

420. Heinz Ohle, Harald Friedeberg und Georg Haeseler: Synthesen mit 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose, IV. Mitteil.¹⁾: Über Derivate des Glucosyl-(6)-phenylamins (6-Phenyl-amino-chinovose).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. September 1936.)

Die bisher in der Literatur beschriebenen stickstoffhaltigen Zucker und ihre Derivate sind relativ einfach gebaut, so daß ihre Bezeichnung noch keine erheblichen Komplikationen mit sich gebracht hat. Auch die in der vorigen Mitteilung dieser Reihe beschriebenen Derivate des Glucosyl-(6)-amins machten ein Abweichen von der herkömmlichen Benennung nicht erforderlich. Der Gegenstand dieser Mitteilung stellt uns aber vor die Notwendigkeit, ein besseres Bezeichnungsprinzip anzuwenden, wenn man allzu langatmige Namen vermeiden will. Bei den Aminen der Hexose-Reihe, welche die Aminogruppe am C-Atom 6 tragen, liegen die Verhältnisse am einfachsten, denn sie lassen sich bei Benutzung der allgemein gebräuchlichen Nomenklatur-Regeln auf die Methylpentosen gleicher Konfiguration beziehen: z. B. Glucosyl-(6)-amin=6-Amino-6-desoxy-glucose=6-Amino-isorhamnose. Nun ist aber die Verwendung von Präfixen wie Iso- und Epi-für die freien Zucker ein erheblicher Mangel in Anbetracht der Tatsache, daß sich von jedem eine Unzahl von Derivaten ableiten lassen. Es empfiehlt sich daher, für jeden Zucker einen möglichst kurzen Trivial-Namen zu wählen, am besten einen solchen, der auf seine natürliche Quelle zurückweist, sofern eine solche vorhanden ist. Im vorliegenden Falle ist die Wahl nicht schwierig, da Freudenberg und Raschig²⁾ die Identität der *d*-Iso-rhamnose und Chinovose bewiesen haben. Leider aber haben diese Autoren bei dieser Gelegenheit vorgeschlagen, die Bezeichnung Chinovose fallen zu lassen. Da wir indessen die Prägung eines neuen vierten Namens für den gleichen Zucker für verfehlt halten, zwingt uns die Notwendigkeit einer klaren und eindeutigen Bezeichnung der in dieser Mitteilung beschriebenen Verbindungen den Namen Chinovose beizubehalten und synonym mit Iso-rhamnose bzw. Epi-rhamnose zum verwenden. Für die furoiden und pyriden Formen der Chinovose benutzen wir die Bezeichnungen Chinofuranose bzw. Chinopyranose. So können sämtliche Abwandlungen der Zuckerkomponente im Einklang mit den in der Zuckerchemie üblichen Regeln eindeutig und in kürzester Form zum Ausdruck gebracht werden.

Bei der Addition von Anilin an 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose (I) entstehen die Aceton-Derivate des Mono- und Di-glucosyl-(6)-anilins (II und III). II kann durch Hochvakuumdestillation abgetrennt werden. III bildet sich als Hauptprodukt, wenn man 2 Mol. I mit 1 Mol. Anilin verschmilzt. Beide Basen sind amorph. II läßt sich durch sein *N*-*p*-Tosyl-Derivat (IV), III durch sein Tetraacetat charakterisieren.

Die Darstellung von IV gelingt auch direkt aus I und *p*-Toluolsulfanilid durch Verschmelzen in Gegenwart von etwas Pyridin als Katalysator. Die Reaktion verläuft anscheinend mit den meisten aromatischen Sulfonyl-Derivaten aromatischer Amine recht glatt, z. B. mit *p*-Tosyl-*p*-brom-anilid, *p*-Tosyl-*p*-anisidid, *p*-Tosyl- β -naphthylamid, α -Naphthalin-sulfanilid und β -Naphthalin-sulfanilid. Eine Aus-

¹⁾ III. Mitteil. vergl. B. 69, 1636 [1936].

nahme macht *p*-Tosyl-2.4-dibrom-anilid, die vermutlich auf einer sterischen Hinderung durch das *ortho*-ständige Bromatom beruht. Ist die Amin-Komponente nicht aromatisch, so bleibt die Reaktion aus oder verläuft so langsam, daß die Selbstkondensation von I die Additionsreaktion fast vollständig zurückdrängt, z. B. beim *p*-Tosyl-amid und -methyramid. Das gleiche gilt anscheinend auch für die Amide der aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren wie Acetamid, Diacetamid, Acetanilid, Benzamid, Dibenzamid und Benzanilid. Eine Ausnahme macht die bereits früher beschriebene Reaktion mit Phthalimid. Mit den aromatischen Sulfamiden setzen sich auch andere primär-sekundäre Äthylenoxyde um z. B. Epichlorhydrin³⁾.

So glatt diese Addition aromatischer Sulfamide an Äthylenoxyde verläuft, so hat sich bisher unsere Hoffnung nicht erfüllt, sie zu einer eleganten Methode zur Einführung von Glucose-Gruppen in primäre aromatische Amine auszugestalten, denn die Sulfogruppe läßt sich aus den Additionsprodukten nicht oder nur unter Komplikationen wieder abspalten. Alkalische Mittel greifen unter milderer Bedingungen nicht an. Bei der Kalischmelze wird anscheinend erst *p*-Toluolsulfanilid abgespalten, das dann zu *p*-Toluolsulfonsäure und Anilin verseift wird, während der Zucker verharzt. Das würde also bedeuten, daß bei hoher Temperatur und in Gegenwart von Alkali die Bildungs-Reaktion in rückläufigem Sinne eintritt. Eine solche Spaltung wäre aber bei den pyroiden Derivaten der *N-p*-Tosyl-6-phenylamino-chinovose weniger wahrscheinlich, weil in ihnen in Nachbarstellung zur Aminogruppe keine freie Hydroxylgruppe mehr vorhanden ist. Zur Prüfung dieser Frage wurde die folgende Untersuchung begonnen. Sie brachte eine interessante Entdeckung, deren Aufklärung uns allerdings weit von dem ursprünglichen Ziel entfernt hat.

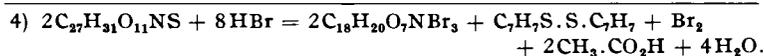
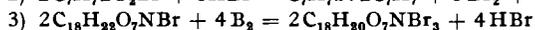
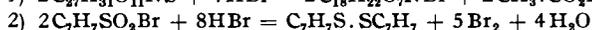
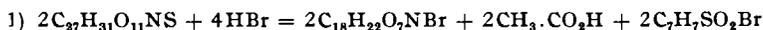
Die *N-p*-Tosyl-6-phenyl-amino-chinovose läßt sich aus ihrem Aceton-Derivat IV durch Hydrolyse mit 50-proz. Essigsäure leicht kristallisiert gewinnen. Sie liegt in der pyroiden β -Form vor, denn sie gibt bei der Acetylierung in Pyridin ein Acetatgemisch, das hauptsächlich aus der Tetraacetyl-*N-p*-tosyl-6-phenylamino- β -chinopyranose (V) mit $[\alpha]_D: +19.9^\circ$ besteht und im wesentlichen nur noch die entsprechende, hochdrehende α -Form enthält. Ein isomeres Tetraacetat wird aus der 3.5-Diacetyl-*N-p*-tosyl-monoaceton-6-phenylamino-chinofuranose durch Hydrolyse mit 50-proz. Essigsäure und nachfolgende Acetylierung erhalten. Dieses Isomere muß als die furoide α -Form (VI) mit $[\alpha]_D: +74.3^\circ$ angesprochen werden. Daß die beiden Isomeren verschiedene Ringstruktur besitzen, ergibt sich aus ihrem verschiedenartigen Verhalten bei den Umsetzungen mit Bromwasserstoff-Eisessig und Titanatettrachlorid.

Die Reaktion von V mit Bromwasserstoff-Eisessig verlief anomal. Es entstand nicht das erwartete Triacetyl-*N-p*-tosyl-6-phenylamino-chinopyranosyl-1-bromid, sondern unter Abspaltung der Tosyl-Gruppe als Ditolylsulfid eine Verbindung $C_{18}H_{20}O_7NBr_3$, die sich schließlich als Triacetyl-6-[2.4-dibrom-phenylaminol]-chinopyranosyl-1-bromid (VII) erwies. VI gab bei der gleichen Reaktion kein kristallisiertes Produkt.

Die Konstitutionsaufklärung der Verbindung VII (kurz Tribrom-Körper genannt) stieß auf erhebliche Schwierigkeiten. Die Isolierung von Ditolyl-

³⁾ vergl. H. Ohle u. G. Haeseler, B. **69**, 2324 [1936].

disulfid ließ zunächst den Schluß zu, daß der Bromwasserstoff die Toluolsulfogruppe reduziert haben mußte, und daß dabei je Äquivalent Ditoluylsulfid 5 Atome Brom in Freiheit gesetzt worden waren. Die Annahme lag am nächsten, daß davon 4 Atome Brom zur Substitution des Benzolkerns verwendet wurden. Das übrigbleibende Brom Atom konnte weitere Komplikationen hervorgerufen haben. Diese Vermutung wurde durch die geringe Ausbeute an VII nahegelegt sowie durch die Erfahrung, daß die Ausbeute durch Zusatz von Brom sehr erheblich verbessert werden konnte. Die Untersuchung der Mutterlauge von VII förderte eine zweite Substanz mit 3 Atomen Brom zu Tage, die als das Hydrobromid des zu VII gehörigen freien Zuckers, also der 6-[2.4-Dibrom-phenylamino]-chinovose (VIII) erkannt wurde, denn sie konnte durch Acetylierung in das gleiche Tetraacetat übergeführt werden, das auch durch Umsetzung von VII mit Silberacetat erhältlich war. VIII ist offenbar teils während der Reaktion durch das dabei nach Gleichung 2 entstehende Wasser, teils während der Aufarbeitung durch Hydrolyse oder Alkoholyse von VII entstanden. Die Gesamtausbeute an VII + VIII blieb bei Ansätzen ohne Bromzusatz stets unter 50% d. Th., stieg aber bei Bromzusatz (1 Atom pro Mol. V) bis über 80% d. Th. Die titrimetrische Bestimmung des Broms ergab jedoch, daß in beiden Fällen nur 4 Atome Brom verbraucht wurden. Wenn also das 5. Bromatom irgendwie an der Reaktion beteiligt war, mußte es im Endstadium wieder als elementares Brom in Freiheit gesetzt worden sein. Rein formal läßt sich also die Reaktion durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:



Daß Sulfosäure-amide, insbesondere die Tosyl-Derivate der Aminosäuren durch rauchende Jodwasserstoffsäure reduktiv gespalten werden, wobei gleichfalls die Disulfide bzw. in Gegenwart von Jodphosphonium die Thiophenole entstehen, war bekannt⁴⁾, ebenso daß sich Disulfoxyde mit Bromwasserstoff-Eisessig zu Disulfiden reduzieren lassen⁵⁾, doch ist unseres Wissens noch kein Beispiel für die reduktive Spaltung von Sulfonsäure-amiden durch Bromwasserstoff-Eisessig beschrieben worden. Erst nach Aufklärung dieser Reaktion erfuhren wir durch die kürzlich veröffentlichte Arbeit von Kröhnke und Timmler⁶⁾ von der Disproportionierung von Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure und Schwefel durch dasselbe Reagens. Bei der Umsetzung von Toluolsulfonsäure-estern der Zucker mit Bromwasserstoff-Eisessig ist eine solche reduzierende Wirkung des Bromwasserstoffs nie beobachtet worden, vielleicht weil ein geeigneter Brom-Acceptor fehlte.

Von den 3 Bromatomen des Tribrom-Körpers VII steht das eine am C-Atom 1 der Zuckerkomponente, denn es läßt sich leicht gegen die Methoxyl-Gruppe und den Essigsäure-Rest austauschen. Das Triacetyl-

⁴⁾ E. Fischer, B. **48**, 93 [1915]; E. Fischer u. Lipschitz, B. **48**, 360 [1915].

⁵⁾ Hinsberg, B. **41**, 4294 [1908].

⁶⁾ B. **69**, 1140 [1936].

6-[2.4-dibrom-phenylamino]- β -methyl-chinopyranosid (IX) wird durch Behandlung mit Acetanhydrid und Pyridin bei 20° nicht verändert, dagegen nimmt es beim Kochen mit Acetanhydrid eine 4. Acetylgruppe auf, die bei milder alkalischer Verseifung nicht wieder abgespalten wird, während IX dabei in das acetylfreie 6-[2.4-Dibrom-phenylamino]- β -methyl-chinopyranosid übergeht. Die Befürchtung, daß in IX eine der drei Acetylgruppen am Stickstoff steht, weil die Acetylbestimmung nach Freudenberg erst richtige Werte lieferte, wenn die Kochdauer für *N*-Acetylgruppen innegehalten wurde, dürfte durch das Ergebnis der alkalischen Verseifung sowie durch die in der folgenden Mitteilung (l. c. 3) beschriebene Untersuchung zerstreut sein. Auffällig ist die große Stabilität dieses Glykosids gegen kochende verdünnte Mineralsäuren, die anfänglich ernste Zweifel an der glykosidischen Natur dieses Stoffes hatte aufkommen lassen.

Die Tetraacetyl-6-[2.4-dibrom-phenylamino]- β -chinopyranose lieferte mit Bromwasserstoff-Eisessig den Tribrom-Körper VII zurück und bei der Behandlung mit siedendem Acetanhydrid eine Pentaacetyl-Verbindung, die mit Bromwasserstoff-Eisessig nicht VII, sondern ein sirupöses 1-Bromid ergab, das durch Einwirkung von Methanol und Silberoxyd in das 2.3.4-*N*-Tetraacetyl-6-[2.4-dibrom-phenylamino]- β -methyl-chinopyranosid überging.

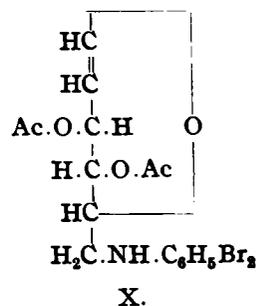
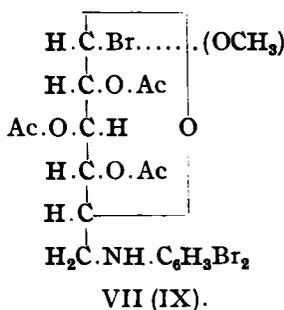
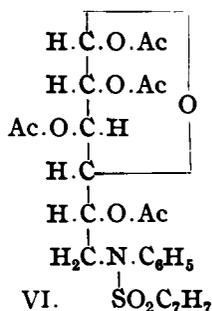
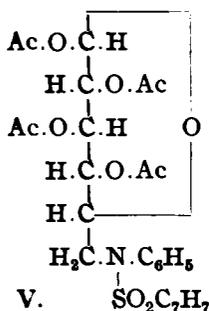
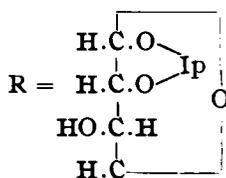
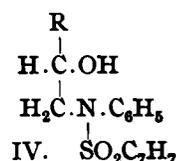
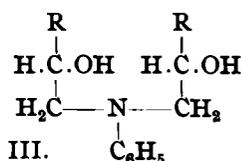
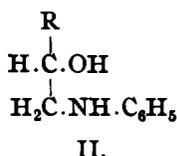
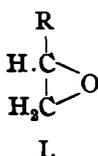
Die Stellung des zweiten Bromatoms wurde durch die Umsetzung der Tetraacetyl-*N-p*-tosyl-6-*p*-brom-phenylamino-chinopyranose mit Bromwasserstoff-Eisessig bewiesen. Sie führte zum gleichen Tribrom-Körper VII, jedoch verlief die Reaktion viel träger und lieferte schlechtere Ausbeuten als bei V. Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse bei der Tetraacetyl-*N-p*-tosyl-6-*p*-methoxy-phenylamino-chinopyranose, die wir daher noch nicht eingehender untersucht haben.

Die Frage, wo das 3. Bromatom unterzubringen sei, wäre am einfachsten durch die Synthese der 6-[2.4-Dibrom-phenylamino]-chinovose aus 2.4-Dibrom-anilin und 5.6-Anhydromonoaceton-glucose zu entscheiden gewesen. Die Addition fand jedoch nicht statt. So mußte denn auf den oxydativen Abbau zurückgegriffen werden. Da bei den bisher beschriebenen Verbindungen keine eindeutigen Resultate zu erzielen waren, blieb nur der Weg über die Glykal-Gruppe übrig, der gleichzeitig einen neuen Beweis für die intakt gebliebene Struktur der Zuckerkomponente bildet. Der Tribrom-Körper VII liefert bei Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure in recht guter Ausbeute das Diacetyl-6-[2.4-dibrom-phenylamino]-chinoxal (X), das bei der Verseifung quantitativ das acetylfreie Glykal ergab. Dieses zeigt die typischen Glykal-Reaktionen: Es addiert Brom, nimmt bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium-Bariumsulfat ein Mol. Wasserstoff auf, wird von Ozon abgebaut, durch Mineralsäuren verharzt und regeneriert schließlich bei der Acetylierung die Diacetyl-Verbindung X. Die Oxydation des freien Glykals mit KMnO_4 in Aceton führte zwar zur restlosen Zerschlagung der Zuckerkomponente, jedoch konnte die andere Molekülhälfte als 2.4-Dibrom-anilin und 2.4-Dibrom-oxanilsäure nachgewiesen werden. Damit ist die Stellung der 3 Bromatome eindeutig bewiesen. Ferner folgt daraus, daß die ursprünglich vermutete Verknüpfung des Zuckerskelettes mit dem Benzolkern durch C—C-Bindung bei der Bromwasserstoff-Eisessig-Reaktion nicht stattgefunden hat.

Setzt man das Tetraacetat V mit $TiCl_4$ in Chloroform nach Pacsu um, so erhält man das Triacetyl-*N-p*-tosyl-6-phenylamino-chinopyranosyl-1-chlorid, jedoch in schlechter Ausbeute. Auch bei dieser Reaktion findet partiell eine Abspaltung der Tosyl-Gruppe, aber als Toluolsulfochlorid, statt, worauf augenscheinlich die mangelhafte Ausbeute zurückzuführen ist. Die systematische Untersuchung dieser Reaktion eröffnet vielleicht einen Weg, um ohne Komplikationen zu den tosylfreien Derivaten der Phenylamino-chinose zu gelangen. Aus dem Chlorid läßt sich in üblicher Weise und in guter Ausbeute das entsprechende Methylglykosid gewinnen. Es ist gegen alkalische Mittel ebenfalls außerordentlich widerstandsfähig. Die Darstellung der tosylfreien Glykoside gelingt also in dieser Weise nicht.

Das isomere Tetraacetat VI gab bei der gleichen Reaktionsfolge nur ganz geringe Mengen kristallisierter Produkte, die von den oben genannten Verbindungen verschieden sind, aber aus Materialmangel noch nicht weiter untersucht werden konnten.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft danken wir ergebenst für ein Stipendium und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die materielle Unterstützung, die uns die Durchführung dieser und der folgenden Arbeit ermöglicht hat.



Beschreibung der Versuche.

Monoaceton-*d*-glucosyl-(6)-anilin (II).

Monoaceton-6-phenylamino-*d*-chinofuranose.

Die Base entsteht in bester Ausbeute (etwa 75% d. Th.), wenn man eine Lösung von 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose in der 3- bis 4-fachen

Menge Anilin einige Tage bei 20° aufbewahrt, dann im gewöhnlichen Vakuum erst das Anilin abdestilliert und schließlich die Verbindung selbst im Hochvakuum übertreibt. Sdp._{0,15} 220° (Bad 250°).

Das daraus mit der äquimolaren Menge *p*-Tosylchlorid in Pyridin erhaltliche *N-p*-Tosyl-monoaceton-glucosyl-(6)-anilin (IV) krystallisiert aus Methanol in Nadeln vom Schmp. 195.5°. $[\alpha]_D^{25}$: -10.54° (Chloroform, $c = 2.847$), -7.16° (CH₃OH; $c = 3.632$).

0.1820 g Sbst.: 0.3949 g CO₂, 0.0986 g H₂O. — 0.2159 g Sbst.: 6.1 ccm N (18.5°, 754 mm).

C₂₂H₂₇O₇NS (449.3). Ber. C 58.76, H 6.06, N 3.12.

Gef. „ 59.18, „ 6.06, „ 3.28.

Die gleiche Substanz entsteht durch Verschmelzen äquimolarer Mengen von I und *p*-Toluolsulfanilid bei 150° in Gegenwart von einigen Tropfen Pyridin als Katalysator. Einmaliges Umlösen aus Methanol liefert sofort 92% reines Material.

Durch 40-stdg. Kochen mit 40-proz. KOH oder 12-stdg. Kochen mit 40-proz. alkohol. KOH wurde die Substanz nicht verändert. Bei der Destillation mit Ätzkali trat bei 280° Zersetzung ein. Der übergehende Anteil bestand im wesentlichen aus Anilin.

3.5-Diacetyl-*N-p*-tosyl-monoaceton-*d*-glucosyl-(6)-anilin wurde in üblicher Weise durch Acetylierung in Pyridin bereitet und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 168°. $[\alpha]_D^{20}$: +12.85° (Chloroform; $c = 4.28$), +4.87° (Eisessig; $c = 1.642$).

0.4143 g Sbst.: 6.1 ccm n_{14} -NaOH.

C₂₆H₃₁O₉NS (533.3). Ber. 2COCH₃ 16.15. Gef. COCH₃ 15.85.

3.5-Dibenzoyl-*N-p*-tosyl-monoaceton-*d*-glucosyl-(6)-anilin wurde aus IV und Benzoylchlorid in Pyridin dargestellt. Es krystallisiert aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 163°. $[\alpha]_D^{20}$: -38.9° (Chloroform, $c = 5.994$).

0.1215 g Sbst.: 0.2944 g CO₂, 0.0639 g H₂O.

C₃₆H₃₆O₉NS (657.4). Ber. C 65.71, H 5.37.

Gef. „ 66.08, „ 5.88.

Bis-[monoaceton-*d*-glucosyl-(6)]-anilin (III).

Diese Base entsteht in erheblicher Menge, wenn die Umsetzung von I mit Anilin — selbst bei großem Überschuß an diesem — bei 70—100° vorgenommen wird, oder als alleiniges Reaktionsprodukt, wenn man 2 Mol. I mit 1 Mol. Anilin auf 80—100° erhitzt. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze zu einem gelblichen Harz, das in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Es gibt bei der üblichen Acetylierung in Pyridin in ausgezeichneter Ausbeute ein gut krystallisierendes Tetraacetat, das nach Umlösen aus Alkohol bei 194° schmilzt. $[\alpha]_D^{21}$: +19.4° (Chloroform, $c = 3.828$).

0.4721 g Sbst.: 9.2 ccm N (18.5°, 761 mm). — 0.3685 g Sbst.: 9.48 ccm n_{14} -NaOH.

C₃₂H₄₃O₁₄N (665.3). Ber. N 2.11, 4COCH₃ 25.85.

Gef. „ 2.23, COCH₃ 27.65.

Von andern primären aromatischen Aminen wurden auf ihr Verhalten gegen I geprüft: α - und β -Naphthylamin, Tetrahydro-chinolin, *ac*- und *ar*-Tetrahydro-naphthylamin, jedoch krystallisierte nur das Mono-

aceton-*d*-glucosyl-(6)-*ar*-tetrahydro- β -naphthylamin. Nach Reinigung aus Methanol oder Essigester schmilzt es bei 187° und zeigt $[\alpha]_D^{19}$: -1.6^0 (Chloroform, $c = 3.686$).

0.1086 g Sbst.: 3.8 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{19}H_{27}O_6N$ (349.2). Ber. N 4.01. Gef. N 3.99.

Weitere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäureamiden mit 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose.

Die Darstellungsweise ist in allen Fällen die gleiche: Verschmelzen der gut gepulverten und gemischten Komponenten bei etwa 150°, Zusatz eines Tropfens Pyridin und nach Beendigung der Reaktion Umkrystallisieren der erstarrten Schmelze aus geeigneten Lösungsmitteln.

N-p-Tosyl-monoaceton-*d*-glucosyl-(6)-*p*-brom-anilin krystallisiert aus Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 224°. $[\alpha]_D^{20}$: $+12.09^0$ (Chloroform; $c = 0.8268$). Ausbeute 77% d. Th.

0.1760 g Sbst.: 0.3244 g CO₂, 0.0777 g H₂O. — 0.1265 g Sbst.: 2.80 ccm N (16°, 769 mm). — 0.1507 g Sbst.: 0.0678 g BaSO₄. — 0.1970 g Sbst.: 0.0711 g AgBr.

$C_{22}H_{26}O_7NSBr$ (528.2). Ber. C 49.98, H 4.96, N 2.65, S 6.07, Br 15.13.

Gef. „ 50.37, „ 4.94, „ 2.65, „ 6.18, „ 15.36.

Das dazu erforderliche *N-p*-Tosyl-*p*-brom-anilin wurde aus äquimolaren Mengen *p*-Tosylchlorid, *p*-Brom-anilin und Pyridin in absol. Äther dargestellt. Es krystallisiert aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 147.5°.

0.1708 g Sbst.: 0.2992 g CO₂, 0.0549 g H₂O.

$C_{13}H_{12}O_2NSBr$ (326.1). Ber. C 47.84, H 3.71.

Gef. „ 47.78, „ 3.60.

N-p-Tosyl-monoaceton-*d*-glucosyl-(6)-*p*-anisidin entstand in einer Ausbeute von 83% d. Th. Nach Umlösen aus Alkohol schmilzt es bei 197°. $[\alpha]_D^{20}$: $+6.4^0$ (Chloroform, $c = 2.032$).

0.1605 g Sbst.: 4.1 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{23}H_{29}O_8NS$ (479.3). Ber. N 2.92. Gef. N 2.98.

N-p-Tosyl-monoaceton-*d*-glucosyl-(6)- β -naphthylamin schmilzt nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 172°. $[\alpha]_D^{20}$: $+16.4^0$ (Chloroform, $c = 3.662$).

0.2652 g Sbst.: 0.1177 g BaSO₄.

$C_{26}H_{29}O_7NS$ (499.3). Ber. S 6.43. Gef. S 6.10.

N- α -Naphthalinsulfo-monoaceton-glucosyl-(6)-anilin schmilzt nach Umlösen aus Alkohol bei 223—225°. $[\alpha]_D^{20}$: -14.2^0 (Chloroform, $c = 1.058$).

0.2158 g Sbst.: 5.6 ccm N (22.5°, 757 mm).

$C_{25}H_{27}O_7NS$ (485.3). Ber. N 2.89. Gef. N 2.99.

N- β -Naphthalinsulfo-monoaceton-glucosyl-(6)-anilin schmilzt nach Umlösen aus Alkohol bei 228—230°, ist in Chloroform wenig löslich und läßt darin bei $c = 0.6748$ keine deutliche optische Aktivität erkennen.

0.1501 g Sbst.: 3.75 ccm N (17.5°, 756 mm).

$C_{25}H_{27}O_7NS$ (485.3). Ber. N 2.89. Gef. N 2.92.

N-p-Tosyl-6-phenylamino- β -*d*-chinovose.

Eine Lösung von 10 g Monoaceton-*N-p*-tosyl-6-phenylamino-chinofuranose in 100 ccm 50-proz. Essigsäure wurde 2.5 Stdn. unter

Rückfluß gekocht. Danach änderte sich die optische Aktivität der Flüssigkeit nicht mehr (Enddrehung α_D^{20} : +5.5°; 1 dm.). Nach Abdestillieren der Essigsäure im Vakuum nahmen wir den sirupösen Rückstand mit Methanol auf und versetzten die Lösung vorsichtig mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Nach 2 Tagen hatte sich die Hauptmenge des Zuckers in feinen weichen Nadeln — 1.5 Mol. Krystallwasser enthaltend — abgeschieden. Aus den Mutterlaugen krystallisierte bei langsamem Eindunsten der Rest. Gesamt-Ausbeute 90% d. Th. Schmp. 87—89°. Die wasserfreie Substanz schmilzt zwischen 95 und 110°. Der Zucker löst sich leicht in Alkoholen, Aceton, Essigester, Benzol und in heißem Wasser, wenig in kaltem und in Benzin. Die Lösung in Aceton zeigt rasch ansteigende Mutarotation: $[\alpha]_D^{20}$: —0.63° → +64.2° (c = 7.942; Anfangswert 10 Min., Gleichgewicht 40 Min. nach der Auflösung), während die optische Aktivität in Pyridin schon 2 Min. nach dem Auflösen konstant ist — $[\alpha]_D^{20}$: +57.7° (c = 2.32) — und sich auch durch nachträglichen Zusatz von wenig Wasser nicht mehr ändert. Der Zucker rötet fuchsinschweflige Säure nicht.

0.1991 g Sbst.: 0.0124 g H₂O (80°, 20 mm, P₂O₅). — 0.1296 g Sbst.: 0.2488 g CO₂, 0.0678 g H₂O.

C₁₈H₂₃O₇NS + 1.5H₂O (436.3). Ber. C 52.27, H 6.01, H₂O 6.19.

Gef. „ 52.36, „ 5.86, „ 6.23.

Bei der Titration nach Willstätter, Schudel, Goebel wurde ein etwas zu großer Jodverbrauch gemessen: 0.2185 g Sbst.: 10.60 ccm n_{10} -Jod; ber. 10.0.

1.2.3.4 - Tetraacetyl-*N-p*-tosyl-6-phenylamino- β -*d*-chinopyranose (V).

Die Acetylierung der *N-p*-Tosyl-6-phenylamino-chinovose in Pyridin bei 20° führte in 93-proz. Ausbeute zu einem Acetatgemisch vom Schmp. 162—177°, aus dem durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol die reine β -Modifikation vom Schmp. 190° und $[\alpha]_D^{20}$: +19.87° (Chloroform, c = 8.448) isoliert wurde.

0.3616 g Sbst.: 10.58 ccm n_4 -NaOH.

C₂₇H₃₁O₁₁NS (577.3). Ber. 4COCH₃ 29.8. Gef. COCH₃ 31.5.

Das aus den Mutterlaugen der β -Form zurückgewonnene Material enthält große Mengen der α -Form: $[\alpha]_D^{20}$: +64.5° (Chloroform; c = 4.558). Dieses Acetatgemisch verhielt sich bei der Bromwasserstoff-Eisessig-Reaktion wie die reine β -Form.

1.2.3.5 - Tetra-acetyl-*N-p*-tosyl-6-phenylamino- α -*d*-chinofuranose (VI).

Eine Lösung von 1 g 3.5-Diacetyl-*N-p*-tosyl-monoaceton-6-phenylamino-chinofuranose in 20 ccm 50-proz. Essigsäure wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach änderte sich die optische Aktivität der Lösung nicht mehr (Endwert: $[\alpha]_D^{20}$: +1.53° (1 dm)). Beim Abdestillieren der Essigsäure im Vakuum blieb die 3.5-Diacetyl-*N-p*-tosyl-6-phenylamino-chinofuranose als Sirup zurück. Die Acetylierung in Pyridin bei 20° ergab ein Acetatgemisch, aus dem durch wiederholte Fraktionierung aus Alkohol die α -Form in langen verfilzten Nadeln vom Schmp. 139—140° isoliert werden konnte. $[\alpha]_D^{19}$: +74.3° (Chloroform, c = 4.778). Ausbeute 28% d. Th.

0.2517 g Sbst.: 7.07 ccm n_4 -NaOH.

C₂₇H₃₁O₁₁NS (577.3). Ber. 4COCH₃ 29.81. Gef. COCH₃ 30.21.

Aus den Mutterlaugen der α -Form wurde ein Acetatgemisch gewonnen, das reich an der β -Form war und nach nochmaliger Acetylierung $[\alpha]_D^{20}$: +18.35° (Chloroform, $c = 2.454$) zeigte. Trotzdem kristallisierte es im Gegensatz zu dem pyroiden Acetatgemisch nicht.

Bei der Umsetzung dieses Acetats mit $TiCl_4$ in Chloroform nach Pacsu wurde nur eine Spur kristallisierter Substanz vom Schmp. 120—122° erhalten, die von dem entsprechenden Umsetzungsprodukt des pyroiden β -Acetats (V) verschieden war, aber vorläufig nicht weiter untersucht wurde. Bei der Umsetzung mit Bromwasserstoff-Eisessig konnte überhaupt kein kristallisiertes Material isoliert werden.

2.3.4 - Triacetyl - *N* - *p* - tosyl - 6 - phenylamino - α - *d* - chinopyranosyl-1-chlorid.

2.9 g des pyroiden β -Acetats V wurden mit 1.05 g $TiCl_4$ in 10 ccm absol. Chloroform 3 Stdn. auf 50° erwärmt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Durch Umkrystallisieren aus Methanol konnten nur 0.8 g eines noch unreinen Produktes vom Schmp. 84—95° erhalten werden. Weitere Reinigungsversuche hatten keinen Erfolg. $[\alpha]_D^{20}$: +114.9° (Chloroform, $c = 5.446$).

0.2516 g Sbst.: 0.0625 g AgCl.

$C_{23}H_{28}O_9NSCl$ (553.7). Ber. Cl 6.41. Gef. Cl 6.15.

2.3.4 - Triacetyl - *N* - *p* - tosyl - 6 - phenylamino - β - methyl - *d* - chinopyranosid.

Da die Reindarstellung des vorstehenden 1-Chlor-Derivates zu verlustreich war, wurde bei einem neuen Ansatz auf seine Isolierung verzichtet. Der nach Auswaschen und Trocknen der Chloroform-Lösung anfallende, stark nach Toluolsulfochlorid riechende Sirup wurde in absol. Methanol gelöst und 15 Stdn. mit Ag_2O gekocht, bis in der Lösung nach Kochen mit Salpetersäure keine Cl-Ionen mehr nachweisbar waren. Aus der heiß vom Silberschlamm filtrierten Lösung kristallisierte beim Abkühlen das acetylierte β -Methylglykosid in langen Nadeln, die nach einmaligem Umlösen aus Methanol scharf bei 147° schmolzen. Ausbeute 42% d. Th. $[\alpha]_D^{20}$: +5.0° (Chloroform, $c = 5.84$).

0.1069 g Sbst.: 0.2230 g CO_2 , 0.0555 g H_2O . — 0.1027 g Sbst.: 0.0426 g $BaSO_4$. — 0.0265 g Sbst.: 2.88 ccm n_{10}^{20} -Thiosulfat.

$C_{23}H_{31}O_{10}SN$ (549.3). Ber. C 56.80, H 5.96, S 5.84, OCH_3 5.65.

Gef. „ 56.89, „ 5.81, „ 5.70, „ 5.62.

N-*p*-Tosyl-6-phenylamino- β -methyl-*d*-chinopyranosid.

Das acetylierte Glykosid lieferte bei der katalytischen Verseifung nach Zemplén in 82-proz. Ausbeute das acetylfreie Glykosid, das aus heißem Wasser in Nadeln vom Schmp. 128° kristallisierte. $[\alpha]_D^{20}$: +2.62° (Chloroform, $c = 3.815$).

0.1158 g Sbst.: 0.2411 g CO_2 , 0.0631 g H_2O . — 0.0938 g Sbst.: 2.80 ccm N (22°, 754 mm). — 0.0192 g Sbst.: 2.65 ccm n_{10}^{20} -Thiosulfat.

$C_{20}H_{28}O_7NS$ (423.3). Ber. C 56.70, H 5.95, N 3.31, OCH_3 7.32.

Gef. „ 56.78, „ 6.10, „ 3.42, „ 7.14.

2.3.4-Triacetyl-6-[2.4-dibrom-phenylamino]- α -*d*-chinopyranosyl-1-bromid (VII).

1) Darstellung ohne Zusatz von Brom: Eine Lösung von 115.4 g V in 384 g käuflichem Bromwasserstoff-Eisessig (etwa 8 Mol. HBr auf 1 Mol. V) wurde 3.5 Stdn. bei 20° aufbewahrt, danach reichlich mit Äther verdünnt, mit Eiswasser bis zum Verschwinden der Brom-Ionen-Reaktion gewaschen und mit CaCl₂ getrocknet. Aus der ätherischen Lösung krystallisierten teils schon beim Trocknen, teils beim Einengen 40 g des Tribrom-Körpers VII (33.3% d. Th.) aus. Nach Umkrystallisieren aus Benzol schmolz er bei 144—145°. $[\alpha]_D^{20}$: +135.6° (Chloroform, c = 5.164).

0.2873 g Sbst.: 0.2660 g AgBr.

C₁₈H₂₀O₇NBr₃ (601.9). Ber. Br 39.83. Gef. Br 39.40.

Auf Zusatz von Methanol zu der stark eingengten ätherischen Mutterlauge des Tribrom-Körpers schied sich fast das gesamte zu erwartende Ditolyl-disulfid in Nadeln vom Schmp. 46° aus. Als auch beim weiteren Einengen kein Disulfid mehr herauskam, dampften wir die Lösung im Vakuum ein und nahmen den Sirup mit Chloroform auf. Dabei krystallisierten 15 g des Hydrobromids der 6-[2.4-Dibrom-phenylamino]-*d*-chinovose = 15.2% d. Th. Gesamt-Ausbeute 48.5% d. Th.

2) Darstellung unter Zusatz von Brom: 11.54 g Tetraacetat V blieben mit 38.4 g Bromwasserstoff-Eisessig und 1.8 g Brom (1 Atom pro Mol. V) 2.5 Stdn. bei 20° stehen und wurden in derselben Weise aufgearbeitet wie unter 1. Es konnten isoliert werden: 7.5 g Tribrom-Körper VII = 62.5% und 2.0 g Hydrobromid = 20.2%, insgesamt also 82.7% d. Th. Bei Verlängerung der Reaktionsdauer wurde die Ausbeute an VII schlechter zu Gunsten des Hydrobromids, wohl infolge teilweiser Hydrolyse durch das bei der Reaktion entstehende Wasser.

Zur Feststellung der Rolle des Broms wurden 3 Ansätze zu je 0.6 g V (1 Millimol = 0.5773 g) und 2 g Bromwasserstoff-Eisessig nach verschiedenen Zeiten mit Wasser verdünnt, mit Chloroform unterschichtet, mit KJ versetzt und unter starkem Schütteln mit n_{10} -Thiosulfat titriert.

Reaktionsdauer	Verbrauch an Thiosulfat	freies Brom in Atomen pro Mol. V
1.5 Stdn.	15.5 ccm	1.51
2 „ „	11.2 „	1.08
4 „ „	10.2 „	0.98

Dem 4. Ansatz setzten wir 1 ccm einer *n*-Brom-Eisessig-Lösung zu. Nach 3-stdg. Reaktion zeigte die Titration einen Verbrauch von 20.1 ccm n_{10} -Thiosulfat.

2.3.4-Triacetyl-6-[2.4-dibrom-phenylamino]- β -methyl-*d*-chinopyranosid (IX).

Die Verbindung wurde in üblicher Weise aus dem Tribrom-Körper VII durch Kochen mit absol. Methanol in Gegenwart von Ag₂O gewonnen. Ausbeute 70% d. Th. Schmp. 139—140°. $[\alpha]_D^{20}$: +3.83° (Chloroform, c = 4.436).

0.1874 g Sbst.: 0.2838 g CO₂, 0.0701 g H₂O. — 0.1334 g Sbst.: 3.1 ccm N (20°, 749 mm). — 0.2082 g Sbst.: 0.1428 g AgBr. — 0.0516 g Sbst.: 5.7 ccm n_{10} -Thiosulfat. — 0.4285 g Sbst.: 9.6 ccm n_{10} -NaOH.

C₁₉H₂₃O₈NBr₂ (563.0). Ber. C 41.23, H 4.20, N 2.53, Br 28.90, OCH₃ 5.62, COCH₃ 23.35. Gef. „ 41.30, „ 4.19, „ 2.67, „ 29.19, „ 5.71, „ 24.04.

2.3.4-*N*-Tetraacetyl-6-[2.4-dibrom-phenylamino]-
β-methyl-*d*-chinopyranosid.

Diese Verbindung entstand aus dem Triacetyl-Derivat durch 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid, nicht aber durch Acetylierung in Pyridin bei 20°. Nach Abdestillieren des überschüssigen Acetanhydrids und des gebildeten Eisessigs im Vakuum und Umlösen aus Methanol schmolz sie bei 158°. $[\alpha]_D^{20}$: +34.0° (Chloroform, $c = 3.974$).

0.1076 g Sbst.: 0.1660 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 0.2195 g Sbst.: 0.1380 g AgBr. — 0.0467 g Sbst.: 4.90 ccm n_{10} -Thiosulfat. — 0.3661 g Sbst.: 9.61 ccm n_4 -NaOH.

C₂₁H₂₅O₉NBr₂ (595.0). Ber. C 42.35, H 4.24, Br 26.87, OCH₃ 5.21, COCH₃ 28.92.
Gef. „ 42.08, „ 4.43, „ 26.76, „ 5.43, „ 28.17.

Das daraus durch katalytische Verseifung mit Natriummethylat nach Zemplén bereitete *N*-Acetyl-6-[2.4-dibrom-phenylamino]-β-methyl-*d*-chinopyranosid krystallisierte nicht, lieferte aber bei der Acetylierung in Pyridin bei 20° das Tetraacetyl-Derivat zurück. Der bei 100° im Vakuum über P₂O₅ getrocknete Sirup ergab bei der Acetylbestimmung:

0.1956 g Sbst.: 1.82 ccm n_4 -NaOH.

C₁₅H₁₉O₈NBr₂ (469.0). Ber. COCH₃ 9.17. Gef. COCH₃ 10.0.

6-[2.4-Dibrom-phenyl-amino]-β-methyl-*d*-chinopyranosid.

Dieses Glykosid entstand in 90-proz. Ausbeute bei der katalytischen Verseifung der Triacetyl-Verbindung mit Natriummethylat nach Zemplén. Es krystallisiert aus Methanol in Prismen vom Schmp. 172°, die mit Ausnahme von Pyridin in den üblichen organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich sind.

$[\alpha]_D^{20}$: —4.82° (Pyridin, $c = 3.114$).

0.2591 g Sbst.: 0.2304 g AgBr. — 0.0422 g Sbst.: 6.2 ccm n_{10} -Thiosulfat.

C₁₃H₁₇O₅NBr₂ (427.0). Ber. Br 37.43, OCH₃ 7.27.
Gef. „ 37.84, „ 7.60.

Durch 3-stdg. Kochen mit der 20-fachen Menge *n*-HCl wurde das Glykosid kaum angegriffen bis auf die Bildung einer kleinen Menge eines braunen Öls. Die Lösung reduzierte nur sehr schwach. Die Acetylierung in Pyridin bei 20° führte zum Triacetyl-Derivat (IX) vom Schmp. 139—140° zurück.

1.2.3.4-Tetraacetyl-6-[2.4-dibrom-phenylamino]-
β-*d*-chinopyranose.

Äquimolekulare Mengen des Tribrom-Körpers VII und Silberacetat wurden mit der 50-fachen Menge Eisessig 2 Stdn. geschüttelt. Danach waren in der Lösung keine leicht abspaltbaren Brom-Ionen mehr nachweisbar. Aus der vom AgBr filtrierten Lösung fiel auf Zusatz von Wasser das Tetraacetat aus, das durch Umlösen aus Alkohol gereinigt wurde. Schmp. 168°. Ausbeute 70% d. Th. $[\alpha]_D^{20}$: +18.9° (Chloroform, $c = 5.774$).

0.2099 g Sbst.: 6.04 ccm n_4 -NaOH.

C₂₀H₂₃O₉NBr₂ (581). Ber. COCH₃ 29.62. Gef. COCH₃ 30.88.

Weder die katalytische Verseifung nach Zemplén noch die Spaltung mit methylalkohol. Ammoniak ergab den Zucker in krystallisierter Form.

1.2.3.4-*N*-Pentaacetyl-6-[2.4-dibrom-phenylamino]-
β-*d*-chinopyranose.

Diese Verbindung entstand aus dem Tetraacetat vom Schmp. 168⁰ durch 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid in einer Ausbeute von 80% d. Th. Nach Umkrystallisieren aus Methanol schmolz sie bei 148⁰. $[\alpha]_D^{26}$: +45.0⁰ (Chloroform, $c = 3.776$).

0.1016 g Sbst.: 0.1582 g CO₂, 0.0414 g H₂O. — 0.2225 g Sbst.: 0.1349 g AgBr. — 0.2187 g Sbst.: 7.0 ccm $n/4$ -NaOH.

C₂₂H₂₅O₁₀NBr₂ (623.0). Ber. C 42.38, H 4.05, Br 25.66, 5COCH₃ 34.53.

Gef. „ 42.47, „ 4.46, „ 25.80, „ 34.34.

Das Hydrobromid der 6-[2.4-Dibrom-phenylamino]-*d*-chinosose (VIII) wurde, wie bereits auf S. 2320 beschrieben, aus den Restmutterlaugen des Tribrom-Körpers VII erhalten. Durch Umkrystallisieren ließ sich das Rohprodukt nicht reinigen. Beim Anreiben mit Wasser, worin es sich beim Kochen löste, verschmierte es unter Abspaltung freier HBr, so daß die Flüssigkeit Kongopapier intensiv bläute. Die bräunlichen, öligen Verunreinigungen, wahrscheinlich das freie Amin, konnten durch Auswaschen mit kaltem Alkohol entfernt werden. Die heiße wäbr. Lösung reduzierte stark und gab auf Zusatz von Silbernitrat sofort eine reichliche Fällung von AgBr. $[\alpha]_D^{30}$: +38.4⁰ (Pyridin, $c = 2.638$).

0.1623 g Sbst.: 0.1748 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.1908 g Sbst.: 4.8 ccm N (23°, 735 mm). — 0.2478 g Sbst.: 0.2748 g AgBr.

C₁₂H₁₆O₆NBr₂, HBr (493.9). Ber. C 29.16, H 3.27, N 2.84, Br 48.54.

Gef. „ 29.37, „ 3.53, „ 2.81, „ 47.19.

Bei der Titration nach Willstätter, Schudel, Goebel verbrauchte das Hydrobromid zu wenig Jod: 0.3160 g Sbst.: 11.55 $n/10$ -Jod; ber. 12.80 ccm, entspr. 90% d. Th.

Mit Phenylhydrazin reagierte das Hydrobromid recht unübersichtlich und lieferte in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen verschiedene Produkte. Wir isolierten 2 krystallisierte Stoffe, von denen der eine anscheinend rein vorlag. Sein N-Gehalt stimmte auf ein normales Osazon. Er wurde in folgender Weise gewonnen: Eine Mischung von 5 g Hydrobromid VIII, 1 g Natriumacetat, 12 ccm 50-proz. Essigsäure und 200 ccm Wasser wurde auf etwa 100⁰ bis zur Lösung von VIII erwärmt und mit 12 g Phenylhydrazin versetzt. Dabei fiel allmählich ein dunkelbraunes Öl aus, dessen Abscheidung nach etwa 4.5 Stdn. beendet war. Das in der Kälte harzartig erstarrende Produkt gab beim Auskochen mit Methanol 1.8 g eines hellgelben krystallinischen Pulvers vom Schmp. 208⁰, der nach nochmaligem Auskochen mit Alkohol auf 211⁰ stieg. $[\alpha]_D^{22}$: —50.1⁰ (Pyridin, $c = 2.296$).

0.1310 g Sbst.: 13.4 ccm N (21°, 751 mm).

C₂₄H₂₈O₃N₆Br₂ (591.1). Ber. N 11.90. Gef. N 11.72.

Die Acetylierung des Hydrobromids in Pyridin und Acetanhydrid bei 20⁰ ergab das Tetraacetyl-Derivat vom Schmp. 167⁰, während durch direktes Kochen mit Acetanhydrid die Pentaacetyl-Verbindung vom Schmp. 148⁰ entstand.

N-p-Tosyl-1.2.3.4-tetraacetyl-6-[*p*-brom-phenyl-
amino]-β-*d*-chinopyranose.

N-p-Tosyl-monoaceton-6-[*p*-bromphenyl-amino]-*d*-chinofuranose wurde zur Abspaltung des Acetons mit der 10-fachen Menge 55-proz. Essigsäure 3.5 Stdn. gekocht. Der beim Abdestillieren der Essig-

säure im Vakuum verbleibende Rückstand krystallisierte nicht. Er wurde daher in einem Gemisch von Pyridin und Acetanhydrid gelöst und 15 Stdn. bei 40° aufbewahrt. Die übliche Aufarbeitung lieferte in 72-proz. Ausbeute ein Acetatgemisch, das nach 1-maligem Umlösen aus Methanol bei 161—180° schmolz. Daraus erhielten wir durch mehrmaliges Fraktionieren aus Methanol die reine β -Form vom Schmp. 186°. $[\alpha]_D^{17}$: —14.82° (Chloroform, $c = 1.08$).

0.1135 g Sbst.: 0.2051 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.1143 g Sbst.: 2.30 ccm N (14°, 762 mm). — 0.1350 g Sbst.: 0.0390 g AgBr. — 0.3315 g Sbst.: 8.32 ccm $n/4$ -NaOH.

C₂₇H₃₀O₁₁NSBr (656.2). Ber. C 49.38, H 4.61, N 2.13, Br 12.19, 4COCH₃ 26.23.
Gef. „ 49.28, „ 4.89, „ 2.40, „ 12.29, „ 26.38.

Das Tetraacetat löste sich bei 20° nur sehr wenig in Bromwasserstoff-Eisessig. Die Umsetzung mußte daher im Einschlußrohr bei 50° durchgeführt werden. In 5 Stdn. war die Substanz gelöst. Nach dieser Zeit wurde die Reaktion abgebrochen. Die Aufarbeitung erfolgte in der früher beschriebenen Weise. Wir erhielten 19% d. Th. an Tribrom-Körper VII, den wir zur weiteren Identifizierung in das entsprechende β -Methyl-glykosid vom Schmp. 139° überführten. Aus den Mutterlaugen konnten nur etwa 50% d. Th. an Ditolyldisulfid isoliert werden. Das Hydrobromid der 6-[2.4-Dibrom-phenyl-amino]-chinovose (VIII) wurde bei diesem Ansatz nicht erhalten.

3.4-Diacetyl-6-[2.4-dibrom-phenylamino]-*d*-chival (X).

Eine Aufschlammung von 9 g Tribrom-Körper VII in der 20-fachen Menge 50-proz. Essigsäure wurde mit 15 g Zinkstaub 24 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Zinkschlamm und Reaktionsprodukt wuschen wir reichlich mit 50-proz. Essigsäure und Wasser und lösten das Chival-Derivat mit siedendem Alkohol heraus. Die nochmals aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisierte Substanz schmolz bei 86—87°. Ausbeute 60—70% d. Th. $[\alpha]_D^{20}$: —2.3° (Chloroform, $c = 4.404$).

0.2195 g Sbst.: 0.3340 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.1590 g Sbst.: 4.2 ccm N (20°, 752 mm). — 0.1900 g Sbst.: 0.1541 g AgBr. — 0.3934 g Sbst.: 7.08 ccm $n/4$ -NaOH.

C₁₆H₁₇O₅NBr₂ (463.0). Ber. C 41.47, H 3.70, N 3.03, Br 34.52, 2COCH₃ 18.59.
Gef. „ 41.50, „ 4.05, „ 3.05, „ 34.52, COCH₃ 19.32.

Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Beim Kochen mit verd. Säuren geht sie teilweise unter Braunfärbung in Lösung und wirkt dann schwach reduzierend. Die Lösung in Chloroform entfärbt Brom sofort, die in absol. Aceton reduziert KMnO₄ auch beim Kochen nur sehr langsam, rasch dagegen auf Zusatz von wenig Wasser.

6-[2.4-Dibrom-phenylamino]-*d*-chival.

Die Verseifung von X erfolgte glatt sowohl nach der Methode von Zemplén (Kochdauer 10 Min.) als auch in methylalkohol. Ammoniak bei 20° in etwa 16 Stdn. Beim Verdünnen der alkohol. Lösung mit Wasser fiel das freie Chival-Derivat sehr voluminös aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz es bei 142°. $[\alpha]_D^{20}$: +15.50° (Methanol, $c = 1.354$).

0.2239 g Sbst.: 0.3139 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.1164 g Sbst.: 0.1121 g AgBr.

C₁₂H₁₂O₅NBr₂ (379.0). Ber. C 38.00, H 3.46, Br 42.17.
Gef. „ 38.24, „ 3.57, „ 40.98.

Die Acetylierung des Chinoval-Derivats in Pyridin bei 20° lieferte X vom Schmp. 86—87° zurück. Gegen Alkalien war es beständig, mit Säuren verharzte es sehr rasch unter Schwarzfärbung. Bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium-Bariumsulfat⁷⁾ in Alkohol nahm es 1 Mol. H₂ auf, doch war das Hydrierungsprodukt nicht in kristallisiertem Zustand erhältlich. Ebenso wenig gelang es, durch Hydrierung des Diacetyl-Derivates X ein kristallisiertes Reaktionsprodukt zu fassen. Auch der Abbau des freien Glykals und seines Diacetyl-Derivates mit Ozon gab nur amorphe Substanzen.

Zur Oxydation wurden in eine Lösung von 3.8 g Dibrom-phenyl-amino-chinoval (0.01 Mol.) in 50 ccm siedendem absol. Aceton 12.5 g feinst gepulvertes KMnO₄ (= 0.12 Atome Sauerstoff) in kleinen Portionen eingetragen. Nach beendeter Oxydation wurde der Manganschlamm abgesaugt, reichlich mit Aceton gewaschen und mit Wasser erschöpfend ausgekocht. Aus der wäßr. Lösung schied sich beim Ansäuern mit verd. HCl ein gelblicher Niederschlag ab, der nach Umkrystallisieren aus verd. Methanol, dann aus Benzol, bei 136—138° unt. Zers. schmolz und sich als identisch erwies mit 2.4-Dibrom-oxanilsäure vom Schmp. 138°. Die Aceton-Lösung hinterließ beim Eindampfen einen bräunlichen Sirup, bei dessen Destillation mit Wasserdampf reines 2.4-Dibrom-anilin vom Schmp. 76° überging.

421. Heinz Ohle und Georg Haeseler: Über einige Derivate des Phenyl-dioxypropyl-amins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 16. September 1936.)

Um die beim Studium der *N-p*-Tosyl-6-phenyl-amino-chinovose gemachten Beobachtungen¹⁾ durch ein einfacheres Beispiel zu ergänzen, unterzogen wir das Additionsprodukt von *p*-Toluolsulfanilid an Epichlorhydrin (I) einer eingehenden Untersuchung.

Die Kondensation dieser beiden Stoffe ging zwar glatt vonstatten, jedoch war das *N-p*-Tosyl-phenyl-[3-chlor-2-oxy-propyl]-amin (II) schwer zu reinigen, ebenso sein O-Acetyl-Derivat. Durch vorsichtige Behandlung mit NaOH ging II in das gut kristallisierte *N-p*-Tosyl-phenyl-[2.3-oxido-propyl]-amin (III) über, an das sich leicht Benzoesäure zum *N-p*-Tosyl-phenyl-[3-benzoxy-2-oxy-propyl]-amin (IV) addieren ließ. Die glatte Bildung von III ist zugleich ein Beweis dafür, daß in II die Toluolsulfanilido-Gruppe am endständigen C-Atom steht. Bei weiterer Benzoylierung von IV wurde das ebenfalls gut kristallisierte *N-p*-Tosyl-phenyl-[2.3-dibenzoxy-propyl]-amin (V) bereitet. Die IV und V entsprechenden Acetylverbindungen konnten nicht kristallisiert erhalten werden.

Die Umsetzung mit Bromwasserstoff-Eisessig nahmen wir daher mit dem Dibenzoyl-Derivat V vor, um einen durchsichtigen Weg zu haben, der nur über kristallisierte Stoffe führt. Auch hier wurde die Tosylgruppe als Ditolyl-disulfid abgespalten und 2.4-Dibrom-phenyl-[2.3-dibenz-

⁷⁾ Dargest. nach E. Schmidt, B. 52, 409 [1919].

¹⁾ vergl. H. Ohle, H. Friedeberg u. G. Haeseler, B. 69, 2311 [1936].