

ISTVÁN FARKAS, MÁRTA MENYHÁRT, REZSŐ BOGNÁR
und HANS GROSS

Über α -Halogenäther, XXII¹⁾

**Reaktionen von Zuckerderivaten
mit aktiven Halogenverbindungen**

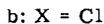
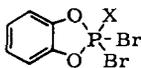
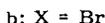
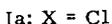
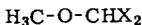
Aus den Instituten für Organische Chemie der Universität Debrecen/Ungarn
und der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 10. November 1964)

α -Acetobromzucker wurden aus den Acetylderivaten mittels asymm. Dibrom-dimethyläther (Ib) oder Brenzcatechylphosphortribromid (IIa) bzw. -chlor-dibromid (IIb) gewonnen. — Acylierte Zuckermercaptale gaben mit asymm. Dichlor-dimethyläther (Ia) bzw. mit Ib unter Abspaltung einer Alkylmercaptogruppe die Halbmercaptalchloride bzw. -bromide. — Aus acylierten Aldonsäuren konnten mit Ib die Bromide gewonnen werden, Diisopropyliden-galakturonsäure-(1.5) und Isopropyliden-benzalglucuronsäure-(1.4) gaben mit Ia die entsprechenden Chloride. Letztere Verbindung gab mit NaN_3 ein kristallines Säureazid.

In einer vorausgegangenen Mitteilung²⁾ wurden asymm. Dichloräther für die Darstellung von Acetohalogenzuckern aus vollacetylierten Zuckern, aus Zuckeracetaten mit freiem C-1-Hydroxyl und aus Glykosiden sowie für die Darstellung von Pentaacetylglucosäurechlorid aus dem Carbonsäurehydrat verwendet. Später wurden u. a. noch andere Aldonsäurechloride auf diese Weise dargestellt³⁾, während Acetohalogenzucker aus den vollacetylierten Zuckern auch mittels Brenzcatechylphosphortrichlorid zugänglich waren⁴⁾.

Im folgenden berichten wir über weitere Umsetzungen von asymm. Dichlor- (Ia) bzw. asymm. Dibrom-dimethyläther (Ib)⁵⁾ sowie von Brenzcatechylphosphortribromid (IIa)⁵⁾ bzw. Brenzcatechylphosphorchlordibromid (IIb)^{*)} mit verschiedenen Zuckerderivaten.



*) Die Verbindung wurde ähnlich wie IIa durch Umsetzung von Brenzcatechylphosphor-monochlorid mit Brom dargestellt.

1) XXI. Mitteil.: H. GROSS und E. HÖFT, Z. Chem., im Druck.

2) H. GROSS und I. FARKAS, Chem. Ber. **93**, 95 [1960].

3) R. BOGNÁR, I. FARKAS, I. F. SZABÓ und G. D. SZABÓ, Chem. Ber. **96**, 689 [1963].

4) H. GROSS und J. GLOEDE, Chem. Ber. **96**, 1387 [1963].

5) H. GROSS und U. KARSCH, J. prakt. Chem., im Druck.

Tab. I. Übersicht über die dargestellten Acetobromzucker

Ausgangssubstanz	Bromie- rungs- mittel	Reaktions- zeit Temp.	Reaktionsprodukt	% Ausb.	Schmp.; $(\alpha)_D^{20}$ (in CHCl_3)	Derivate Schmp.; $[\alpha]_D$ (in CHCl_3)
Tetraacetyl- β -D-xylose-(1.5)	II b	60	α -Acetobrom-D-xylose-(1.5)	56	101°; +222° (c = 1.89) (Lit. 9): 102°; +212°)	β -Methyl-xylosid-(1.5)-triacetat, 52%; Schmp. 114–115°; –55° (c = 2.28) (Lit. 9, 10; 115°; –60.5°)
	I b	90	α -Acetobrom-D-xylose-(1.5)	40	102°; +216° (c = 1.74)	$\text{C}_6\text{H}_7\text{BrO}$; Ber. Br 22.62 (353.2) Gef. Br 22.13 Gef. Br 22.23
Tetraacetyl-L-rhamnose-(1.5) (sirupös)	I b	60	α -Acetobrom-L-rhamnose-(1.5)	60	71°; –162° (c = 0.572) (Lit. 8): 71–72°; –169°)	
	II a	60	α -Acetobrom-L-rhamnose-(1.5)	53	71°; –164° (c = 0.56)	
Pentaacetyl- β -D-galaktose-(1.5)	II a	60	α -Acetobrom-D-galaktose-(1.5)	66	83–84°; +220° (c = 0.7) (Lit. 11): 82–83°; 85°; +236.4° (Bzl.)	β -Methyl-galaktosid-(1.5)-tetraacetat; 59%; Schmp. 94°; –15.6° (c = 1.5) (Lit. 12); 94°; –14° 56%; 94–95°; –16.2° (c = 2.84)
	II b	60	α -Acetobrom-D-galaktose-(1.5)	60	83–84°; +219° (c = 0.6)	
2.3.4.6-Tetraacetyl- β -D-galaktose-(1.5)	I b	90	α -Acetobrom-D-galaktose-(1.5)	58	83–84°; +214° (c = 0.487)	
	II a	60	α -Acetobrom-D-galaktose-(1.5)	61	83°; +216° (c = 0.517)	
Pentaacetyl- β -D-glucose-(1.5)	II b	60	α -Acetobrom-D-glucose-(1.5)	47	83–84°; +221° (c = 0.483)	
	I b	90	α -Acetobrom-D-glucose-(1.5)	47	83°; +212° (c = 0.477)	
2.3.4.6-Tetraacetyl- β -D-glucose-(1.5)	II a	60	α -Acetobrom-D-glucose-(1.5)	65	87–88°; +193° (c = 0.61) (Lit. 13): 88–89°; +198°)	β -Methyl-glucosid-(1.5)-tetraacetat, 57%; Schmp. 104°; –17.2° (c = 2.97) (Lit. 13, 14); 104–105°; –18.7° 55%; 105°; –19.3° (c = 2.48)
	II b	60	α -Acetobrom-D-glucose-(1.5)	61	87–88°; +208° (c = 0.5)	
Octaacetyl- β -lactose	I b	60	α -Acetobrom-D-glucose-(1.5)	71	87–88°; +201° (c = 0.45)	
	II a	60	α -Acetobrom-D-glucose-(1.5)	67	87°; +196° (c = 0.48)	
2.3.4.6-Tetraacetyl- β -D-glucose-(1.5)	II b	60	α -Acetobrom-D-glucose-(1.5)	47	88°; +198° (c = 0.45)	
	I b	60	α -Acetobrom-D-glucose-(1.5)	61	87°; +192° (c = 0.628)	
Octaacetyl- β -lactose	II b	60	α -Acetobrom-lactose	60	141–142°; +105.3° (c = 1.13) (Lit. 15): 141–142°; 145°; +108.7°)	β -Methyl-lactosid-heptaacetat, 43%; Schmp. 68–69°; –4.85° (c = 2.18) (Lit. 16; 65–66°; 76–77°; –5.9°)
	I b	90	α -Acetobrom-lactose	73	141–142°; +106° (c = 1.03)	

9) J. K. DALE, J. Amer. chem. Soc. 37, 2745 [1915].

10) C. S. HUDSON und J. K. DALE, J. Amer. chem. Soc. 40, 997 [1918].

11) E. FISCHER und E. F. ARMSTRONG, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 838 [1902]; H. OHLE, W. MARECEK und W. BOURJAU, ebenda 62, 849 [1929].

12) W. KOENIGS und E. KNORR, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 979 [1901]; J. K. DALE und C. S. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. 52, 2534 [1930].

13) W. KOENIGS und E. KNORR, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 961 [1901]; D. H. BRAUNS, J. Amer. chem. Soc. 47, 1280 [1925].

14) C. S. HUDSON und J. K. DALE, J. Amer. chem. Soc. 37, 1264 [1915].

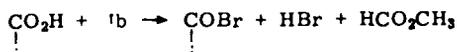
15) E. FISCHER und H. FISCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2521 [1910]; C. S. HUDSON und A. KUNZ, J. Amer. chem. Soc. 47, 2052 [1925].

16) R. DITMAR, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 1951 [1902].

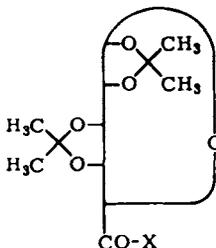
Das VIb-Derivat der Galaktose wurde von F. WEYGAND, H. ZIEMANN und H. J. BESTMANN¹⁷⁾ durch Umsetzung des Mercaptals mit Brom in sehr guter Ausbeute dargestellt, während das VIa-Derivat der Galaktose von H. L. WOLFROM und D. I. WEISBLAT¹⁸⁾ durch Umsetzung des Mercaptals mit Acetylchlorid gewonnen wurde. Auch Galaktose-VIb ist nach WOLFROM aus dem Mercaptal mit Acetylbromid — allerdings in beiden Fällen in geringeren Ausbeuten — zugänglich¹⁹⁾.

Als Nebenprodukt entsteht bei dieser Mercaptalspaltung primär vermutlich ein instabiles Methoxy-äthylmercapto-methylhalogenid (VIII), das in Thioameisensäure-S-äthylester und Methylhalogenid zerfällt. Im Falle der Umsetzung mit Ia konnten wir das Thiolformiat und Methylchlorid gaschromatographisch eindeutig identifizieren. Hiermit konnte der gleichfalls mögliche Zerfall von VIII in Äthylhalogenid und Thioameisensäure-O-methylester ausgeschlossen werden: keines der betreffenden Spaltprodukte war gaschromatographisch nachweisbar.

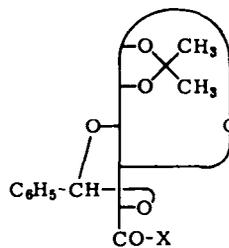
Ähnlich wie Ia reagiert auch das Dibromderivat Ib mit acetylierten Zuckersäuren unter Bildung der Säurebromide; Pentaacetylgalaktonsäurebromid und Tetraacetylschleimsäurebromid konnten nach einfacher Aufarbeitung in Ausbeuten von 87 bzw. 89% in kristalliner Form isoliert werden.



Die Bromide der acetylierten Arabon-, Glucon- bzw. Cellobionsäure konnten nicht kristallisiert werden, gaben aber gut kristallisierende Anilide. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.



- IXa: X = OH
 b: X = Cl
 c: X = NH-C₆H₅
 d: X = NH-C₆H₄-SO₂NH₂(p)



- Xa: X = OH
 b: X = Cl
 c: X = N₃
 d: X = NH-C₆H₅

Diisopropyliden-galakturonsäure (IXa) konnte mit Ia ebenfalls in das sirupöse Chlorid IXb übergeführt werden, woraus in 84- bzw. 74-proz. Ausbeute das Anilid IXc und das Sulfanilamid IXd erhalten wurde.

1.2-Isopropyliden-3.5-benzal-glucuronsäure-(1.4) (Xa) gab mit Ia ein kristallines Chlorid (Xb), das mit NaN₃³⁾ das kristalline Azid Xc (83% Ausbeute) lieferte. Sowohl Xb als auch Xc konnten in guten Ausbeuten in das Anilid Xd übergeführt werden.

¹⁷⁾ Chem. Ber. **91**, 2534 [1958].

¹⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **62**, 878 [1940].

¹⁹⁾ M. L. WOLFROM, D. I. WEISBLAT und A. R. HANZE, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3246 [1940].

Tab. 2. Übersicht über die dargestellten acetylierten Aldonsäure-bromide bzw. -anilide

Ausgangssubstanz -säure	Säurebromid % Ausb.	Schmp.; $[\alpha]_D^{20}$ (in CHCl_3)	Ausb.; Schmp.; $[\alpha]_D$ (in CHCl_3)	Anilid Ausb.; Schmp.; $[\alpha]_D$ (in CHCl_3)
Tetraacetyl-D-arabon-		sirupös		69% *); 161°; -18.8° (c = 1.22) (Lit. ²⁰): 161°; -13.4°
Pentaacetyl-D-galacton-	87	102—103°; +7.4° (c = 2.98) $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{BrO}_{11}$ Ber. Br 17.03 (469.2) Gef. Br 16.68		50%; 173°; +65.3° (c = 0.52) (Lit. ³): 172—173°; +65.2°
Pentaacetyl-D-glucon-		sirupös		64% *); 156°; +39.5° (c = 1.52) (Lit. ³): 156°; +38.6°
Octaacetyl-cellobion-		sirupös		58% *); 154°; +45.7° (c = 1.34) (Lit. ³): 154°; +43.7°
Tetraacetyl-schleim-	89	173—176° $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_{10}$ Ber. Br 31.71 (504.1) Gef. Br 31.62		90%; Zers. ab 305° $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{10}$ Ber. N 5.31 (528.5) Gef. N 5.44

*) Ausb. bez. auf Säure.

20) R. BOGNÁR, I. FARKAS und I. F. SZABÓ, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Herrn Prof. Dr. A. RIECHE danken wir sehr für die Unterstützung dieser Untersuchung. Fräulein E. BEYER, Frau U. KARSCH und Herrn Z. KUPÁS danken wir für technische Mitarbeit, Frau Dr. L. REDINGER und Frau Dr. E. R. DÁVID für die Durchführung der Analysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Brenzcatechylphosphorchlordibromid (Ib**):** 1 Mol *Brenzcatechylphosphormonochlorid* (Darstellung nach L. ANSCHÜTZ²¹⁾) wird in der fünffachen Menge absol. Chloroform gelöst und mit 1 Mol *Brom* in absol. Chloroform unter Kühlung und Umschütteln versetzt. Das Lösungsmittel wird anschließend i. Vak. bis zu einer Badtemperatur von 60° abgedampft und der kristalline Rückstand ohne weitere Reinigung verwendet.

Darstellung der Acetobromverbindungen

A) *Mit asymm. Dibrom-dimethyläther (I**b**):* Die Lösung von 1.0 g *Zuckeracetat* in 5 ccm absol. Chloroform wird mit 1 ccm *Dibromäther* und einer Spur frisch geschmolzenem $ZnCl_2$ versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt (Temperaturen und Zeiten s. Tab. 1). Nach dem Abkühlen wird mit 10 ccm $CHCl_3$ verdünnt, mit Eiswasser, Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Eiswasser gewaschen. Nach Trocknen mit Calciumchlorid wird in der Kälte mit Kohle versetzt und nach Filtrieren bei maximal 50° i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird aus Äther/Petroläther, bei Acetobromlactose aus Chloroform/Äther umkristallisiert.

B) *Mit Brenzcatechylphosphortribromid (IIa) bzw. Brenzcatechylphosphorchlordibromid (I**b**):* 1.0 g *Zuckeracetat* wird in 5 ccm absol. Chloroform (bei Tetraacetyl-rhamnose in 10 ccm Chloroform) mit 2.1–2.4 g *IIa* bzw. mit 1.7–2.0 g *I**b*** in 5 ccm absol. Chloroform und einer Spatelspitze $ZnCl_2$ auf dem Wasserbad erwärmt (Temperaturen und Zeiten s. Tab. 1). Die Aufarbeitung erfolgt wie bei A) beschrieben. — Im Falle der Umsetzung mit Octacetyl-lactose kristallisierte der sirupöse Rückstand erst auf Zusatz von Äther.

α-Acetobrom-L-rhamnose-(1.5) kristallisiert aus Äther/Petroläther beim Stehenlassen im Kühlschrank. Die 2mal umkristallisierte Verbindung kann über CaO/P_2O_5 /Paraffin ohne wesentliche Zersetzung aufbewahrt werden.

β-Methyl-glycosid-acetate wurden in bekannter Weise aus den *α*-Acetohalogenderivaten mit Methanol/Silbercarbonat dargestellt. Ausbb. und Daten siehe Tab. 1.

α-Aceto-chlor-L-rhamnose-(1.5): 1.0 g sirupöse *Tetraacetyl-L-rhamnose-(1.5)* wird in 10 ccm absol. Chloroform mit 1.0 ccm *Ia* und einer Spur Zinkchlorid 2 Stdn. auf 50° erwärmt. Nach Aufarbeitung entsprechend A) wird aus Äther/Petroläther umkristallisiert (Stehenlassen im Kühlschrank). Ausb. 0.57 g (61%), Schmp. 72–73°, $[\alpha]_D^{20}$: -116° ($c = 0.639$ in $CHCl_3$) (Lit.⁷⁾: Schmp. 72.5°, $[\alpha]_D$: -127° in $CHCl_3$).

$C_{12}H_{17}ClO_7$ (308.7) Ber. Cl 11.48 Gef. Cl 11.47

1-Chlor-1-äthylmercapto- α -D-galaktose-pentaacetat (entspr. VIa): 2.0 g *Pentaacetyl-D-galaktose-diäthylmercaptal* werden mit 2.0 ccm *Ia* und einer Spur $ZnCl_2$ 15 Min. auf 100° erwärmt. Dann wird i. Vak. eingedampft, der feste Rückstand in kaltem absol. Äther (70 bis 80 ccm) gelöst, nach Klären mit Kohle bis zur beginnenden Kristallisation i. Vak. eingedampft und dann vorsichtig mit Petroläther versetzt. Das Rohprodukt (1.31 g, Schmp. 100–104°) gibt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther 0.55 g (29%) reine Substanz, Schmp. 111–112°. $[\alpha]_D^{20}$: -27.3° ($c = 3.7$ in $CHCl_3$) (Lit.¹⁸⁾: Schmp. 110–111°, $[\alpha]_D$: -27° in $CHCl_3$).

$C_{18}H_{27}ClO_{10}S$ (470.9) Ber. Cl 7.53 S 6.81 Gef. Cl 7.55 S 6.77

1-Brom-1-äthylmercapto- α -D-galaktose-pentaacetat (entspr. VIb): 3.0 g *Pentaacetyl-D-galaktose-diäthylmercaptal* werden mit 3 ccm *Ib* und einer Spur $ZnCl_2$ 5 Min. auf dem siedenden

²¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 439 [1944].

den Wasserbad erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, in kaltem absol. Chloroform (40–50 ccm) gelöst, die Lösung mit Kohle geklärt und dann i. Vak. bis zur Trockne eingedampft. Der feste Rückstand wird 2mal aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 1.1 g (35%), Schmp. 100–101°, $[\alpha]_D^{20}$: -14.6° , nach 2 Stdn. $+7.3^\circ$ ($c = 2.09$ in CHCl_3) (Lit.^{17,19}); Schmp. 101°, 104–105°; $[\alpha]_D$: -13.4° , nach 2 Stdn. $+6^\circ$ bzw. -17.5° , nach 3 Stdn. $+28^\circ$ in CHCl_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{BrO}_{10}\text{S}$ (515.4) Ber. S 6.22 Gef. S 5.99

al-D-Galaktose-diäthylmonothioacetal-pentaacetat (entspr. VII): 5.0 g *Pentaacetyl-D-galaktose-diäthylmercaptopal* werden mit 5.0 ccm *Ia* und einer Spur ZnCl_2 15 Min. auf 100° erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. wird das Reaktionsgemisch in kaltem absol. Äther gelöst, die Lösung mit Kohle geklärt und i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wird in 65 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 6 g *Silbercarbonat* sowie 6 g *Dryerit* 8 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Das Filtrat wird auf 10 ccm eingedampft; nach Zusatz von Wasser tritt im Kühlschrank Kristallisation ein. Aus 50-proz. wäbr. Äthanol Ausb. 2.37 g (49%), Schmp. 100–102°, $[\alpha]_D^{20}$: $+49.4^\circ$ ($c = 1.33$ in CHCl_3) (Lit.¹⁸); Schmp. 104–105°, $[\alpha]_D$: $+50^\circ$ in CHCl_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_{11}\text{S}$ (480.5) Ber. S 6.67 Gef. S 6.66

al-D-Arabinose-diäthylmonothioacetal-tetraacetat: 2.0 g *D-Arabinose-diäthylmercaptopal-tetraacetat* werden mit 2.0 ccm *Ia* wie vorstehend umgesetzt. Das Rohprodukt (1.2 g, Schmp. 60–63°) wird aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.61 g (32%), Schmp. 65–67°, $[\alpha]_D^{20}$: -8.2° ($c = 2.06$ in CHCl_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_9\text{S}$ (408.5) Ber. S 7.85 Gef. S 7.86

al-D-Mannose-diäthylmonothioacetal-pentaacetat: 2.0 g *D-Mannose-diäthylmercaptopal-pentaacetat* werden mit 2.0 ccm *Ia* wie vorstehend umgesetzt. Das Rohprodukt (1.33 g, Schmp. 78–82°) wird aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.76 g (39%), Schmp. 86–87°, $[\alpha]_D^{20}$: -24.8° ($c = 0.97$ in CHCl_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_{11}\text{S}$ (480.5) Ber. S 6.67 Gef. S 6.64

Nachweis der Spaltprodukte von VIII: Pentaacetyl-D-galaktose-diäthylmercaptopal wurde mit *Ia* wie oben umgesetzt, wobei die Abgase aus dem Kühler durch ein Natronkalkrohr in eine Kühlfalle geleitet wurden. Das Kondensat war nach gaschromatographischer Untersuchung identisch mit *Methylchlorid*. Es enthielt kein Äthylchlorid. — Der Rückstand im Kolben wurde nach Beendigung der Reaktion i. Vak. auf 60° erwärmt, wobei in einer auf -30° gekühlten Vorlage ein Destillat aufgefangen wurde; dessen Gaschromatogramm zeigte neben *Ia Thioameisensäure-S-äthylester* (identisch mit einem authent. Präparat²²).

Darstellung der Säurebromide bzw. -anilide

(Daten s. Tab. 2)

Pentaacetyl-D-galaktonsäurebromid: 1.0 g *Pentaacetyl-D-galaktonsäure* wird mit 1.0 ccm *Ib* 1 Stde. auf 70° erwärmt. Das Gemisch wird i. Vak. völlig eingedampft und der sirupöse Rückstand in 3 ccm absol. Äther gelöst. Man kühlt im Eisbad ab und gibt, sobald Kristallisation eintritt, vorsichtig 3 ccm Petroläther zu. Nach 1 stdg. Stehenlassen im Kühlschrank wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und im Dunkeln i. Vak. über Paraffin/ $\text{KOH}/\text{P}_2\text{O}_5$ aufbewahrt. Ausb. 1.01 g.

Anilid: Die Lösung von 0.52 g des vorstehenden *Bromids* in 3 ccm absol. Chloroform wird mit 1 ccm *Anilin* versetzt. Zur Aufarbeitung s. l. c.³⁾.

22) H. W. Post, J. org. Chemistry 5, 244 [1940].

Die Anilide der acylierten *Arabon-*, *Glucon-* bzw. *Cellobionsäure* wurden ohne vorherige Reinigung des Säurebromids entsprechend den vorstehenden Vorschriften dargestellt.

Tetraacetylschleimsäuredibromid: 2.0 g *Tetraacetylschleimsäure* werden in 20 ccm absol. CHCl_3 mit 6 ccm *Ib* und einer Spur frisch geschmolzenem ZnCl_2 1 Stde. auf 70° erwärmt. Dann wird heiß filtriert; aus der i. Vak. eingeeigneten Lösung kristallisiert bei Kühlung das *Dibromid* aus. Es wird abgesaugt und mit absol. Äther gewaschen. Ausb. 2.37 g.

1.2; 3.4-Diisopropyliden-D-galakturonsäure-(1.5)-anilid (*IXc*): 1.0 g 1.2; 3.4-Diisopropyliden-D-galakturonsäure-(1.5)²³⁾ wird mit 2 ccm *Ia* 1 Stde. auf 70° erwärmt. Dann wird i. Vak. eingedampft und eine Nacht i. Vak. über KOH getrocknet. Das ölige *Säurechlorid*, das in allen organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther, gut löslich ist, wird in 5 ccm absol. CHCl_3 aufgenommen und unter Eiskühlung mit 1 ccm *Anilin* versetzt. Nach 1 stdg. Stehenlassen wird das Gemisch i. Vak. völlig eingedampft, der kristalline Rückstand mit eiskalter 1-proz. Salzsäure zerrieben, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus 35 ccm Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.08 g (84.3%), Schmp. 175°, $[\alpha]_D^{20}$: -162.5° ($c = 0.2$ in CHCl_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_6$ (349.4) Ber. N 4.01 Gef. N 4.03

*N*⁴-[1.2; 3.4-Diisopropyliden-D-galakturonyl-(1.5)]-sulfanilamid (*IXd*): 1.0 g 1.2; 3.4-Diisopropyliden-D-galakturonsäure-(1.5) wird mit *Ia* wie vorstehend umgesetzt, das getrocknete, ölige *Säurechlorid* in 5 ccm absol. Aceton gelöst, und unter Kühlung werden 1.24 g *Sulfanilamid* in 10 ccm Aceton zugegeben. Der entstandene Kristallbrei wird nach 1 stdg. Stehenlassen mit viel Wasser verrührt, abgesaugt und aus 100 ccm Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.16 g (74.3%), Schmp. 268–270°, $[\alpha]_D^{20}$: -91.4° ($c = 0.525$ in Pyridin).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$ (428.5) Ber. N 6.54 S 7.48 Gef. N 6.63 S 7.46

1.2-Isopropyliden-3.5-benzal-glucuronsäure-(1.4)-chlorid (*Xb*): 1.0 g 1.2-Isopropyliden-3.5-benzal-glucuronsäure²⁴⁾ wird in 5 ccm absol. CHCl_3 mit 1.5 ccm *Ia* 1 Stde. auf 70° erwärmt und die hellgelbe Lösung i. Vak. völlig eingedampft. Der zurückbleibende Sirup kristallisiert nach kurzer Zeit durch. Das so erhaltene leicht zersetzliche *Säurechlorid* wird ohne weitere Reinigung umgesetzt.

1.2-Isopropyliden-3.5-benzal-glucuronsäure-(1.4)-azid (*Xc*): Aus 1.0 g *Xa* wie vorstehend erhaltenes *Säurechlorid* wird in 11 ccm Aceton unter Eiskühlung und Schütteln mit einer Lösung von 0.7 g *Na-Azid* in 2.5 ccm Wasser versetzt. Aus der klaren Lösung scheiden sich nach 2–3 Min. nadelförmige Kristalle ab. Nach 20 Min. wird mit Eiswasser verdünnt, abgesaugt und aus Aceton/Wasser kristallisiert. Ausb. 0.9 g (83.3%), Schmp. 93–94° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: $+13.2^\circ$ ($c = 2.106$ in Aceton).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6$ (347.3) Ber. N 12.10 Gef. N 12.03

1.2-Isopropyliden-3.5-benzal-glucuronsäure-(1.4)-anilid (*Xd*)

a) Aus dem aus 0.79 g *Xa* erhaltenen *Säurechlorid* in CHCl_3 -Lösung wie vorstehend. Ausb. 0.62 g (70%), Schmp. 219.5°, $[\alpha]_D^{20}$: $+16.3^\circ$ ($c = 1.53$ in Äthylacetat).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_6$ (397.4) Ber. N 3.53 Gef. N 3.53, 3.60

b) Aus *Xc*: Zu 0.68 g *Säureazid* in 6 ccm trockenem Äthylacetat wird unter Eiskühlung 1.0 ccm *Anilin* gegeben. Das homogene Reaktionsgemisch wird nach 18 stdg. Stehenlassen im Kühlschrank i. Vak. völlig eingedampft und der feste Rückstand wie oben aufgearbeitet. Ausb. 0.6 g (77%), Schmp. 219° (keine Depression mit obigem Produkt), $[\alpha]_D^{20}$: $+15.9^\circ$ ($c = 1.503$ in Äthylacetat).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_6$ (397.4) Ber. N 3.53 Gef. N 3.51

²³⁾ H. H. SELL und K. P. LINK, J. Amer. chem. Soc. 60, 1813 [1938].

²⁴⁾ L. ZERVAS und P. SESSLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1326 [1933].