

oder ihre Lösung in Chloroform hinzu. Aus 3.4 g Sulfurylchlorid, 10 g Pyridin und 1.5 g Eisessig oder 3 g Benzoesäure können auf diese Weise bis zu 3.3 g *N*-Pyridinium-sulfonsäure gewonnen werden.

In dem chloroformischen Filtrat befinden sich die entsprechenden Acylchloride gleich in ihrer reaktionsfähigen Form, so daß das Filtrat ohne weiteres zu

Acylierungen

dienen kann. So kann beispielsweise dasjenige, welches bei dem Versuche mit Benzoesäure erhalten wurde, zur Benzoylierung des Anilins Verwendung finden. Es wird zu diesem Zweck mit 2.3 g Anilin versetzt, dann zur Entfernung des Pyridins nacheinander mit verd. Salzsäure, Wasser, Soda-Lösung und abermals mit Wasser gewaschen und schließlich mit Natriumsulfat getrocknet. Schon beim Trocknen scheidet sich Benzanilid aus. Die Lösung ergibt nach dem Abdestillieren des Chloroforms gegen 2.5 g Benzanilid vom Schmp. — nach dem Umkristallisieren aus Alkohol — 160—163° (unkorr.).

Es sei noch eine Acetylierung des β -Naphthols beschrieben, bei welcher die Essigsäure gleichzeitig als Lösungsmittel für die reagierenden Stoffe dient. Zu 12 g Pyridin in 20 g Eisessig gibt man unter guter Kühlung 3.4 g Sulfurylchlorid und darauf 3.3 g β -Naphthol. Nach ungefähr 30 Min. gießt man in Wasser. Das hierbei ausgeschiedene, erstarnte Öl wird abfiltriert, in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit Soda-Lösung und dann mit Wasser ausgewaschen. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleiben 3.6 g β -Naphthol-acetat vom Schmp. 69° (unkorr.).

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche für die Durchführung der Arbeit Mittel zur Verfügung stellte, spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

216. Hans Heinrich Schlubach und Wolfgang Rauchenberger: Über die Methylierung der Hexose-diphosphorsäure.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 12. März 1927.)

Eine Notiz von W. T. J. Morgan: Methylderivate der Hexose-diphosphorsäure¹⁾ veranlaßt uns, schon jetzt das Ergebnis unserer, in der gleichen Richtung liegenden Versuche mitzuteilen.

Da Morgan bei der direkten Methylierung der freien Säure und ihrer Natrium- oder Bariumsalze mit Silberoxyd und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung zu unbefriedigenden Ergebnissen gelangte, methylierte er zunächst die freie, reduzierende Hydroxylgruppe der Hexose-diphosphorsäure nach der Methode von Emil Fischer und erhielt so ein Gemisch der beiden stereoisomeren Methyl-diphosphorsäure-hexoxide, das sich durch fraktionierte Krystallisation der Brucin-Salze und fraktionierte Fällung der Bariumsalze in seine Komponenten zerlegen ließ. Die weitere Methylierung dieser Verbindungen wurde in Aussicht gestellt.

Wir sind auf einem einfachen Wege direkt und mit guten Ausbeuten zu der permethylierten Hexose-diphosphorsäure gelangt, indem wir von dem von W. J. Young²⁾ beschriebenen Silbersalz ausgingen, dieses zunächst mit

¹⁾ Chem. u. Ind. 46, 129 [1927].

²⁾ Proceed. Roy. Soc. B. 81, 538 [1909].

Jodmethyl allein behandelten und in dem entstandenen Tetramethylester mit Jodmethyl und Silberoxyd in der bekannten Weise drei weitere Methylgruppen einführten. Der Heptamethyl-hexose-diphosphorsäure-ester ließ sich ohne Zersetzung im Vakuum destillieren und zeigte die erwartete Zusammensetzung.

Mit der Spaltung dieser Verbindung sind wir beschäftigt.

Beschreibung der Versuche.

1. Silbersalz der Hexose-diphosphorsäure.

Als Ausgangsmaterial diente uns ein besonders reines, von anorganischem Phosphat freies Candiolin, das wir dem Entgegenkommen der I.-G. Farbenindustrie A. G., Werk Elberfeld, verdanken. Wir haben uns durch Darstellung und Analyse seines schön krystallisierenden Brucin-Salzes³⁾ noch besonders von seiner Reinheit überzeugt.

Die in der Vorschrift von W. J. Young gegebene Vorsichtsmaßregel, bei rotem Licht zu arbeiten, erwies sich als unnötig, denn das reine Silbersalz war auch bei Tageslicht beständig.

30 g aus Candiolin nach der Vorschrift von C. Neuberg und S. Sabetay⁴⁾ hergestelltes reines Calciumsalz wurden mit 18 g Natriumoxalat (ber. 19 g) in 450 ccm Wasser bis zum Verschwinden der Oxalat-Reaktion geschüttelt, was etwa 12 Stdn. in Anspruch nahm; die von Calciumoxalat abfiltrierte Lösung wurde unter Kühlung mit 60 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser und 550 ccm 96-proz. Äthylalkohol versetzt, der voluminöse Niederschlag des Silbersalzes mit 50-proz. Alkohol gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet. Er hielt hartnäckig Wasser zurück und war erst nach längerem Stehen über Phosphorpentoxid im Hochvakuum vollständig zu entwässern. Ausbeute: 51 g = 92 %.

0.1669 g Sbst.: 0.1224 g AgCl. — $C_6H_{10}O_{12}P_2Ag_4$. Ber. Ag 56.21. Gef. Ag 55.19.

2. Tetramethyl-hexose-diphosphorsäure-ester.

Das scharf getrocknete Silbersalz wurde mit Jodmethyl überschichtet, die spontan einsetzende Reaktion durch Kühlung gemildert, dann noch 4 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Der nach Abdampfen des überschüssigen Methyljodids hinterbleibende Rückstand wurde im Soxhlet-Apparat erschöpfend mit Methylalkohol extrahiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein schwach gelbliches Öl.

$n_D^{19} = 1.4648$; $[\alpha]_D^{19} = +20.22^\circ$ (c = 0.3956 in Methylalkohol.)

0.0859 g Sbst.: 0.1944 g AgJ. — $C_{10}H_{22}O_{12}P_2$. Ber. OCH₃ 31.32. Gef. OCH₃ 29.91.

3. Heptamethyl-hexose-diphosphorsäure-ester.

Der Tetramethylester wurde zuerst mit dem Zehnfachen der berechneten Menge an Jodmethyl und Silberoxyd, dann mit der doppelten Menge nachmethyliert und der gebildete Heptamethylester wie oben isoliert. Ausbeute: 24.3 g = 86 %. Er ging bei 130—140° (0.01 mm) ohne Zersetzung über.

$n_D^{19} = 1.4457$; $[\alpha]_D^{19} = +20.77^\circ$ (c = 1.3720 in Chloroform D. A. B. V.)

0.0607 g Sbst.: 0.2274 g AgJ. — $C_{18}H_{28}O_{12}P_2$. Ber. OCH₃ 49.51. Gef. OCH₃ 49.55.

³⁾ G. Emden und M. Zimmermann, Ztschr. physiol. Chem. **141**, 230 [1924].

⁴⁾ Biochem. Ztschr. **161**, 240 [1925].