

Natriumsulfat und destilliert das Chloroform ab. Der dunkelgrüne Rückstand wird auf Ton getrocknet und dann in Wasser verteilt, wobei sich eine trübe, filtrierbare Suspension bildet. Nach Zusatz von 1–2 Tropfen 12-proz. Salzsäure scheidet sich das Anlagerungsprodukt in grünen Flocken aus. Es wird abzentrifugiert und der Hauptteil der Mutterlauge abgehebert. Den Niederschlag saugt man nach Verteilung in der verbliebenen Mutterlauge auf der Nutsche scharf ab, wäscht ihn mit schwach salzsaurem Wasser und trocknet ihn dann i. Vak. (0.16 g).

$C_{30}H_{46}O_2 \cdot H_2SO_4$  (536.1) Ber. C 67.17 H 8.95 S 5.97 (als Sulfat)

Gef. C 67.73 H 8.67 S 5.57 Äquiv.-Gew. 203 (titrimetr., Phenolphthalein)

Der zu hohe Wert bei der C- sowie die zu niedrigen Werte bei den H- und S-Bestimmungen sind durch Verluste an Schwefelsäure bedingt, die während der Darstellung infolge der Labilität des grünen Anlagerungsproduktes unvermeidbar sind.

Die grüne Substanz löst sich leicht in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Eisessig, Essigester, schwer in Benzin, Benzol und Äther. In Alkohol und Aceton tritt allmählich Zersetzung ein. In frisch gefälltem Zustand ist sie in Wasser kolloidal löslich, die wäßr. Lösung bläut Kongopapier. Auf Zusatz von konz. Schwefelsäure färbt sich die Substanz tiefrot. Die Abspaltung der einen Molekel Schwefelsäure aus der grünen Additionsverbindung erfolgt spontan, wenn die in Chloroform gelöste Substanz über standardisiertes Aluminiumoxyd nach Brockmann chromatographiert wird. Im obersten Teil der Säule bildet sich ein schmaler grüner Ring, während die darunter liegende Zone sich gelbbraun färbt.

Darstellung des rotgefärbten Anlagerungsproduktes aus Ursadiencarbonsäure und 2 Moll. Schwefelsäure: 0.50 g Ursolsäure werden mit wenig konz. Schwefelsäure zu einem Brei verrieben und bis zur Rotfärbung auf einem Wasserbad von 40° erwärmt. Es bildet sich eine dunkelrote Masse, die scharf abgesaugt und mit wenig Isobutylalkohol gewaschen wird, bis an der Oberfläche der Substanz die Farbe nur noch weinrot ist. Nach Trocknen auf Ton erhält man ein rötlichbraunes Pulver, das sich bei 125° zersetzt.

$C_{30}H_{46}O_2 \cdot 2H_2SO_4$  (634.1) Ber. S 10.09 Gef. S 9.03 (als Sulfat)

Der zu niedrige S-Wert erklärt sich wiederum aus der nur lockeren Bindung der Schwefelsäure, die beim Auswaschen mit Isobutylalkohol bereits verdrängt wird.

Die rote Substanz löste sich mit violetter Farbe in Essigsäureanhydrid; in Alkohol und Aceton gelöst, trat Zersetzung ein.

Versuche zur Darstellung der grünen bzw. roten Anlagerungsverbindung aus Bicholestadien + einer bzw. zwei Molekeln Schwefelsäure wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, wie sie bei den entsprechenden Verbindungen der Ursadiencarbonsäure beschrieben sind. Beide Produkte verharzten jedoch so außerordentlich rasch, daß sie nicht in einer für die Analyse geeigneten Form gefaßt werden konnten.

## 146. Bureckhardt Helferich, Helmut Grünwald und Ferdinand Langenhoff: Notiz über die Darstellung von Methyl- $\alpha$ -*l*-thio-arabinsid und von Methyl- $\beta$ -*d*-thio-galaktosid

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 13. Mai 1953)

Es wird die Darstellung von Methyl- $\alpha$ -*l*-thio-arabopyranosid und von Methyl- $\beta$ -*d*-thio-galaktopyranosid beschrieben.

Acetobrom- $\beta$ -*l*-arabinose und Acetobrom- $\beta$ -*d*-galaktose setzen sich in Methanol mit Kaliummethylmercaptid recht glatt zu den entsprechenden Acetylthio-glykosiden um. Durch Entacetylierung mit Natriummethylat in Metha-



ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Es kann aus etwa 5 Vol.-Tln. gewöhnl. Alkohol umkristallisiert werden. Die Verbindung schmilzt bei 73–74°. Sie ist so gut wie unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther;  $[\alpha]_D^{25}$ : + 0.18°  $\times$  4.2247 / 0.0820  $\times$  1  $\times$  1.498 = + 6.2° in Chloroform.

$C_{12}H_{18}O_5S$  (306.3) Ber. S 10.42 Gef. S 9.18

Methyl- $\alpha$ -l-thio-arabinosid: 7.0 g der vorstehenden Triacetyl-Verbindung werden in 24 ccm absol. Methanol suspendiert und mit 10 ccm etwa  $n_{10}$  Natriummethylat-Lösung in Methanol durch 10 Min. langes Schütteln in Lösung gebracht. Nach 1–2 Stdn. bei Raumtemperatur wird langsam und unter häufigem Reiben auf dem Wasserbad eingedunstet. Nach etwa 2 Stdn. beginnt die Kristallisation, die durch Aufbewahren bei Raumtemperatur vervollständigt wird. Der Rückstand wird durch dreimaliges Umkristallisieren aus etwa 2 Vol.-Tln. absol. Alkohol gereinigt, das erste Mal unter Zugabe von Kohle. Farblose, kleine Nadelchen vom Schmp. 114–115°. Das Arabinosid ist leicht löslich in Wasser, recht leicht auch in Methanol und Alkohol, so gut wie unlöslich in Chloroform und Äther; Ausb. 3.0 g (73% d.Th.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-1.47^\circ \times 10.0 / 0.50000 \times 2 = -14.7^\circ$  (in absol. Methanol);  $[\alpha]_D^{20}$ : + 1.50°  $\times$  10.0 / 0.502  $\times$  2 = + 14.8° (in Wasser).

$C_9H_{12}O_4S$  (180.2) Ber. C 39.98 H 6.71 S 17.83 Gef. C 40.76 H 6.76 S 17.46

Tetraacetyl- $\beta$ -methyl-thio-*d*-galaktopyranosid: Zu einer Aufschlammung von 35 g Acetobromgalaktose in 50 ccm absol. Methanol wird eine Lösung von 3.3 g Kalium in 50 ccm absol. Methanol mit 8 g Methylmercaptan<sup>2)</sup> zugegeben und die Mischung (Erwärmung und Verfärbung) unter zeitweiser Kühlung geschüttelt, bis der Acetobrom-Zucker sich gelöst hat und die Abscheidung von Kaliumbromid vollständig ist. Die violettbraune Lösung wird abfiltriert, i.Vak. zur Trockne gedampft und der teilweise krist. Rückstand mit Essigsäureanhydrid (5 Gew.-Tle.) und Natriumacetat ( $\frac{1}{2}$  Gew.-Tl.) durch Rückkochen (10 Min.) acetyliert. Beim Einrühren in Eiswasser (etwa 500 ccm) fällt ein ziemlich rasch kristallin erstarrendes Öl, das aus Alkohol umkristallisiert wird. Farblose Nadeln vom Schmp. 108°; Ausb. 19 g (59% d.Th.).  $[\alpha]_D^{25}$ : + 0.38°  $\times$  5 / 0.676  $\times$  1 = + 2.85° (in Chloroform).

$C_{15}H_{22}O_9S$  (378.4) Ber. S 8.47 Gef. S 8.03

Die Verbindung zeigt die Löslichkeiten der Acyl-Zucker.

Methyl-thio- $\beta$ -*d*-galaktosid: 9 g der vorstehenden Tetraacetyl-Verbindung werden in 36 ccm absol. Methanol suspendiert und 9 ccm einer etwa  $n_{10}$  Natriummethylat-Lösung zugegeben. Es wird dann bis zur Lösung geschüttelt und diese Lösung bei 0° aufbewahrt. Dabei kristallisiert der Hauptteil des freien Thiogalaktosids in farblosen Nadeln aus. Ein weiterer Anteil kann durch Einengen aus der Mutterlauge gewonnen werden. Durch Umkristallisieren aus etwa 20 Vol.-Tln. Alkohol wird die Verbindung rein, vom Schmp. 174–175° erhalten. Ausb. nach zweimaligem Umkristallisieren 3.5 g (70% d.Th.);  $[\alpha]_D^{25}$ : + 1.14°  $\times$  10.0 / 0.5335  $\times$  2 = + 10.7° (in Wasser).

$C_7H_{14}O_5S$  (210.2) Ber. S 15.24 Gef. S 15.32

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methanol, so gut wie unlöslich in Äther und Chloroform.