

Triphenyl- α -thienyl-blei, $(C_6H_5)_3Pb.C_4H_3S$.

Darstellung und Isolierung analog der Zinnverbindung. Mengenverhältnisse: 10 g α -Jod-thiophen, 1,5 g Magnesium, 100 ccm Äther, 12,5 g Triphenyl-bleibromid (50% d. ber. Menge). In der Krystallform, wie in den Löslichkeiten ähnelt das Triphenyl- α -thienyl-blei sehr weitgehend der Zinnverbindung. Schmp. $203,5^0$ (unkorr.), 208^0 (korr.). Die klare Schmelze trübt sich gegen 235^0 , wird bei 245^0 gelb, dann braun und zersetzt sich bei 305^0 vollständig unter Aufschäumen.

Zur Analyse wurde im Schießrohr mit rauchender Salpetersäure zersetzt. Da das Filtrat vom $PbSO_4$ weder Pb^{++} noch SO_4^{--} enthielt, entsprach das Verhältnis Pb : S dem von der Formel geforderten.

0,3129 g Sbst.: 0,1804 g $PbSO_4$.

$C_{22}H_{18}SPb$ (521,41). Ber. S 6,15, Pb 39,74. Gef. S 6,10, Pb 39,39.

Die Einwirkung von Brom auf das Triphenyl- α -thienyl-blei bei Kühlung mit Kohlendioxyd-Schnee in Pyridin ergab nur Triphenyl-bleibromid.

Verhalten gegen Silbernitrat: Eine etwa 30^0 warme, gesättigte Lösung von Triphenyl-thienyl-blei in absol. Alkohol, in der sich noch reichlich Bodenkörper befand, färbte sich auf Zusatz einer kleinen Menge alkoholischer Silbernitrat-Lösung sofort gelb. Beim Schütteln bildete sich ein intensiv gelber Niederschlag, der sich allmählich vermehrte, als zur Erhöhung der Löslichkeit der Bleiverbindung eine kleine Menge Benzol zugegeben wurde. Bei noch weiterem Schütteln wurde der gelbe Niederschlag weiß; er ähnelte jetzt im Aussehen dem Chlorsilber. Er verschwand nicht bei Zugabe des 6-fachen Volumens Alkohol, ging jedoch beim Zusatz von überschüssiger Silbernitrat-Lösung in der Kälte rasch in Lösung. Die kaum getrübbte, völlig farblose Flüssigkeit gab erst bei längerem Erhitzen auf 60^0 eine schmutzig gelbe Trübung. Die bei den Reaktionen sich bildenden Organosilberverbindungen werden noch genauer untersucht werden.

Die Untersuchung über die Thienylverbindungen der Elemente wird fortgesetzt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Bewilligung von Mitteln unseren besten Dank aus.

269. P. Brigl und R. Schinle: Kohlenhydrate, VIII.¹⁾: Zur Kenntnis der 1,2-Derivate der Glucose.

[Aus d. Landesversuchsanstalt für landwirtschaftl. Chemie, Landwirtschaftl. Hochschule, Hohenheim.]

(Eingegangen am 11. Mai 1929.)

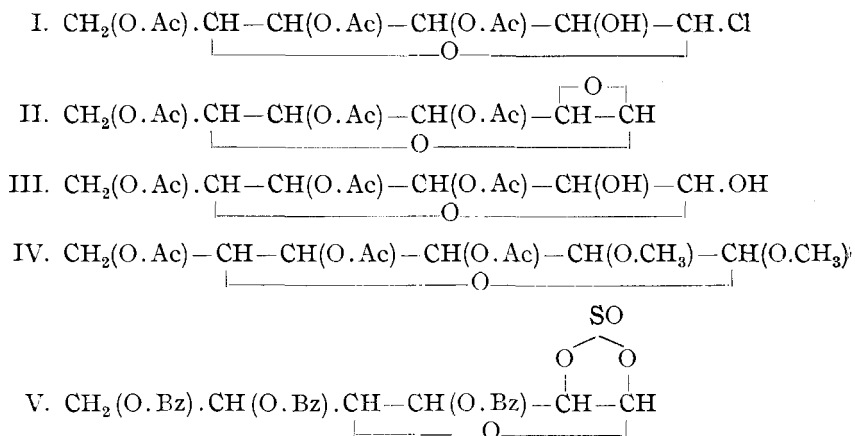
Vor einer Reihe von Jahren beschrieb der eine von uns (P. Brigl)²⁾ eine dreifach acetylierte Chlor-glucose (I), die in der 2-Stellung eine freie Hydroxylgruppe besaß. Die Substanz ließ sich durch Einwirkung von trockenem Ammoniak in das Triacetat eines Glucose-anhydrids (II)

¹⁰⁾ Verhalten des Tetra- α -thienylbleis beim Erhitzen: Schmelze trübt sich bei 220^0 , wird bei 230 — 240^0 braun und schäumt bei 280^0 .

¹⁾ VII. Mitteil.: B. **62**, 99 [1929].

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. **122**, 245 [1922].

verwandeln, das seinen Anhydridring zwischen den Kohlenstoffen 1 und 2 trug.



Die Konstitution dieser Produkte wurde dadurch bewiesen, daß man vom Körper I aus, ohne Ablösen der Acetylgruppen, zum Triacetat des Glucals kommen konnte, das zwischen den Kohlenstoffen 1 und 2 eine Doppelbindung trägt, wie durch Bergmann³⁾ sichergestellt ist. Zu der angenommenen Formel des neuen Glucose-anhydrids mit seinem Äthylenoxyd-Ring paßte auch die große Reaktionsfähigkeit des Körpers. In Berührung mit Wasser wurde der Ring aufgespalten unter Bildung einer Triacetylglucose (III), durch Methylalkohol unter Bildung des Triacetats des β -Methyl-glucosids, und zwar beides schon in der Kälte, ohne daß irgend ein Katalysator zugefügt werden mußte.

Trotz dieser, man sollte meinen, recht interessanten Eigenschaften hat die Substanz wenig Beachtung gefunden. Man hätte sie schon deswegen berücksichtigen müssen, weil damit die Formel eines anderen, viel beachteten Glucose-anhydrids zum mindesten etwas unsicherer wird, das zu einer ganzen Reihe von Disaccharid-Synthesen Anwendung gefunden hat, nämlich das Glucosan von Pictet⁴⁾. Dieses Glucosan, das auch den Äthylenoxyd-Ring zwischen den Kohlenstoffen 1 und 2 enthalten soll, ist offensichtlich viel weniger reaktionsfähig, da es nach Cramer und Cox⁵⁾ in wäßriger Lösung sogar methyliert und benzyliert werden kann, sich ohne Reaktion in Alkohol lösen läßt und erst bei Gegenwart von Chlorwasserstoff mit Alkohol ein Glucosid gibt. Über diese Unstimmigkeit hat sich mit Ausnahme von Hess (siehe unten) die Zucker-Chemie bisher einfach dadurch hinweggeholfen, daß sie dem Glucosan die Formel eines 1.2-Anhydrids zuteilte und von der Existenz des Körpers von Brigl keine Notiz nahm. Der tiefere Grund mag vielleicht darin liegen, daß die wissenschaftliche Leistung eines A. Pictet so imponierend vor einem jeden steht, daß man ihm auch da folgt, wo seine Beweisführung nicht über jeden Zweifel erhaben ist.

³⁾ Bergmann und Schotte, B. **54**, 452, 1566 [1921].

⁴⁾ Pictet und Castan, Helv. chim. Acta **3**, 645 [1920].

⁵⁾ Helv. chim. Acta **5**, 884 [1922].

Bei dieser Sachlage erschien es aber notwendig, die Formel der Brigl'schen Körper noch auf einem ganz unabhängigen Wege festzulegen. Dazu erschien am geeignetsten die Methodik der englischen Zucker-Chemie, Festlegung der fraglichen Stelle durch Methylierung. Ausgegangen wurde von der Triacetylglucose (III), die man nur zweckmäßig nicht auf dem Umwege über das Anhydrid herstellt, sondern direkt aus dem Chlorkörper (I), durch Ersatz von Chlor gegen Hydroxyl. Die Methylierung dieses Produktes mit Jodmethyl und Silberoxyd stieß zunächst auf ziemliche Schwierigkeiten. Wurde unter milden Bedingungen methyliert, so trat nur ein Methoxyl in die 1-Stellung, und es war sehr schwierig, nachträglich das zweite Methoxyl in die 2-Stellung hinein zu bekommen. Durch rasche energische Methylierung gelang es aber, das gewünschte Dimethylderivat (IV) zu erhalten, in gut krystallisierter Form, wie überhaupt alle erwähnten Substanzen in Krystallen vorlagen. Nach Abspaltung der Acetyle und des glucosidischen Methyls durch Säure-Hydrolyse wurde eine Monomethyl-glucose erhalten, deren Methoxyl, falls die angenommenen Formeln richtig waren, in der 2-Stellung sitzen mußte. Gefaßt wurde das Methylderivat in Form seines gut krystallisierenden Hydrazons, das nach der Methoxyl-Bestimmung das eine Methyl noch enthielt. Wurde aber dies Hydrazon mit Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung weiter behandelt, so entstand ein völlig methoxyl-freies Produkt, das sich als Glucosazon erwies. Da sonst Methoxyl in methylierten Zuckern sehr fest haftet, so mußte bei der Osazon-Bildung das Methoxyl verdrängt worden sein, es kam nur die 2-Stellung dafür in Frage. Die Formel der obigen Glucose-Derivate war auf einem ganz unabhängigen Wege sichergestellt.

Der größte Teil dieser Befunde ist schon in einer Doktor-Dissertation von R. Schinle, Tübingen 1926, niedergelegt. Die Verdrängung eines Methoxyls aus einer methylierten Glucose erschien uns jedoch so eigenartig, daß wir den Wunsch hatten, die Reaktion an größerem Versuchsmaterial nachzuprüfen. Durch äußere Umstände war es uns erst im letzten Jahre möglich, dies zu tun. Inzwischen ist nun eine Arbeit von Hickinbottom⁶⁾, aus dem Laboratorium von Haworth erschienen, die sich gleichfalls mit den Substanzen von Brigl beschäftigt und ihre Formeln in jeder Hinsicht voll bestätigt. Es wird ganz ähnlich wie hier vom Anhydrid von Brigl ausgegangen, dies durch Äthylalkohol in das Triacetat des β -Äthylglucosids verwandelt, dieses energisch methyliert und dann verseift. Hickinbottom kommt so zum Hydrazon der gleichen 2-Methylglucose^{6a)} wie wir. Da die Arbeit offenbar ohne jede Kenntnis der nur in der gedruckten Doktor-Dissertation niedergelegten Befunde entstanden ist und einen anderen Umweg einschlägt, stellt sie eine schöne Bestätigung dar. Eine Abweichung ist nur insofern festzustellen, als von dem Hydrazon ausgesagt wird, daß es nicht in ein Osazon zu verwandeln ist, was ja nur insofern zutrifft, als es kein Osazon einer methylierten Glucose gibt. Ferner hat Hickinbottom, was ja nach den Befunden von Brigl sehr wahrscheinlich war, zeigen können, daß man statt der einfachen Alkohole auch kompliziertere ohne weiteres an das Anhydrid anlagern kann, wobei meistens

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 3140.

^{6a)} Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen auch von Lieser, A. 470, 110 [1929], erhalten worden.

β -Glucoside entstehen, während beim Phenol sich eigenartigerweise das α -Glucosid bildet. Diese Arbeit von Hickinbottom, von der wir leider erst durch das Referat im Zentralblatt⁷⁾ erfuhren, ist der Anlaß zur Bekanntgabe unserer Resultate an leichter zugänglicher Stelle.

Die ursprüngliche Absicht einer experimentellen Nachprüfung der Formel des Glucosans hat sich nicht durchführen lassen, weil es auch diesmal nicht, ebenso wenig wie in früheren Jahren⁸⁾, gelingen wollte, ein einheitlich krystallisierendes Glucosan oder Benzoyl-glucosan zu erhalten, trotz mannigfacher Variation der Versuchs-Bedingungen. Bei Behandlung genau nach der Pictetschen Vorschrift war regelmäßig unveränderte Glucose in dem Gemisch enthalten, bei stärkerer Einwirkung bildeten sich unerfreuliche Zersetzungsprodukte, dasselbe, was auch ein so geschickter Experimentator wie Hess⁹⁾ beobachtet hat.

So kann über das Glucosan und dessen Formel nichts ausgesagt werden. Wenn man eine Vermutung aussprechen will, erscheint die größere Wahrscheinlichkeit, daß die Anhydrid-Bildung beim Glucosan nicht in der 1.2-Stellung erfolgt ist, sondern etwa in der 1.3-Stellung, was sich mit dem etwas gewaltsamen Konstitutionsbeweis von Cramer und Cox, bei dem im Bombenrohr bei 150° gearbeitet wird, allenfalls noch in Einklang bringen ließe. Daß der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit, wie Hickinbottom es andeutet, daher kommt, daß der Briglsche Körper acetyliert ist und das Glucosan nicht, ist wenig wahrscheinlich, da das benzoyleierte Glucosan nach Cramer und Cox eher noch reaktionsträger ist als das freie Glucosan. Hess¹⁰⁾ sucht die Schwierigkeit dadurch zu umgehen, daß er dem Glucosan die Formel eines 1.2-Anhydrids der α -Glucose, dem Briglschen Körper eines 1.2-Anhydrids der β -Glucose zuteilt. Es ist dies deswegen sehr unwahrscheinlich, weil beide Körper starke Rechtsdrehung zeigen, wie sie nur α -Derivate besitzen.

Als Anhang sei noch ein Körper beschrieben, der erhalten wurde bei dem vergeblichen Bemühen, einen Zusammenhang mit der 3.5.6-Tribenzoyl-glucose von E. Fischer¹¹⁾ herzustellen. Durch Einwirkung von Thionylchlorid entstand unter anderem ein Ring-ester (V) der schwefligen Säure.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die dankenswerte Unterstützung unserer gemeinsamen Arbeiten zu erheblichem Danke verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Herstellung der 3.4.6-Triacetyl-glucose.

Der für die Herstellung der Triacetyl-glucose nötige Monochlorkörper, die 1-Chlor-3.4.6-triacetyl-glucose, wird, genau nach der Vorschrift Brigls¹²⁾ gewonnen, sorgfältig aus Essigester umkrystallisiert und je 3 g in einem Stöpselfläschchen in 15 ccm Aceton suspendiert. Nach Zusatz von 0.5 ccm Wasser und 2 g frisch bereitetem, getrocknetem Silbercarbonat wird solange geschüttelt, bis die anfangs starke Kohlensäure-Entwicklung nachgelassen hat und die überstehende Flüssigkeit sich nach etwa 2 Stdn. als chlor-frei erweist. Man saugt von den Silbersalzen ab und wäscht mit Aceton gut aus. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Sirup-Konsistenz eingeeengt, dann an der Luft unter öfterem Rühren stehen gelassen, bis die ganze Masse

7) C. 1929, I 1922 (erschienen 17. 4. 1929).

8) Ztschr. physiol. Chem. 122, 245 [1922].

9) Hess, Weltzien und Meßmer, A. 435, 91 [1923].

10) B. 60, 1901 [1927].

11) B. 49, 100 [1916].

12) Ztschr. physiol. Chem. 116, 39 [1921].

bröckelig und pulverisierbar geworden ist. Zur Krystallisation löst man in der etwa 50-fachen Menge trockenem Äther und läßt langsam eindunsten. Man erhält dann lange Nadeln oder Nadelbüschel, die bei 110–112° schmelzen. Der Körper zeigt sich nach Schmelzpunkt, Analyse und Drehung identisch mit dem Triacetat Brigls, das bereits an anderer Stelle¹³⁾ beschrieben ist.

0.1233 g Sbst.: 0.2119 g CO₂, 0.0667 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₉. Ber. C 47.05, H 5.92. Gef. C 46.89, H 6.05.

0.1098 g Sbst., in Essigester zu 5 ccm gelöst: $\alpha_D^{18} = +6.11^\circ$ im 2-dm-Rohr; $[\alpha]_D^{18} = +139.1^\circ$.

Da die Möglichkeit der Bildung eines Disaccharids nicht ganz auszuschließen war, wurde noch eine kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung ausgeführt, die folgende Werte gab: 0.2557 g Sbst. in 17.53 ccm Wasser: $\Delta T = 0.098^\circ$. Mol.-Gew. ber. 309, gef. 322.

Versucht man, den Körper aus nicht umkrystallisiertem Monochlorkörper herzustellen, so reagiert dieser erheblich schlechter mit dem Silbercarbonat.

Methylierung der Triacetyl-glucose zur 3.4.6-Triacetyl-1.2-dimethyl-glucose (IV).

Die Methylierung wurde nach Irvine ausgeführt. Nach den Angaben von Irvine¹⁴⁾ war zu befürchten, daß das Silberoxyd auf das 1-Kohlenstoffatom oxydierend einwirken würde. Es zeigte sich jedoch, daß bei diesem teilweise acetylierten Körper nennenswerte Oxydation unter den gewählten Bedingungen nicht eintrat.

3.06 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) Triacetyl-glucose werden mit 14.19 g ($\frac{10}{100}$ Mol.) Jodmethyl und 3.48 g ($\frac{3}{200}$ Mol.) Silberoxyd im verschlossenen Kölbchen unter öfterem Schütteln aufbewahrt. Im Verlauf der ersten halben Stunde tritt kräftige Reaktion ein; man läßt das Gemisch unter weiterem häufigem Schütteln noch 48 Stdn. stehen, dann wird die dickliche Masse mit Methylalkohol verdünnt und nach Filtrieren im Vakuum bei 50° eingengt. Das Methylderivat wird durch Verreiben mit Wasser fest und krystallinisch. An festem Rohprodukt werden so 60% der angewandten Triacetyl-glucose gewonnen. Die Qualität des zur Methylierung verwandten Silberoxyds und Jodmethyls spielt eine wichtige Rolle. Es verdient besonders bemerkt zu werden, daß das Silberoxyd frisch gefällt sein muß und nicht zu lange im Exsiccator aufbewahrt wurde, ebenso soll das Jodmethyl frisch destilliert sein. Methylierungsversuche mit Monochlor-triacetyl-glucose und β -Methylglucosid-triacetat führen nur sehr schwierig zum Dimethylderivat.

Zur Reinigung krystallisiert man aus 15 ccm Wasser um, wobei aber nur etwa 50% des Körpers gewonnen werden. Der ursprüngliche Schmp. 73° steigt bei 4-maligem Krystallisieren auf 74–75°, wo er konstant bleibt. Zur Analyse ist dieses öftere Krystallisieren unbedingt erforderlich, weil dem Körper sehr leicht ein weniger methyliertes Zuckerderivat beigemischt ist, das erst bei mehrmaligem Krystallisieren in der Mutterlauge zurückbleibt.

Der 3 Stdn. im Vakuum bei 50° über P₂O₅ getrocknete Körper gab folgende Analysendaten:

¹³⁾ Ztschr. physiol. Chem. **122**, 260 [1922].

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **83**, 1021 [1903].

0.1235 g Sbst.: 0.2269 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1323 g Sbst.: 0.2430 g CO₂, 0.0791 g H₂O. — 4.625 mg Sbst.: 6.441 mg AgJ¹⁵⁾.

C₁₃H₂₀O₉ (320.16). Ber. C 48.72, H 6.30, OCH₃ 9.68.

C₁₄H₂₂O₉ (334.18). Ber. C 50.28, H 6.63, OCH₃ 18.58.

Gef. „ 50.13, 50.10, „ 6.54, 6.68, „ 18.40.

Hiernach liegt das Dimethylderivat C₁₄H₂₂O₉ der Triacetyl-glucose vor. Es ist ziemlich leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, weniger in Chloroform, schwer löslich in Wasser und Ligroin, aus welch' letzterem es umkrystallisiert werden kann. Fehlingsche Lösung reduziert die Verbindung nicht. Sie dreht das polarisierte Licht nur schwach nach rechts, ist also ein β -Glucosid.

0.1713 g Sbst., in Chloroform zu 5 ccm gelöst, drehen im 2-dm-Rohr 0.43° nach rechts; $[\alpha]_D^{19} = +6.28^\circ$. — 0.1148 g Sbst., in Alkohol zu 5 ccm gelöst, drehen im 2-dm-Rohr +0.27°; $[\alpha]_D^{18} = +5.88^\circ$.

Mutarotation war nicht zu beobachten.

Verseifen des 1.2-Dimethyl-3.4.6-glucose-triacetats mit methylalkoholischem Ammoniak.

Zur Verseifung dieses Körpers wurde das von E. Fischer¹⁶⁾ viel verwandte methylalkoholische Ammoniak gewählt. Läßt man das Dimethyl-Derivat 6 Stdn. mit bei 0° mit Ammoniak gesättigtem Methylalkohol stehen, so tritt völlige Acyl-Abspaltung ein. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Schwefelsäure-Exsiccator erhält man einen rasch fest werdenden Sirup, der aber durch das beigemengte Acetamid sehr hygroskopisch ist.

Durch Lösen in Essigester wird das Acetamid entfernt, während der Dimethylkörper nur heiß besser löslich ist, in der Kälte dagegen wieder teilweise herauskommt. Leider gelang es nur einmal, den beim Abkühlen der Essigester-Lösung ausfallenden Sirup fest und krystallisiert zu erhalten. Öfteres Umlösen des Sirups aus neuem Essigester ergab feine Nadeln, denen aber noch etwas Öl beigemischt war. Weiteres Umkrystallisieren war ohne Erfolg. Der Körper schmolz bei 95–97°, reduzierte Fehlingsche Lösung nicht und war nach der Analyse die 1.2-Dimethyl-glucose.

3.025 mg Sbst.: 4.830 mg CO₂, 2.11 mg H₂O. — 4.633 mg Sbst.: 10.197 mg AgJ.

C₈H₁₆O₆ + $\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. C 44.22, H 7.84, OCH₃ 28.57.

C₈H₁₆O₆. Ber. C 46.14, H 7.75, OCH₃ 29.81. Gef. C 43.55, H 7.80, OCH₃ 29.08.

Die Verbindung krystallisiert also wahrscheinlich mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, analog dem β -Methyl-glucosid¹⁷⁾.

Die Mikro-polarisation ergab eine der β -Form entsprechende Linksdrehung; 8.401 mg Sbst., in 264.38 mg Alkohol gelöst (0.0938 ccm = 74.170 mg), drehen in 1-dm-Rohr –0.60°; $[\alpha]_D^{17} = -23.90^\circ$.

Säure-Spaltung des Dimethylkörpers.

Um aus der Dimethyl-triacetyl-glucose die Acetylreste samt dem Glucosid-Methoxyl zu entfernen, wurde mit $n/5$ -Schwefelsäure verseift. 2 g reiner, mehrmals aus Wasser krystallisierter Dimethylkörper werden mit 20 ccm der Säure 16 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die

¹⁵⁾ Daß die Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel-Pregl hier gut anwendbar ist, wurde durch Analyse von α -Methyl-glucosid kontrolliert: Ber. OCH₃ 15.98, gef. OCH₃ 16.04.

¹⁶⁾ B. 47, 1383 [1914].

¹⁷⁾ Königs und Knorr, B. 34, 965 [1901].

Säure wird dann mit der berechneten Menge Barytwasser neutralisiert, das Bariumsulfat abfiltriert oder durch Zentrifugieren entfernt und das klare Filtrat im Vakuum eingengt. Man erhält so 0.9—1.1 g Sirup. Der Körper wurde bei längerem Stehen fest, blieb aber amorph. Auf die Isolierung dieser so entstandenen Methyl-glucose wurde verzichtet und der enthaltene Sirup gleich weiter in das Hydrazon verwandelt.

2-Methyl-glucose-Phenyl-hydrazon.

Der durch Säure-Spaltung erhaltene Sirup geht leicht in das Phenyl-hydrazon über, wenn man seine konzentriert-methylalkoholische Lösung (1 g in 2 ccm gelöst) mit 1 g Phenyl-hydrazin und einigen Tropfen Essigsäure 24 Std. stehen läßt. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich dann derbe, prismatische Krystalle ab, deren Menge durch Füllen mit Äther noch vermehrt werden kann. Aus 1 g der verwandten Methyl-glucose erhält man 0.6 g des Hydrazons. Einmal aus Wasser krystallisiert, aus dem es in gelblich gefärbten Nadeln herauskommt, ist das Hydrazon schon rein. Es schmilzt dann bei 178°. Beim Weitererhitzen tritt Zersetzung ein. Der Körper ist ziemlich schwer löslich in Wasser, etwas besser in Alkohol, unlöslich in Äther. Da Alkohol zu schlecht löst, wurde die optische Drehung in Pyridin bestimmt. Das Hydrazon dreht schwach nach links.

Hickinbottom gibt für sein Hydrazon Schmp. 175—176° an, die Drehung hat er nicht bestimmt.

0.9995 g Sbst., in Pyridin zu 5 ccm gelöst, drehen im 2-dm-Rohr —0.49°; $[\alpha]_D^{17} = -12.31^\circ$.

0.1357 g Sbst.: 0.2724 g CO₂, 0.0869 g H₂O. — 0.2057 g Sbst.: 17.26 ccm N (14°, 740 mm). — 2.886 mg Sbst.: 0.245 ccm N (17°, 728 mm). — 6.300 mg Sbst.: 5.286 mg AgJ. — 5.720 mg Sbst.: 4.766 mg AgJ.

C₁₃H₂₀O₃N₂. Ber. C 54.91, H 7.06, N 9.86, OCH₃ 10.91.

Gef. C 54.76, „ 7.17, „ 9.72, 9.57, „ 11.08, 11.01.

Ein Osazon mit einer Methoxylgruppe wurde nicht erhalten. Beim 1½-stdg. Erhitzen der Methyl-glucose im Wasserbade mit Phenyl-hydrazin-Essigsäure bildet sich nur Glucosazon, also erst nach Abspalten des Methoxyls. Das Glucosazon wurde identifiziert durch Schmelzpunkt und Stickstoff-Bestimmung. Eine Mikro-methoxylbestimmung ergab ein negatives Resultat. Der Schmelzpunkt war 204°.

0.1326 g Sbst.: 18.14 ccm N (17°, 730 mm).

Gef. N 15.47, für Glucosazon ber. N 15.64.

Das ganz reine Hydrazon bildet beim Weiterbehandeln mit Phenyl-hydrazin-Essigsäure ebenfalls kein methyliertes Osazon. Wieder bildet sich erst nach Abspaltung des Methoxyls Glucosazon vom Schmp. 198—200° (Mikro-Zeisel negativ) und zwar aus 0.1 g Hydrazon 0.08 g Osazon.

Aus der Methyl-glucose ist also ein methyliertes Hydrazon, jedoch kein methyliertes Osazon zu erhalten.

Schwefligsäure-Ringester der Tribenzoyl-glucose (V).

Zur Darstellung dieses Esters verwendet man das mit 1 Mol. Tetrachlorkohlenstoff krystallisierende Fischersche Glucose-tribenzoat¹⁸⁾. Dieses reagiert stark mit Thionylchlorid. Es bildet sich in der Siedebitze

¹⁸⁾ B. 49, 100 [1916].

wie auch in der Kälte unter starker Salzsäure-Entwicklung ein Körper, der jedoch wenig luft-beständig ist und unter HCl- und SO₂-Abspaltung in einen anderen, der krystallisiert erhalten wird, übergeht. Zur Darstellung läßt man 1 Mol. Tribenzoyl-glucose + CCl₄ mit 5 Mol. Thionylchlorid 2 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen; dann wird das Thionylchlorid im Vakuum entfernt. Der entstandene Sirup wird an der Luft unter HCl- und SO₂-Abgabe fest und pulverisierbar. Zur Krystallisation löst man in wenig heißem Methylalkohol und läßt langsam abkühlen. Beim Animpfen fallen schöne Nadeln des Ringesters aus, die zwar noch etwas Chlor enthalten und einen um 2—3° zu niederen Schmelzpunkt zeigen, nach nochmaligem Krystallisieren aus Methylalkohol aber chlor-frei und rein sind. Der Körper kommt aus Methylalkohol sehr leicht, besonders beim raschen Abkühlen in dicken, amorphen Massen heraus, die viel Lösungsmittel und daher auch viel Verunreinigungen einschließen. Langsames Abkühlenlassen und Zusatz von Impfkristallen sind unbedingt nötig. In der Mutterlauge befindet sich noch eine größere Menge eines stark chlor-haltigen Produktes, das sich aber nicht krystallisiert erhalten ließ, und dessen Untersuchung daher zurückgestellt wurde. Der reine 1,2-Schwefligsäure-ester der Tribenzoyl-glucose schmilzt scharf bei 139—140°. Er ist ziemlich löslich in Methylalkohol, schwer in Ligroin und Benzol.

0.1578 g Sbst.: 0.3494 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 3.240 mg Sbst.: 7.135 mg CO₂, 1.240 mg H₂O. — 0.2192 g Sbst.: 0.0950 g BaSO₄.

C₂₇H₂₂O₁₀S. Ber. C 60.21, H 4.13, S 5.95.
Gef. „ 60.08, 60.40, „ 4.28, 4.43, „ 6.00.

Der Körper dreht das polarisierte Licht stark nach links. 0.1167 g, in Chloroform zu 5 ccm gelöst, drehen im 2-dm-Rohr —6.38°; $[\alpha]_D^{18} = -136.7^\circ$.

270. Robert E. Lyons und Meredith E. Pleasant: Über die Reaktion des Nitro-benzols mit sekundären Alkoholen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Indiana University.]

(Eingegangen am 19. April 1929.)

Lyons und Smith¹⁾ haben verschiedene Oxydationen von Seitenketten, wie z. B. im Benzylalkohol, mit Nitro-benzol ausgeführt, bei denen Benzoesäure, Azoxy- und Azobenzol als Hauptprodukte erhalten wurden. Schmidt und Schultz²⁾ beschreiben die Anwendung von Methyl- und Äthylalkohol in Gegenwart von KOH zur Reduktion von Nitro-benzol zu Azoxybenzol. Spätere Forscher, einschließlich Rotarski³⁾, sowie Suter und Dains⁴⁾ haben die Untersuchung auf die Reduktion verschiedener aromatischer Nitroverbindungen durch höhere Alkoholate ausgedehnt. Die in dieser Veröffentlichung beschriebenen Versuche bezwecken die Reduktion des Nitro-benzols durch die sekundären Alkohole Isopropylalkohol und Benzoin; wir haben uns bemüht, qualitativ und quantitativ das Schicksal aller bei diesem Typus von doppelter Umsetzung an der Reaktion beteiligten Substanzen zu verfolgen.

¹⁾ Lyons und Smith, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 3165 [1926].

²⁾ Schmidt und Schultz, B. **12**, 484 [1879].

³⁾ Rotarski, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 569 [1905].

⁴⁾ Suter und Dains, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2733 [1928].