

versetzt. Dabei schied sich eine braune, plastische Masse ab, die beim Behandeln mit kaltem Wasser fest wurde. Sie wurde gepulvert und zur Reinigung mit Wasser und darnach mit Benzol und Äther digeriert. Das braune Pulver erweichte, genau wie das von Klason beschriebene, künstlich dargestellte Naphthylamin-Salz, in feuchtem Zustande unter  $100^{\circ}$  zu einer pechartigen Masse. Völlig lufttrocken schmolz es erst bei höherer Temperatur unter Zersetzung. Es wurde durch Kalilauge gelöst.

0.1610 g Stbst.: 0.3526 g  $\text{CO}_2$ , 0.0881 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2253 g Stbst.: 0.1409 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1673 g Stbst.: 5.30 ccm N ( $0^{\circ}$ , 749 mm).

	Gef.	Von Klason gefunden:	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ + $\text{H}_2\text{SO}_3$ + $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ + $\text{H}_2\text{SO}_3$ + $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$	Ber. für Coniferyl- aldehyd + $\text{H}_2\text{SO}_3$ + $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$
C	59.73	59.42	59.31	61.51	59.55
H	6.12	5.50	6.09	6.19	5.21
S	8.59	8.12	8.79	8.21	7.94
N	3.78	—	3.84	3.59	3.47

Man sieht, daß die theoretischen Zahlen der Naphthylamin-Salze der aus den Aldehyden  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$  und  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , sowie ihren Mischungen gebildeten Sulfonsäuren sämtlich in nächster Nähe der entsprechenden Werte des coniferylaldehyd-hydrosulfonsauren Naphthylamins liegen. Auch unsere Analysen decken sich ziemlich genau mit den Ergebnissen Klasons und den theoretisch sich berechnenden Zahlen. Nimmt man hinzu, daß es sich bei den analysierten Substanzen um nicht zu reinigende, amorphe Fällungen handelt, so wird man die geringen Unterschiede zwischen Klasons und unseren Analysenwerten für völlig belanglos erachten und folgern, daß es sich in beiden Fällen um das gleiche Präparat handelt.

### 38. Max Bergmann und F. K. V. Koch: Notiz über Gewinnung gemischt-acylierter Zucker.

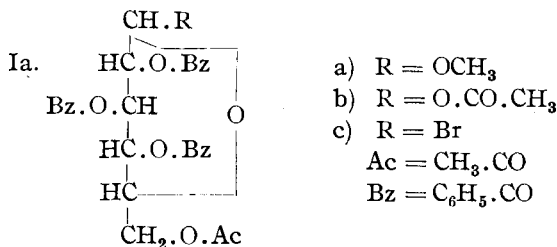
[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Leder-Forschung, Dresden.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1928.)

Bei der Behandlung von Triacetyl-laevoglucosan mit Bromwasserstoff in Eisessig entsteht eine Aceto-bromglucose (Tetracetyl-glucose-bromhydrin), die mit Methylalkohol in Gegenwart von Silbercarbonat das bekannte Tetracetyl- $\beta$ -methyl-glucosid lieferte<sup>1)</sup>. In ganz analoger Weise bildet Tribenzoyl-laevoglucosan ein Acetyl-tribenzoyl-glucose-bromhydrin. Wir haben es nicht isoliert, sondern daraus mit Methylalkohol und Silbercarbonat ein Acetyl-tribenzoyl-methyl-glucosid bereitet, für welches wir die Formel Ia annehmen. Andererseits erhielten wir aus dem Bromhydrin mit Silberacetat eine Diacetyl-tribenzoyl-glucose, welche wir nach Ib formulieren. Für das Bromhydrin wählen wir Formel Ic. Eine Stütze für Formel Ia und ins-

<sup>1)</sup> H. Ohle und K. Spencker, B. 59, 1836 [1926].

besondere für die Stellung des Acetyls entnehmen wir der nachfolgenden Mitteilung von K. Josephson.



Unser Verfahren zeigt einen Weg, um vom leicht zugänglichen Laevoglucosan aus zu gemischt-acylierten Derivaten der Glucose und des  $\beta$ -Methylglucosids zu gelangen. Vom Bromhydrin Ic aus und aus analogen Bromhydrinen müssen sogar Acyl-glucosen mit drei verschiedenen Acylresten unschwer zu gewinnen sein. Wir glauben ferner, in der Behandlung mit Bromwasserstoff-Eisessig ein Verfahren gefunden zu haben, das bei der Struktur-Bestimmung von acylierten oder alkylierten Zucker-anhydriden öfters wertvolle Dienste leisten dürfte. Seine Anwendung auf die Strukturbestimmung des Laevoglucosans ist Gegenstand der nachfolgenden Mitteilung von K. Josephson.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir für die Unterstützung dieser Arbeit ergebenst zu danken.

### Beschreibung der Versuche.

#### 6-Acetyl-2.3.4-tribenzoyl- $\beta$ -methylglucosid.

Das als Ausgangsmaterial dienende Tribenzoyl-laevoglucosan war durch Benzoylieren von Laevoglucosan in Gegenwart von wasser-freiem Pyridin in quantitativer Ausbeute bereitet. Schmp.  $201-202^\circ$  (korr.).

2 g Tribenzoylverbindung wurden in 15 ccm Chloroform gelöst mit 15 ccm Bromwasserstoff-Eisessig, der bei  $0^\circ$  gesättigt war, 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt, dann mit Eiswasser versetzt und noch 2-mal mit Eiswasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, unter geringem Druck verdampft und mit 30 ccm wasser-freiem Methylalkohol und 2 g Silbercarbonat geschüttelt. Am nächsten Morgen wurde filtriert, verdampft und die hinterbliebene, farblose Krystallmasse aus ihrer Chloroform-Lösung mit Petroläther abgeschieden und noch aus Methylalkohol krystallisiert. 1.5 g (65% d. Th.) vom Schmp.  $150-151^\circ$  (korr.).

0.1029 g Subst. (bei  $78^\circ$  und 0.5 mm über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getr.): 0.2475 g  $\text{CO}_2$ , 0.0485 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$  (548.2). Ber. C 65.67, H 5.15. Gef. C 65.60, H 5.27.

$[\alpha]_D^{17} = -0.45^\circ \times 0.0338 / 1 \times 1.5798 \times 0.2196 = -5.23^\circ$  (in Acetylentetrachlorid).

Nach nochmaliger Umkrystallisation wurde gefunden:

$[\alpha]_D^{17} = -5.15^\circ$ . In Chloroform-Lösung war  $[\alpha]_D^{20} = -6.5^\circ$ .

Schief abgeschnittene, flache Prismen, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, spielend löslich in kaltem Chloroform, kaum löslich in Wasser. Fehlingsche Lösung wurde nicht reduziert.

## 1.6-Diacetyl-2.3.4-tribenzoyl-glucose.

2 g Tribenzoyl-laevoglucosan wurden zunächst mit Bromwasserstoff-Eisessig gespalten, wie im letzten Abschnitt beschrieben, dann das Produkt in Chloroform-Lösung mit Eiswasser gewaschen, verdampft und in Eisessig mit 2 g Silberacetat geschüttelt. Nach Filtration, Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen wurde der Rückstand, der noch beträchtliche Mengen bromhaltiger Nebenprodukte enthielt, mit Zink und Essigsäure behandelt und so bromfrei in dünnen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 172–173° (korr.) erhalten.

0.1185 g Sbst. (bei 78° und 0.5 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getr.): 0.2797 g CO<sub>2</sub>, 0.0519 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>O<sub>11</sub> (576.22). Ber. C 64.55, H 4.90. Gef. C 64.37, H 4.90.

$[\alpha]_D^{20} = +1.95^\circ \times 4.6734 / 1 \times 1.5800 \times 0.2330 = +24.75^\circ$  (in Acetylentetrachlorid).

Diacetyl-tribenzoyl-glucose löst sich leicht in Essigester, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in warmem Methyl- und Äthylalkohol.

### 39. Karl Josephson: Zur Konstitution des Laevoglucosans.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Leder-Forschung in Dresden.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1928.)

Die zuerst von A. Pictet<sup>1)</sup> gegebene Formulierung des Laevoglucosans als ein Glucose-anhydrid-(1.6)<sup>2)</sup> wurde durch Untersuchungen von J. C. Irvine und J. W. H. Oldham<sup>3)</sup>, sowie von P. Karrer und A. P. Smirnoff<sup>4)</sup> gestützt. Irvine und Oldham hatten durch Methylierung des Laevoglucosans mit Methyljodid und Silberoxyd in der Hitze ein Trimethyl-laevoglucosan erhalten, welches bei der Hydrolyse eine Trimethyl-glucose ergab, die durch Oxydation mit Salpetersäure in Trimethyl-zuckersäure-lacton übergeführt werden konnte und deshalb als 2.3.5-Trimethyl-glucose betrachtet wurde. Karrer und Smirnoff haben andererseits in der Umwandlung des Triacetyl-laevoglucosans in Aceto-dibrom-glucose unter der Einwirkung von Phosphorpentabromid in der Hitze (oder unter mehrtägiger Einwirkung von flüssigem Bromwasserstoff) einen Beweis für die Richtigkeit der von Pictet gegebenen Formulierung des Laevoglucosans erblickt.

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta **3**, 640 [1920].

<sup>2)</sup> Wie M. Bergmann, B. **58**, 2647, u. zw. 2650 [1925], hervorgehoben hat, erscheint für alle Zucker-anhydride, die aus einem Saccharid durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser unter Beteiligung der Carbonyl- bzw. Lactolgruppe abzuleiten sind, die Endung „osan“ (zusammenggezogen aus Ose-Anhydrid) die zweckmäßigste, während die Bezeichnung Anhydro-Zucker bei solchen Zucker-Derivaten zur Anwendung kommen sollte, welche die Carbonyl- bzw. Lactolgruppe noch unversehrt enthalten. Für das sog. Laevoglucosan, welches nach den vorliegenden Ergebnissen eine 1.5- und eine 1.6-Sauerstoff-Brücke enthält, ergibt sich also die Bezeichnung Glucosan-(1.5)(1.6) (oder Glucose-anhydrid-(1.5)(1.6)).

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London **119**, 1744 [1920].

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta **5**, 124 [1921].