

Zeitschrift für angewandte Chemie

41. Jahrgang S. 871—890

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 13

11. August 1928, Nr. 32

Trityläther in der Chemie der Zucker.

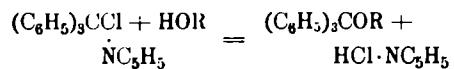
Von Prof. Dr. B. HELFERICH, Greifswald.

Vorgetragen in der Fachgruppe für organische Chemie auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 31. Mai 1928 in Dresden.

(Eingeg. 1. Juni 1928.)

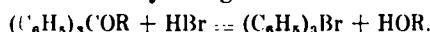
Einleitung.

Einige Äther des Tritanols¹⁾ mit einfachen Alkoholen sind schon seit längerer Zeit bekannt²⁾. Eine neuere, besonders milde und daher in vielen Fällen anzuwendende Methode der Darstellung besteht darin, daß man den Alkohol mit Tritylchlorid¹⁾ in Pyridin³⁾ zusammenbringt. Es bildet sich zunächst ein Additionsprodukt von Tritylchlorid an Pyridin, das dann, ähnlich wie die Additionsprodukte von Pyridin und Säurechloriden, mit vielen hydroxylhaltigen Substanzen sich in salzaures Pyridin und Trityläther umsetzt:



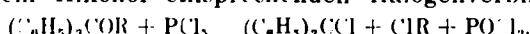
Die Reaktion geht langsam bei Zimmertemperatur vor sich; sie kann durch Erwärmen bis auf 100° erheblich beschleunigt werden. Einige Erscheinungen, die gelegentlich auftreten, sprechen dafür, daß nicht nur wie in der obigen Formulierung ein Molekül Pyridin sich an der Reaktion beteiligt, sondern daß pyridinreichere, komplexe Zwischenverbindungen anzunehmen sind⁴⁾.

Die Trityläther sind in Wasser meist schwer löslich. Viele von ihnen zeigen ein gutes Kristallisierungsvermögen. Sie sind gegen die hydrolyserende Wirkung von Wasser und von Laugen bis 100° meist sehr beständig. Dagegen sind sie gegen starke Mineralsäuren auch in großer Verdünnung sehr empfindlich: Bei Gegenwart von Wasser werden sie unter Umständen in wenigen Sekunden verseift. Aber auch bei Abwesenheit von größeren Mengen Wasser wirken Halogenwasserstoffsäuren in ebenso kurzer Zeit spaltend in den betreffenden Alkohol- und Tritylhalogenid:



In ihrem Verhalten gegen Laugen und Säuren zeigen demnach die Trityläther das gleiche Verhalten wie die Acetale. Es ist also die Möglichkeit einer vorübergehenden Besetzung, einer Maskierung, von alkoholischen Hydroxylgruppen durch Überführung in Trityläther gegeben.

Ein andere Reaktion der Trityläther ist ihre Spaltung durch Phosphorpenta-halogenid⁵⁾. Entsprechend der folgenden Gleichung führt sie zu Tritylchlorid und der dem Alkohol entsprechenden Halogenverbindung:



¹⁾ In dieser Arbeit ist eine in der neuen Auflage des Beilstein aufgenommene und wie mir scheint sehr praktische Abkürzung durchweg verwandt: Triphenylmethan = Tritan; Triphenylmethyl = Trityl; Triphenylcarbinol = Tritanol.

²⁾ Zum Beispiel Friedel, Crafts, Ann. de Chim. et de Phys. (6) 1, 503; Hemilian, Ber. Dtsch. chem. Ges. 7, 1208.

³⁾ Für die erheblichen Mengen Pyridin, die zu den Versuchen dieser Arbeit benötigt wurden, bin ich der Teerprodukt-Vereinigung des Ostens G. m. b. H., Berlin, zu Dank verpflichtet, die es mir zu einem niedrigen Preis und in hervorragender Reinheit geliefert hat.

⁴⁾ Fr. Ebel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2079 [1927].

⁵⁾ B. Helferich, W. Klein u. W. Schäfer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 1928, 79.

Die Reaktion geht bei 100° in wenigen Minuten vor sich, führt allerdings nicht immer mit guter Ausbeute zu dem Alkylhalogenid.

Besonders wichtig ist nun, daß die Bildung der Trityläther bei Verbindungen mit mehreren Hydroxylgruppen nach der oben angegebenen Methode bisher nur an primären Hydroxylen beobachtet wurde. So läßt sich von Glycerin leicht ein Monotriptylather⁶⁾



und ein Ditritylather



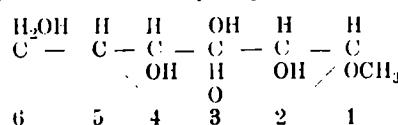
darstellen.

Die freigekommenen Hydroxyle können, z. B. mit Säurechlorid in Pyridin, an eine beliebige Säure verestert werden. Durch Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessig kann in wenigen Sekunden der Tritylrest wieder abgespalten werden, und da er sich als in Eisessig sehr schwer lösliches Tritylbromid fast quantitativ abscheidet, ist die Isolierung der außerdem entstandenen partiell acylierten Glycerine in einigen Fällen glatt möglich gewesen. Eine für das Laboratorium recht brauchbare Methode zur Darstellung reiner α, β -Diacylglycerine ist dadurch gegeben⁷⁾. Ebenso gelang auf diesem Wege zum erstenmal die einwandfreie Isolierung eines β -Acylglycerins⁸⁾.

Trityläther der Glucose.

Eine der Schwierigkeiten in der Chemie der Zucker beruht auf der Anwesenheit vieler, einander sehr ähnlicher Hydroxylgruppen. In einer einfachen Hexose sind es 5 Hydroxyle, in einem Hexosidisaccharid 8, in einem Trisaccharid sind es 11 usw. in einem Molekül. Wie eben am Glycerin gezeigt wurde, kann man mit der „Tritylathermethode“ primäre Hydroxyle vor anderen zur Reaktion bringen. Dies hat zu einigen Fortschritten in der Chemie der Zucker geführt. Entsprechend der Häufigkeit und der leichten Zugänglichkeit sind bisher in erster Linie Traubenzucker und einige seiner Derivate dazu verwandt worden.

Am einfachsten liegt die Aufgabe bei den einfachen Glucosiden, z. B. im α -Methyl-d-glucosid:



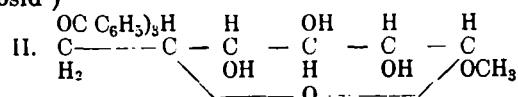
Hier ist nur ein primäres Hydroxyl vorhanden, und die Stereoisomerie am 1-Kohlenstoffatom, die bei freien Zuckern zur Bildung von Gemischen zweier Reihen von Verbindungen (α - und β -) führen kann, ist durch die Methoxylgruppe festgelegt. Dementsprechend verläuft die Reaktion mit Tritylchlorid und Pyridin, das bei diesen

⁶⁾ B. Helferich, P. E. Speidel u. W. Toeldte, Ber. Dtsch. chem. Ges. 1923, 766.

⁷⁾ B. Helferich u. H. Sieber, Ztschr. physiol. Chem. 170, 31 [1927].

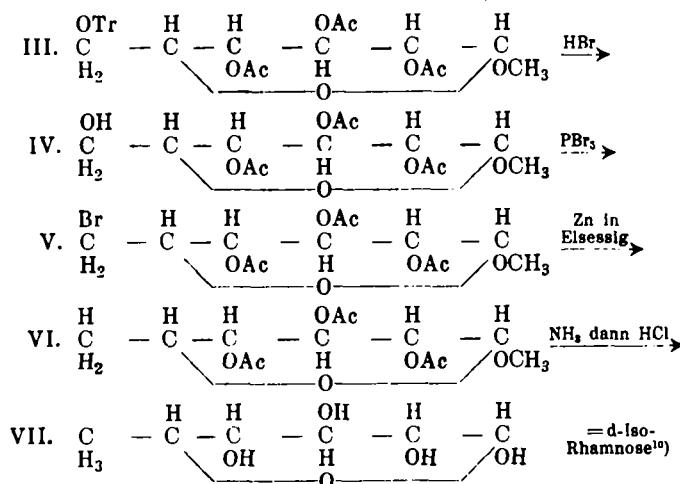
⁸⁾ B. Helferich u. H. Sieber, Ztschr. physiol. Chem. 175, 311 [1928].

Reaktionen mit Zuckern und Zuckerderivaten immer auch als Lösungsmittel dient, in recht guter Ausbeute zu einem schön kristallisierenden Mono-trityl- α -methyl-d-glucosid¹⁰).



Der Beweis für die 6-Stellung der Tritylathergruppe ist auf folgende Weise geführt: Die drei freien Hydroxyle sind mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bei Zimmertemperatur leicht zu acetyliert (III). Mit Bromwasserstoff in Eisessig wird der Tritylrest als Tritylbromid abgespalten (s. o.), und es resultiert ein Triacetyl- α -methyl-d-glucosid (IV), dessen freie Hydroxylgruppe bei Zimmertemperatur mit Phosphorpentabromid in ein Bromtriacetyl- α -methyl-d-glucosid (V) übergeführt werden kann. In ihm läßt sich mit Zink und Eisessig das Brom durch Wasserstoff ersetzen (VI), und dann durch vollständige Verseifung der Acetyle und des 1-Methoxyls eine Hexose gewinnen, die mit einer von E. Fischer dargestellten, nach Konstitution und Konfiguration sicher bekannten Methylpentose (VII)¹⁰), der Isorhamnose identisch ist. Aus diesem Resultat muß rückwärts geschlossen werden, daß auch das Brom, damit die freie OH-Gruppe, damit die Tritylathergruppe, am Kohlenstoff 6 der Glucose sitzt.

Der hier ausführlich angegebene Beweis für die 6-Stellung der Tritylathergruppe in dem Derivat des Methyl-d-glucosids gilt in gleicher Weise auch für die Monotrityläther der Glucose und des β -Methylglucosids



Durch die Tritylathermethode sind demnach zugänglich und in ihrer Konstitution (und Konfiguration) sicher bekannt vom α -Methylglucosid, vom β -Methylglucosid und von der Glucose:

1. die 6-Trityläther, in denen die übrigen Hydroxyle frei sind (s. Formel II),

2. Derivate, in denen das 6-Hydroxyl, das reaktionsfähigste, frei ist, dagegen die anderen Hydroxyle durch Acyl maskiert (s. Formel IV),

3. Derivate, in denen das 6-Hydroxyl durch Chlor, Brom oder Jod ersetzt ist und die anderen Hydroxyle entweder durch Acyl besetzt (s. Formel V) oder auch frei.

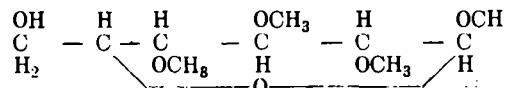
Auch diese Substanzen sind nicht Selbstzweck. Sie ermöglichen aber eine Reihe von Reaktionen, die für die Chemie der Zucker in verschiedenen Richtungen nützlich geworden sind:

¹⁰ B. Helferich u. J. Becker, LIEBIGS Ann. 440, 1 [1924]; B. Helferich, W. Klein u. W. Schäfer, LIEBIGS Ann. 447, 19 [1926].

¹¹ E. Fischer u. Zach, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 3761 [1912].

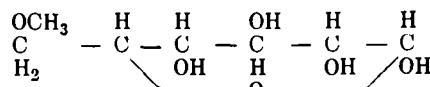
1. Darstellung partiell methylierter Zucker.

Von W. N. Haworth und seinen Mitarbeitern¹¹) wurde der 6-Trityläther der d-Glucose durch vollständige Methylierung und nachfolgende vorsichtige Spaltung mit Säuren in 2,3,4-Trimethyl- β -methyl-d-glucosid



übergeführt, eine Substanz, die zur Sicherstellung der Konstitution von Melibiose gedient hat.

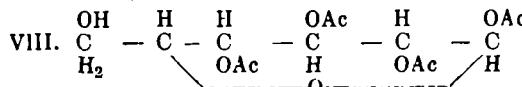
Durch Methylierung der Verbindung IV und Abspaltung der Acetylgruppen mit Alkali, der 1-Methoxylgruppe mit Säure konnte ein 6-Methylderivat der Glucose



hergestellt und durch Derivate, z. B. das Osazon, charakterisiert werden. Der gleiche Äther wurde von R. Kuhn¹²) als Spaltprodukt des Methyltrihexosans, eines Abbauproduktes der Stärke, gewonnen und von ihm mit dem synthetischen Produkt identifiziert. Es wurde dadurch ein Beitrag zur Konstitutionsfrage des Trihexosans und damit der Stärke geliefert.

2. Acylwanderung an partiell acylierten Zuckern.

Bei partiell acylierten Poly-hydroxylverbindungen (Phenolen, Glycerin), ist schon oft eine eigentümliche Wanderung von Acylgruppen beobachtet. In der Zuckerguppe konnte ähnliches angenommen werden. Bei Phosphorsäureestern der Zucker spielt diese Acylwanderung auch in der Natur sicher eine Rolle. Die β -1,2,3,4-Tetracetylglucose



ist ein Beispiel für eine solche Acylwanderung in der Zuckerguppe. Die Substanz lagert sich in eine andere Tetracetylglucose um, in der nur die Hydroxylgruppe an einer anderen Stelle steht, dagegen das 6-Hydroxyl im Gegensatz zum Ausgangsmaterial acetyliert ist. Der Verlauf dieser Acylwanderung konnte durch Verfolgung der Drehung qualitativ und quantitativ unter verschiedenen Bedingungen beobachtet werden, eine Möglichkeit, die die bisher beobachteten Acylwanderungen an optisch inaktivem Material nicht bieten.

Die Resultate seien kurz zusammengefaßt:

In wässriger Lösung wird die Acylwanderung durch Spuren von Alkali, z. B. 1/1000-Natronlauge, sehr beschleunigt. Schon die Alkalität gewöhnlichen Glases ruft die Acylwanderung hervor. Der Verlauf entspricht in diesem Falle dem einer monomolekularen Reaktion¹³):

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{A - E}{D - E}$$

A = Anfangsdrehung; E = Enddrehung (Drehung der ungelagerten Sbst.)

D = beobachtete Drehung nach der Zeit t (in Std.)

$$A = +0,48; E = -0,67$$

t:	2	4	6	8	10	12,5	15	23,5
D:	+0,44	0,36	0,31	0,23	0,20	0,16	0,12	0,05
k:	0,0097	0,0119	0,0114	0,0126	0,0121	0,0113	0,0109	0,0087

¹¹ Charlton, W. Haworth u. Hickinbottom, Journ. chem. Soc. London 1927, 1529.

¹² R. Kuhn u. W. Ziese, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2314 [1926].

¹³ B. Helferich u. W. Klein, LIEBIGS Ann. 450, 227 [1926].

Die Acylwanderung führt zu einem Gleichgewicht zwischen den beiden Tetracetylglucosen, das, ausgehend von beiden Substanzen — bei gleicher Konzentration und unter gleichen Bedingungen —, erreicht werden kann.

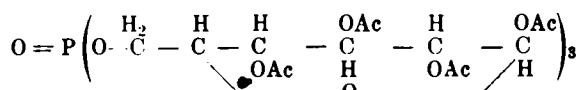
In Chloroformlösung ist keine Acylwanderung beobachtet worden.

Beim Schmelzen dagegen tritt ebenfalls Acylwanderung ein. Dabei spielt das Gefäßmaterial eine wesentliche Rolle: Gewöhnliches Glas beschleunigt, ebenso wie in wässriger Lösung, Jenaer Geräteglas und Quarzglas dagegen wenig oder gar nicht. Bemerkenswerter Weise tritt dagegen in Platin die Umlagerung wieder sehr rasch ein.

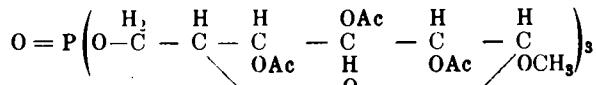
Die neue Tetracetylglucose wurde durch eine p-Toluolsulfoverbindung charakterisiert. Ob in ihr die freie Hydroxylgruppe am 4- oder am 2-Kohlenstoffatom sitzt, ist noch unsicher.

3. Phosphorsäureester der Glucose von definierter Konstitution:

Von der 1,2,3,4- β -Tetracetylglucose und von dem 2,3,4-Triacetyl- α -methylglucosid konnten mit Phosphorusoxychlorid in Pyridin sehr glatt tertiäre Phosphorsäureester hergestellt werden, deren Konstitution durch eben diese Synthese sichergestellt ist:



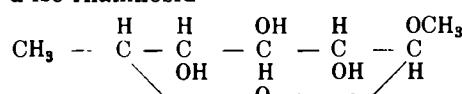
und



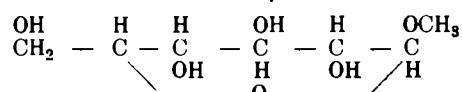
Bei weiterer Untersuchung können diese Substanzen vielleicht zur Konstitutionsaufklärung der in der Natur vorkommenden Glucose-Phosphorsäureester beitragen.

4. Beiträge zur Spezifität der Fermente:

Nach einer Beobachtung von Emil Fischer wird β -Methyl-d-iso-ramnosid



von Emulsin ebenso wie das β -Methyl-d-Glucosid



in Methylalkohol und den freien Zucker gespalten¹⁴⁾. Das über den Tritylather des α -Methyl-d-glucosids dargestellte entsprechende α -Methyl-d-iso-ramnosid ermöglichte die gleiche Prüfung für die α -Glucosidase der Hefe. Es zeigte sich in diesen Fall, daß anders als bei der β -Glucosidase des Emulsins, keine Spaltung eintritt¹⁵⁾, daß also die α -Glucosidase noch empfindlicher gegen Veränderungen an ihrem Substrat ist, als das β -spaltende Ferment.

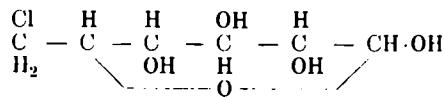
Eine gleiche Empfindlichkeit gegen Änderungen des Substrats bei beiden Fermenten wurde festgestellt, wenn im α - oder im β -Methylglucosid nach den oben beschriebenen Methoden die 6-Hydroxylgruppe methyliert war, oder wenn sie durch Chlor oder Brom ersetzt war. In allen Fällen war keins der beiden Fermente mehr in

¹⁴⁾ E. Fischer u. Zach, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 3764 [1912].

¹⁵⁾ B. Helferich, W. Klein u. W. Schäfer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 79 [1926].

der Lage, eine praktisch bemerkbare Spaltung zu erzielen.

Ebenso wurde festgestellt, daß das d-Glucose-6-chlorhydrin



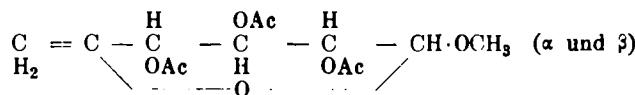
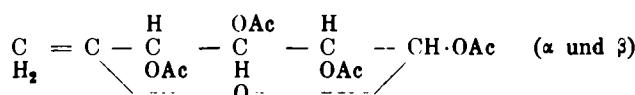
von Hefeenzyme nicht mehr angegriffen wird.

Die Spezifität der Fermente, ihre Einstellung auf ein bestimmtes Substrat, an dem wenig oder nichts geändert werden kann, ist deswegen des näheren Studiums wert, weil dadurch eine genauere Kenntnis der Fermente selbst mit angebahnt wird.

5. Darstellung von Derivaten einer ungesättigten Anhydroglucose.

Sehr häufig haben in anderen Gebieten der organischen Chemie die Halogenderivate eine wesentliche Rolle als Zwischenprodukte im Laboratorium gespielt. Auch in der Zuckerguppe ist dies mehrfach der Fall gewesen. Die Möglichkeit, beliebige 6-Halohydine der Glucose und ihrer Glucoside darzustellen, liefert hierfür ein neues Beispiel: Aus Acetylervaten von 6-Halohydinen der Glucose, des α - und des β -Methylglucosids ließ sich mit unerwarteter Leichtigkeit Halogenwasserstoff abspalten. Am besten gelingt diese Reaktion durch Schütteln der Jodhydrine bei Zimmertemperatur in absolutem Pyridin mit gewissen Silbersalzen. Da bei Gegenwart von Wasser die Reaktion wesentlich schlechter verläuft, darf man wohl schließen, daß es sich um eine Reaktion handelt, die Komplexverbindungen des Pyridins als Zwischenprodukte zur Grundlage hat.

Die entstehenden Substanzen zeigen eine für die Zuckerguppe ungewöhnliche Kristallisationsfähigkeit. Sie besitzen eine durch Anlagerung von Halogen leicht qualitativ und quantitativ nachweisbare Doppelbindung. Nach der Darstellung und nach ihren Eigenschaften sind sie in der folgenden Weise zu formulieren:

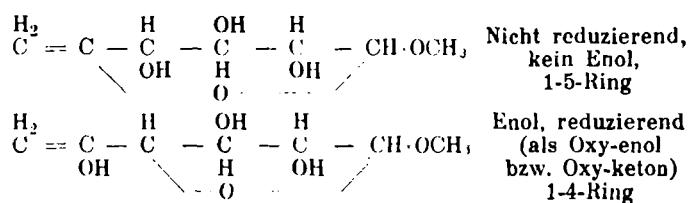


Es sind also Derivate einer ungesättigten Anhydroglucose, die durch Abspaltung von Wasser am 6- und 5-Kohlenstoffatom entstanden ist. Als Name für diese Verbindung wird, in Anlehnung an „Glucosan“, d. i. Glucose anhydrid ohne Doppelbindung, Glucoseen vorgeschlagen. Die oben angeführten Verbindungen sind also α - und β -Tetracetyl-d-glucoseen, α - und β -Methyl-triacetyl-d-Glucoseenid.

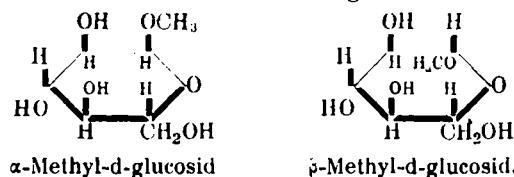
Die beiden letzteren Verbindungen lassen sich durch vorsichtige Verseifung in acetylfreie Verbindungen überführen. Diese beiden Substanzen beweisen erneut den von Haworth¹⁶⁾, von Hess¹⁷⁾ u. a. begründeten 1,5-Sauerstoffring (Amylenoxyd-Ring, Pyranring) im α - und β -Methylglucosid: Beide Substanzen reduzieren nicht Fehling'sche Lösung und zeigen keinerlei Enolreaktionen. Beides müßte aber der Fall sein, wenn in ihnen ein anderer, z. B. der 1,4-Sauerstoffring vorläge:

¹⁶⁾ Zusammenfassung Haworth, Helv. chim. Acta 11, 534 [1928].

¹⁷⁾ Micheel u. K. Heß, LIEBIGS Ann. 450, 21.



Der so erneut und unabhängig von den bisherigen Wegen geführte Beweis für den 6-Ring (Amylenoxyderring (im α - und β -Methylglucosid und damit in den zahlreichen diesen entsprechenden „normalen“ Glucose-derivaten lässt für den Vorschlag von Haworth¹⁰), dies in der Schreibweise auszudrücken, ein recht rasches Durchdringen wünschen. Es sei die von ihm vorgeschlagene Schreibweise in der die Stereochemie der Zucker besser als bisher wiedergebenden Form auch für den Schluss dieses Aufsatzes durchgeführt:



Auch das freie Glucoseen wurde, bisher allerdings nicht in kristallisierter Form, hergestellt. Am interessantesten schien die Prüfung auf Gärfähigkeit mit Hefe. Es konnte keine Gärung festgestellt werden. Es ist also jedenfalls kaum als normales Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung anzunehmen.

Daß es aber trotzdem in der Natur eine Rolle spielen kann, scheint nicht ausgeschlossen. Vielleicht führt es zu Methylpentosen, vielleicht hat es eine Beziehung zu Holzbestandteilen. Dafür scheint eine Rotfärbung mit Phloroglucinsalzsäure zu sprechen, die in konzentrierten Lösungen nach wenigen Minuten in eine harzige Fällung übergeht und die äußerlich an die bekannte Holzreaktion erinnert. Dafür spricht weiter, daß im Holz ungesättigte Zuckerbestandteile nachgewiesen sind¹⁸). Das Glucoseen verharzt mit konzentrierten Säuren leichter und rascher als Glucose. Mit Alkalien färbt es sich momentan gelb, Fehlingsche Lösung reduziert es schon bei Zimmertemperatur sehr kräftig. Vielleicht ist es auch ein Zwischenprodukt bei der Darstellung von Lävulinsäure aus Hexosen.

6. Synthese von Disacchariden, Tri- sacchariden und dem Acetat eines Tetrasaccharid.

Das bisher erfolgreichste Gebiet für die Verwendung von Trityläthern in der Zuckergruppe ist die Synthese von *Di- und Mehr-Sacchariden*.

Hier machte sich bei den früheren Versuchen das Vorhandensein mehrerer ähnlich reagierender Hydroxyle besonders störend bemerkbar. Ausgehend von der wohldefinierten, nach ihrer Konstitution sicherstellten 1,2,3,4-Tetracetyl- β -d-glucose (mit freiem δ -Hydroxyl) (VIII) konnten durch Kuppelung mit Acetohalogenenonen mit Silberoxyd in indifferenten Lösungsmitteln Disaccharide hergestellt werden, deren Verknüpfungsstelle durch die Synthese genau definiert ist, deren Konstitution und — soweit es die Kenntnis der verwandten Acetohalogenverbindung gestattet — Konfiguration damit sichergestellt ist.

Auf diese Weise gelang es, synthetisch dazustellen¹⁰⁾ und damit die Gentiose synthetisch darzustellen.

¹⁸⁾ W. Fuchs, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 776 [1927].

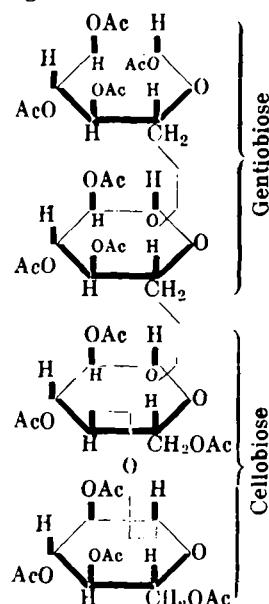
19) W. Fuchs, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 716 [1927].
 19) B. Helferich, Karl Bäuerlein, Fr. Wiegand, LIEBIGS Ann. 447, 27 [1926]. B. Helferich u. W. Klein, LIEBIGS Ann. 450, 219 [1926].

glucose endgültig zu definieren. Ebenso konnte ein in manchen Glucosiden und glucosidischen Bestandteilen von Rinden aufgefunder Zucker, die Primveroze, als eine 6-Xylosido-glucose identifiziert werden²⁰). In jüngster Zeit gelang die Synthese der Vicianose²¹), die damit endgültig als eine 6- β -l-Arabinosido-d-glucose charakterisiert ist. Damit sind von etwa acht aus der Natur isolierten reduzierenden Disacchariden drei durch Synthese nach der Konstitution ihrer Verknüpfungsstelle sichergestellt. Bei einem vierten Disaccharid, der Melibiose, konnte die Synthese ebenfalls wesentlich zur Bestimmung der Konstitution und Konfiguration beitragen. Die synthetisch hergestellte 6- β -d-Galaktosido-glucose erwies sich als nicht identisch, als sicher verschieden von dem natürlichen Zucker. Die früher für die Melibiose angenommene Formulierung mußte daher verlassen werden²²). Inzwischen hat Haworth eine α -Bindung an der Verknüpfungsstelle sehr wahrscheinlich machen können²³).

In letzter Zeit ist ein kristallisiertes Gentiobiose-12-Bromhydrin hergestellt, daß die Aussicht zu weiteren Umsetzungen bietet^{21).}

Die Verwendung von Acetohalogen-disacchariden zu dieser Synthese führt zu synthetischen Trisacchariden²⁴⁾ deren Bau durch diese Herstellung ebenfalls sicher steht. Die bisher dargestellten erwiesen sich mit keinem aus Naturprodukten isolierten Trisaccharid identisch. Immerhin kann man dadurch für die Naturprodukte die Konstitution der synthetischen Substanzen ausschließen.

Schließlich wurde, trotz des wegen schlechter Ausbeuten recht mühseligen Weges auch das Tetra-dekacetat eines Tetrasaccharids synthetisch hergestellt, das nach seiner Synthese als $12\text{-}\beta\text{-Celllobiosido-gentibiose}^{21)}$ sichergestellt ist:



Das acetylfreie Tetrasaccharid konnte bisher aus Mangel an Material nur in Lösung und in amorphem Zustand untersucht werden. Es reduziert Fehling'sche

20) B. Helferich u. H. Rauch, LIEBIGS Ann. 455, 168 [1927].

168 [1927].
21) Nach noch unveröffentlichten Versuchen von Helferich mit Brederek, Collatz, Himmern, Dumont, Leete u. a.

²²) B. Helferich u. H. Rauch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2655 [1926].

23) W. Haworth, J. V. Loach u. M. W. Lony, Journ. chem. Soc. London 1928, 3146.

24) B. Helferich u. W. Schäfer, LIEBIGS Ann. 450, 229 [1926].

Lösung in der Hitze, gibt ein auch in kaltem Wasser lösliches Osazon und zeigt keinerlei Andeutung von Schwerlöslichkeit in Wasser.

Diese bisher ausprobierten Möglichkeiten der Trityläther, die von dem Traubenzucker oder seinen Derivaten ausgehen, werden sich in allen erwähnten, wohl auch noch in einigen neuen Richtungen erweitern lassen.

Eine Erweiterung dieser Möglichkeiten ist nun auch durch Übertragung auf andere Zucker gegeben. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß auch bei der Fructose ein Trityläther in einheitlicher, kristalliner Form erhalten werden kann²¹⁾), der eine neue Tetraacetyl-fructose zugänglich gemacht hat. Ebenso sind ähnliche Reaktionen bei der Mannose geglückt²¹⁾). Von natürlichen Glucosiden sind bisher das Salicin und das Amygdalin mit Erfolg herangezogen worden²¹⁾). Auch von Cellulose und von Stärke sind Trityläther hergestellt worden²⁵⁾.

²³⁾ B. Hellerich u. H. Koester, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 587 [1924].

Die Trityläther in der Zuckerchemie sind nicht Selbstzweck. Daß die mit ihnen erreichten Fortschritte auch auf andere, vielleicht einfachere, Weise erreicht werden können, ist durchaus möglich. Hauptzweck dieser Arbeiten ist es, eine nach Konstitution und Konfiguration sichere Grundlage für die Zucker der Natur und ihre Abbauprodukte zu schaffen. Damit geht Hand in Hand die Erschließung neuer Umsetzungsmöglichkeiten, neuer chemischer Möglichkeiten in dem Gebiet der Zucker überhaupt, d. h. in dem Material, das uns die Natur in bei weitem größter Menge von allen Stoffen der lebenden Welt Jahr für Jahr produziert und zur Verfügung stellt.

Es ist mir zum Schluß eine angenehme Pflicht, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für ihre Unterstützung mit Apparaten und Chemikalien bei fast allen diesen Untersuchungen zu danken. Und weiter habe ich den zahlreichen Mitarbeitern zu danken, die mich bei den Arbeiten über die Trityläther in der Chemie der Zucker aufs beste unterstützt haben und noch unterstützen.

[A. 103.]

Die Vermögenssteuer des Chemikers nach dem Vermögensstande vom 1. Januar 1928.

Von Steuersyndikus Dr. jur. et rer. pol. BRÖNNER, Berlin W 9.

(Eingeg. 3. Mai 1928.)

Die Vermögenssteuerveranlagung für 1928 — grundsätzlich nach dem Vermögensstande von 1. Januar 1928 — auf Grund der abgegebenen Steuererklärungen steht bevor. Es handelt sich um eine völlig neue Bewertung des Vermögens, die sich u. a. auch auf die Grundstücke erstreckt.

Das Berufsvermögen des Chemikers, d. h. die Gegenstände, die der Ausübung seines freien Berufes dienen, sind insoweit als Betriebsvermögen in der Vermögensaufstellung anzugeben, als ihr Wert den Betrag von 6000 RM. übersteigt. Es wird also zunächst der Gesamtwert der dem Berufe gewidmeten Gegenstände festgestellt und sodann von diesem 6000 RM. abgezogen. Die Bewertung der Einrichtung, Geräte, Materialien usw. erfolgt mit dem sogenannten gemeinen, d. h. Verkaufswert, unter der Voraussetzung, daß die Berufstätigkeit fortgesetzt wird.

Auch die Außenstände gehören zum Betriebsvermögen, solange der Chemiker nicht anderweit über sie verfügt, sie also z. B. seinem Kapitalvermögen durch Anlegung in Wertpapieren zugeführt hat. Das Finanzamt ist also, wie der Reichsfinanzhof in einem Urteil vom 11. Oktober 1927 (IA 327/27) ausdrücklich entschieden hat, bis zu der Freigrenze von 6000 RM. nicht berechtigt, sie zum steuerpflichtigen Vermögen zu rechnen. Ob der Chemiker die Forderungen aus seinem Betriebsvermögen herausnehmen will, steht in seinem freien Ermessen; er hat, wie der Reichsfinanzhof ausdrücklich festgestellt hat, nicht etwa die Verpflichtung, Dinge, die für den Beruf nicht mehr gebraucht werden, abzustossen oder sie einer anderen — vollsteuerpflichtigen — Vermögensart zuzuführen.

Ganz ausgenommen von der Heranziehung zur Vermögenssteuer sind die Gegenstände, die der Ausübung eines der reinen Wissenschaft gewidmeten freien Berufs dienen. Als solcher ist jedoch ein freier Beruf nach einem Erlass des Reichsfinanzministers (III v. 4223) nur dann anzusehen, wenn er sich auf die schöpferische und forschende Tätigkeit, die Lehr-, Vortrags- und Prüfungstätigkeit sowie die schriftstellerische Tätigkeit beschränkt, unter der Voraussetzung, daß es sich dabei überhaupt um eine wissenschaftliche Tätigkeit handelt. Die Zurechnung zu einem solchen Berufe wird auch durch eine im beschränkten Umfange nebenher ausgeübte Gutachertätigkeit als Sachverständiger nicht ausgeschlossen. Das Berufsvermögen ist in diesen Fällen völlig steuerfrei. Das Finanzamt kann bei aus diesem Grunde zweifelhafter Steuerpflicht nach einer Ministerialverfügung (III v. 100) Angaben über die Höhe des Berufsvermögens erst verlangen, wenn die Frage geklärt ist, ob der Steuerpflichtige nicht einen der reinen Wissenschaft gewidmeten Beruf ausübt.

Die Bewertungsvorschriften für die sonstigen Vermögensgegenstände ergeben sich aus der Anleitung zur Vermögenserklärung. Darauf hingewiesen sei, daß Rechte auf Geldrenten oder andere wiederkehrende Nutzungen und Leistungen (z. B. Altenteile, Nießbrauch) als Vermögensteile nur steuerpflichtig sind, wenn sie auf Lebenszeit oder auf die Dauer von mindestens zehn Jahren auf Grund einer letztwilligen Verfügung, Schenkung, Familienstiftung oder hausgesetzlichen Bestimmung oder auch als Gegenleistung für die Übergabe von Vermögenswerten (z. B. Rentenkauf) gewährt werden; ferner der Wert der Rente oder der Nutzung 1000 RM. jährlich übersteigt. Auch muß die Verpflichtung zur Gewährung der Rente in rechtsverbindlicher Form übernommen sein. Unter den gleichen Voraussetzungen kann der Rentenverpflichtete die Rentenschuld in der Vermögensaufstellung absetzen, und zwar hier ohne Rücksicht auf die Höhe der Rente.

Bezüglich der Berechnung der Vermögenssteuer, deren Richtigkeit im Steuerbescheid von dem Steuerpflichtigen nachzuprüfen sein wird, bestehen häufig Unklarheiten. Nach der letzten Gesetzesänderung beträgt die Vermögenssteuer regelmäßig 5 v. T., bei einem abgerundeten Vermögen bis zu 10 000 RM. jedoch 1 v. T., über 10 000 bis 20 000 RM. 2 v. T., bis 30 000 RM. 3 v. T., bis 50 000 RM. 4 v. T. Diese niedrigeren Steuersätze gelten jedoch nur, wenn das Vermögen die bezeichneten Grenzen nicht übersteigt. Bei Vermögen über 50 000 RM. beträgt also die Steuer auch für die darunter bleibenden Vermögensteile 5 v. T. Andererseits kommen für Vermögen über 250 000 RM. die höheren Steuersätze in Frage: bis 500 000 RM. 5,5 v. T., bis 1 000 000 RM. 6 v. T. usw. Dabei ist aber zu beachten, daß der Vermögenssatz z. B. für Grundvermögen sowie landwirtschaftliches Vermögen oder auch gewerbliches Betriebsvermögen stets nur 5 v. T. beträgt.

Die allgemeine steuerfreie Grenze für die Vermögenssteuer beträgt 5000 RM.; wird sie überschritten, so unterliegt das ganze Vermögen der Vermögenssteuer. Die Freigrenze erhöht sich jedoch auf 10 000 RM., wenn das Einkommen 1927 3000 RM., bei Vorhandensein von 2 Kindern 4000 RM., von 3 oder 4 Kindern 5000 RM., von mehr Kindern 6000 RM. nicht übersteigen hat, bei über 60 Jahre alten oder erwerbsunfähigen Steuerpflichtigen auf 20 000 RM., wenn das Einkommen 1927 5000 RM., bei Vorhandensein von mehr als 2 Kindern 6000 RM. nicht übersteigen hat, auf 30 000 RM. bei einem Einkommen 1927 von 4000 RM. bzw. 5000 RM. Die genannte Altersgrenze muß am 1. Januar 1928 erreicht sein. Bei Ehegatten kann das Alter oder die Erwerbsunfähigkeit auch der Ehefrau entscheiden, wenn sie zum Erwerb des Vermögens wesentlich beiträgt oder beigetragen hat.

[A. 87.]