

D) Hg-Bestimmung in Organen (menschlicher Niere)¹⁸⁾.

Das Material — wir nahmen meist je $\frac{1}{4}$ Niere, etwa 30 g — wird, in kleine Stücke geschnitten oder durch die Fleischmaschine getrieben, im Erlenmeyerkolben mit trockenem KClO_3 innig vermenget und mit konz. Salzsäure behandelt. Auf je 10 g Substanz kommen im ganzen 3 g KClO_3 und 20 ccm Salzsäure. Man setzt am 1., 2. und 3. Tage je 1 g KClO_3 und 5 ccm Salzsäure zu, läßt jedesmal in bedecktem Gefäß über Nacht stehen, zerkleinert das immer weiter zerfallende Material mit dem Glasspatel, setzt am 4. Tage die letzten 5 ccm Salzsäure hinzu und läßt nochmals einige Stunden stehen. Bei weniger Material läßt sich die Aufschließung abkürzen. Die Substanz muß, vom schwer angreifbaren Fett abgesehen, völlig pulverig zerfallen. Ist die Aufschließung weit genug gediehen, so setzt man etwa 20 ccm H_2O zu und erwärmt auf dem Wasserbade, $\frac{1}{2}$ Stde. im bedeckten, später im offenen Kolben, bis zur völligen Vertreibung des Cl. Der Rückstand wird abzentrifugiert und mehrere Male mit angesäuertem Wasser ausgewaschen¹⁹⁾. Man versetzt die Gesamtlösung mit soviel Salzsäure, daß im ganzen etwa 1 Tl. konz. Säure auf 10 Tle. Lösung kommt, fügt 5 mg Cu hinzu, fällt mit H_2S usw. wie bei C. Auch hinsichtlich des Oxalatzusatzes bei der Elektrolyse gilt das dort Gesagte.

Einige Beleganalysen:

Zur Untersuchung diente ein Nierenpaar, das an sich wenig Hg enthielt. Wir fanden in einem Teil (25 g) 6.6 γ Hg, in einem anderen (33 g) 4.2 γ Hg. Weiteren Teilen wurden verschiedene Mengen Hg (als HgCl_2) zugesetzt. Die Analysen ergaben:

Nierensubstanz, g	6	19	38	5	15
Hg zugesetzt, γ	20	60	120	150	450
Hg gefunden, γ	19	60	115	142	435 ²⁰⁾

Mit dem verbesserten Analysenverfahren lassen sich also die Schwierigkeiten überwinden, die den Anlaß zu den vorliegenden Untersuchungen gaben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der I.-G. Farbenindustrie A.-G. und der Schering A.-G. danken wir für Unterstützung unserer Arbeiten, Fräulein Ursula Hoffmann für sehr geschickte Hilfe bei den vielen Analysen.

87. Heinz Ohle: Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Derivate, XX. Mitteil.: Eine neue Mono-aceton-*l*-sorbitose.

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

(Eingegangen am 20. Januar 1938.)

In der vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe¹⁾ wurde die Umwandlung der α -Diaceton-*d*-fructose in einen Methyläther der 1.2-Mono-aceton-*d*-sorbitopyranose (I) beschrieben. Die I zugrunde liegende Monoaceton-*d*-sorbitopyranose muß am C-Atom 2 die gleiche Konfiguration besitzen wie die α -Diaceton-*d*-fructose bzw. α -Monoacetonfructose (II). Es war nun von Interesse, ob der optische Antipode (III) der Muttersubstanz von I auch bei der Acetonierung der *l*-Sorbitose entsteht. I. Reichstein

¹⁸⁾ oder in ähnlichem organischem Material, auch Blut u. dgl. Wegen der Analyse pflanzlicher Stoffe vergl. XVII.

¹⁹⁾ Ist viel Fett zugegen, so bleibt es an der Oberfläche, gelangt in die zu analysierende Lösung und muß durch Filtrieren bei 0° entfernt werden. Nötigenfalls verfährt man ebenso mit der beim Chloratieren des Sulfidniederschlags erhaltenen Lösung.

²⁰⁾ Mit Oxalatzusatz.

¹⁾ B. 68, 601 [1935].

und A. Grüssner²⁾ stellten nur die Bildung der 2,3, 4,6-Diaceton-*l*-sorbofuranose und der zugehörigen 2,3-Monoaceton-*l*-sorbofuranose fest.

Beim genaueren Studium der Reaktion fand ich nun eine zweite Monoaceton-*l*-sorbose (IV) vom Schmp. 142—143°. Sie entsteht stets bei der Acetonierung mit konz. Schwefelsäure als Katalysator, aber nur in geringer Menge, etwa zu 3% der Theorie. Verwendet man entwässertes CuSO₄ als Katalysator, so hängt der Erfolg von der Beschaffenheit des Acetons ab. Mit reinem Aceton (Merck) tritt keine Umsetzung des Zuckers ein, dagegen mit dem Aceton vom Sdp. 56—58°, das nicht besonders gereinigt ist. In diesem Falle erhält man wesentlich mehr IV als Diaceton-sorbose. Daneben entstehen noch erhebliche Mengen einer stark reduzierenden Substanz, die in Wasser und Äther löslich ist, deren Untersuchung aber noch nicht in Angriff genommen worden ist.

IV wird von *n*-Schwefelsäure bei 36° leicht wieder zu Aceton und Sorbose aufgespalten, läßt sich mit Aceton und entwässertem CuSO₄ nicht weiter acetonieren, gibt ein gut krystallisierendes Triacetyl-Derivat, mit dessen Hilfe die Abtrennung von IV am besten gelingt, aber ein sirupöses Tribenzoat.

Mit *p*-Tosylchlorid reagiert IV sehr träge. Nach 4-tägig. Einwirkung von 3 Mol. des Säurechlorids auf 1 Mol. IV in absol. Pyridin bei 20° haben sich erst etwa 2 Mol. umgesetzt. Aus dem Reaktionsprodukt läßt sich nur eine krystallisierte Di-*p*-tosyl-Verbindung isolieren. Die Stellung der Tosylgruppen steht noch nicht fest. Ganz ähnlich verhält sich merkwürdigerweise auch das Isomere V, trotzdem es 2 primäre Carbinolgruppen besitzt. Es liefert unter den gleichen Bedingungen in schlechter Ausbeute eine Di-*p*-tosyl-Verbindung, die fast denselben Schmp. zeigt wie die aus IV, aber nicht mit ihr identisch ist.

Mit Tritylchlorid reagiert IV nicht, während unter denselben Bedingungen sich V mit 2 Mol. Tritylchlorid zu einem Sirup umsetzt, der sich in das sehr charakteristische Acetyl-derivat der Ditrityl-monoaceton-*l*-sorbofuranose vom Schmp. 224—225° überführen läßt. Auf Grund dieses Verhaltens der beiden Monoaceton-sorbofen ist dem neuen Isomeren höchstwahrscheinlich die Konstitution IV zuzuschreiben.

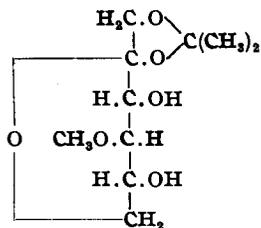
Die neue Monoaceton-sorbose ist aber nicht der optische Antipode (III) der Muttersubstanz von I. Denn die 1,2-Monoaceton-*d*-sorbofuranose, die I zugrunde liegt, kann keine erheblich andere spezif. Drehung zeigen als I selbst. Wie aus dem Formel-Schema ersichtlich, müßte III also stark rechtsdrehend sein. Dagegen beträgt $[\alpha]_D$ für IV —85°, liegt also in unmittelbarer Nähe der spezif. Drehung des Methyl- α -*l*-sorbosids mit —88°. IV und die bisher noch hypothetische Verbindung III sind mithin als Anomere aufzufassen, die in derselben Beziehung zueinander stehen wie α - und β -Glykosid. Damit erweist sich also IV als Derivat der α -*l*-Sorbofuranose und auf Grund der Ohle-Justschen Umwandlung II als Derivat der β -*d*-Fructose.

d-Fructose liefert bei der Acetonierung mit CuSO₄ als Hauptprodukt α -Diaceton-*d*-fructose = 1,2,4,5-Di-isopropyliden- β -*d*-fructopyranose³⁾, aus der II durch milde partielle Hydrolyse hervorgeht. Die als

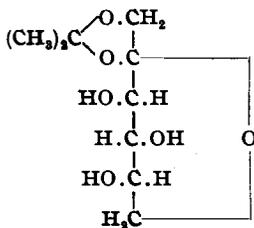
²⁾ Helv. chim. Acta 17, 311 [1934].

³⁾ H. Ohle, u. J. Koller, B. 57, 1366 [1924].

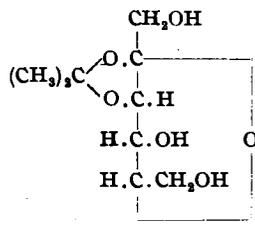
Ausgangsmaterial benutzte kristallisierte Fructose ist die β -*d*-Fructopyranose. Die Bildung der α -Diaceton-fructose verläuft also ohne Verlagerung der Sauerstoffbrücke und ohne Änderung der Konfiguration des C-Atoms 2.



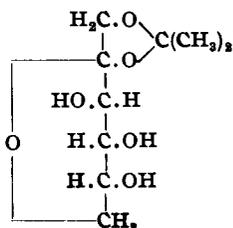
I.
4-Methyl-monoaceton- β -*d*-sorbopyranose
Schmp. 112—113°, $[\alpha]_D - 81.6^\circ$.



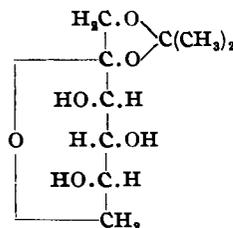
III.
Monoaceton- β -*l*-sorbopyranose
Schmp. ?, $[\alpha]_D$ positiv.



V.
Monoaceton-*l*-sorbofuranose
Schmp. 93°, $[\alpha]_D + 7^\circ$.



II.
Monoaceton- β -*d*-fructopyranose
Schmp. 120—121°, $[\alpha]_D - 159^\circ$.



IV.
Monoaceton- α -*l*-sorbopyranose
Schmp. 142—143°, $[\alpha]_D - 85^\circ$.

In welcher Modifikation die kristallisierte *l*-Sorbitose vorliegt, ließ sich bisher nicht entscheiden, weil man bei diesem Zucker noch nie Mutarotation hat nachweisen können⁴⁾. Da bei der Acetonierung der *l*-Sorbitose mit CuSO_4 IV entsteht, dürfte wahrscheinlich auch der freie Zucker als α -*l*-Sorbopyranose zu betrachten sein. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß die 4-Methyl-*d*-sorbitose von Ohle und Just fallende Mutarotation zeigt. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den kürzlich von Schlubach und Graefe⁵⁾ mitgeteilten Befunden über die optischen Eigenschaften der α - und β -Methyl-*d*-fructopyranoside und -*l*-Sorbopyranoside und ihre Hydrolysen-Geschwindigkeiten, wonach das α -Methyl-*l*-sorbosid dem β -Methyl-*d*-fructosid entspricht.

Wir wissen also nunmehr, daß die α -Diaceton-*d*-fructose ein Derivat der β -Fructopyranose ist, und außerdem, daß die β -Diaceton-*d*-fructose die O-Atome 2 und 3 des 5-gliedrigen Aceton-Acetal-Ringes in *cis*-Stellung tragen muß. Unbewiesen ist, ob α - und β -Diaceton-fructose von der gleichen

⁴⁾ Nach einer brieflichen Mitteilung des Hrn. N. A. Sørensen hat sich kürzlich auch Hr. Isbell zu dieser Frage geäußert. Leider ist mir die diesbezügliche Veröffentlichung noch nicht zugänglich gewesen.

⁵⁾ A. 532, 211 [1937].

Fructose-Modifikation, der β -Fructopyranose, abzuleiten sind, oder ob die β -Diaceton-fructose am C-Atom 2 die α -Konfiguration besitzt. Die in dem Formel-Schema von mir gewählte Konfiguration dieses C-Atoms stützt sich auf die Annahme, daß die Rolle der Schwefelsäure (bzw. allgemein der Mineralsäuren) bei der Darstellung der β -Diaceton-fructose — abgesehen von der Beschleunigung der Kondensationsvorgänge — speziell in der Katalyse des Überganges der β -Fructopyranose in das α -Anomere besteht. Nach dieser Auffassung sind β -Fructopyranose, α -Sorbopyranose und α -Glucopyranose als die *trans*-Formen anzusprechen. Diese Folgerung steht zwar im Gegensatz zu der herrschenden Ansicht, die sich im wesentlichen auf die Ergebnisse physikalisch-chemischer Untersuchungen, insbesondere auf die Borsäure-Methode Böesekens gründet, jedoch hat gerade diese Methode wiederholt zu Widersprüchen und Unklarheiten geführt. Außerdem entbehrt sie jeder gesicherten präparativen Grundlage. Daran ändert auch die kürzlich erschienene Mitteilung von H. T. Macpherson und E. G. V. Parcival⁶⁾ nichts. Auf ebenso unsicherem Boden stehen die Schlüsse, die man bisher aus chemischen Umsetzungen gezogen hat, da diese alle einen Bindungswechsel des C-Atoms 1 für Aldosen bzw. des C-Atoms 2 der Ketosen einschließen, ohne daß entschieden werden kann, ob dieser Bindungswechsel mit oder ohne Waldensche Umkehrung verläuft.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Untersuchung und Hrn. Prof. Lautenschläger, Höchst, für die freundliche Überlassung von Sorbose.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Monoaceton- α -*l*-sorbopyranose (IV).

1) Mit Aceton und Schwefelsäure.

Die völlige Auflösung der Sorbose erfolgt nur dann genügend rasch, wenn auf 5 Gew.-Tle. des Zuckers 100 R.-Tle. Aceton und 4 R.-Tle. konz. Schwefelsäure verwendet werden. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Acetonierung der Glucose, die bei niedrigerer Schwefelsäure-Konzentration nur teilweise umgesetzt wird. Allerdings spielt in diesem Falle die Beschaffenheit des Acetons eine größere Rolle als bei der Acetonierung der Sorbose. Die von Reichstein und Grüssner angegebenen Bedingungen haben sich als die günstigsten bewährt.

200 g *l*-Sorbose schüttelt man mit 4 l Aceton und 160 ccm konz. Schwefelsäure bis zur Lösung, die in 3—4 Stdn. erfolgt. Nach Aufbewahren über Nacht bei 20° wird die auf —10° abgekühlte Flüssigkeit in 2.4 l 2.5-n. KOH, gleichfalls auf —10° gekühlt, eingerührt. Aus der vom K₂SO₄ filtrierten Flüssigkeit destilliert man das Aceton bei gewöhnlichem Druck ab und dampft bei 100° auf 900 ccm ein, klärt mit Tierkohle und läßt nach dem Abkühlen in das Filtrat unter starkem Turbinieren 600 ccm 10-n. NaOH in dünnem Strahl einfließen. Dabei fällt die Diaceton-sorbose zunächst ölig aus, krystallisiert aber bald und läßt sich auf einer weitporigen Jenaer Glasnutsche gut absaugen. Durch Ausschütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Äther kann man ihr noch einen unbedeutenden Rest unreiner Diaceton-sorbose entziehen. Das ausgefällte Produkt liefert nach dem Trocknen bei der Destillation im Hochvakuum sofort reine Diaceton-sorbose. Ausb. 180 g.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1937, 1920.

Die Monoaceton-sorbosen verbleiben in der alkalischen Mutterlauge, die durch langsames Eintropfen von konz. Schwefelsäure unter guter Kühlung und Turbinieren neutralisiert wird. Bei richtiger Durchführung dieser Operation reduziert die Flüssigkeit Fehlingsche Lösung kaum. Die neutralisierte Lösung dampft man unter wiederholtem Absaugen des auskrystallisierenden Natriumsulfats im Vak. ein, extrahiert die Aceton-sorbosen mit Alkohol, vertreibt den Alkohol im Vak., nimmt den Rückstand mit Aceton auf, filtriert, dampft die Aceton-Lösung ein und behandelt den Rückstand mit einem Gemisch von Acetanhydrid und Pyridin, worin der Sirup bald unter starker Erwärmung in Lösung geht. Nach 24-stdg. Aufbewahren bei 20° dampft man den Überschuß an Acetylierungsmittel im Vak. ab, löst den Sirup in Äther, wäscht nacheinander gründlich mit verd. Schwefelsäure, Wasser, Bicarbonatlösung und Wasser, trocknet mit CaCl_2 , destilliert den Äther ab und fraktioniert den hellbraunen Sirup im Hochvakuum. Nach einem geringen Vorlauf geht die Hauptmenge bei 0.15 mm und 173—180° (Bad) ohne Zersetzung als farbloses zähes Öl über. Ausb. 41 g.

Die Krystallisation des Triacetats von IV läßt mitunter wochenlang auf sich warten, insbesondere dann, wenn die alkalischen Mutterlaugen nicht mit Äther ausgeschüttelt worden sind. Auch Animpfen nutzt in diesen Fällen wenig. Bei dem beschriebenen Versuch gelang es, durch Lösen in 100 ccm Methanol und vorsichtigen Zusatz von 70 ccm Wasser unter Animpfen und ständigem Kratzen das Triacetat sofort zur Abscheidung zu bringen. Das zunächst noch stark verunreinigte Krystalliat wurde durch Verreiben mit kaltem 40-proz. Methanol von der Hauptmenge des Harzes befreit. Dabei blieben 12.2 g Nadeln vom Schmp. 81—87° ungelöst. Diese wurden aus 16 ccm gew. Alkohol zu 8.9 g Nadeln vom Schmp. 88—89° umgelöst, der sich nicht weiter steigern ließ. Ausb. 2.3% d. Th.

$[\alpha]_D^{20}$: —72.8° (Chloroform; $c = 1.812$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_8$ (346.2). Ber. C 51.99, H 6.41, $(\text{COCH}_3)_3$ 37.30.
Gef. „ 51.77, „ 6.46, Acetyl 38.37.

Durch Verseifung nach Zemplén erhält man daraus in guter Ausbeute die Monoaceton- α -*l*-sorbopyranose selbst, die aus Essigester in Nadeln vom Schmp. 142—143° krystallisiert. Sie ist sehr schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Benzin, dagegen leicht in Wasser, Alkoholen und Aceton.

$[\alpha]_D^{20}$: —85.2° (Wasser; $c = 1.503$).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_6$ (220.2). Ber. C 49.05, H 6.36. Gef. C 48.92, H 6.57.

Durch Acetylierung der Verbindung in Pyridin bei 20° wird das Triacetylderivat vom Schmp. 88—89° zurückerhalten.

Zur weiteren Identifizierung wurden 0.2211 g der Verbindung mit $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ zu 10 ccm gelöst und im 1-dm-Rohr polarisiert. Anfangswert —1.82° ($[\alpha]_D^{20}$: —82.35°), nach 18-stdg. Stehenlassen bei 36°: —0.82°, nach 38 Stdn. —0.80°. Ber. für Sorbose: —0.77°.

Die neutralisierte Flüssigkeit wurde nach Wegkochen des Acetons mit 0.5 g Phenylhydrazin und 0.5 ccm 50-proz. Essigsäure 1 Stde. auf 100° erhitzt. Das in der Kälte ausgefallene Osazon schmolz nach Umlösen aus Alkohol bei 159—162° und gab mit einem Sorbosazon-Präparat aus *l*-Sorbose keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

2) Mit Aceton und Kupfersulfat.

Für diesen Ansatz wurde ein Sorbose-Präparat vom Schmp. 165—167° verwendet, das durch langsamen Zusatz von Alkohol zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Sorbose bei 60—70° gewonnen worden war. Auch dieses hochschmelzende Sorbose-Präparat zeigte in 50-proz. Methanol keine Mutarotation: $[\alpha]_D^{20}$: —43.0° ($c = 3.918$).

5 g dieses Präparats wurden mit 500 ccm Aceton vom Sdp. 56—58° und 50 g CuSO_4 7 Tage geschüttelt. Aus der vom CuSO_4 filtrierten Lösung destillierte ich 400 ccm Aceton bei gewöhnlichem Druck, den Rest im Vak. ab. Den noch flüssigen Sirup, 5.9 g, löste ich in absol. Äther, woraus sich alsbald 1.2 g Nadeln vom Schmp. 135—137° abschieden, die nach einmaligem Umlösen aus Essigester bei 141—142° schmolzen und sich als Monoaceton- α -*l*-sorbopyranose erwiesen. Das auf diesem Wege bereitete Rohprodukt ist sehr temperaturempfindlich, während die mit Alkali behandelte Verbindung unzersetzt im Hochvakuum destilliert werden kann. Diese Empfindlichkeit trat besonders stark in Erscheinung, als das Verhalten von IV gegen Aceton und Kupfersulfat untersucht wurde. Dampft man das Aceton bis zum Schluß auf dem Wasserbade ab, so verharzt die Substanz vollständig und reduziert stark Fehlingsche Lösung. Beim Eindampfen im Vak. erhält man IV wohl wieder in schönen Nadeln, aber beim Umkrystallisieren aus Essigester zersetzt sich der größte Teil. Die große Empfindlichkeit ist offenbar auf Säurespuren zurückzuführen, die vom CuSO_4 abgegeben worden sind.

In den ätherischen Mutterlaugen ist neben einer stark reduzierenden Substanz und der bekannten Diaceton-sorbofuranose anscheinend noch eine zweite isomere Diacetonsorbose enthalten, die in Wasser unlöslich ist und aus Benzin in Nadeln vom Schmp. 155—157° krystallisiert. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber nach kurzem Kochen mit verd. HCl. In Anbetracht der geringen Ausbeute, 60 mg, ist die Substanz vielleicht noch nicht ganz rein.

$[\alpha]_D^{20}$: + 44.9° (Aceton; $c = 0.982$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (260.2). Ber. C 55.34, H 7.75. Gef. C 56.02, H 7.82.

Di-*p*-tosyl-1.2-monoaceton- α -*l*-sorbopyranose.

Eine Lösung von 1.1 g IV und 3 g *p*-Tosylchlorid (für 3 Mol. ber. 2.86 g) in 10 ccm Pyridin blieb 3 Tage bei etwa 20° stehen, wurde dann mit Äther und Wasser, dem 31.4 ccm *n*-NaOH zugesetzt waren, ausgeschüttelt, und noch 2-mal mit Wasser gewaschen. Die alkalische Lösung und die Waschwässer verbrauchten bei der Titration gegen Phenolphthalein 10.3 ccm *n*-HCl. Durch die Reaktionsprodukte sind also 21.1 ccm NaOH verbraucht worden. Bei vollständiger Tosylierung berechnet sich ein Verbrauch von 15.5 ccm, bei einem Umsatz von nur 2 Mol. Tosylchlorid ein solcher von 20.5 ccm *n*-NaOH.

Die ätherische Lösung wurde nochmals nacheinander mit verd. H_2SO_4 , Wasser, Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und eingedampft. Der sirupöse Rückstand löste sich in 10 ccm heißem Methanol und schied nach Animpfen 1.1 g der Di-*p*-tosyl-Verbindung vom Schmp. 126.5—128° ab. Durch nochmaliges Umlösen aus 5 ccm Methanol wurden 0.9 g Nadeln vom Schmp. 127.5—128.5° und $[\alpha]_D^{20}$: —77.8° (Chloroform; $c = 2.314$) erhalten.

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{S}_2$ (528.4). Ber. C 52.23, H 5.34, S 12.14. Gef. C 52.47, H 5.50, S 12.17.

Di-*p*-tosyl-2.3-monoaceton-*l*-sorbofuranose.

Die Darstellung erfolgte wie bei der isomeren Pyranose-Verbindung. Der aus der ätherischen Lösung gewonnene Rückstand wurde in 25 ccm Methanol gelöst und, mit 3.5 ccm Wasser versetzt, bei 20° aufbewahrt. Über Nacht hatten sich 1.25 g feiner Nadeln vom Schmp. 127—128° abgeschieden. Aus einem Gemisch gleicher Teile Benzol und Benzin krystallisierte die Verbindung in moosartigen Polstern centimeterlanger Nadeln, die aber unscharf schmolzen und anscheinend Krystallbenzol enthielten. Durch Umkrystallisieren aus wenig Methanol wurde der Schmp. auf 128.5—129.5° erhöht.

$[\alpha]_D^{20}$: + 14.1° (Chloroform; $c = 1.418$).

$C_{23}H_{28}O_{10}S_2$ (528.4). Ber. C 52.23, H 5.34, S 12.14. Gef. C 52.60, H 5.62, S 12.03.

1.2-Monoaceton- α -*l*-sorbofuranose und Tritylchlorid.

2.2 g IV und 2.8 g Tritylchlorid wurden in 20 ccm Pyridin gelöst, über Nacht bei 20° aufbewahrt, wobei keine Abscheidung von Pyridinhydrochlorid eintrat. Am nächsten Morgen verdünnte ich die Lösung mit Äther und schüttelte sie 1 Stde. mit Wasser und 20 ccm *n*-NaOH. Die wäßrige Schicht verbrauchte dann 10 ccm *n*-HCl (ber. 10 ccm) und hinterließ beim Eindampfen im Vak. einen krystallisierten Rückstand, aus dem sich mit siedendem Essigester 1.95 g Ausgangsmaterial vom Schmp. 141—142° zurückgewinnen ließen, während aus der ätherischen Lösung 2.45 g Tritanol isoliert wurden.

Schüttelte man die ätherische Lösung des Reaktionsgemisches nur kurze Zeit im Scheidetrichter mit 20 ccm *n*-NaOH, so wurde nur etwa die Hälfte der berechneten Menge NaOH verbraucht, und der Äther enthielt ein Gemisch von Tritanol und Tritylchlorid. Eine Umsetzung von IV mit Tritylchlorid hatte also nicht stattgefunden.

1.6-Di-trityl-4-acetyl-2.3-monoaceton-*l*-sorbofuranose.

2.2 g V und 5.6 g Tritylchlorid wurden in 20 ccm Pyridin 20 Stdn. bei 20° aufbewahrt, wobei große Mengen Pyridinhydrochlorid auskrystallisierten. Das Gemisch wurde mit Äther und Wasser, das 34.2 ccm *n*-NaOH enthielt, im Scheidetrichter kurz geschüttelt und die ätherische Lösung 2-mal mit Wasser gewaschen. Die alkalische Lösung und die Waschwässer verbrauchten 13.9 ccm HCl. Es hatten sich also beide Mol. Tritylchlorid restlos umgesetzt. Die neutralisierte wäßrige Lösung hinterließ beim Eindampfen nur NaCl. Die ätherische Schicht lieferte nach gründlichem Auswaschen und Trocknen beim Eindampfen im Vak. eine schaumige Masse, die in kalten Alkoholen wenig löslich war und bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Sie wurde daher in einem Gemisch von Pyridin und Acetanhydrid gelöst und über Nacht bei 20° aufbewahrt. Beim Eindampfen im Vak. erstarrte die Masse zu einem dicken Krystallbrei, der mit absol. Äther aus dem Kolben gespült wurde. Ausb. 3.75 g vom Schmp. 218—222°. Durch Lösen in 15 ccm kaltem Chloroform und Zusatz von 30 ccm Methanol fielen 3.15 g der analysenreinen Substanz in feinen Nadelchen vom Schmp. 224—225° aus. Die Verbindung läßt sich auch aus der 20-fachen Menge Essigester umkrystallisieren. In heißem Benzol ist sie gleichfalls gut löslich, scheidet sich aber als Schleim feinsten Nadelchen ab. In Alkoholen und Benzin löst sie sich nur wenig.

$[\alpha]_D^{20}$: + 23.0° (Chloroform; $c = 2.04$).

$C_{49}H_{46}O_7$ (746.4). Ber. C 78.78, H 6.21. Gef. C 78.80, H 6.02.