

erythro-O-Acetyl-N-phenacetyl-phenyl-serinäthylester (IV; R=CO·CH₂·C₆H₅, Ar=C₆H₅; O·COCH₃ statt OH): 3 g Phenacetyl-phenyl-serinäthylester, dargestellt wie oben beschrieben, werden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid und 15 ccm Pyridin über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach Eingießen in 400 ccm Wasser wird einige Zeit gerührt, bis das ölige Produkt fest geworden ist. Nach Absaugen und Umkristallisieren aus Alkohol wird *O-Acetyl-N-phenacetyl-phenyl-serinäthylester* vom Schmp. 91° erhalten.

C₂₁H₃₃O₅N (369.4) Ber. C 68.27 H 6.28 N 3.79 Gef. C 68.23 H 6.87 N 3.92

threo-O-Acetyl-N-phenacetyl-phenyl-serinäthylester hat den Schmp. 186–187° (Darstellung siehe III. Mittel. 5)).

115. Hellmut Bredereck und Walter Greiner: Über Mono-, Di- und Tritrityläther der *d*-Ribose

[Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 17. März 1953)

Bei Einwirkung verschiedener Mengen an Tritylchlorid auf *d*-Ribose lassen sich 5-Monotrityl-ribose, 1,5-Ditrityl-ribose und 1,2(bzw. 3),5-Tritrityl-ribose darstellen. Durch katalytische Hydrierung wird nur die an der primären Oxygruppe sitzende Tritylgruppe abgespalten, wodurch die 1-Monotrityl-ribose und die 1,2(bzw. 3)-Ditrityl-ribose zugänglich werden. Auch die Umsetzung von Tritrityl-acetyl-ribose mit Acetyl bromid in Essigsäureanhydrid führte zu einem partiellen Austausch der an der primären Oxygruppe sitzenden Tritylgruppe gegen Acetyl.

In einer früheren Arbeit hatten wir über die Darstellung der 5-Trityl-1,2,3-triacetyl-ribofuranose berichtet¹⁾. Durch Austausch der Tritylgruppe gegen die Acetylgruppe mittels Acetyl bromids in Essigsäureanhydrid konnten wir die für die Nucleosid-Synthesen wichtige β-Tetraacetyl-ribofuranose darstellen²⁾. Zur gleichen Zeit berichteten B. Lythgoe und A. R. Todd³⁾ über die Darstellung derselben Verbindung. Als Ausgangsmaterial diente die oben genannte Trityl-triacetyl-ribose, in der der Trityl-Rest katalytisch abgespalten wurde. Die dabei erhaltene Triacetyl-ribose wurde sodann der Acetylierung unterworfen. Auf einfache Weise hat später H. Zinner⁴⁾ durch Acetylierung der Ribose mit Essigsäureanhydrid + Pyridin bei 100° neben Tetraacetyl-ribopyranose die gesuchte Tetraacetyl-ribofuranose erhalten. Da die nach den verschiedenen Methoden gewonnene Tetraacetyl-ribose sich nach Schmelzpunkt und Drehung unterschied, haben wir noch einmal die einzelnen Tetraacetate untersucht und festgestellt, daß man durch Umkristallisieren unserer Tetraacetyl-ribose die von Zinner angegebenen Konstanten erhält. Neuerdings wird diskutiert, daß es sich bei einer der beiden Verbindungen um ein Orthoacetatanhydrid handelt⁵⁾.

Wir haben jetzt unsere früheren Untersuchungen über die Tritylierung der Ribose fortgesetzt und Di- und Tritrityl-Verbindungen dargestellt. Eine Ditritylribose hat K. Zeile⁶⁾ in geringer Menge bereits bei der Tritylierung der Ribose zur 5-Trityl-ribose (I) erhalten. Wir haben zunächst durch

¹⁾ H. Bredereck, E. Berger u. M. Köthnig, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 956 [1940].

²⁾ H. Bredereck u. E. Höpfner, Chem. Ber. **81**, 51 [1948].

³⁾ J. chem. Soc. [London] **1948**, 1052.

⁴⁾ Chem. Ber. **83**, 153 [1950].

⁵⁾ J. Davoll, S. B. Brown u. D. W. Fisser, Nature [London] **170**, 64 [1952].

⁶⁾ K. Zeile u. W. Kruckenberg, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1127 [1942].

Vergößerung der Ansätze und durch Änderung der Reaktionsbedingungen eine größere Menge dieser Verbindung hergestellt und ihre physikalischen Konstanten festgelegt. Bereits Zeile hat für die Verbindung auf Grund des fehlenden Reduktionsvermögens als wahrscheinliche Konstitution die einer 1.5-Ditryl-ribose (II) angenommen. Wir konnten nunmehr die Richtigkeit dieser Annahme dadurch beweisen, daß wir die 5-Trityl-ribose (I) zur 1.5-Ditryl-ribose (II) trityliert haben.

Als wir einen noch größeren Überschuß an Tritylchlorid verwandten, erhielten wir eine weitere Trityl-Verbindung der Ribose, die sich auf Grund der Analyse als eine Tritryl-ribose (III) erwies. Diese neue Verbindung, für die wir eine glatte Darstellungsmethode ausarbeiten konnten, erhielten wir auch durch Tritylierung der 5-Mono- sowie der 1.5-Ditryl-ribose (I bzw. II). Somit kommt als Sitz der dritten Tritylgruppe nur die OH-Gruppe am C² oder C³ in Frage. Während eine Methylierung der Tritryl-ribose nicht gelang, konnten wir mit Essigsäureanhydrid und Pyridin eine Monoacetyl-Verbindung darstellen.

Unsere weitere Absicht ging dahin, aus der Tritryl-monoacetyl-ribose die Trityl-Reste abzuspalten und die dabei zu erwartende 2- bzw. 3-Acetyl-ribose zum Acetyl-adonit (Acetyl-ribitol) zu hydrieren. Da Adonit selbst symmetrisch gebaut und daher optisch inaktiv ist, war je nach der Stellung der Acetylgruppe ein optisch aktiver (Acetyl am C²) oder inaktiver (Acetyl am C³) Acetyl-adonit zu erwarten.

Bei der früher von uns beschriebenen Trityl-Abspaltung aus der Triacetyl-trityl-ribose mittels Bromwasserstoffs in Eisessig tritt gleichzeitig eine Kondensation zu einem acetylierten Di-*d*-riboseanhydrid⁷⁾ ein. Wir versuchten daher im vorliegenden Fall die Trityl-Reste katalytisch abzuspalten.

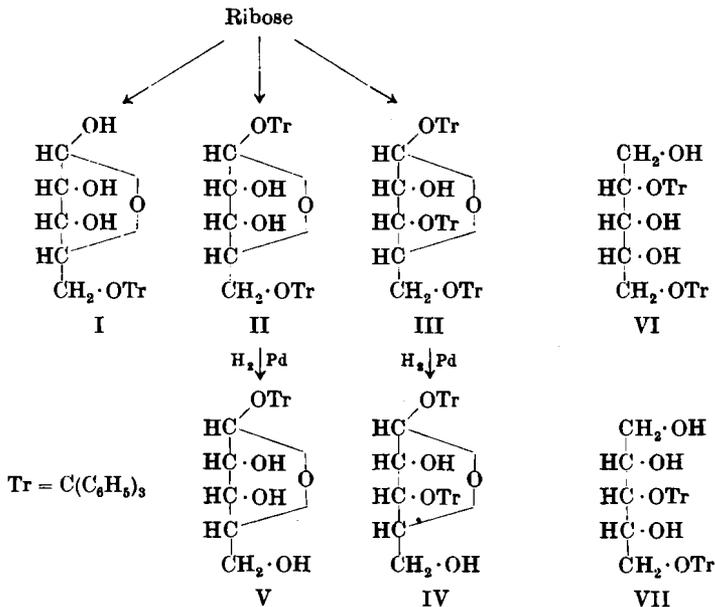
Bei der katalytischen Hydrierung der Tritryl-monoacetyl-ribose mit Palladium als Katalysator wurde trotz mehrfacher Wiederholung stets nur eine Tritylgruppe abgespalten und eine Ditryl-monoacetyl-ribose erhalten. Durch Abspaltung der Acetylgruppe entstand daraus eine Ditryl-ribose (IV), die sich als verschieden von der oben erwähnten 1.5-Ditryl-ribose erwies. Entsprechend führte die Acetylierung der Ditryl-monoacetyl-ribose zu einer Ditryl-diacetyl-ribose, die verschieden von der bereits bekannten 1.5-Ditryl-2.3-diacetyl-ribose war. Daraus folgt, daß bei der partiellen katalytischen Detrylierung entweder die am C¹ oder C⁵ sitzende Tritylgruppe abgespalten wird. Die Verbindung zeigte weder Mutarotation noch vermochte sie Fehlingsche Lösung zu reduzieren.

Bevor man nun den naheliegenden Schluß zog, daß die 1-Stellung nach wie vor besetzt ist und die in 5-Stellung sitzende Tritylgruppe bei der katalytischen Hydrierung abgespalten wurde, war zu untersuchen, ob nicht doch die Tritylgruppe in 1-Stellung abgespalten und das freie Lactolhydroxyl sofort zum Alkohol reduziert worden war. Zwischen dem dann zu erwartenden Ditryl-adonit und der Ditryl-ribose war allein auf Grund der Analyse eine Entscheidung nicht möglich. Für den u.U. vorliegenden Ditryl-adonit kamen die Formeln VI und VII in Frage. In beiden Fällen liegen zwei benachbarte Oxygruppen vor, die sich mit Perjodat hätten nachweisen lassen müssen. Es wurde jedoch mit Perjodat keine Spaltung beobachtet, während im Falle der 1.5-Ditryl-ribose eine solche Spaltung eintrat. Ein weiterer Beweis für IV ergibt sich aus der Acetylierung, die, wie oben beschrieben, zu einer Ditryl-diacetyl-ribose führte. Ein Derivat des Adonits hätte Ditryl-triacetyl-adonit ergeben müssen.

⁷⁾ G. R. Barker u. M. V. Lock, J. chem. Soc. [London] 1950, 23.

Bei der neuen Ditrityl-ribose handelt es sich demnach um die 1.3(bzw. 2)-Ditrityl-ribose (IV); die Detritylierung durch katalytische Hydrierung hat nur die an der primären OH-Gruppe sitzende Tritylgruppe erfaßt. Diese Erfahrung bestätigte sich noch an weiteren Beispielen: Die 1.5-Ditrityl-ribose ließ sich in eine 1-Trityl-ribose (V) überführen, die nicht acetylierte Tritrityl-ribose entsprechend dem obigen Ergebnis in die 1.3- bzw. 1.2-Ditrityl-ribose (IV). Mit der 1-Trityl-ribose und der 1.3- bzw. 1.2-Ditrityl-ribose liegen zum erstenmal Tritylzucker vor, in denen die Tritylgruppe trotz Vorhandenseins einer primären Oxygruppe nicht an dieser Gruppe sitzt.

In einer früheren Untersuchung haben wir über eine acetylierende Trityl-Abspaltung mittels Acetylbro-mids in Essigsäureanhydrid bzw. Chloroform berichtet^{2, 8)}. Bei der Anwendung dieser Methode auf Tritrityl-acetyl-ribose wurde in Chloroform ein destillierbarer Sirup erhalten, der auf Grund der Analyse als Gemisch von α - und β -Tetraacetyl-ribofuranose anzusehen ist. Beim Arbeiten mit Essigsäureanhydrid wurde nur die in 5-Stellung sitzende Tritylgruppe gegen Acetyl ausgetauscht und 1.3(bzw. 1.2)-Ditrityl-2.5(bzw. 3.5)-diacetyl-ribose erhalten. Damit ist eine weitere Reaktion aufgefunden, die es gestattet, bevorzugt die an der primären Oxygruppe sitzende Tritylgruppe abzuspalten bzw. auszutauschen.



Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der 5-Monotrityl-ribofuranose wurde schon früher¹⁾ beschrieben. Bei diesem Verfahren lassen sich aus der ersten Mutterlauge der Monotrityl-ribose durch Animpfen (manchmal auch spontan) noch etwa 1% an 1.5-Ditrityl-ribose kristallin erhalten.

⁸⁾ I. Hennig, erscheint in diesem Heft, S. 770.

1.5-Ditrityl-ribose (II)

a) aus Ribose: 5 g *d*-Ribose und 22.5 g Tritylchlorid werden in 50 ccm Pyridin gelöst und 4 Tage bei 50° und anschließend 1 Stde. bei 100° unter Feuchtigkeitsausschluß zur Reaktion gebracht. Zu dem erkalteten Reaktionsgemisch gibt man 100 ccm Aceton und läßt es dann unter kräftigem Rühren in 1 l Eiswasser eintropfen; dabei scheidet sich ein gelbbrauner Sirup ab, der bald sehr zäh wird. Nach 3 Stdn. wird das Wasser abgegossen, die zähe Masse in 45 ccm Benzol gelöst und die Lösung getrocknet. Von der Benzol-Lösung destilliert man etwa 15 ccm ab. Mit den Benzoldämpfen geht dabei das restliche Pyridin in die Vorlage. Nun wird die Benzol-Lösung langsam durch eine Aluminiumoxyd-Säule (12 cm hoch und 3.2 cm Durchmesser, Al₂O₃ nach Brockmann) gegeben. Man eluiert die Ditrityl-ribose mit reinem Benzol, bis beim Abdunsten kein Rückstand mehr bleibt. Die gesamten Rückstände der Benzolfractionen werden mit 50 ccm absol. Methanol aufgeköcht und heiß filtriert. Die ausgefallene Ditrityl-ribose bleibt dabei auf dem Filter und wird nochmals mit wenig heißem Methanol gewaschen. Man reinigt sie durch Umkristallisieren aus Methanol + Benzol (1:2) oder aus Äthanol + Methanol (5:2); Ausb. 1.25 g (6% d.Th.) vom Schmp. 218–220°.

Reine Ditrityl-ribose schmilzt bei 225°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, Dioxan, Aceton und Pyridin, schwer in Äther, Benzin, Äthanol und Methanol und sehr schwer in Wasser. $[\alpha]_D^{25}$: +61.2° (in Benzol), +48.5° (in Pyridin).

C₄₃H₃₈O₅ (634.2) Ber. C 81.36 H 6.04 2 (C₆H₅)₃C⁹⁾ 76.67
Gef. C 81.14, 81.27 H 6.30, 6.44 (C₆H₅)₃C 76.50

Mit Alkohol lassen sich aus der Säule noch Monotrityl-ribose und sirupöse Nebenprodukte auswaschen. Die Alkoholfraktionen werden auf 15 ccm eingengt und zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt. Es kristallisiert dann Monotrityl-ribose aus, die durch Umkristallisieren aus Methanol mit Kohle weiter gereinigt werden kann. Man erhält so etwa 3.5 g reine Monotrityl-ribose (27% d.Th.) vom Schmp. 126°.

b) aus 5-Monotrityl-ribose (I): 2 g 5-Monotrityl-ribose werden mit 3.4 g Tritylchlorid in 12 ccm Pyridin 2 Tage auf 60° und 2 Stdn. auf 100° erwärmt. Nach dem Abkühlen gießt man unter starkem Rühren in 300 ccm Eiswasser ein. Der flockige Niederschlag wird nach 2 Stdn. abgesaugt und über Diphosphorpentoxyd getrocknet. Die gepulverte Substanz wird zweimal mit Methanol aufgeköcht und aus Dioxan umkristallisiert. Ausb. 350 mg Ditrityl-ribose (II) (11% d.Th.); Schmp. 220°.

1.5-Ditrityl-2.3-diacetyl-ribose: 2 g 1.5-Ditrityl-ribose (II)¹⁾ werden in 25 ccm Pyridin gelöst und mit 15 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stdn. auf 90° erwärmt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 50 ccm Aceton und rührt in 250 ccm Eiswasser ein. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Das Rohprodukt wird in 8 ccm Aceton gelöst und heiß mit 10 ccm heißem Alkohol versetzt. Beim sehr langsamen Abkühlen scheiden sich 1.6 g (70% d.Th.) schöne Kristalle ab; Schmp. 285°, $[\alpha]_D^{25}$: +29.2° (in Chloroform).

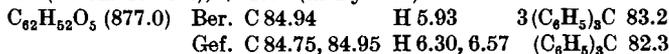
C₄₇H₄₂O₇ (718.8) Ber. C 78.53 H 5.89 2(C₆H₅)₃C 67.6 2CH₃CO 11.7
Gef. C 78.10, 77.81 H 5.96, 5.75 (C₆H₅)₃C 68.5 CH₃CO 12.55, 11.55

1.3 (bzw. 2).5-Tritrityl-ribofuranose (III)

a) aus *d*-Ribose: 25 g reine *d*-Ribose vom Schmp. 84° werden mit 185 g (4 Mol) Tritylchlorid in 350 ccm reinem Pyridin 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Danach läßt man erkalten und versetzt die Lösung mit 500 ccm Aceton. Das Gemisch tropft man unter kräftigem Rühren in 5 l Eiswasser ein. Die abgeschiedenen Flocken werden abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Man erhält 192 g Rohprodukt; dieses wird mit 1.5 l Äther geschüttelt, dabei geht Trityl-carbinol, Monotrityl-ribose und der größte Teil der Ditrityl-ribose in Lösung. Der Rückstand (35 g), der hauptsächlich aus Tritrityl-ribose (Schmp. des Rohproduktes 260°) besteht, wird in 300 ccm Dioxan gelöst und mit Kohle entfärbt. Zur heißen Lösung gibt man 800 ccm Methanol; beim Abkühlen

⁹⁾ F. Valentin, C. 1932 I, 2160.

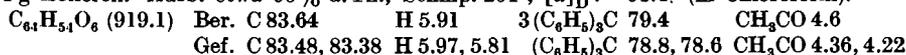
kristallisieren dann 22.5 g (15.4% d.Th.) reine Trirityl-ribose vom Schmp. 292° aus; $[\alpha]_D^{25}$: +89.0° (in Chloroform), +72.6° (in Pyridin).



b) aus Monotrietyl-ribose: 2 g Monotrietyl-ribose und 7.5 g Triäthylchlorid werden in 15 ccm Pyridin 2 Tage bei 45° und 1 Stde. bei 100° umgesetzt; es wird wie bei der Darstellung aus Ribose aufgearbeitet.

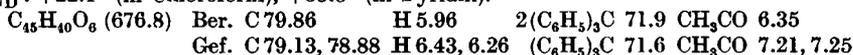
c) aus Diritrietyl-ribose: 0.5 g Diritrietyl-ribose werden mit 0.5 g Triäthylchlorid in 10 ccm Pyridin 2 Tage bei 50° und 1 Stde. bei 100° umgesetzt; das Rohprodukt wird wie oben aufgearbeitet.

1.3(bzw.2)-5-Triritrietyl-2(bzw.3)-acetyl-ribose: 16 g Triritrietyl-ribose werden in 400 ccm Pyridinbasen auf dem Wasserbad gelöst und 150 ccm Essigsäureanhydrid zugegeben; man erwärmt dann 3 Stdn. auf 100°. Nach dem Abkühlen wird in 3 l Eiswasser eingerührt und der erhaltene Niederschlag getrocknet; er wird in Aceton gelöst, mit Kohle entfärbt, heiß filtriert und auf 30 ccm eingeeengt. Zu der heißen Lösung gibt man 350 ccm heißen Alkohol und läßt sehr langsam erkalten. Es kristallisiert Triritrietyl-monoacetyl-ribose aus (11.3 g). Aus der Mutterlauge lassen sich weitere 4 g isolieren. Ausb. etwa 90% d.Th., Schmp. 204°, $[\alpha]_D^{25}$: -91.4° (in Chloroform).

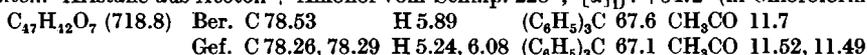


1.3(bzw.2)-Diritrietyl-2(bzw.3)-acetyl-ribose

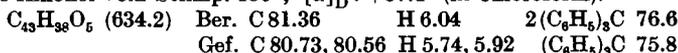
3 g Triritrietyl-acetyl-ribose werden in 180 ccm Aceton gelöst und bei 10 Atm. Wasserstoffdruck mit 2 g Palladium (nach Adams) geschüttelt. Nach 24 Stdn. wird das Palladium abgetrennt und die Lösung auf 15 ccm eingeeengt. Zu der noch heißen Lösung setzt man dann 40 ccm heißen Alkohol zu und läßt langsam abkühlen. Es scheiden sich schöne Nadeln aus, die bei 203° scharf schmelzen. Sehr gut löslich in Chloroform, Aceton und Pyridin, löslich in heißem Alkohol und unlöslich in Wasser. Ausb. 1.1 g (57% d.Th.); $[\alpha]_D^{25}$: +22.1° (in Chloroform), +53.8° (in Pyridin).



Nach Acetylierung in Pyridin + Essigsäureanhydrid (3 Stdn. bei 90°) wird nach der üblichen Aufarbeitung die 1.3(bzw.2)-Diritrietyl-2(bzw.3)-5-diacetyl-ribose erhalten. Kristalle aus Aceton + Alkohol vom Schmp. 228°; $[\alpha]_D^{25}$: +54.2° (in Chloroform).

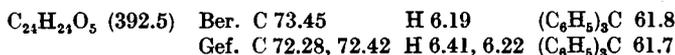


Die Entacetylierung der 1.3(bzw.2)-Diritrietyl-2(bzw.3)-acetyl-ribose nach Zemplén bei -20° mit Natriummethylat führt zu 1.3(bzw.2)-Diritrietyl-ribose (IV). Kristalle aus Alkohol vom Schmp. 186°; $[\alpha]_D^{25}$: +37.4° (in Chloroform).



1.3(bzw.2)-Diritrietyl-ribose (IV) durch Hydrierung der Triritrietyl-ribose (III): 4 g Triritrietyl-ribose werden in 200 ccm Aceton gelöst und mit 1 g Palladium (nach Adams) 24 Stdn. bei 15 Atm. Wasserstoffdruck geschüttelt. Nach der Reaktion filtriert man vom Palladium ab und dunstet die Lösung auf 35 ccm ein. Zu dieser Lösung gibt man 150 ccm heißen Alkohol und läßt langsam erkalten. Es kristallisieren schöne Prismen aus, die bei 185° schmelzen. Ein Misch-Schmelzpunkt mit der oben beschriebenen 1.3-(bzw.2)-Diritrietyl-ribose zeigt keine Erniedrigung; $[\alpha]_D^{25}$: +38.3° (in Chloroform).

1-Monotrietyl-ribose (V) durch Hydrierung der 1.5-Diritrietyl-ribose (II): Hydriert man 1 g 1.5-Diritrietyl-ribose wie oben beschrieben, so erhält man 400 mg krist. Monotrietyl-ribose (65% d.Th.). Schmp. 148°; $[\alpha]_D^{25}$: +33.8° (in Chloroform), +26.5° (in Pyridin).



Umsetzung von Tritrityl-acetyl-ribose mit Acetylbromid

a) in Essigsäureanhydrid. 1.3(bzw. 2)-Ditrityl-2(bzw. 3)-5-diacetyl-ribose: 5 g Tritrityl-acetyl-ribose werden in 18 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und bei Zimmertemperatur mit 2.13 g Acetylbromid (3 Moll.) versetzt. Im Laufe von 12 Stdn. scheidet sich etwas Tritylbromid ab (manchmal auch Ditrityl-diacetyl-ribose). Nach Absaugen rührt man das Filtrat in 120 ccm Wasser, das 25 g Natriumacetat gelöst enthält. Das ausgefallene Rohprodukt wird getrocknet und in 10 ccm Aceton gelöst. Nach Zusatz von 120 ccm heißem Alkohol kristallisieren beim langsamen Erkalten 2.7 g Ditrityl-diacetyl-ribose vom Schmp. 228° aus (70% d.Th.); $[\alpha]_D^{20}$: +55.8° (in Chloroform).

Der Misch-Schmelzpunkt mit der oben beschriebenen 1.3(bzw. 2)-Ditrityl-2(bzw. 3)-5-diacetyl-ribose ergab keine Erniedrigung. Derselbe Versuch wurde auch bei 60° (15 Min.) mit demselben Ergebnis durchgeführt.

b) in Chloroform. Tetraacetyl-ribose: 5 g Tritrityl-acetyl-ribose werden in 20 ccm Chloroform gelöst und mit 12 g Acetylbromid versetzt. Durch die Umsetzung erhöht sich die Temperatur des Gemisches auf etwa 60°. Nach 30 Min. Stehenlassen bei Zimmertemperatur werden das Chloroform und das unverbrauchte Acetylbromid i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird in 15 ccm Aceton gelöst und in 100 ccm Wasser eingerührt. Nachdem vom ausgefallenen Tritylcarbinol abgesaugt worden ist, extrahiert man die wäbr. Lösung fünfmal mit je 40 ccm Chloroform. Die Auszüge werden vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Chloroforms i. Vak. bleibt ein farbloser Sirup zurück, der bei 105–115°/10⁻³ Torr destilliert; $[\alpha]_D^{20}$: +55.3° (in Chloroform).

$C_{15}H_{18}O_9$ (318.3)	Ber. C 49.06	H 5.70	4 CH_3CO 52.7
	Gef. C 48.28, 49.31	H 6.10, 6.12	CH_3CO 51.3, 52.01

116. Richard Kuhn und Franz Haber: Über die β -Form des *N*-Acetyl-glucosamins

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie]
(Eingegangen am 17. März 1953)

In Dimethylformamid bei tiefer Temperatur läßt sich β -*d*-Glucosamin mit Essigsäureanhydrid unter Erhaltung der β -Konfiguration *N*-acetylieren. In entsprechender Weise wurde die β -Form des *N*-Propionyl-*d*-glucosamins gewonnen.

Dimethylformamid, $HCO \cdot N(CH_3)_2$, ist schon in der Kälte ein gutes Lösungsmittel für Glucose, Fructose und andere Kohlenhydrate. Wie wir fanden, mutarotiert eine Lösung von α -*d*-Glucose in Dimethylformamid außerordentlich langsam¹⁾; die Anfangsdrehung von $[\alpha]_D^{20}$: +134° ($c = 1.15$) war nach 9 Stdn. erst auf +126° und nach 21 Stdn. auf +118° gefallen. Bei Zusatz von 3 Tropfen Piperidin auf 20 ccm der Lösung stellte sich die Enddrehung $[\alpha]_D^{20}$: +63° sehr viel schneller ein. Auch Eisessig katalysiert die Einstellung des Gleichgewichts, allerdings erheblich schwächer.

Eine Lösung von *d*-Glucosamin (Base) in Dimethylformamid ($c = 0.55$) mutarotierte von $[\alpha]_D^{20}$: +31° auf +71° (Endwert) mit einer Halbwertszeit von 105 Minuten. In wäßriger Lösung ($[\alpha]_D^{20}$: +23° \rightarrow +47.5°) war die Mutarotation schon nach 1 $\frac{1}{2}$ Min. zur Hälfte abgelaufen.

¹⁾ Drehwerte von α -Glucose, β -Glucose, β -Fructose, β -Lactose in Formamid: J. E. Mackenzie u. B. N. Ghosh, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 35, 32 [1914/15], 36, 207 [1915/1916].