

HELLMUT BREDERECK, HELMUT ZINNER, ADOLF WAGNER,  
GERHARD FABER, WALTER GREINER und WALTER HUBER

**Darstellung und Konstitution zweier Pentaacetyl-saccharosen**

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 20. September 1958)

Durch Tritylierung und Acetylierung der Saccharose wird eine Trityl-pentaacetyl-saccharose und daraus durch Tritylabspaltung eine Pentaacetyl-saccharose erhalten, die durch Acetylwanderung eine Iso-pentaacetyl-saccharose liefert. Die Konstitution beider Pentaacetate wird bewiesen.

Durch Tritylieren der Saccharose konnte K. JOSEPHSON<sup>1)</sup> eine — nicht kristallisierte — Trityl-saccharose darstellen, die er durch Acetylieren in ihr ebenfalls nur amorph erhaltenes Pentaacetat überführte. Ohne Beweisführung nahm er für diese Verbindung die Struktur einer 6.1'.6'-Trityl-pentaacetyl-saccharose an.

Wir haben die Arbeiten von Josephson bereits vor längerer Zeit (1944) mit dem Ziel weiterer Umsetzungen wieder aufgegriffen. Zunächst konnten wir die Trityl-pentaacetyl-saccharose in kristalliner Form erhalten<sup>2)</sup>. Weitere Umsetzungen führten uns zu einer Pentaacetyl- und Iso-pentaacetyl-saccharose<sup>2)</sup>. In späteren Arbeiten<sup>3-5)</sup> konnten wir dann die Struktur sämtlicher Verbindungen aufklären.

Im vergangenen Jahr erschienen zwei Veröffentlichungen von McKEOWN und Mitarbb.<sup>6)</sup>, die sich ebenfalls mit den obigen Umsetzungen befaßten. Da von diesen Autoren nur eine Pentaacetyl-saccharose dargestellt und der Strukturbeweis auf andere Weise geführt wurde, darüber hinaus aber auch Abweichungen von unseren Versuchen vorliegen, geben wir im folgenden das Ergebnis unserer Arbeiten zusammenfassend wieder und gehen im Anschluß daran auf die Veröffentlichungen von McKeown und Mitarbb. ein.

Durch Tritylierung der Saccharose und anschließende Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin erhielten wir die kristalline Trityl-pentaacetyl-saccharose. Die Tritylabspaltung mit Bromwasserstoff/Eisessig führte zu einer Pentaacetyl-saccharose (Schmp. 121°). Während die Drehung dieser Verbindung in Chloroform unverändert bleibt, nimmt der Drehwert in wäßriger Lösung im Laufe eines Tages ab ( $[\alpha]_D^{20}$ : +65.4° → +46.8°). Da die Verbindung als Derivat der Saccharose keine Mutarotation zeigen kann und eine Hydrolyse der Glykosid- oder Esterbindungen unter diesen Bedingungen nicht zu erwarten ist, kann die Drehungsänderung ihre Ursache nur in

1) Liebigs Ann. Chem. **472**, 230 [1929].

2) H. ZINNER, Dissertat. Univ. Jena 1945.

3) W. GREINER, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1952.

4) W. HUBER, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1954.

5) G. FABER, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1957.

6) G. G. McKEOWN, R. S. E. SERENIUS und L. D. HAYWARD, Canad. J. Chem. **35**, 28 [1957]; G. G. McKEOWN und L. D. HAYWARD, ebenda **35**, 992 [1957].

einer Acetylwanderung haben. Dies konnten wir auch präparativ zeigen: Wird die Pentaacetyl-saccharose in Phosphatlösung<sup>2)</sup> oder verdünnter Natronlauge<sup>3)</sup> oder in 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung<sup>4)</sup> gelöst, so läßt sich nach der Aufarbeitung eine neue Pentaacetyl-saccharose (Schmp. 156°) — im folgenden Iso-pentaacetyl-saccharose genannt — isolieren. Die Drehung in Wasser entspricht etwa der bei der Pentaacetyl-saccharose nach einem Tag beobachteten Enddrehung. Die Iso-pentaacetyl-saccharose gibt bei der Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin Oktaacetyl-saccharose. Bei der Tritylabspaltung und der Umlagerungsreaktion tritt somit am Gerüst der Saccharose keine Änderung ein. Die beiden Pentaacetate unterscheiden sich mithin nur in der Stellung der Acetylgruppen.

Die Struktur der beiden Pentaacetyl-saccharosen konnten wir auf folgendem Wege aufklären:

Wird Pentaacetyl-saccharose in Pyridin in der Wärme trityliert, so wird Tritritylpentaacetyl-saccharose erhalten, die mit der durch Tritylierung und Acetylierung der Saccharose hergestellten Verbindung identisch ist. Es findet mithin unter den angewandten Bedingungen der Tritylspaltung keine Acetylwanderung statt. Die Aufklärung der Struktur der Pentaacetyl-saccharose liefert somit gleichzeitig den Strukturbeweis für die Tritritylpentaacetyl-saccharose.

Bei der Iso-pentaacetyl-saccharose ist eine Tritylierung nur unter energischeren Bedingungen zu erreichen. Dabei wird eine Ditritylpentaacetyl-saccharose erhalten. Dieser Befund läßt die vorläufige Annahme zu, daß in dem Iso-pentaacetat nur zwei freie primäre Hydroxylgruppen vorliegen. Die dritte primäre Hydroxylgruppe der Saccharose ist auf Grund einer Acetylwanderung durch eine Acetylgruppe substituiert.

Bei dem Versuch, die beiden Pentaacetate mit Natriumperjodat zu spalten, wurden keine Spaltstellen gefunden. Demnach sind in beiden Verbindungen keine benachbart stehenden freien Hydroxylgruppen vorhanden.

Die Perjodatspaltung wurde in essigsaurer Lösung bei 45° durchgeführt. Da unseres Wissens keine oxydativen Spaltungen an acetylierten Kohlenhydraten beschrieben sind, führten wir Testreaktionen an partiell acetylierten Zuckern aus. Gleichzeitig untersuchten wir auch die Spaltung von Tritylzuckern unter Verwendung von 80-proz. Essigsäure als Lösungsmittel. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle.

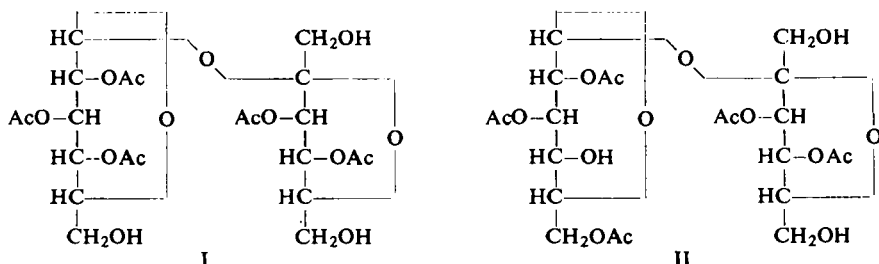
Perjodatspaltung partiell substituierter Zucker

Substanz	Reaktionszeit (45°) Std.	Spaltstellen	
		gef.	ber.
Tetraacetyl-D-fructopyranose	12	0.07	0
3.4.5-Triacetyl-D-fructose	12	1.01	1
Pentaacetyl-saccharose	12	0.07	—
Iso-pentaacetyl-saccharose	12	0.01	—
1.6-Ditrityl-D-fructose	24	3.38	3
1.5-Ditrityl-D-ribose	18	1.23	1

Es lassen sich mithin auch in partiell acetylierten Zuckern benachbarte Hydroxylgruppen durch die Perjodatspaltung erfassen. Bei den Trityläthern tritt unter den angewandten Reaktionsbedingungen bereits zu einem geringen Teil Ätherspaltung ein, die dann zu einem Mehrverbrauch an Perjodat führt.

Wir stellten nun aus den beiden Pentaacetaten durch Umsetzung mit Azobenzol-isocyanat<sup>7)</sup> die beiden Azobenzolurethane, und zwar Pentaacetyl-saccharose-tris-azobenzolurethan und Iso-pentaacetyl-saccharose-tris-azobenzolurethan, her. Die Verbindungen konnten — auch nach chromatographischer Reinigung an einer Aluminiumoxydsäule — nicht kristallin erhalten werden. Durch Entacetylieren nach ZEMPLÉN wurden daraus Saccharose-tris-azobenzolurethan und Saccharose-iso-tris-azobenzolurethan erhalten, beide als amorphe chloroformlösliche Verbindungen. Mit Natriumperjodat in 70-proz. Eisessig wurden für das Saccharose-tris-azobenzolurethan drei und für die entsprechende Iso-Verbindung zwei Spaltstellen gefunden. Die drei Spaltstellen des Saccharose-tris-azobenzolurethans lassen sich nur mit einem Saccharosederivat vereinbaren, in dem die drei primären Hydroxylgruppen mit dem Isocyanat reagiert haben. Es liegt mithin Saccharose-6.1'.6'-tris-azobenzolurethan vor. Die beiden Spaltstellen der Iso-Verbindung lassen keinen eindeutigen Schluß auf deren Struktur zu. Da jedoch das Iso-pentaacetat keine Spaltstelle besitzt, so folgt daraus, daß bei der durch Acetylwanderung erfolgten Bildung dieser Verbindung nur eine Acetylgruppe gewandert ist. Die gleiche Schlußfolgerung läßt sich — wenn auch mit Vorbehalt — aus der oben geschilderten Tritylierung zu einer Ditritylverbindung ziehen.

Die endgültige Aufklärung der Konstitution gelang uns durch die acetylierende Spaltung der beiden Pentaacetyl-saccharose-tris-azobenzolurethane mit Acetanhydrid/Perchlorsäure. Wenn auch unter diesen energischen Bedingungen die jeweilige Fructosekomponente des Moleküls zerstört wurde, so konnten wir doch aus Pentaacetyl-saccharose-6.1'.6'-tris-azobenzolurethan das Tetraacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose-6-azobenzolurethan und aus dem isomeren Saccharosederivat Tetraacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose-4-azobenzolurethan, beide in kristalliner Form, isolieren. Die Verbindungen erwiesen sich mit den l. c.<sup>7)</sup> beschriebenen Verbindungen gleicher Konstitution als identisch. Somit ist die Pentaacetyl-saccharose die 2.3.4.3'.4'-Pentaacetyl-saccharose (I), die Iso-Verbindung die 2.3.6.3'.4'-Pentaacetyl-saccharose (II) und das aus letzterer hergestellte Urethan das Pentaacetyl-saccharose-4.1'.6'-tris-azobenzolurethan.



McKEOWN und Mitarbb.<sup>6)</sup> haben die Tritrityl-pentaacetyl-saccharose ebenfalls in kristalliner Form erhalten. Die Strukturauflklärung erfolgte durch die Reaktionsfolge: a) Entacetylierung zur Tritrityl-saccharose, b) Methylierung zur Tritrityl-pentamethyl-saccharose, c) Entritylierung zur Pentamethyl-saccharose, d) Hydrolyse zur 2.3.4-Trimethyl-D-glucose und 3.4-Dimethyl-D-fructose.

<sup>7)</sup> H. BREDERECK und Mitarbb., Chem. Ber. 91, 2819 [1958], vorstehend.

In einer weiteren Umsetzungsreihe wurde die Trityl-pentaacetyl-saccharose enttrityliert und das Pentaacetat methyliert, entacetyliert und hydrolysiert. Aus dem Erhalt von 4-Methyl-D-glucose und 1.6-Dimethyl-D-fructose wird der Schluß gezogen, daß bei der Methylierung des Pentaacetats mit Methyljodid/Silberoxyd eine Acetylwanderung eingetreten ist.

Auf Grund unserer Ergebnisse ergeben sich in den Annahmen von McKEOWN und Mitarbb.<sup>6)</sup> folgende Änderungen:

McKEOWN und Mitarbb. haben bei der Enttritylierung der Trityl-pentaacetyl-saccharose, und zwar sowohl durch Kochen in Eisessig als auch durch hydrierende Spaltung, entgegen ihrer Annahme nicht die Penta-, sondern die Iso-pentaacetyl-saccharose erhalten. Die von ihnen erhaltene Verbindung erwies sich nach Schmelzpunkt und Drehung mit dem von uns durch Acetylwanderung erhaltenen Iso-pentaacetat als identisch. In ihren Versuchen war mithin die Acetylwanderung nicht bei der Methylierung<sup>8)</sup> sondern bereits bei der Enttritylierung eingetreten. Dabei war zunächst überraschend, daß auch bei der katalytischen Enttritylierung in Eisessig (bei 40—50°) bereits eine Acetylwanderung eingetreten war. Bei eigenen Versuchen fanden wir jedoch, daß die Pentaacetyl-saccharose bereits beim Aufbewahren in Eisessig bei 40° eine Drehungsänderung, d. h. also Umlagerung, erleidet. Daß McKEOWN und Mitarbb. auch bei der von ihnen versuchten Tritylspaltung mittels Bromwasserstoff/Eisessigs das normale Pentaacetat nicht erhalten haben, kann möglicherweise auf eine höhere Reaktionstemperatur und längere Reaktionszeiten, als wir sie eingehalten haben, zurückgeführt werden. Es sei schließlich vermerkt, daß unser und ebenso das nach der Vorschrift von McKEOWN und Mitarbb. hergestellte Iso-pentaacetat nach Trocknen bei 60° i. Vak. nicht als Dihydrat vorliegt.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*6.1'.6'-Trityl-pentaacetyl-saccharose*: 41 g Saccharose und 115 g Tritylchlorid werden in 640 ccm absol. Pyridin 2 Stdn. auf 100° erhitzt, nach Abkühlen 400 ccm Acetanhydrid zugegeben und 20 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Sodann wird mit 1 l Aceton verdünnt, unter kräftigem Rühren tropfenweise in 20 l Eiswasser gegeben, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Darauf wird mit 300 ccm Aceton aufgenommen, 500 ccm heißer Alkohol zugegeben, nach Zufügen von Aktivkohle unter Rückfluß gekocht, heiß abgesaugt und mit weiteren 1200 ccm heißem Alkohol versetzt. Beim langsamen Erkalten scheiden sich weiße Kristalle aus, die nochmals aus Aceton/Alkohol umkristallisiert werden. Ausb. 109 g (71 % d. Th.), Schmp. 230°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +72.4° (in CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>79</sub>H<sub>74</sub>O<sub>16</sub> (1279.4) Ber. C 74.16 H 5.83 Trityl 57.05 Gef. C 74.33 H 5.88 Trityl 57.10

*2.3.4.3'.4'-Pentaacetyl-saccharose (Pentaacetyl-saccharose) (I)*: 25 g *6.1'.6'-Trityl-pentaacetyl-saccharose* werden in 200 ccm wasserfreiem Eisessig in der Wärme gelöst, die Lösung so tief gekühlt, daß Eisessig noch nicht auskristallisiert, und unter Schütteln eine eiskalte HBr/Eisessiglösung (hergestellt aus 10 g Acetylbromid in 30 ccm Eisessig durch tropfenweise Zugabe von 1.7 ccm Wasser unter Kühlung und Schütteln) zugegeben. Das ausgefallene Tritylbromid wird sofort abgesaugt und mit wenig kaltem Eisessig nachgewaschen. In der Saugflasche befindet sich eine Lösung von 20 g Natriumacetat in 700 ccm Eiswasser. Die wäbr. Lösung wird mit Aktivkohle aufgehellt und mehrmals mit Chloroform

<sup>8)</sup> J. M. SUGIHARA, *Advances Carbohydrate Chem.* **8**, 1 [1953].

ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge werden mit eiskalter gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung schnell entsäuert, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemperatur abdestilliert. Der Sirup wird mit 12 ccm Chloroform aufgenommen und mit 100 ccm Äther versetzt. In der Kälte scheiden sich lange weiße Nadeln ab, die aus Chloroform/Äther umkristallisiert und bei 60° i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 8.5 g (78 % d. Th.), Schmp. 122°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +31.2° (in  $\text{CHCl}_3$ ),  $[\alpha]_D^{20}$ : +65.4° (in Wasser).

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$  (552.5) Ber. C 47.82 H 5.84 Gef. C 47.93 H 6.22

2.3.6.3'.4'-Pentaacetyl-saccharose (*Iso-pentaacetyl-saccharose*) (II): a) Durch Umlagerung in Natriumhydrogencarbonat-Lösung: 5 g *Pentaacetyl-saccharose* werden in 100 ccm 5-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gelöst, nach 30 Min. mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformauszüge mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Man nimmt den Sirup mit 12 ccm Chloroform auf und gibt 60 ccm Äther zu. In der Kälte scheiden sich weiße Nadeln ab. Es wird zweimal aus Chloroform/Äther umkristallisiert und i. Vak. bei 60° getrocknet. Ausb. 2.3 g (46 % d. Th.), Schmp. 156°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +22.3° (in  $\text{CHCl}_3$ ),  $[\alpha]_D^{20}$ : +44.4° (in Wasser).

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$  (552.5) Ber. C 47.82 H 5.84 Gef. C 47.61 H 6.05

b) Hergestellt nach MCKEOWN und Mitarbb.<sup>6)</sup>: Schmp. und Misch-Schmp. 154°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +22.8° (in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$  (552.5) Ber. C 47.82 H 5.84 Gef. C 47.33 H 5.72

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (588.5) Ber. C 44.90 H 6.17

c) Durch Umlagerung in Eisessig: Die Lösung von 500 mg *Pentaacetyl-saccharose* in 15 ccm Eisessig wird 5 Tage bei 40° aufbewahrt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Sirup mit 3 ccm Chloroform aufgenommen und 60 ccm Äther zugegeben. Die sich abscheidenden Kristalle werden aus Chloroform/Äther umkristallisiert und i. Vak. bei 60° getrocknet. Ausb. 120 mg (24 % d. Th.), Schmp. 152–154°, Misch-Schmp. 154°.

*Tritylierung der Pentaacetyl-saccharose*: 1.5 g *Pentaacetyl-saccharose* und 3.2 g *Tritylchlorid* werden in 16 ccm absol. Pyridin 3 Stdn. auf 95° erwärmt, abgekühlt, mit 25 ccm Aceton verdünnt und in 400 ccm Eiswasser eingerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Aceton/Alkohol umkristallisiert. 1.4 g (40 % d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. mit 6.1'.6'-*Trityl-pentaacetyl-saccharose* 231°.

*Tritylierung der Iso-pentaacetyl-saccharose (Ditryl-iso-pentaacetyl-saccharose)*: 300 mg *Iso-pentaacetyl-saccharose* und 330 mg *Tritylchlorid* werden in absol. Pyridin 30 Stdn. auf 90° erwärmt und wie vorstehend aufgearbeitet. Ausb. 220 mg (40 % d. Th.), Schmp. 189°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +47.8° (in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{O}_{16}$  (1037.1) Ber. Trityl 46.9 Gef. Trityl 47.2

*Acetylierung der Iso-pentaacetyl-saccharose*: 500 mg *Iso-pentaacetyl-saccharose* werden in 3 ccm Pyridin und 2 ccm *Acetanhydrid* gelöst, 15 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt, in 50 ccm Wasser eingerührt und der ausgeschiedene Sirup aus Alkohol/Wasser umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit *Oktaacetyl-saccharose* 80°.

*Pentaacetyl-saccharose-6.1'.6'-tris-azobenzolurethan*: 4 g *Pentaacetyl-saccharose* und 10 g *p-Azobenzolisocyanat* werden in 35 ccm absol. Pyridin aufgeschlämmt und unter häufigem Umschütteln 15 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Erkalten läßt man in Eiswasser eintropfen, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser, digeriert mit 50 ccm Chloroform, saugt vom unlöslichen *N.N'*-Bis-*p*-azobenzol-harnstoff ab und trocknet das Filtrat über Natriumsulfat. Bei Zugabe von überschüss. Petroläther fällt ein flockiges, orangefarbenes leicht filtrierbares Pulver aus, das in Chloroform aufgenommen und an einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule mit Chloroform als

Eluierungsmittel chromatographiert wird. Amorphes, orangefarbenes Pulver, Schmp. 130 bis 140°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +77° (in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{61}\text{H}_{59}\text{N}_9\text{O}_{19}$  (1221.3) Ber. C 60.00 H 4.88 N 10.32 Ac 17.6  
Gef. C 60.55 H 4.86 N 10.26 Ac 17.3

*Pentaacetyl-saccharose-4.1'.6'-tris-azobenzolurethan*: Wie vorstehend aus 3.5 g *Iso-pentaacetyl-saccharose*. Bei der chromatographischen Reinigung wird mit absol. Aceton eluiert. Amorphes, orangefarbenes Pulver, Schmp. 120–130°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +28° (in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{61}\text{H}_{59}\text{N}_9\text{O}_{19}$  (1221.3) Ber. C 60.00 H 4.88 N 10.32 Ac 17.6  
Gef. C 59.37 H 5.56 N 10.45 Ac 17.6

*Saccharose-6.1'.6'-tris-azobenzolurethan*: Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 1.2 g *Pentaacetyl-saccharose-6.1'.6'-tris-azobenzolurethan* in 20 ccm Chloroform wird mit einer eiskalten Lösung von 0.2 g Natrium in 10 ccm Methanol 5 Min. bei 0° aufbewahrt. Dann wird in Eiswasser, das mit wenig Essigsäure versetzt ist, gegossen, die Chloroformschicht abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Mit überschüss. Petroläther wird das Urethan als amorphes orangefarbenes Pulver gefällt; Schmp. 160–170°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +121° (in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{51}\text{H}_{49}\text{N}_9\text{O}_{14}$  (1012.0) Ber. C 60.50 H 4.88 N 12.47 Gef. C 58.00 H 5.62 N 12.04

*Saccharose-4.1'.6'-tris-azobenzolurethan*: Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 0.3 g *Pentaacetyl-saccharose-4.1'.6'-tris-azobenzolurethan* in 20 ccm Chloroform wird mit einer eiskalten Lösung von 0.2 g Natrium in 10 ccm Methanol 5 Min. stehengelassen. Beim Eingießen in mit wenig Essigsäure versetztes Eiswasser fällt der Zucker zum Teil aus. Das Wasser wird weitgehend abgegossen, Dioxan bis zur Lösung des Zuckers zugegeben, die Lösung mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und bis zur bleibenden Trübung mit Petroläther versetzt. In der Kälte kristallisieren orangefarbene verfilzte Nadelchen aus. Es wird dreimal aus Dioxan/Petroläther umkristallisiert. Zers. nach Sintern bei 190°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +61° (in Pyridin).

$\text{C}_{51}\text{H}_{49}\text{N}_9\text{O}_{14}$  (1012.0) Ber. C 60.50 H 4.88 N 12.47 Gef. C 60.40 H 5.32 N 11.98

*Acetylierende Spaltung des Pentaacetyl-saccharose-6.1'.6'-tris-azobenzolurethans*: Zu einer Lösung von 2.5 g des Zuckers in 50 ccm Acetanhydrid läßt man unter Eiskühlung 2 ccm 60-proz. Perchlorsäurezutropfen; dabei fällt ein großer Teil des Urethans als Perchlorat aus. Unter häufigem Umschütteln wird 2 Tage bei 40° aufbewahrt; der Niederschlag geht während dieser Zeit in Lösung. Sodann wird in 250 ccm Eiswasser, das 30 g Natriumhydrogencarbonat enthält, eingerührt. Nach Zersetzung des Acetanhydrids wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol unter Verwendung von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (35 % d. Th.) *Tetraacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose-6-azobenzolurethan*, Schmp. und Misch-Schmp. 205°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +107° (in  $\text{CHCl}_3$ ).

Die *acetylierende Spaltung des Pentaacetyl-saccharose-4.1'.6'-tris-azobenzolurethans* erfolgt wie vorstehend. Es kristallisieren 0.4 g (35 % d. Th.) *Tetraacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose-4-azobenzolurethan* aus. Schmp. und Misch-Schmp. 183°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +73.6° (in  $\text{CHCl}_3$ ).