

51. Fritz Micheel und Hertha Micheel: Zur Kenntnis der Konfiguration der α - und β -Formen in der Zucker-Reihe.

[Aus d. Allgem.-chem. Laborat. d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 16. Dezember 1929.)

Über die sterische Lage der Substituenten in den α - und β -Modifikationen der Zucker liegen bisher folgende Beobachtungen vor¹⁾: Haworth und Hirst²⁾ nehmen an, daß wegen der abstoßenden Wirkung der Hydroxyle die Modifikation die begünstigte ist, bei der die Hydroxyle am C₁- und C₂-Atom in *trans*-Stellung stehen. Sie ist also im Gleichgewicht in wäßriger Lösung in größerer Menge vorhanden als die *cis*-Form. Die sich daraus ergebenden Konfigurationen stehen im allgemeinen³⁾ in Übereinstimmung mit den Formulierungen, wie sie sich auf Grund einer anderen Methode, nämlich der Leitfähigkeitsmessungen der Zucker in wäßriger Borsäure durch Böeseken⁴⁾ und durch Verschuur⁵⁾, ergeben⁶⁾. Die Methode der Leitfähigkeitsmessung zeigt jedoch einen weiter unten besprochenen Widerspruch im Falle der *l*-Rhamnose — *d*-Mannose. Sie versagt außerdem bei den bisher untersuchten Disacchariden⁵⁾. Schlußfolgerungen, die man aus der Bildung des Pictetschen α -Glucosans⁷⁾ aus α -Glucose auf deren Konfiguration gezogen hat, dürften so lange unsicher sein, wie das Verhältnis des ersteren zum 1.2-Glucose-anhydrid-acetat von Brigl⁸⁾ nicht feststeht.

Wir glauben, in der Umsetzung der Aceto-halogenzucker mit Trimethylamin ein Verfahren gefunden zu haben, das einen Beitrag zu der Frage gibt, bei welcher der beiden Formen des Zuckers die Hydroxyle am C₁- und C₂-Atom in *cis*- und bei welcher sie in *trans*-Stellung stehen. Wir setzen dabei voraus, wie es heute wohl allgemein geschieht, daß alle α - und alle β -Verbindungen eines Zuckers auf Grund ihrer gleichartigen Drehungsrichtung unter sich gleichartige Konfiguration besitzen.

Bei der Einwirkung von Trimethylamin auf α -Aceto-bromglucose⁹⁾ und auf α -Aceto-bromgalaktose¹⁰⁾ erhält man die Salze quaternärer Basen, die auf Grund ihrer Drehung wahrscheinlich als β -Formen anzusprechen sind. (Drehwerts-Änderung im Falle der Glucose: $+199 \rightarrow +10^0$, im Falle der Galaktose: $+236^0 \rightarrow +31^0$). Bei den genannten Acetohalogenzuckern stehen nach den oben erwähnten Untersuchungen die Substituenten an den C-Atomen 1 und 2 in *cis*-Stellung (I). Dann sind die quaternären Basen *trans*-Verbindungen (II).

¹⁾ Die Bezeichnung α - und β - wird im folgenden stets im Sinne Hudsons, Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 72 [1909], derart gebraucht, daß die stärker positiv drehende Form der *d*-Reihe und die stärker negativ drehende Form der *l*-Reihe als α -Formen bezeichnet werden.

²⁾ Haworth u. Hirst, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1226.

³⁾ Über eine Ausnahme siehe weiter unten.

⁴⁾ Zusammengefaßt: Böeseken u. Couvert, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 354 [1921].

⁵⁾ Verschuur, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 123 und 423 [1928].

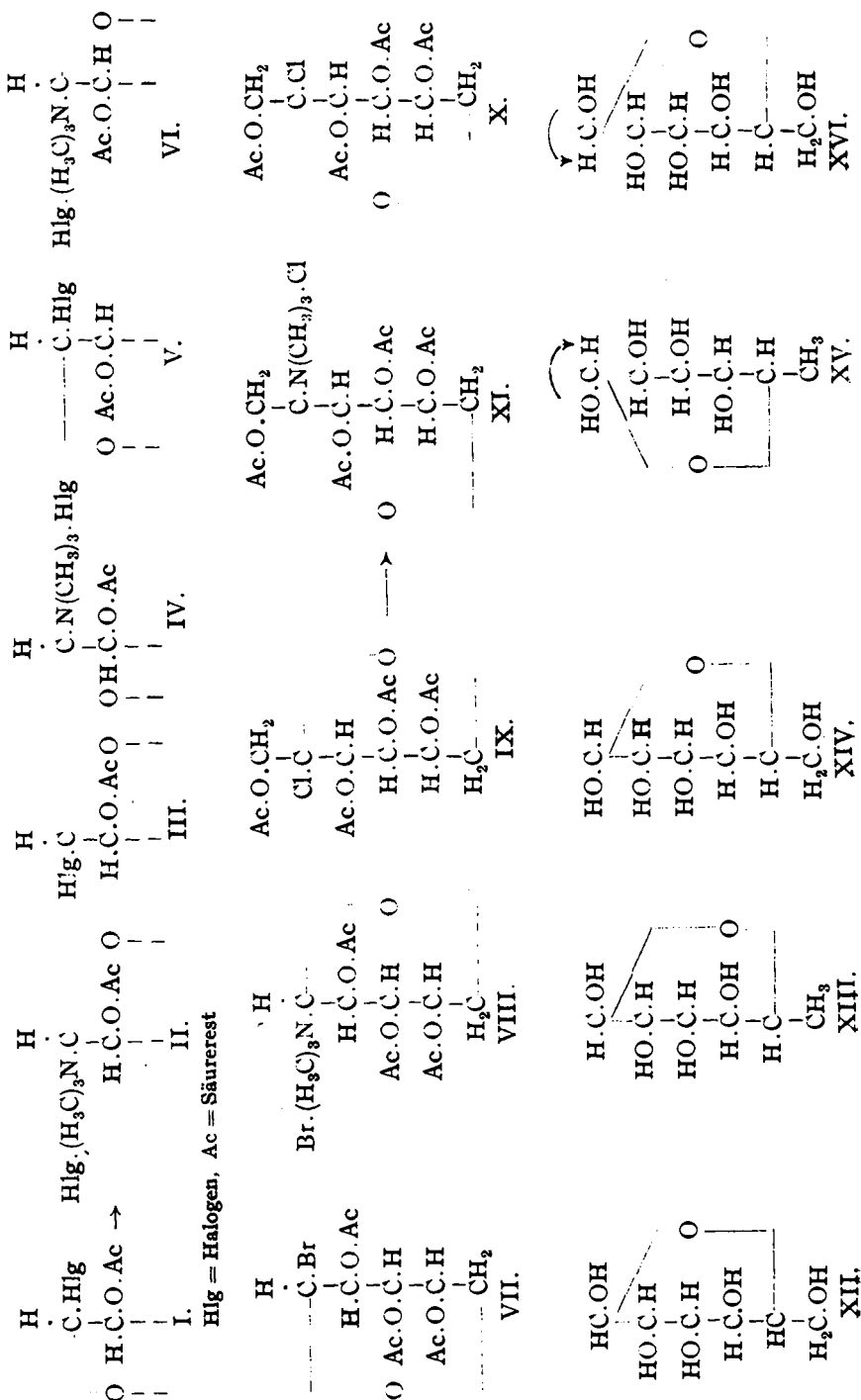
⁶⁾ Böeseken u. Verschuur bezeichnen mit α -Form diejenige, die abnehmende Mutarotation und Leitfähigkeit, mit β - die, die zunehmende Mutarotation und Leitfähigkeit zeigt, vergl. Böeseken, „The Configuration of the Saccharides“, Leyden, S. 60.

⁷⁾ Pictet u. Casten, Helv. chim. Acta **3**, 649 [1920].

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

⁹⁾ Karrer u. Smirnoff, Helv. chim. Acta **4**, 817 [1921].

¹⁰⁾ Micheel, B. **62**, 696 [1929].



Anders verhält sich ein *trans*-Aceto-halogen-Derivat der Glucose, die 1-Chlor-2-[trichlor-acetyl]-3.4.6-triacetyl- β -glucose⁸⁾ (Typ III). Sie reagiert unter keinen Umständen mit Trimethylamin unter Bildung einer quaternären Base, die dann eine *cis*-Form sein würde (IV) (III \rightarrow IV tritt nicht ein). Bei höherer Temperatur tritt lediglich tiefergehende Zersetzung ein.

Arbeitet man jedoch unter Bedingungen, bei denen der Trichlor-essigsäure-Rest abgespalten wird (in alkohol. Lösung vermutlich durch Umesterung) und damit dessen die *trans*-Form der Aceto-halogen-Verbindung stabilisierende Wirkung verschwindet, so lagert sich die entstehende 1-Chlor-3.4.6-triacetyl-glucose allmählich in die α -Form (*cis*) um (I), und diese setzt sich dann mit Trimethylamin zur reinen *trans*-Form (II) um.

Könnte man in diesem Falle als Ursache der Reaktionsfähigkeit gegenüber Trimethylamin die Nachbarstellung des Trichlor-essigsäure-Restes annehmen, so fällt dieser Einwand bei den folgenden Beispielen weg. Als weitere Aceto-halogenhexosen wurden die Aceto-chlor- α -*d*-mannose, sowie die Aceto-brom- α -*d*-mannose (Typ V) und als Vertreter der Methyl-pentosen die Aceto-brom- α -*l*-rhamnose (Typ III) untersucht. Sie verhalten sich genau so, wie die 1-Chlor-2-[trichlor-acetyl]-triacetyl-glucose. Eine Umsetzung zum quaternären Ammoniumsalz tritt weder bei der Aceto-chlormannose, noch bei der Aceto-brommannose (die wir zum ersten Male krystallisiert erhalten konnten), noch auch bei der Aceto-bromrhamnose ein. Sie gehören dem *trans*-Typ (III bzw. V) an. Auch hier findet die Bildung der *cis*-Form (V \rightarrow VI) nicht statt. Für die α -*d*-Mannose ergibt sich also Formel XII, für die α -*d*-Rhamnose Formel XIII.

Um auch eine *cis*-Verbindung der Mannose in die Untersuchung einbeziehen zu können, versuchten wir, aus der krystallisierten α -Aceto-brommannose mit Chlorsilber unter den für die Darstellung der β -Aceto-chlorglucose ermittelten Bedingungen¹¹⁾ die β -Aceto-chlormannose zu erhalten. Dies gelang jedoch nicht; sei es, daß die α -Aceto-brommannose nicht rein genug war, sei es, daß die β -Chlor-Verbindung sich schneller als die betreffende Glucose-Verbindung in die α -Form umlagert. Erhalten wurde stets reine α -Aceto-chlormannose.

Als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Trimethylamin in Benzol-Alkohol auf Aceto-brommannose bildet sich in ganz geringen Mengen eine Tetracetyl-mannose, deren 1-Hydroxyl wahrscheinlich nicht verestert ist. Schmp. 159—160°; $[\alpha]_D^{20} = -24.2^\circ$.

Aus der Reihe der Pentosen wurden die Aceto-brom- β -*l*-arabinose, und aus der Reihe der Ketosen die beiden Aceto-chlorfructosen untersucht. Nach den beschriebenen Erfahrungen sollten die Aceto-brom- β -*l*-arabinose, die der *d*-Galaktose konfiguratив nahesteht, und nur eine der beiden bekannten Aceto-chlorfructosen zur Bildung einer quaternären Base befähigt sein. Das trifft in der Tat zu. Man erhält aus Aceto-bromarabinose ($[\alpha]_D = +283^\circ$) (VII) das gut krystallisierende [Triacetyl-*l*-arabino-sido]-trimethyl-ammoniumbromid ($[\alpha]_D = +27^\circ$) (VIII).

Von den beiden Aceto-chlorfructosen ($[\alpha]_D = -160^\circ$ und $[\alpha]_D = +45^\circ$) reagiert die negativ drehende überhaupt nicht, dagegen die positiv drehende sehr lebhaft. Das in guter Ausbeute entstehende, schön krystallisierende, quaternäre Salz ist jedoch nur bei Temperaturen unter 0° einigermaßen beständig und zerfällt bei Zimmer-Temperatur sehr schnell unter Bildung

¹¹⁾ Schlubach, B. 59, 840 [1926]; Schlubach, Stadler u. Wolf, B. 61, 290 [1928].

eines braunen Harzes. Es gelang infolgedessen nicht, seine analytische Zusammensetzung genau zu ermitteln. Formuliert man nun die beiden Acetochlorfructosen, entsprechend den bisherigen Erfahrungen, daß nämlich nur die *cis*-Form unter Bildung von *trans*-Base zu reagieren vermag, so ergibt sich für die α -Form (+45°) die Formel IX (*cis*), für die β -Form (−160°) die Formel X (*trans*). Das quaternäre Ammoniumsalz hat dann Formel XI (*trans*).

Die Bezeichnungen „*cis*“ und „*trans*“ beziehen sich in diesem Falle natürlich auf die Substituenten an den C-Atomen 2 und 3, da das C-Atom 1 frei drehbar ist, sein Einfluß daher in beiden Formen ähnlich sein dürfte.

Schreibt man also den Aceto-halogenzuckern, die befähigt sind, mit Trimethylamin zu reagieren, *cis*-Konfiguration zu, und den nicht reaktionsfähigen dementsprechend *trans*-Konfiguration, so kann man in jedem Falle die stereochemische Anordnung am C₁-Atom einer Zucker-Modifikation angeben. Da die 9 bisher untersuchten Zucker-Derivate den verschiedensten Gruppen angehören (Hexose, Pentose, Methyl-pentose und Ketose), so ist man dazu wohl berechtigt. Das Unvermögen der *trans*-Aceto-halogenzucker, unter Bildung der quaternären Base in die *cis*-Modifikation überzugehen, könnte man am einfachsten mit dem etwas unsicheren Begriff einer „sterischen Hinderung“ bezeichnen.

Die Formelbilder, die man dann für die α - und β -Formen der oben untersuchten Zucker erhält, stimmen mit denen, die sich aus den Betrachtungen von Haworth ergeben, überein. Auch mit den aus Böesekens Messungen abgeleiteten Formulierungen stehen sie in Einklang bis auf die Gruppe Mannose-Rhamnose. Nach den Ergebnissen der Trimethylamin-Reaktion haben α -Mannose und α -Rhamnose, beide als *d*-Form geschrieben, die Formeln XII und XIII. Nach den Messungen von Böeseken und Couvert¹²⁾ sollte die α -*d*-Rhamnose ebenfalls Formel XIII, die α -*d*-Mannose jedoch Formel XIV haben. Es ist äußerst unwahrscheinlich, daß Rhamnose und Mannose, die sich nur am C₆-Atom unterscheiden und sich bei Umsetzungen am C₁-Atom sehr ähnlich verhalten (besonders deutlich z. B. bei der Umsetzung ihrer Aceto-brom-Verbindungen mit Methylalkohol-Ag₂CO₃)¹³⁾, gerade am C₁-Atom entgegengesetzt gebaut sein sollten.

Die α -*l*-Rhamnose zeigt nach Böeseken und Couvert eine Drehwerts-Änderung von −3.51° nach +8.30° (spezif.) bei gleichzeitiger Zunahme der Leitfähigkeit. Daraus ergibt sich Formel XV für die α -*l*-Form in Übereinstimmung mit Formel XIII für die α -*d*-Form. Dagegen zeigt die β -*d*-Mannose bei einer Mutarotation von −9.54° nach +14.28° ebenfalls eine Erhöhung der Leitfähigkeit. Es würde daraus Formel XVI für die β -*d*-Form, also XIV für die α -*d*-Form und nicht XII folgen.

Die beiden, für die α - und β -*d*-Fructose aufgestellten Formeln stehen im Einklang mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessung¹⁴⁾.

Es sei noch erwähnt, daß die verschiedene Reaktionsfähigkeit gegenüber Trimethylamin nicht durch verschiedene Ringgröße bei den untersuchten Aceto-halogenzuckern hervorgerufen sein kann. Alle erwähnten Zuckerderivate gehören der Gruppe der Pyranosen an (6-gliedriger Ring). Dies ist für die Glucose, die Galaktose und die Arabinose

¹²⁾ Böeseken u. Couvert, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 40, 354 [1921].

¹³⁾ E. Fischer, Bergmann u. Rabe, B. 53, 2362 [1920]; Dale, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1046 [1924].

¹⁴⁾ Aus den Formeln der α - und β -Diaceton-fructose und ihren Drehwerten fordert Ohle, B. 60, 1170 [1927], die gleichen Formeln für die 2.6-Fructose.

durch die bekannten Ergebnisse der Methylierung¹⁵⁾ und durch den genetischen Zusammenhang der Aceto-halogenzucker mit den Methyl-zuckern erwiesen; ebenso für die Mannose- und Rhamnose-acetohalogenide¹⁶⁾. Auch bei den beiden Aceto-halogen-Derivaten der Fructose ist auf Grund ihrer Beziehungen zu Fructose-Derivaten bekannter Ringstruktur der 2.6-Ring als recht sicher anzunehmen¹⁷⁾.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, mit deren Unterstützung die vorliegende Untersuchung ausgeführt wurde, spricht der eine von uns seinen ergebenen Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

Die Einwirkung von Trimethylamin auf α -Aceto-bromglucose verläuft wie in der Literatur beschrieben¹⁸⁾. Als Nebenprodukt wurde häufig eine geringe Menge Tetracetyl-glucoseen(1.2), das Maurer¹⁹⁾ bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Aceto-bromglucose erhalten hat, beobachtet. Schmp. 61–62°; $[\alpha]_D^{18} = -31.61^\circ$ (Chloroform).

Die Umsetzung von α -Aceto-bromgalaktose verlief ebenfalls so, wie früher beschrieben²⁰⁾.

α -Aceto-chlormannose und Trimethylamin.

Die Einwirkung von wasser-freiem Trimethylamin²¹⁾ auf α -Aceto-chlormannose²²⁾ wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht und zwar: in absol. Alkohol, in Benzol, in Benzol-Alkohol 1 : 1 und ohne Lösungsmittel, bei Zimmer-Temperatur und im Bombenrohr bei höherer Temperatur (bis zu 100°). Bei Zimmer-Temperatur erhielt man stets fast die gesamte Menge Aceto-chlormannose unverändert zurück. Bei 100° entstanden größere Mengen dunkel gefärbter, äther-löslicher Harze. Die Bildung des Chlorides einer quaternären Ammoniumbase, das sich leicht durch seine Unlöslichkeit in Äther und seine Wasser-Löslichkeit bemerkbar machen müßte, wurde nicht beobachtet. Die Reaktionsprodukte waren immer leicht löslich in Äther bis auf geringe Mengen Trimethylamin-Chlorhydrat.

α -Aceto-brommannose und Trimethylamin.

Die Aceto-brommannose war bisher nur als Sirup bekannt²³⁾. Nach der folgenden Vorschrift erhält man sie jedoch bei sorgfältigem Arbeiten.

¹⁵⁾ Siehe die Literatur bei Micheel u. K. Hess, A. 450, 21 [1926].

¹⁶⁾ Besonders durch Haworth, Hirst u. Miller, Journ. chem. Soc. London 1929, 2469; Goodyear u. Haworth, Journ. chem. Soc. London 129, 3136 [1927].

¹⁷⁾ vergl. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. 37, 2737 [1915]; Brauns, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 1846 [1920]; Haworth, Hirst u. Learner, Journ. chem. Soc. London 129, 2432 [1927]; Schlubach u. Schröter, B. 61, 1216 [1928].

¹⁸⁾ Karrer u. Smirnoff, Helv. chim. Acta 4, 819 [1921]. ¹⁹⁾ B. 62, 332 [1929].

²⁰⁾ Micheel, B. 62, 687 [1929]. Dort ist irrtümlich angegeben, daß die α -Aceto-bromgalaktose nach „dem in der Literatur angegebenen Verfahren“ (mit flüssigem HBr) dargestellt wurde. Die Aceto-bromgalaktose wurde jedoch stets von uns aus β -Pentacetyl-galaktose mit Eisessig-Bromwasserstoff dargestellt.

²¹⁾ Die für die Untersuchung erforderlichen größeren Mengen Trimethylamin verdanken wir der Freundlichkeit der I.-G. Farbenindustrie, Elberfeld, die uns eine konz. Lösung von Trimethylamin-Sulfat zur Verfügung stellte.

²²⁾ Dargestellt aus β -Pentacetyl-mannose nach Brauns, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 403 [1922] oder mit TiCl_4 nach Pacsu, B. 61, 1508 [1928]. Die Mannose erhält man in guter Ausbeute aus Steinnuß-Spänen nach der Vorschrift von Clark, C. 1922, III 666.

²³⁾ vergl. Ohle, Marecek u. Bourjau, B. 62, 850 [1929].

immer krystallisiert: 22 g β -Pentacetyl-mannose wurden bei 0° mit 44 g Eisessig-Bromwasserstoff (bei 0° gesättigt) übergossen und durch häufiges Umschütteln allmählich in Lösung gebracht. Nach 2-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur wurde in 75 ccm Chloroform gelöst und in 75 ccm Eiswasser gegossen. Die Chloroform-Schicht wurde abgetrennt, die wäßrige Schicht nochmal mit 25 ccm Chloroform ausgeschüttelt, dann die vereinigten, schwach gelblichen Chloroform-Lösungen noch 3-mal gut mit Eiswasser ausgewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum eingedampft, bis das Chloroform vollständig entfernt war. Der hellgelbe Sirup krystallisierte beim Stehen im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd. Zur Reinigung wurde in trockenem Äther in der Wärme gelöst und mit wenig Petroläther versetzt. Nach dem Impfen und öfteren Zugabe kleiner Mengen Petroläther schied sich die Aceto-brommannose im Laufe mehrerer Tage in langen Nadeln ab. Infolge ihrer geringen Neigung zur Krystallisation gelingt die vollständige Reinigung nur schwer. Ausbeute 16 g. Schmp. 48–50°.

6.647 mg Sbst.: 3.104 mg AgBr.

$C_{14}H_{19}O_9Br$ (411,14). Ber. Br 19.44. Gef. Br 19.87.

$[\alpha]_D^{19} = + (100 \times 1.270) : (1 \times 1.04) = +122.1^0$ (Chloroform).

Die Einwirkung von Trimethylamin verläuft ähnlich, wie bei der Chlorverbindung beschrieben wurde. Man erhielt jedoch in geringer Menge eine Tetracetyl-mannose, die vielleicht durch Hydrolyse der Aceto-brom-Verbindung beim Zusammengeben der Reagenzien durch etwas aus der Luft angezogenes Wasser entsteht.

2.3.4.6(?) - Tetracetyl-mannose.

Die ätherischen Lösungen aus dem vorangehenden Versuch schieden im Verlaufe einiger Tage eine in sehr dünnen, langen Nadeln krystallisierende Substanz ab. Diese wurde 2-mal aus Äther umkrystallisiert. Sie reduzierte Fehlingsche Lösung, verbrauchte jedoch kein Brom. Ihre Bruttozusammensetzung entsprach einer Tetracetyl-mannose, Schmp. 159–160°.

3.153 mg Sbst.: 5.588 mg CO_2 , 1.756 mg H_2O . — 3.411 mg Sbst.: 6.072 mg CO_2 , 1.841 mg H_2O .

$C_{14}H_{20}O_{10}$ (348.23). Ber. C 48.26, H 5.79. Gef. C 48.34, 48.55, H 6.23, 6.04.

$[\alpha]_D^{19} = - (100 \times 0.210) : (1 \times 0.87) = -24.2^0$ (Chloroform).

Versuch zur Darstellung von β -Aceto-chlormannose.

1 g krystallisierte Aceto-brommannose in 10 ccm reinem, trockenem Äther²⁴⁾ wurde mit einer 10 g $AgNO_3$ entsprechenden Menge Chlorsilber nach der Vorschrift von Schlubach²⁴⁾ zusammengegeben. Gleichzeitig wurde mit einer Kohlenfaden-Lampe schwach erwärmt. Nach 3 Min., während der Äther zu sieden begann, färbte sich das Chlorsilber gelb; nach 8 Min. wurde abfiltriert, etwas eingengt und nach Zugabe von etwas Petroläther über Nacht bei -15^0 stehen gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle bestanden aus fast reiner α -Aceto-chlormannose, Schmp. 65–66°; $[\alpha]_D^{20} = +83^0$

²⁴⁾ Über die Reinigung des Äthers und die Darstellung von hochaktivem Chlorsilber siehe Schlubach, B. 59, 844 [1926]; Schlubach, Stadler u. Wolf, B. 61, 290 [1928]. Es kamen nur die nach dieser Vorschrift gereinigten Reagenzien zur Anwendung.

(Tetrachlorkohlenstoff). Einige mit geringen Abänderungen durchgeführten Umsetzungen dieser Art hatten ein gleiches Ergebnis.

Einwirkung von Trimethylamin auf 1-Chlor-2-[trichlor-acetyl]-3.4.6-triacetyl- β -glucose.

a) 1.5 g der Chlorverbindung wurden in 2 g Benzol und 1 g absol. Trimethylamin gelöst. Nach 15 Stdn. wurde aufgearbeitet (Abdampfen im Vakuum). Das unveränderte Ausgangsmaterial wurde vollständig zurück-erhalten. Erhitzt man die gleichen Versuchsmengen 4 Stdn. im Bombenrohr auf 100°, so erhält man neben unverändertem Ausgangsmaterial ein äther-lösliches Harz und etwas Trimethylamin-Chlorhydrat, jedoch keine quater-näre Base.

b) 3 g Chlorverbindung in 3 ccm absol. Alkohol, 3 ccm absol. Benzol und 3 ccm absol. Trimethylamin wurden bei 0° 8 Stdn. aufbewahrt. Es schied sich ein krystallisierter Niederschlag ab, der abgesaugt wurde und als 1-Chlor-3.4.6-triacetyl-glucose²⁵⁾ identifiziert werden konnte. $[\alpha]_D^{18} = +42.5^\circ$ (nach 10 Min., langsame Mutarotation bis $+162^\circ$).

c) 17 g Chlorverbindung wurden mit 8 g Benzol, 12 g Trimethylamin und 8 g absol. Alkohol 15 Stdn. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt. Dann wurde die Lösung im Vakuum eingedampft, das sirupöse Rohprodukt in 100 ccm Wasser gelöst, 5 ccm konz. Salzsäure zugegeben und einige Stunden auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdampfen im Vakuum erhielt man einen gelben Sirup, der beim Verreiben mit absol. Alkohol vollständig krystallisierte: 5.5 g. Umkrystallisiert aus absol. Alkohol. Schmp. 175–176°; $[\alpha]_D^{18} = +(100 \times 0.045^\circ) : (1 \times 0.84) = +5.4^\circ$ (Wasser).

Ein zum Vergleich aus der α -Aceto-bromglucose dargestelltes Präparat von β -Glucosido-trimethyl-ammoniumchlorid²⁶⁾ zeigte: Schmp. 174 bis 176°; $[\alpha]_D^{18} = +(100 \times 0.06^\circ) : (1 \times 1.07) = +5.6^\circ$ (Wasser).

[Triacetyl-*l*-arabinosido]-trimethyl-ammoniumbromid.

4.1 g Aceto-bromarabinose²⁷⁾ wurden zu einem Gemisch von je 5.5 g Benzol, absol. Alkohol und absol. Trimethylamin gegeben. Nach 1-stdg. Schütteln war alles gelöst. Die Lösung blieb noch mehrere Stunden bei Zimmer-Temperatur stehen; dann wurde im Vakuum eingedampft, zur Entfernung der letzten Reste von Trimethylamin der Rückstand mehrfach in Chloroform gelöst und wieder abgedampft. Der Rückstand krystallisierte beim Verreiben mit Dioxan vollständig. Beim Umkrystallisieren aus heißem Dioxan erhielt man farblose Blättchen, die jedoch Dioxan als Krystall-Flüssigkeit enthielten und dies auch im Vakuum bei 65° nur unvollständig abgaben. Zur Analyse wurde aus *n*-Butanol umkrystallisiert, aus dem die Substanz ohne Lösungsmittel in langen, verfilzten Nadeln herauskommt. Diese sind äußerst hygroskopisch.

3.210 mg Sbst.: 0.101 ccm N (22°, 754 mm). — 5.340 mg Sbst.: 2.526 mg AgBr.

$C_{14}H_{24}O_7NBr$ (398.19). Ber. N 3.52, Br 20.07. Gef. N 3.61, Br 20.13.

$[\alpha]_D^{17} = +(100 \times 0.425^\circ) : (1 \times 1.54) = +27.6^\circ$ (Wasser).

²⁵⁾ Brigl, Ztschr. physiol. Chem. **116**, 1 [1921].

²⁶⁾ Karrer, Helv. chim. Acta **5**, 874 [1922]. Unser Präparat war im Gegensatz zu Karrers Angaben nicht hygroskopisch.

²⁷⁾ Aus β -Tetracetyl-arabinose mit Eisessig-Bromwasserstoff.

Einwirkung von Trimethylamin auf Aceto-brom-*l*-rhamnose²⁸⁾.

Die Versuche wurden ganz ähnlich den bei der Aceto-brom-*d*-mannose beschriebenen ausgeführt. Die Bildung einer quaternären Base trat nicht ein. Das Reaktionsprodukt ist äther-löslich. Die Aceto-bromrhamnose wurde jedoch nur zum Teil wieder krystallisiert zurückgehalten.

Einwirkung von Trimethylamin auf β -Aceto-chlorfructose.

2 g β -Aceto-chlorfructose²⁹⁾ ($[\alpha]_D = -160^\circ$ (Chloroform)) wurden in 1.5 ccm Benzol gelöst und 3 ccm Trimethylamin in absol. Alkohol (1:1) zugegeben. Nach 20-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur wurde im Vakuum abgedampft und der krystallisierte Rückstand zur Entfernung des Trimethylamins mehrfach in Chloroform gelöst und abgedampft. Er zeigte $[\alpha]_D = -155^\circ$ (Chloroform) und wurde einmal aus Äther umgelöst. $[\alpha]_D = -159^\circ$, Schmp. 83° . Es handelt sich also um unverändertes Ausgangsmaterial. Auch bei längerer Einwirkung des Trimethylamins konnte eine Reaktion nicht beobachtet werden.

Einwirkung von Trimethylamin auf α -Aceto-chlorfructose.

Die α -Aceto-chlorfructose ($[\alpha]_D = +41^\circ$) reagiert unter den bei den übrigen Aceto-halogenzuckern angewandten Bedingungen außerordentlich heftig. Die Lösungen erwärmen sich und scheiden nach wenigen Minuten einen krystallisierten Niederschlag ab, der jedoch sehr schnell in ein braunes Harz übergeht.

Wir verfahren daher folgendermaßen: 1 g Aceto-chlorzucker wurde in 10 ccm Benzol gelöst und auf -10° abgekühlt; sodann wurde die Krystallmasse mit 3 ccm absol. Trimethylamin überschichtet und ganz langsam auf 0° erwärmt. Es entstand eine farblose Lösung, die im Laufe von einigen Stunden einen in Drusen angeordneten krystallisierten Niederschlag abschied. Die Lösung färbte sich allmählich gelb. Die Krystalle wurden möglichst schnell abgesaugt, mit Benzol ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Sie zersetzten sich bei Zimmer-Temperatur unter Braunfärbung schnell. Sie sind sehr hygroskopisch und in Äther unlöslich. Ausbeute 0.6 g. Wegen der großen Zersetzlichkeit war es nicht möglich, die Substanz, die nach ihren Eigenschaften zweifellos das [Tetracetyl-fructosido]-trimethyl-ammoniumchlorid ist, zu reinigen. Eine Drehung konnte wegen der Dunkel-färbung nicht genommen werden. Ebenso wenig gelang es, genaue Analysen zu erhalten; sowohl die Stickstoff- wie die Halogen-Werte lagen etwas zu hoch und zeigten untereinander mangelnde Übereinstimmung.

²⁸⁾ Der Firma J. R. Geigy sind wir für die Überlassung einer größeren Menge *l*-Rhamnose zu Dank verpflichtet.

²⁹⁾ Diese wurde sowohl nach Brauns, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 1846 [1920], aus β -Pentacetyl-fructose mit PCl_5 und AlCl_3 , als auch nach dem Verfahren von Pacsu, B. **61**, 1508 [1928], mit TiCl_4 dargestellt. Die Aceto-chlorfructose ist in reinem Zustande im Exsiccator über P_2O_5 und KOH ebenso beständig, wie andere Aceto-halogenzucker. Von der großen Zersetzlichkeit, wie sie Brauns beschreibt, konnten wir nichts bemerken.