

Die Lage des Absorptionsmaximums wird dagegen im allgemeinen — d. h. wenn sich nicht durch Verschwinden des „Buckels“ der ganze Charakter der Kurve ändert (vergl. Fig. 2) — durch die Temperaturerniedrigung nicht beeinflusst. Nach neueren physikochemischen Messungen verschiedener Autoren (Hartley, Morton, Robinson, Valkó u. a.) stehen in den verdünnten Lösungen der reinen Farbstoffe einfache Farbstoffmoleküle bzw. -Ionen mit Ionenmicellen verschiedener Größe in reversiblen Gleichgewicht, und dieses Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur im Sinne einer erheblichen Zunahme der Dispersität. Quantitativ ist allerdings über die (mittlere) Aggregierung bei gewöhnlicher Temperatur nur für einige wenige Farbstoffe, bei höherer Temperatur kaum etwas bekannt; es herrscht auch noch keine Übereinstimmung darüber, in welchem Umfange sich bei den technisch üblichen Färbetemperaturen aggregierte Teilchen am Färbvorgange beteiligen. Die Unterschiede zwischen den Absorptionskurven der unter sonst gleichen Bedingungen bei 80° und bei 20° gefärbten Folien weisen jedenfalls darauf hin, daß die Farbstoff-Anlagerung bzw. -Einlagerung in das Cellulosegell sich bei beiden Temperaturen in verschiedener Weise vollzieht, und daß die im heißen Färbebade erfolgte Art der Einlagerung beim Spülen der Folien in kaltem Wasser nicht mehr zurückgeht. Im Sinne der oben vertretenen Auffassung über die Ursache der Ausbildung des „Buckels“ in den Absorptionskurven der Folienfärbung liegt die Vorstellung nahe, daß die Farbstofflösungen bei höheren Temperaturen zwar höher dispers sind als bei Zimmertemperatur, aber — wenigstens in Gegenwart der hier angewandten NaCl-Konzentrationen — immer noch größere Aggregate enthalten, und daß die größeren Teilchen sich bei 80° in stärkerem Umfange als bei 20° am Färbvorgange beteiligen, weil die Folien bei höherer Temperatur stärker gequollen, d. h. die für die Farbstoffeinlagerung in Betracht kommenden interkrystallinen Bereiche aufgeweitet sind. Die in die im heißen Bade gequollene Folie eingetretenen größeren Aggregate können dann wegen der eintretenden Schrumpfung bei gewöhnlicher Temperatur nicht wieder herausdiffundieren. Eine ähnliche Erklärung wurde von anderer Seite<sup>9)</sup> auch für die bessere Waschbarkeit der in der Hitze hergestellten Färbungen herangezogen.

### 115. Burckhardt Helferich und Alfred Gnüchtel: Ester der Methansulfonsäure in der Zuckergruppe.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 4. März 1938.)

Für eine ganze Reihe von Umsetzungen und von Identifizierungen ist die Veresterung von Hydroxylgruppen der Kohlehydrate mit *p*-Toluolsulfonsäure, in einzelnen Fällen auch mit anderen Sulfonsäuren<sup>1)</sup>, von Wert gewesen. In der vorliegenden Arbeit ist die Veresterung von Zuckerhydroxylen durch die Methansulfonsäure untersucht worden in der Hoffnung, durch Verwendung dieser sehr viel kleineren Säure zu neuen Effekten zu kommen.

<sup>9)</sup> Acharya, Patel u. Desai, Proceed. Indian Acad. Sciences, Sect. B. 4 503 [1936].

<sup>1)</sup> K. Freudenberg, O. Burkhardt u. E. Braun, B. 59, 720 [1926].

Im folgenden wird statt der unerfreulich langen Bezeichnung Methansulfonyl-, im Anschluß an den analogen Namen Tosyl für *p*-Toluolsulfonyl, der Name Mesyl- für die Gruppe  $\text{CH}_3\text{.SO}_2\text{.}$  verwandt.

Die Einführung des Mesylrestes an Stelle von beweglichem Wasserstoff gelingt leicht in Pyridin mit Mesylchlorid. Bei der Darstellung des Mesylchlorids aus dem Natriummethansulfonat (Natriummesyilat) mit Phosphor-pentachlorid ist die Entfernung der letzten Spuren von Phosphorsäureverbindungen (Phosphoroxychlorid?) auffallend schwierig und kann nur durch sehr sorgfältige fraktionierte Destillation unter ziemlichen Verlusten erreicht werden. Für präparative Zwecke genügt das einmal destillierte Mesylchlorid trotz seines (geringen) Gehaltes an Phosphorsäurederivaten.

Bei den ersten Versuchen schien auf Grund der Beilstein-Probe in den gewonnenen Mesylestern stets auch Halogen gebunden zu sein. Es stellte sich aber heraus, daß alle Mesylester selbst die Beilstein-Probe geben, da das sich am Kupferdraht leicht bildende Kupfersalz der Methansulfonsäure im Bunsenbrenner ebenfalls flüchtig ist und die grüne Kupferflamme liefert.

Wie zu erwarten war, machte die Veresterung einzelner Hydroxylgruppen neben sonst vorhandenen Acetyl- oder anderen -Gruppen gar keine Schwierigkeiten. Es wurden 6-Mesyl-tetracetyl- $\beta$ -*d*-glucose, 4-Mesyl-tetracetyl- $\beta$ -*d*-glucose, 6-Mesyl-1.2-aceton-3.5-benzal-glucofuranose und 6-Mesyl-triacetyl- $\alpha$ -methylglucosid aus den entsprechenden Substanzen mit einem freien Hydroxyl hergestellt.

Der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit des primären 6-Hydroxyls im Vergleich mit den anderen sekundären Hydroxylgruppen konnte beim  $\alpha$ -Methylglucosid dahin ausgenützt werden, daß das freie Glucosid in Pyridin mit einem Mol. Mesylchlorid die 6-Mesyl-Verbindung lieferte, die ohne Isolierung durch Acetylieren (Essigsäureanhydrid) das oben schon erwähnte 6-Mesyl-triacetyl- $\alpha$ -methylglucosid in besonders einfacher Operation und in guter Ausbeute ergab. Ein analoges Vorgehen macht sicher eine ganze Reihe ähnlicher Substanzen in der Zuckergruppe leichter als bisher zugänglich.

Auch die Einführung mehrerer Mesylgruppen in benachbarte Hydroxyle macht gar keine Schwierigkeiten. So wurden Trimesyl-monoaceton-glucose und Tetramesyl- $\alpha$ -methylglucosid in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen. Hier zeigt sich die Überlegenheit des kleinen Mesylrestes gegenüber dem sehr viel größeren Tosylrest deutlich. Die Behandlung der freien Glucose mit Mesylchlorid und Pyridin ergab in sehr glatter Reaktion eine Tetramesyl-1-chlor-glucose, die der Acetobromglucose vermutlich analog gebaut ist. Umgekehrt konnte durch Umsetzung von Acetobromglucose mit dem Silbersalz der Methansulfonsäure eine Tetracetyl-1-mesylglucose gewonnen werden. Bei der Umsetzung mit Methanol und Calciumcarbonat liefert diese Tetracetyl- $\beta$ -methylglucosid.

Ähnlich wie die Tosylverbindungen lassen sich auch die Mesylester mit Jodnatrium zu den entsprechenden Jodhydrinen umsetzen. Dabei reagiert besonders leicht, meist noch leichter und rascher als bei den Tosylestern, die 6-Mesylgruppe (primär gebunden). So lassen sich das schon bekannte Tetracetyl- $\beta$ -*d*-glucose-6-jodhydrin und das Trimesyl- $\alpha$ -methylglucosid-6-jodhydrin durch Kochen der entsprechenden 6-Mesylverbindungen mit Jodnatrium in Wasser oder Aceton in glatter Reaktion gewinnen, ja die Umsetzung geht in Aceton sogar schon bei Zimmertemperatur, wenn auch erst im Verlauf von 10—14 Tagen zu Ende.

Diese größere Reaktionsfähigkeit der Mesylgruppe bei der Umsetzung mit Jodnatrium ermöglichte es, auch sekundär gebundene Mesylgruppen in befriedigender Ausbeute mit Jodnatrium in Reaktion zu bringen. Es gelang so, das Tetracetyl-glucose-4-jodhydrin herzustellen.

Die primär gebundene endständige 6-Mesylgruppe der Glucose läßt sich auch mit Kaliumacetat in Essigsäureanhydrid glatt durch Acetyl ersetzen. Die Bedingungen, unter denen dies auch mit den sekundär gebundenen Mesylgruppen möglich ist, sind noch nicht näher festgestellt.

Die Verseifung der Mesylester zur freien Hydroxylgruppe geht mit den verschiedenen bisher untersuchten Methoden noch nicht glatt. Starke Verfärbung, die z. B. bei der Verseifung der Mesylgruppen des Tetramesyl- $\alpha$ -methylglucosids auftritt, deutet darauf hin, daß unter Abspaltung von Methansulfonsäure ungesättigte Verbindungen entstehen, und damit die Möglichkeit zu Umlagerungen und komplizierten Zersetzungen gegeben ist.

Schon bei diesen wenigen Beispielen hat sich demnach ergeben, daß die Mesylverbindungen, ähnlich wie die Tosylverbindungen, in der Zuckergruppe durch ihre Krystallisationsfreudigkeit zu Identifizierungsreaktionen geeignet sein werden. Dabei ist der Kreis der leicht erhältlichen Mesylverbindungen, vor allem der Polymesylverbindungen, weiter als bei den Tosylderivaten. Die größere Reaktionsfähigkeit der Mesylverbindungen ermöglicht Umsetzungen, die bei den Tosylverbindungen weniger rasch oder unvollkommener oder bisher überhaupt nicht erreicht werden konnten. Auch zur vorübergehenden Maskierung einzelner, vor allem primärer Hydroxyle eignet sich die Mesylgruppe.

Die Arbeit wird fortgesetzt, besonders auch in Richtung auf Oligosaccharide und Polysaccharide, bei denen die Mesylierung, abgesehen von neuen Umsetzungsmöglichkeiten, vielleicht auch zur Charakterisierung von Zahl und Art der Hydroxylgruppen dienlich sein kann. Auch andere Alkohole und Phenole sind in den Kreis der Untersuchung einbezogen.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß, wie die ersten Versuche ergeben haben, die Einführung von Mesyl in Amine, Aminosäuren usw. ebenfalls nützliche Dienste zu leisten verspricht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Ebenso danken wir Hrn. Erich Günther für seine Mitarbeit.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1.2.3.4-Tetracetyl-6-mesyl- $\beta$ -*d*-glucose.

0.5 g 1.2.3.4-Tetracetyl-glucose<sup>2)</sup> in 3—4 ccm absol. Pyridin werden unter Kühlung mit 0.5 g Mesylchlorid versetzt. Nach etwa 14-stdg. Aufbewahren bei etwa 0° wird, unbekümmert um eine Ausscheidung von salzsaurem Pyridin, mit einigen Tropfen Wasser versetzt und nach 5 Min. bei Zimmertemperatur unter Rühren in etwa 100 ccm Eiswasser eingegossen. Das in quantitativer Ausbeute ausgefallene Produkt wird durch mehrfaches Umkrystallisieren aus absol. Alkohol gereinigt. Kleine Prismen vom Schmp. 156°.

3.959 mg Subst.: 2.701 mg Benzidinsulfat.

$C_{18}H_{22}O_{10}S$  (426.2). Ber. S 7.52. Gef. S 7.75.

$[\alpha]_D^{18}$ : +0.28°  $\times$  3.7808/0.0697  $\times$  1  $\times$  1.47 = +10.3° (Chloroform).

<sup>2)</sup> B. Helferich u. W. Klein, A. **450**, 219 [1926] u. **455**, 173 [1927].

Die Substanz zeigt die Löslichkeiten der Acylzucker.

Sie läßt sich in sehr guter Ausbeute mit Eisessig-Bromwasserstoff in eine 6-Mesyl-triacetyl-brom-glucose (Schmp. 91—93°,  $[\alpha]_D^{18}$ : +189°) überführen.

#### 1.2.3.6-Tetracetyl-4-mesyl-glucose.

In gleicher Weise wie die isomere 6-Mesyl-Verbindung aus 10 g 1.2.3.6-Tetracetyl-glucose<sup>2)</sup> in 30 ccm absol. Pyridin mit 5 g Mesylchlorid darzustellen. Ausbeute fast quantitativ (12 g). Die reine, aus viel Alkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 175—176°.

3.310 mg Sbst.: 2.165 mg Benzidinsulfat.

$C_{16}H_{22}O_{12}S$  (426.2). Ber. S 7.52. Gef. S 7.43.

$[\alpha]_D^{18}$ :  $-2.74^\circ \times 6.6621 / 0.3101 \times 2 \times 1.467 = -20.1^\circ$  (Chloroform).

#### 6-Mesyl-1.2-aceton-3.5-benzal-glucofuranose.

Aus 5 g 1.2-Aceton-3.5-benzal-glucofuranose<sup>3)</sup> in etwa 8 ccm absol. Pyridin mit 1.9 g Mesylchlorid. Ausbeute an mehrfach aus Alkohol umkrystallisiertem Stoff über 70% (4.5 g); Schmp. 132—133°.

4.225 mg Sbst.: 8.196 mg CO<sub>2</sub>, 2.150 mg H<sub>2</sub>O. — 5.990 mg Sbst.: 4.351 mg Benzidinsulfat.

$C_{17}H_{22}O_8S$  (386.2). Ber. C 52.8, H 5.74, S 8.30. Gef. C 52.9, H 5.69, S 8.25.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $+0.64^\circ \times 3.7930 / 0.1928 \times 1 \times 0.981 = +12.8^\circ$  (Pyridin).

#### 6-Mesyl-2.3.4-triacetyl- $\alpha$ -methyl-*d*-glucosid.

Eine Lösung von 5 g  $\alpha$ -Methyl-*d*-glucosid (1 Mol.) in etwa 50 ccm absol. Pyridin wird bei  $-20^\circ$  unter Schütteln mit 2.95 g (1 Mol.) Mesylchlorid versetzt und zuerst 10 Stdn. bei  $-20^\circ$ , dann etwa 14 Stdn. bei  $0^\circ$  aufbewahrt. Nach Zugabe von 10 ccm Essigsäure-anhydrid wird weitere 20 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann die Hauptmenge des Pyridins unter vermind. Druck eingedampft und der zurückbleibende gelbe Sirup in möglichst wenig heißem Alkohol aufgenommen. Beim Abkühlen scheidet sich das 6-Mesyl-triacetyl- $\alpha$ -methylglucosid in guter Ausbeute krystallin ab. Die gleiche Substanz entsteht aus 2.3.4-Triacetyl- $\alpha$ -methylglucosid<sup>4)</sup> mit Mesylchlorid in Pyridin. Schmp. 113—114° (aus gew. Alkohol umkrystallisiert).

4.855 mg Sbst.: 7.502 mg CO<sub>2</sub>, 2.395 mg H<sub>2</sub>O. — 3.950 mg Sbst.: 2.717 mg Benzidinsulfat.

$C_{14}H_{22}O_{11}S$  (398.2). Ber. C 42.19, H 5.57, S 8.05. Gef. C 42.14, H 5.52, S 7.82.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $+10.11^\circ \times 5.1398 / 0.1903 \times 2 \times 0.981 = +139^\circ$  (Pyridin).

#### 3.5.6-Trimesyl-1.2-aceton-glucofuranose.

Eine Aufschlammung von 5 g Monoaceton-glucofuranose in 30 ccm absol. Pyridin wird unter Kühlung mit Eiswasser portionsweise mit 8 g Mesylchlorid versetzt. Die klare Lösung scheidet beim Aufbewahren im Kühlschrank salzsaures Pyridin aus. Nach etwa 14 Stdn. wird zunächst mit wenig Wasser versetzt, um unverändertes Mesylchlorid in homogener Lösung

<sup>2)</sup> P. Brigl, u. H. Grüner, B. **65**, 1428 [1932].

<sup>4)</sup> Helferich, Bredereck u. Schneidmüller, A. **458**, 113 [1927].

zu zerstören, und dann in 400 ccm Eiswasser gegossen. Der dabei entstehende krystalline Niederschlag wird aus einem Gemisch (1:1 bis 1:2) von Alkohol und Essigester umkrystallisiert. Ausb. fast 80% d. Th. (8 g). Schmp. 165°.

4.356 mg Sbst.: 5.102 mg CO<sub>2</sub>, 1.890 mg H<sub>2</sub>O. — 4.932 mg Sbst.: 9.198 mg Benzidinsulfat.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>12</sub>S<sub>8</sub> (454.3). Ber. C 31.70, H 4.88, S 21.17. Gef. C 31.94, H 4.86, S 21.19.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-1.47^{\circ} \times 4.9390 / 0.1527 \times 2 \times 0.981 = -24.2^{\circ}$  (Pyridin).

#### 2.3.4.6-Tetramesyl- $\alpha$ -*d*-glucosid.

2 g  $\alpha$ -Methylglucosid in etwa 30 ccm absol. Pyridin werden unter Eiskühlung mit 5.5 g Mesylchlorid versetzt und 24 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Zunächst wird das ausgeschiedene salzsaure Pyridin durch wenig Wasser in Lösung gebracht und etwa noch unverändertes Mesylchlorid zerstört. Durch Eingießen in 300 ccm Eiswasser (unter Rühren) wird ein bald erstarrender Niederschlag gewonnen, der aus einem Gemisch von 1 Tl. Essigester mit 2 Tln. Alkohol umkrystallisierbar ist. Schmp. 145—146°. Ausb. 3.3 g reine Substanz (63% d. Th.).

3.576 mg Sbst.: 8.140 mg Benzidinsulfat.

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>14</sub>S<sub>4</sub> (506.2). Ber. S 25.3. Gef. S 25.8.

$[\alpha]_D^{19}$ :  $+3.33^{\circ} \times 8.4365 / 0.1027 \times 2 \times 1.483 = +92.2^{\circ}$  (Chloroform).

Der gleiche Stoff läßt sich auch mit Methansulfonsäure-anhydrid und Pyridin herstellen.

#### 1-Mesyl-2.3.4.6-tetracetyl-glucose.

Zur Darstellung von reinem, methansulfonsaurem Silber wird Mesylchlorid in etwa der 3-fachen Menge Wasser mit überschüss. Silberoxyd aufgekocht; das Filtrat von den unlöslichen Silberverbindungen scheidet beim Eindampfen das Silbersalz in weißen Krystallen ab.

4 g dieses Silbersalzes werden, feingepulvert, mit einer Lösung von 4 g Acetobromglucose in 125 ccm absol. Benzol 2 Tage geschüttelt. Das u. U. mit Kieselgur geklärte Filtrat hinterläßt nach Eindampfen (unter vermind. Druck) einen Sirup, der beim Versetzen mit absol. Alkohol die 1-Mesyl-tetracetyl-glucose krystallin abscheidet. Durch Lösen in wenig heißem Benzol, Abkühlen und Versetzen mit absol. Alkohol wird die Substanz gereinigt. Glänzende Krystalle vom Schmp. 112—113°. Ausb. 70% d. Th.

3.528 mg Sbst.: 2.421 mg Benzidinsulfat.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>12</sub>S (426.2). Ber. S 7.52. Gef. S 7.80.

$[\alpha]_D^{19}$ :  $+6.81^{\circ} \times 4.5810 / 0.1748 \times 1 \times 1.469 = +121.4^{\circ}$  (Chloroform).

Der Stoff reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze. Er zersetzt sich, selbst im Exsiccator, in wenigen Tagen. Beim mehrstdg. Kochen mit Methanol und Calciumcarbonat entsteht Tetracetyl- $\beta$ -methylglucosid.

#### 1-Chlor-2.3.4.6-tetramesyl-glucose.

2 g wasserfreie  $\alpha$ -Glucose werden in 40 ccm absol. Pyridin aufgeschlämmt und unter Kühlung mit Eiswasser mit 6.5 g Mesylchlorid versetzt. Die Glucose geht bei gelegentlichem Umschütteln ziemlich rasch in Lösung. Nach etwa 14-stdg. Aufbewahren im Kühlschrank wird zunächst durch Zugabe von wenig eiskaltem Wasser überschüssiges Mesylchlorid

zersetzt und dann die Lösung in Eiswasser eingegossen. Das anfänglich ausfallende Öl erstarrt meist nach einiger Zeit krystallin. Sonst wird es mit Chloroform aufgenommen, mit Wasser, Schwefelsäure und wieder mit Wasser gewaschen und so von wasserlöslichen Verbindungen und Pyridin befreit.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch gleicher Teile von Alkohol und Essigester erhält man glänzende Plättchen vom Schmp. 168—169°. Ausb. 5.5 g (fast quantitativ).

3.702 mg Sbst.: 3.222 mg CO<sub>2</sub>, 1.270 mg H<sub>2</sub>O. — 3.179 mg Sbst.: 0.925 mg AgCl. C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>13</sub>ClS<sub>4</sub> (510.8). Ber. C 23.50, H 3.75, Cl 6.94. Gef. C 23.74, H 3.84, Cl 7.20.

$[\alpha]_D^{25}$ :  $+3.75^\circ \times 100 / 2 \times 1.703 = +110^\circ$  (Essigester).

Die Substanz ist recht stabil. Sie reduziert in der Hitze Fehlingsche Lösung und gibt beim Erwärmen mit Silbernitrat leicht Chlor ab. Sie ist so gut wie unlöslich in Wasser und Petroläther, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer löslich in Essigester und Chloroform, leicht löslich in Aceton.

#### 6-Acetyl-2.3.4-trimesyl- $\alpha$ -methylglucosid.

3 g Tetramesyl- $\alpha$ -methylglucosid werden mit 4 g Kaliumacetat in 50 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. rückgekocht. Es scheidet sich dabei das Kaliumsalz der Methansulfonsäure ab. Nach dem Erkalten wird durch Eingießen in Eiswasser die Acetyl-trimesyl-Verbindung als bald erstarrender Niederschlag gefällt. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol liefert glänzende Krystalle vom Schmp. 146—147° (korr.). Rohausbeute fast quantitativ.

4.377 mg Sbst.: 4.951 mg CO<sub>2</sub>, 1.854 mg H<sub>2</sub>O. — 4.390 mg Sbst.: 7.680 mg Benzinsulfat.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>13</sub>S<sub>3</sub> (470.3). Ber. C 30.6, H 4.71, S 20.4. Gef. C 30.8, H 4.74, S 19.9.

$[\alpha]_D^{25}$ :  $+6.05^\circ \times 4.3612 / 0.1484 \times 2 \times 0.981 = +90.6^\circ$  (Pyridin).

#### 2.3.4-Trimesyl- $\alpha$ -methylglucosid-6-jodhydrin.

1 g 2.3.4.6-Tetramesyl- $\alpha$ -methylglucosid wird in 40 ccm Aceton mit 3 g wasserfreiem Jodnatrium 4 Stdn. rückgekocht. Von dem dabei in fast quantitativer Menge ausgeschiedenen Natriumsalz der Methansulfonsäure wird abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit Wasser durchgknetet und das dann nach mehrstündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur krystalline Rohprodukt mehrfach aus Alkohol-Essigester (2:1) umkrystallisiert. Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 144—145°.

8.419 mg Sbst.: 3.634 mg AgJ.

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>11</sub>JS<sub>3</sub> (538.3). Ber. J 23.59. Gef. J 23.33.

$[\alpha]_D^{25}$ :  $+6.65^\circ \times 5.1954 / 0.2138 \times 2 \times 0.981 = +82.4^\circ$  (Pyridin).

Die gleiche Umsetzung geht auch beim Kochen der Tetramesylverbindung mit einer Lösung von 10 g Jodkalium in 100—150 ccm Wasser (im Lauf von 3 Stdn.) vor sich.

#### 1.2.3.4-Tetracetyl- $\beta$ -*D*-glucose-6-jodhydrin.

Eine Lösung von 0.5 g 1.2.3.4-Tetracetyl- $\beta$ -mesyl-glucose und 0.5 g wasserfreiem Natriumjodid in 3 ccm Aceton wird 14 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt oder 3 Stdn. rückgekocht. Die durch Filtrieren, Ein-

dampfen des Filtrats und Verreiben des Rückstandes mit Wasser gewonnene Substanz erweist sich identisch mit dem schon bekannten Tetracetyl-6-jodhydrin der Glucose<sup>5)</sup>.

### 1.2.3.6-Tetracetyl-glucose-4-jodhydrin.

1 g 1.2.3.6-Tetracetyl-4-mesyl-glucose wird mit 5 g wasserfreiem Jodnatrium in 22 ccm absol. Aceton 70—72 Stdn. im Einschlußrohr auf 135° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die ziemlich stark gefärbte Lösung von dem ausgeschiedenen Salzgemisch abesaugt. Der Niederschlag ist nach gründlichem Auswaschen mit Aceton (zur Entfernung von Jodnatrium) die theoretisch erforderliche Menge von Natrium-methansulfonat. Das Filtrat wird auf ein kleines Volumen eingedampft, bis sich beim Erkalten (farbige) Salzausscheidungen zeigen. Durch Zugabe von Wasser fällt man das Tetracetyl-4-jodhydrin in Form von weißen Nadeln aus. 3-maliges Umkrystallisieren aus wenig gewöhnlichem Alkohol ergibt eine schwefelfreie Substanz, die nach Sintern von etwa 190° an bei 199—200° unter Braunfärbung schmilzt. Ausb. etwa 0.5 g (46% d. Th.).

3.801 mg Sbst.: 1.927 mg AgJ.

$C_{14}H_{19}O_9J$  (458.0). Ber. J 27.7. Gef. J 27.4.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $+1.28^\circ \times 1.0557 / 0.0266 \times 1 \times 0.981 = +51.8^\circ$  (Pyridin).

## 116. Hellmut Bredereck und Gerd Richter: Nucleinsäuren, VII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Zur Darstellung der Pyrimidin-Nucleotide.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 11. März 1938.)

Die Pyrimidin-Nucleotide Cytidylsäure und Uridylsäure sind bisher nur auf sehr umständlichem Wege aus Hefenucleinsäure zugänglich gewesen.

Zu ihrer Darstellung wird Hefenucleinsäure von Levene<sup>2)</sup> mit 2-proz. Schwefelsäure, von Thannhauser<sup>3)</sup> mit Pikrinsäure gespalten. Dabei wird die Glykosidbindung der beiden Purin-Nucleotide Guanylsäure und Adenylsäure gesprengt, während die Pyrimidin-Nucleotide unangegriffen bleiben. Nach, insbesondere bei dem Leveneschen Verfahren, komplizierter Aufarbeitung werden die Brucinsalze der Pyrimidin-Nucleotide gewonnen, die dann durch neunmaliges Umkrystallisieren aus 35-proz. Alkohol getrennt werden. Das schwerer lösliche uridylsaure Brucin krystallisiert aus, während das leichter lösliche cytidylsaure Brucin aus den Mutterlaugen gewonnen wird. Die Brucinsalze werden schließlich auf dem Wege über die Ammonium- und Bleisalze in die freien Säuren übergeführt.

<sup>5)</sup> Helferich u. Collatz, B. **61**, 1640 [1928].

<sup>1)</sup> VI. Mitteil.: B. **71**, 408 [1938].

<sup>2)</sup> Levene u. Jacobs, B. **44**, 1027 [1911].

<sup>3)</sup> Thannhauser u. Dorf Müller, Ztschr. physiol. Chem. **104**, 65 [1919].