemeine Annahme, daß das edle Verhalten des Goldes auf seiner Stellung in der Spannungsreihe beruht. Daß das Gold bei höheren Temperaturen Sauerstoff aufnimmt, geht wohl aus den Versuchen von G. Neumann¹⁾ hervor, der nach längerem Verweilen von Gold im Sauerstoffstrom bei etwa 450° beim nachträglichen Behandeln mit Wasserstoff eine Reduktion von Sauerstoff, den er allerdings als okkludiert betrachtet, zu Wasser, in nicht unbeträchtlichem Umfang feststellen konnte.

Bei Versuchen über die anodische Passivität des Goldes²⁾ haben wir Beobachtungen gemacht, welche darauf hinweisen, daß das Gold sich bei Raum-Temperatur an der Luft mit einer Oxyd-Schicht bedeckt, worüber wir nachstehend berichten.

Unterzieht man einen massiven Gold-Zylinder von 1 qcm Stirnfläche als geschützte Elektrode³⁾ der anodischen Behandlung, so beobachtet man in 5-n. Salzsäure als Elektrolyt und einer Platin-Drahtnetz-Elektrode als Kathode, daß der der Passivierung entsprechende Stromabfall von 298 Milliampère auf 156 Milliampère, nach 85 Sek. eintritt. Verfolgt man die Erscheinung mit Hilfe des Reflexions-Polarisationsmikroskops⁴⁾, so beobachtet

¹⁾ G. Neumann, Monatsh. Chem. **13**, 40 [1892].

²⁾ Über diese Untersuchung wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

³⁾ W. J. Müller, „Die Bedeckungs-Theorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung“. Verlag Chemie 1933, S. 10 (als „Buch“ zitiert).

⁴⁾ Buch S. 18.