

Hydrierung der Allylgruppe: 2 g Base werden in 10 ccm Aceton gelöst, mit 0.1 g Tierkohle und 0.5 ccm 1-proz. Palladiumchlorür-Lösung versetzt und so lange mit Wasserstoff geschüttelt, bis die nötige Menge aufgenommen ist. Der nach dem Verdunsten des Acetons verbliebende Rückstand zeigt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 169—170°.

Bromierung der Allylgruppe: Eine Lösung von 4.6 g Base in 15 ccm Chloroform wird mit einer Lösung von 1.6 g Brom in 10 ccm Chloroform versetzt. Nach 3-stdg. Stehen haben sich 4.5 g Krystalle ausgeschieden. Sie lassen sich gut aus Methanol umlösen. und schmelzen bei 178°. Sie sind in verd. Säuren und Wasser unlöslich, ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in Benzol und Aceton.

0.1219 g Sbst.: 0.2348 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1674 g Sbst.: 6.9 ccm N (18°, 760 mm). — 0.1268 g Sbst.: 0.0760 g AgBr (Carius).

C₂₇H₃₀O₅N₂Br₂. Ber. C 52.08, H 4.86, N 4.50, Br 25.69. Gef. C 52.5, H 5.0, N 4.8, Br 25.5.

Die Substanz ist das normale Dibromid. Intramolekulare Alkylierung, die möglich wäre, tritt auch beim Kochen der benzolischen Lösung nicht ein.

90. Heinz Ohle und Vladimir Marecek:
Vergleichende Untersuchungen über die Ring-Stabilität von
Derivaten pyroider und furoider Zucker (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Januar 1930.)

Es ist für viele Fragen der Chemie der Kohlenhydrate von größter Wichtigkeit, einen Maßstab für die Ring-Stabilität der Zucker und ihrer Derivate in die Hand zu bekommen.

Bekanntlich können die freien Zucker in je 2 Formen der furoiden und pyroiden Konstitution existieren, jedoch gelingt es in den meisten Fällen nur, die eine oder andere dieser Formen in krystallisiertem Zustande abzuscheiden, und es erweist sich in der Regel als unmöglich, eine sichere Angabe darüber zu machen, ob in ihren Lösungen alle vier Ring-Isomere vorkommen, und noch viel weniger über die Mengenverhältnisse, in denen sie nach eingetretenem Gleichgewicht vorhanden sind. Das Verhältnis ihrer Gleichgewichtskonzentrationen würde in der Tat den erwünschten, exakten Maßstab für die relative Ring-Festigkeit der einzelnen Isomeren abgeben, und wir würden somit in der Lage sein, genau bestimmen zu können, welchen Einfluß 1. die Konstitution und 2. die Konfiguration eines Zuckers auf die Stabilität dieser Ringsysteme ausübt.

Da uns aber die Natur durch zurzeit noch unüberwindlich erscheinende experimentelle Schwierigkeiten diesen einfachen Weg verriegelt hat, so bleibt nichts anderes übrig, als die Derivate der Zucker für derartige Untersuchungen heranzuziehen, und zwar speziell solche Derivate, in denen die OH-Gruppe des C-Atoms 1 der Aldosen durch Verätherung oder Veresterung geschützt ist. Diese Verbindungen zeigen bekanntlich in neutralen Lösungsmitteln keine Mutarotation mehr, können also nicht in tautomeren Formen auftreten und erleichtern damit außerordentlich die hier gestellte Aufgabe.

Andererseits aber erlangen diese Verbindungen die Fähigkeit zur Mutarotation unter bestimmten Umständen zurück, entweder unter dem Einfluß bestimmter Metallchloride, z. B. SnCl_4 , TiCl_4 ¹⁾ oder wasser-freier Mineralsäuren. So ist der Eintritt der Mutarotation beobachtet worden bei Lösungen von Glucosiden in methylalkohol. Salzsäure, ferner der gegenseitige Übergang von α - und β -Diaceton-fructose in schwefelsäure-haltigem Aceton²⁾. Während derartige Verfahren aber nur eine beschränkte Anwendungsmöglichkeit besitzen, weil sie der jeweiligen Konstitution der zu untersuchenden Verbindungen angepaßt werden müssen, stellt die Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig einen Weg dar, der bei allen Derivaten der Zucker beschritten werden kann. Bei normalem Verlauf der Reaktion werden alle acetal-artigen Bindungen gelöst und die dadurch entstehenden oder etwa vorhandenen freien OH-Gruppen acetyliert, bis auf die OH-Gruppe I, die durch Brom ersetzt wird. Jedoch bewegt sich diese Reaktion nicht immer in so einfachen Bahnen, wie im Verlaufe dieser Arbeit gezeigt werden wird, und gerade darin liegt der große Wert dieser Methode. Ein anderer Vorteil besteht darin, daß die β -Formen dieser I-Bromkörper in Gegenwart freier Mineralsäuren nicht existenzfähig sind, so daß jedes Ring-Isomere nur in einer Form, der α -Form, auftreten kann.

Der praktischen Durchführung dieser Methode standen jedoch, wie bereits früher betont, erhebliche experimentelle Schwierigkeiten im Wege, die in erster Linie auf der vielfach recht großen Empfindlichkeit dieser I-Bromkörper beruhen. Das bisher übliche Aufarbeitungsverfahren erweist sich in den meisten Fällen als durchaus unzulänglich. Die Berührung mit wäßrigen Säuren ist für die I-Halogen-zucker selbst bei größter Verdünnung von außerordentlich schädlicher Wirkung. Auch das von Schlubach³⁾ vorgeschlagene Verfahren, Bromwasserstoff und Eisessig im Hochvakuum abzudestillieren, bietet nicht die geringsten Vorteile, wie aus seinen eigenen Angaben hervorgeht.

Die Überwindung dieser Schwierigkeit gelang uns überraschend einfach durch Neutralisieren des HBr mit Äthyl-magnesiumbromid in absol. Äther. Auf diesem Wege wird momentan der gesamte Bromwasserstoff vernichtet, ohne daß sich das Gleichgewicht in der Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung verschieben kann, und ohne daß dabei Wasser gebildet wird. Wir haben uns selbstverständlich davon überzeugt, daß die in Lösung vorhandenen Bromkörper unter den von uns innegehaltenen Reaktions-Bedingungen nicht mit Äthyl-magnesiumbromid in Reaktion treten, eine Beobachtung, die auch bereits von E. Fischer und Hess⁴⁾ bei der Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Aceto-bromglucose gemacht worden ist.

Wir haben dieses neue Verfahren zunächst an der Darstellung der Aceto-bromglucose aus Pentacetyl-glucose erprobt und konstatiert, daß es wesentlich sicherer arbeitet als das von E. Fischer⁴⁾ empfohlene. Die Ausbeuten sind zwar nicht wesentlich besser (85–90% d. Th.) als die von ihm angegebenen, jedoch erhält man sofort ein fast analysen-reines

¹⁾ vergl. Pacsu, B. 61, 137 [1928]. ²⁾ vergl. Ohle u. Koller, B. 57, 1566 [1924].

³⁾ vergl. H. H. Schlubach, Trefz u. Rauchenberger, B. 61, 2368 [1928]. Das nach diesem Verfahren aus der furoiden Pentabenzoyl-glucose gewonnene sirupöse Reaktionsprodukt enthält viel weniger Brom als berechnet und ist zweifellos ein Gemisch verschiedener Substanzen. ⁴⁾ B. 45, 912 [1912]. ⁵⁾ B. 49, 584 [1916].

Rohprodukt, dessen Krystallisation nicht die geringsten Schwierigkeiten bereitet.

Weiterhin haben wir die Umsetzung der 3-p-Toluolsulfo-diaceton-glucose mit Bromwasserstoff-Eisessig, die bereits von Freudenberg und Ivers⁶⁾ beschrieben worden ist, eingehender studiert. Dabei stellte sich heraus, daß bei Anwendung von mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisierten Präparaten die früher beobachtete Farbenreaktion nicht mehr eintritt und das 3-p-Toluolsulfo-2.4.6-triacetyl- α -glucosyl- Γ -bromid direkt aus der Reaktionsflüssigkeit zum großen Teil auskrystallisiert. Das Maximum der Krystallisation, ca. 50% d. Th., tritt nach 24 Stdn. ein. Aus den Mutterlaugen lassen sich nach unserem neuen Verfahren weitere 25% d. Th. an Bromkörper krystallisiert gewinnen. Daß mit diesen 75% nahezu die ganze Menge des gebildeten 3-p-Toluolsulfo-2.4.6-triacetyl- α -glucosyl- Γ -bromids gefaßt ist, ergibt sich aus den analytischen Befunden, wonach zu ca. 18% ein acyliertes Dibromhydrin der Glucose entstanden sein muß.

Noch günstiger liegen die Verhältnisse bei der Umsetzung der 3-p-Toluolsulfo-5.6-diacetyl-monoaceton-glucose. Hier wird das Maximum der Krystallisation bereits nach ca. 6 Stdn. erreicht, und auch nach 24-stdg. Einwirkung des Bromwasserstoff-Eisessigs beträgt die Ausbeute an krystallisiertem 3-p-Toluolsulfo-2.5.6-triacetyl- α -glucosyl- Γ -bromid noch über 90% d. Th.

Diese Ergebnisse bestätigen in vollem Umfang die früher gemachte Annahme⁷⁾, daß bei der p-Toluolsulfo-diaceton-glucose die Abspaltung der Aceton-Gruppen und das Umspringen der Sauerstoff-Brücke im Vergleich zur Acetylierung der dadurch freigelegten OH-Gruppen außerordentlich schnell erfolgt. Weiterhin ergibt sich daraus, daß die 3-p-Toluolsulfo-glucose bzw. ihr Γ -Brom-Derivat in der pyroiden Form außerordentlich viel beständiger ist, als in der furoiden, während die beiden ring-isomeren Acetyl-Derivate nahezu die gleiche Beständigkeit besitzen. Trotzdem ist die furoid gebaute die labilere Form, denn sie geht bei fortgesetzter Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig allmählich in das Derivat der Glucopyranose über, eine Umlagerung, die erst nach ca. 4 Wochen beendet ist.

Völlig anders liegen die Verhältnisse bei denjenigen Derivaten der Glucose, in denen die OH-Gruppe 6 mit p-Toluol-sulfonsäure verestert ist. Untersucht wurden: 6-p-Toluolsulfo-monoaceton-glucose, 3.5-Diacetyl-6-p-toluolsulfo-monoaceton-glucose, 6-p-Toluol-sulfo-iso-diaceton-glucose und 6-p-Toluolsulfo-1.2.3.4-tetracetyl- β -glucose. Unsere Hoffnung, einen krystallisierten Bromkörper isolieren zu können, erfüllt sich in keinem einzigen Falle, doch ist dieser Mißerfolg nicht darauf zurückzuführen, daß hier durch unser neues Verfahren Komplikationen geschaffen werden, oder etwa trotz dieses neuen Verfahrens eine Zersetzung der gebildeten Bromverbindungen eintritt, sondern darauf, daß die Reaktion nicht so einsinnig verläuft wie bei den 3-p-Toluolsulfo-Verbindungen und zu einem sehr schwer zu entwirrenden Gemisch von Reaktionsprodukten führt.

Den ersten Einblick in die hier herrschenden komplizierten Verhältnisse verschaffte uns die quantitative Bestimmung des locker und des

⁶⁾ B. 55, 939 [1922].

⁷⁾ vergl. Ohle u. Erlbach, B. 61, 1870 [1928].

fest gebundenen Broms. Das lose gebundene Brom wurde durch Umsetzung des sirupösen Rohproduktes mit absolutem Methylalkohol und Ag_2CO_3 bestimmt, das fest gebundene Brom aus der Mutterlaugen-Substanz nach Carius. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I.

Vergleich der Brom-Aufnahme bei Derivaten der 6-p-Toluolsulfo-glucofuranose.

I	II			III			IV		
	Total	locker	fest	Total	locker	fest	Total	locker	fest
2	—	—	—	84.48	58.64	25.84	—	—	—
5	83.5	81.8	1.7	96.9	72.2	24.7	92.57	91.9	0.67
15	—	—	—	101.14	73.77	27.37	106.07	97.9	8.17
24	105.7	99.9	5.8	141.38	96.79	44.59	137.74	111.55	26.19
34	—	—	—	151.45	100.0	51.45	191.58	157.85	33.73

In Spalte I: Reaktionsdauer in Stunden.

In Spalte II: Bromwerte bei der 6-Toluolsulfo-monoaceton-glucose.

In Spalte III: Desgleichen für 3,5-Diacetyl-6-p-toluolsulfo-monoaceton-glucose.

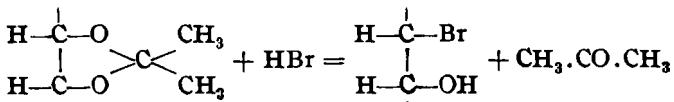
In Spalte IV: Desgl. für 6-p-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose.

Die Zahlen bedeuten Mol.-% Br, bezogen auf 1 Mol. Ausgangsmaterial. 100 % Br zeigen also den Eintritt eines Atoms Br in 1 Mol. Ausgangsmaterial an.

Die Reaktions-Geschwindigkeit scheint sehr von der Temperatur und auch von der Belichtung abhängig zu sein. Die hier wiedergegebenen Resultate wurden nicht bei Versuchen im Thermostaten und im Dunkeln gewonnen, geben daher kein richtiges Bild von der Geschwindigkeit des Prozesses, sind aber für gleiche Zeiten untereinander direkt vergleichbar. Die experimentellen Fehler sind naturgemäß erheblich größer als bei normalen analytischen Bestimmungen. Sie betragen ca. 5 % der gefundenen Zahlen.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß sowohl die nach 24-stdg. Einwirkung erhaltenen Bromwerte als auch der zeitliche Verlauf des Brom-Eintritts in hohem Maße von der Natur der angewendeten Substanz abhängig ist.

Betrachten wir zunächst die beiden Derivate der Monoaceton-glucose. Hier wird grade so viel Brom locker gebunden als ihrem völligen Übergang in Derivate des Glucosyl-1-bromids entspricht. Die Abspaltung der Isopropylidengruppe sollte demnach im Sinne des Schemas:



erfolgen.

Es ist daher zunächst die Frage zu klären, wie sich das abgespaltene Aceton unter den innegehaltenen Reaktions-Bedingungen verhält. Bekanntlich erleidet ja dieses Keton in Gegenwart von Halogenwasserstoff leicht eine Kondensation zu Mesityloxyd, Phoron usw., also zu Verbindungen, die eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten und HBr anlagern können. Wir haben daher einen Blindversuch mit reinem Aceton unternommen, wobei sich herausstellte, daß dieses bei 24-stdg. Einwirkung

des unverdünnten künstlichen Bromwasserstoff-Eisessigs auf 1 Mol. ca. 0.33 Atome Br in lockerer Bindung aufnimmt, während fest gebundenes Brom nur in Spuren nachweisbar ist, die für unsere Zwecke vollkommen vernachlässigt werden können.

Mit Hilfe dieser Methode läßt sich also nicht mit Sicherheit entscheiden, bis zu welchem Betrage das locker gebundene Brom auf Rechnung des entstehenden Acetons oder auf Rechnung des Zucker-Derivates zu setzen ist, da es fraglich bleibt, ob die Menge des von den Aceton-Kondensationsprodukten aufgenommenen Broms für alle Derivate der Aceton-Zucker gleich groß ist. Um einen Überblick über die Größe dieser Schwankungen zu bekommen, haben wir zunächst zwei völlig durchsichtige Fälle studiert.

Die Tri-*p*-toluolsulfo-monoaceton-glucose⁸⁾ liefert das krystallisierte 2-Acetyl-3.5.6-tri-*p*-toluolsulfo-glucosyl-1-bromid in einer Ausbeute von 94% d. Th., dagegen nur 112.76% locker gebundenes Brom, während unter Berücksichtigung der oben angenommenen Korrektur mindestens 130% gefunden werden müßten. Interessant ist dagegen die gute Übereinstimmung der präparativen Ausbeute an 1-Bromkörper mit der Menge fest gebundenen Broms, die hier 5.4 Mol.-% beträgt.

Dagegen trifft die Korrektur für Derivate der Diaceton-glucose recht gut zu. Denn bei der Umsetzung der 3-*p*-Toluolsulfo-diaceton-glucose wurden ca. 170% locker gebundenes Brom festgestellt. Da hier 2 Mol. Aceton entstehen, muß die Korrektur mit ca. 66% in Ansatz gebracht werden.

Das wesentlichste Ergebnis des Blindversuchs mit reinem Aceton ist jedoch, daß hierbei kein fest gebundenes Brom auftritt. Das fest gebundene Brom muß mithin restlos aus dem Zucker-Molekül stammen. Es ist nunmehr die Frage zu beantworten, auf welche Weise das Brom in das Zucker-Molekül hineingelangt. Drei Möglichkeiten sind dafür gegeben: 1. Durch Austausch gegen den Essigsäure-Rest, 2. durch Austausch gegen den Toluolsulfonsäure-Rest und 3. durch Sprengung des Lactol-Ringes und Addition von HBr derart, daß das fest gebundene Brom an das C-Atom 4 tritt.

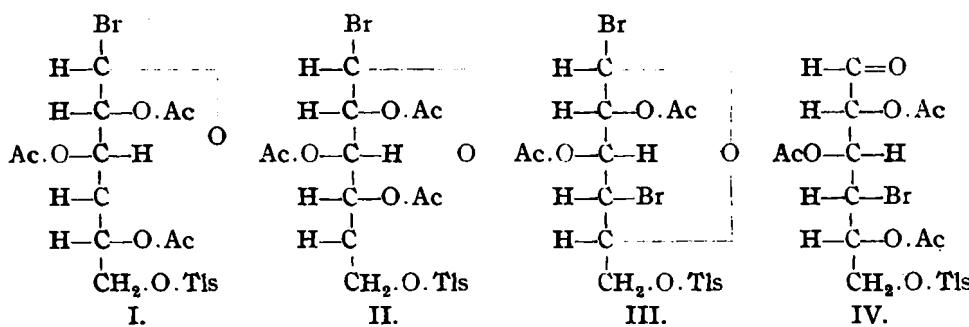
1. Daß ein Austausch des Essigsäure-Restes gegen Brom nicht in Frage kommt, beweist das Verhalten der Pentacetyl-glucose. Bei dieser wurden auch nach 25-stdg. Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig nur 0.3 Mol.-% fest gebundenes Brom ermittelt. Es wäre lediglich der Fall denkbar, daß die in Stellung 5 befindliche Acetyl-Gruppe der furoiden Glucose-Derivate diese Austausch-Reaktion erleidet. Dann müßten aber bei der 6-*p*-Toluolsulfo-3.5-diacetyl-monoaceton-glucose und bei der 3-*p*-Toluolsulfo-5.6-diacetyl-monoaceton-glucose nahezu die gleichen Brom-Mengen in das Glucose-Molekül eintreten. Bei der letztergenannten Verbindung haben wir allerdings keine Bestimmungen des fest gebundenen Broms ausgeführt, doch geht aus den Ausbeuten an 3-*p*-Toluolsulfo-2.5.6-triacetyl- α -glucosyl-1-bromid (über 90% d. Th.) eindeutig hervor, daß hier völlig andere Verhältnisse herrschen.

2. Auch der Ersatz des Toluolsulfo-Restes durch Brom vermag keine Erklärung für das verschiedenartige Verhalten der 4 untersuchten Derivate der 6-*p*-Toluolsulfo-glucose zu geben, denn in diesem Falle müßten alle 4 Verbindungen annähernd übereinstimmende Werte für fest gebundenes Brom ergeben. Bei der 6-*p*-Toluolsulfo-tetracetyl-glucose treten nur 3% fest gebundenes Brom in das Glucose-Molekül ein.

⁸⁾ vergl. Ohle, Erlbach, Vogl, B. 61, 1875 [1928].

3. Es bleibt lediglich die Annahme übrig, daß das fest gebundene Brom unter Sprengung des Lactol-Ringes an das C-Atom 4 herangeht. Der Umfang, in dem diese Reaktion eintritt, hängt also von der Konstitution der furoiden Glucose-Derivate ab und kann daher, wenn auch nur in beschränktem Maße, zur Beurteilung der Ring-Festigkeit dieser Verbindungen herangezogen werden. Das ist jedoch nur statthaft in solchen Fällen, wo die Sauerstoff-Brücke nicht mehr ohne weiteres umspringen kann, in denen also die OH-Gruppe 5 bereits substituiert ist. In der 6-p-Toluolsulfo-3,5-diacetyl-monoaceton-glucose ist also das furoide System ganz erheblich geschwächt gegenüber der 3-Toluolsulfo-5,6-diacetyl-monoaceton-glucose. In der 6-p-Toluolsulfo-monoaceton-glucose tritt diese Erscheinung mehr in den Hintergrund, weil hier eine Stabilisierung durch Übergang in die pyroide Modifikation erfolgt.

Bei diesen Betrachtungen haben wir aber noch einen Faktor außer acht gelassen, der die Verhältnisse noch wesentlich kompliziert. Es ist bereits früher darauf hingewiesen worden, daß die Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung bei diesen Reaktionen eine intensive Färbung annimmt, die je nach der Natur der untersuchten Verbindungen und der Reaktionsdauer sehr verschiedenartig ausfällt. Wenn nun die Einwirkung dieses Agens lediglich in den drei bisher in Betracht gezogenen Richtungen verläuft, so könnten bei beendeter Reaktion nur die folgenden 4 Substanzen vorhanden sein:



Es ist bisher nicht bekannt und auch auf Grund ihrer Konstitution nicht zu erwarten, daß Verbindungen vom Typus I–III stark gefärbte, salzartige Additionsprodukte geben können. Die Halochromie-Erscheinungen müssen also von Umwandlungsprodukten der Aldehyde vom Typus IV herrühren. Wenn diese letzteren in erheblicher Menge gebildet werden, müssen wir immer da, wo viel fest gebundenes Brom und eine stark ausgeprägte Färbung auftritt, erheblich weniger locker gebundenes Brom finden, als 1.33 Atomen Brom pro Mol. Monoaceton-Verbindung bzw. 1.66 Atomen Brom pro Mol. Diaceton-Verbindung entspricht. Dies ist auch in der Tat der Fall, jedoch treten bei den bisher genannten Verbindungen diese Unterschiede noch nicht so sinnfällig in Erscheinung.

Sehr deutlich wird dieser Effekt indessen bei der Triacetyl-monoaceton-glucose und Tribenzoyl-monoaceton-glucose. Bei der Triacetylverbindung fanden wir nach ca. 20 Stdn. etwa 40 Mol.-% fest gebundenes Brom, ein Wert, der ziemlich unabhängig ist von der Konzentration des HBr.

Das locker gebundene Brom beträgt bei konzentrierten Lösungen 87 Mol.-%, in verdünnter Lösung sogar nur 54 Mol.-%. Bei dem Tribenzoat sind die entsprechenden Zahlen 95 bzw. 60 Mol.-% locker gebundenes Brom bei 15 bzw. 11.3 Mol.-% fest gebundenem Brom.

Diese Zahlen sprechen deutlich dafür, daß durch Brom-Addition in Stellung 4 zuerst Verbindungen vom Typus IV gebildet werden, die bei erhöhter HBr-Konzentration in erhöhtem Maße einerseits in Verbindungen vom Typus III, andererseits in die Halochromie gebenden Stoffe übergehen. Im Verlauf dieser letzten Reaktion hat man natürlich zu erwarten, daß Brom auch noch an anderen Stellen des Glucose-Moleküls bzw. dessen Kondensationsprodukten eintritt, da der Brom-Gehalt bei fortgesetzter Einwirkung des Bromwasserstoff-Eisessigs dauernd ansteigt. Weitere Einblicke in diese komplizierten Verhältnisse können daher nur auf präparativem Wege gewonnen werden, wobei allerdings die analytische Methode die Fingerzeige dafür geben muß, bei welchen Substanzen und unter welchen Bedingungen die präparative Methode am meisten Aussicht auf Erfolg hat.

Da die Trennung der Bromkörper in diesen komplizierten Fällen unmöglich ist, muß man danach trachten, das labile Brom durch andere Gruppen zu ersetzen und dadurch die leicht veränderlichen Komponenten des Reaktionsgemisches zu stabilisieren. Dazu stehen besonders 2 Methoden zur Verfügung: 1. Ersatz des Broms durch Methoxyl, 2. durch den Essigsäure-Rest. Es empfiehlt sich, beide Wege nebeneinander zu beschreiten.

Was zunächst die Umsetzung der 6-p-Toluolsulfo-monoaceton-glucose anbelangt, so haben Ohle und Spenger⁹⁾ früher nach der ersten Methode ein 6-p-Toluolsulfo-triacetyl-β-methyl-glucosid vom Schmp. 155° erhalten, in dem sie ein Derivat der pyroiden Glucose vermuteten. Von Helferich¹⁰⁾ ist nun auf einem andern Wege das 6-p-Toluolsulfo-2.3.4-triacetyl-β-methyl-glucosid dargestellt worden, das bei 172° (korrig.) schmilzt und daher von unserem Körper verschieden zu sein schien. Es hat sich indessen bei der Nacharbeitung unserer früheren Versuche herausgestellt, daß die obige Angabe durch einen Druckfehler gefälscht war. Der Schmp. der Rohprodukte lag stets bei ca. 165° und läßt sich durch öfteres Umkristallisieren bis auf 169° (unkorrekt.) steigern. Der Misch-Schmp. mit einem Originalpräparat, das uns Hr. Prof. Dr. Helferich liebenswürdigerweise zur Verfügung stellte, hat die Identität beider Produkte bestätigt. Allerdings liegt die Drehung dieser Substanz wesentlich tiefer als der Angabe von Helferich entspricht, nämlich bei +3.5° (Pyridin)¹¹⁾.

Die Umwandlung der Bromkörper in die Acetyl-Derivate wurde bisher durch Umsetzung mit Silberacetat in Eisessig durchgeführt. Da aber dieses Salz auch in siedendem Eisessig sehr schwer löslich ist, haben wir versucht, es durch andere Acetate zu ersetzen. Dabei stellte sich heraus, daß Bleitetraacetat ausgezeichnet für diesen Zweck brauchbar ist, trotzdem ein Teil des abgespaltenen Broms davon zu elementarem Brom oxydiert wird. Destilliert man dieses jedoch zusammen mit Essigsäure während der Reaktion ab, so stört es die gewünschte Umsetzung in keiner Weise. Man

⁹⁾ B. 59, 1836 [1926].

¹⁰⁾ vergl. Helferich, Bredereck u. Schneidmüller, A. 458, 115 [1927].

¹¹⁾ Wie mir Hr. Prof. Helferich mitteilte, ist seine frühere Angabe, +33°, infolge eines Druckfehlers um eine Zehnerpotenz zu hoch, so daß völlige Übereinstimmung zwischen den beiden Präparaten besteht.

erhält dieselben Produkte wie mit Silberacetat in gleicher Reinheit und Ausbeute, die Reaktion ist aber schon in höchstens 10 Min. beendet und beschleunigt so ganz erheblich die Durchführung der präparativen Operationen. An der Aceto-dibrom-glucose haben wir uns davon überzeugt, daß fest gebundenes Brom auch unter diesen ziemlich energischen Reaktions-Bedingungen nicht entfernt wird.

Als wir dieses Verfahren auf die Umsetzung der 6-p-Toluolsulfo-monoaceton-glucose mit Bromwasserstoff-Eisessig anwandten, entstand ein Produkt, das wohl die Zusammensetzung einer 6-p-Toluolsulfo-tetracetyl-glucose besaß, aber nach Schmp. und Drehung von der 1.2.3.4-Tetracetyl-6-p-toluolsulfo- β -glucose von Helferich und Klein¹²⁾ verschieden war. Die naheliegende Annahme, daß hier das Ring-Isomere vorlag, war aus dem Grunde nicht sehr wahrscheinlich, weil wir bei der Glucosid-Reaktion das Derivat der pyroiden Glucose isolieren konnten. Andererseits konnte aber das pyroide β -Acetat nicht durch α -Formen verunreinigt sein, weil es eine niedrigere Rechtsdrehung aufwies als die Helferichsche Verbindung. Es handelt sich offenbar um ein Gemisch der beiden ring-isomeren β -Formen der Tetracetate, die sich durch fraktionierte Krystallisation nicht trennen lassen. Damit steht auch der unscharfe Schmp. im Einklang, sowie die Tatsache, daß die Misch-Schmelzpunkte mit dem Helferichschen Präparat keine eindeutigen Ergebnisse lieferten. Ferner kann es zum Teil in das Helferichsche 6-p-Toluolsulfo-2.3.4-triacetyl- β -methyl-glucosid übergeführt werden.

Das gleiche Acetat-Gemisch läßt sich nun auch isolieren aus den Ansätzen mit 6-p-Toluolsulfo-3.5-diacetyl-monoaceton-glucose und 6-p-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose, und zwar liegen die Ausbeuten so, wie man es nach der Menge des fest gebundenen Broms erwarten sollte, d. h. die 6-p-Toluolsulfo-monoaceton-glucose liefert die besten Ausbeuten, ihr Diacetat die schlechtesten. Aber auch die HBr-Konzentration bei der Einwirkung des Bromwasserstoff-Eisessigs ist auf die Acetat-Ausbeute von Einfluß. Bei Anwendung verdünnter Lösungen ist sie größer als bei Anwendung des käuflichen Bromwasserstoff-Eisessigs.

In bezug auf die quantitative Seite ist die Übereinstimmung der Ausbeute-Zahlen mit den Werten des fest gebundenen Broms indessen nicht zufriedenstellend. Die Summe beider Zahlen sollte annähernd 100% betragen, jedoch wird dieser Wert bei weitem nicht erreicht. Diese Unterschiede sind nicht darauf zurückzuführen, daß erhebliche Mengen der β -Acetate in den sirupösen Anteilen zurückbleiben, denn die Löslichkeit unseres Acetat-Gemisches in Methanol oder Äthanol ist außerordentlich gering und seine Krystallisierungs-Fähigkeit stark ausgeprägt. Die Ursache dafür ist vielmehr in dem Umstand zu suchen, daß die 1-Bromkörper der furoiden Reihe ihr Brom gegen andere Substituenten viel leichter direkt austauschen als die entsprechenden Verbindungen pyroider Struktur, und daß daher hier in viel höherem Ausmaße neben den β -Acetaten auch die epimeren α -Formen entstehen.

Dies lehrte uns zuerst die Umsetzung des 3-p-Toluolsulfo-2.5.6-triacetyl- α -glucosyl-1-bromids mit Bleitetracetat. Hierbei entstand nur in geringer Menge die 3-p-Toluolsulfo-1.2.5.6-tetracetyl- β -glucose

¹²⁾ A. 450, 226 [1926].

vom Schmp. 96° und $[\alpha]_D^{20} = -38.55^\circ$, während der größere Teil als bromfreier, farbloser Sirup erhalten wird, der vorwiegend aus der entsprechenden α -Form besteht, denn er zeigt $[\alpha]_D^{20} = +24.44^\circ$ ¹³⁾. Das Ring-Isomere von Freudenberg und Ivers besitzt den Schmp. $170-171^\circ$ und $[\alpha]_D^{20} = +13.6^\circ$.

Wir haben daher zunächst Versuche unternommen, um das 2.3.4-Triacetyl-6-p-toluolsulfo- α -glucosyl- Γ -bromid bzw. -chlorid aus dem Helferichschen Tetracetat mittels Bromwasserstoff-Eisessigs, $TiBr_4$ oder $TiCl_4$ darzustellen. Es resultierten indessen nur sirupöse Produkte, die bei der Verarbeitung auf Acetat nicht die Helferichsche Verbindung zurücklieferen, sondern unser Acetat-Gemisch in Ausbeuten von ca. 50% d. Th. Entsprechend verhielt sich unser Acetat-Gemisch gegen die oben genannten Agenzien. Die anfallenden sirupösen Anteile zeigten etwa eine Drehung von $+33^\circ$. Berücksichtigt man, daß die Drehung der Helferichschen Verbindung -22° und die des α -Epimeren der gleichen Ringstruktur $+105^\circ$ beträgt, so folgt, daß der Sirup im wesentlichen aus der α -Form der furoidgebauten 1.2.3.5-Tetracetyl-6-p-toluolsulfo-glucose bestehen muß. Die Menge der entstandenen furoiden Glucose-Derivate ist also weit größer (ca. 50%), als aus der Ausbeute an krystallisiertem Acetat-Gemisch errechnet werden kann (ca. 10%). Daher gelingt es auch nicht, aus dem einheitlichen Helferichschen Acetat einen krystallisierten Γ -Bromkörper zu gewinnen.

Während also Pentacetyl-glucopyranose in einheitlicher Reaktion das Tetracetyl- α -glucosyl- Γ -bromid gleicher Ringstruktur liefert, bewirkt der Ersatz der in Stellung 6 haftenden Acetyl-Gruppe durch die p-Toluolsulfo-Gruppe eine erhebliche Lockerung des pyroiden Systems, so daß man ein Gemisch der beiden ring-isomeren Bromkörper erhält. Wir lernen daraus, daß ganz allgemein bei der Darstellung der Aceto-halogenosen mit Verschiebungen der Sauerstoff-Brücke gerechnet werden muß. Dies gilt insbesondere für die Aceto-halogen-Derivate der Mannose und Rhamnose, deren auffälliges Verhalten bisher als Ausnahmefall gebucht worden ist.

Kann man diese Erkenntnisse nun auch auf die freie 6-Toluolsulfo-glucose und speziell auf ihr Verhalten in wäßriger Lösung übertragen? Bromwasserstoff-Eisessig und Wasser sind wohl zwei sehr verschiedene Dinge, aber wenn man berücksichtigt, daß die Stabilitäts-Verhältnisse der Glucose-Formen vor allen Dingen von ihrem eigenen Molekülbau und erst in zweiter Linie von der Gegenwart von OH- und H-Ionen abhängig sind, welch letztere sich sowohl in Wasser als auch in Bromwasserstoff-Eisessig befinden, so sollte man a priori für die freie 6-p-Toluolsulfo-glucose analoge Verhältnisse erwarten wie bei ihren geschützten Derivaten. Das bedeutet, daß in wäßrigen Lösungen dieser Verbindung 1. das Gleichgewicht pyroid-furoid zugunsten der furoiden Formen verschoben und 2. das Ringgefüge beider Systeme gegenüber der Glucose selbst deutlich gelockert ist.

¹³⁾ Daraus erklärt sich auch der Befund von Schlubach, Trefz u. Rauchenberger, I. c. 3, die aus der Pentabenzoyl-glucofuranose durch Behandlung mit Bromwasserstoff-Eisessig, Austausch des Br gegen OH, Glucosidifizierung und Verseifung ein Gemisch von α - und β -Methyl-glucosid erhalten haben. Die Bildung dieses Gemisches erfolgt nicht unter der Einwirkung des methylalkoholischen Ammoniaks, wie die Autoren annahmen, sondern schon bei den vorhergehenden Operationen; vergl. dazu auch Ohle, Erlbach u. Vogl, B. 61, 1875 [1928].

Der Umstand, daß die 6-*p*-Toluolsulfo-glucose hartnäckig der Krystallisation widersteht, scheint von vornherein für unsere Auffassung zu sprechen. Um weitere Anhaltspunkte in dieser Richtung zu gewinnen, haben wir bereits früher die Acetylierung dieser Verbindung in Pyridin unternommen¹⁴⁾. Dabei entstanden die Helferichsche 6-*p*-Toluolsulfo-1.2.3.4-tetracetyl- β -glucose und eine zweite Verbindung, welche wir wegen ihrer optischen Eigenschaften als die dazu gehörige α -Form auffaßten. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung ließen dagegen auch das Auftreten furoid gebauter Verbindungen erwarten. Es war daher unbedingt erforderlich, mit Hilfe durchsichtiger chemischer Reaktionen den Beweis für die früher angenommene Konstitution der α -Verbindung anzutreten. Im wesentlichen stützen sich unsere neuen Argumente auf zwei Reaktionen: 1. Umlagerung des Helferichschen β -Acetats mit SnCl_4 nach Pacsu, 2. Darstellung der 6-*p*-Toluolsulfo-1.2.3.4-tetracetyl- α -glucose nach dem Trityl-Verfahren von Helferich.

1. Bei der Umlagerung des Helferichschen Acetats mit SnCl_4 in Chlороform bleibt die Lösung auch nach stundenlangem Erwärmen auf 50° hellgelb, ohne die geringsten Zersetzung-Erscheinungen zu zeigen. Bei der Aufarbeitung erhält man ein Gemisch des Helferichschen Acetats mit unserem α -Acetat. Dieser Versuch beweist an sich noch nicht alles, denn es könnte dabei ebenso wie bei der Einwirkung von TiCl_4 oder TiBr_4 eine Verlagerung der Sauerstoff-Brücke erfolgt sein. Wir haben daher auch unser Acetat-Gemisch der gleichen Reaktion unterworfen, hier aber völlig andere Verhältnisse angetroffen. Die Lösung färbt sich schon nach 1/2 Stde. braun und scheidet später braune, humus-artige Flocken ab. Diese Zersetzung-Erscheinungen können nur von der furoid gebauten Komponente herrühren. Unser α -Acetat sollte daher die gleichen Zersetzung-Erscheinungen zeigen, wenn es sich von der Glucofuranose ableitet. Das ist aber nicht der Fall. Es verhält sich vielmehr ebenso wie das β -Acetat von Helferich. Beide Verbindungen gehören also dem gleichen Ringtypus an.

2. Die zweite Methode bestätigt diesen Befund. Allerdings verläuft die Darstellung des α -Acetats nach dem Helferichschen Verfahren bei weitem nicht so glatt wie die des β -Epimeren. Dies ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß die bereits von Helferich beschriebene 6-Trityl-tetracetyl- α -glucopyranose¹⁵⁾ nur unter sehr großen Verlusten in optisch reiner Form zu gewinnen ist. Die daraus erhältliche 1.2.3.4-Tetracetyl- α -glucose konnten wir nicht in krystallisierter Form erhalten. Bei der Toluolsulfonierung dieses Sirups bekamen wir dann auch ein Gemisch der α - und β -Form der 6-*p*-Toluolsulfo-tetracetyl-glucopyranose, aus dem wir allerdings nur geringe Mengen der α -Form abtrennen und durch den Misch-Schmelzpunkt mit unserem α -Tetracetat identifizieren konnten.

Bei der Auswertung dieser Ergebnisse sind folgende Punkte zu beachten: 1. Die Zucker zeigen bekanntlich auch in reinstem Pyridin Mutarotation. Dieser Vorgang wird hier nicht durch H- oder OH-Ionen ausgelöst, sondern durch die Nebenvalenzkräfte des Pyridin-Stickstoffs. Es kann sich daher in Pyridin-Lösung ein anderes Gleichgewicht einstellen als in Wasser.

¹⁴⁾ vergl. Ohle u. v. Vargha, B. 62, 2425 [1929].

¹⁵⁾ B. 58, 877 [1925].

z. Es ist von anderer Seite wiederholt gezeigt worden, daß man durch Acetylierung dieses Gleichgewicht festlegen kann und aus den Acetat-Ausbeuten annähernd richtige Rückschlüsse auf die Lage des Gleichgewichts ziehen kann.

Unsere Befunde besagen daher, daß in der Pyridin-Lösung der 6-*p*-Toluolsulfo-glucose zum größten Teil die pyroiden Modifikationen dieser Verbindung vorhanden sind. Es ist deswegen freilich noch nicht sicher, daß auch die sirupöse, von Lösungsmitteln befreite 6-*p*-Toluolsulfo-glucose gleichfalls nur aus den beiden pyroiden Modifikationen besteht, und noch viel weniger läßt sich dies für die wäßrige Lösung behaupten. Vergleichen wir nämlich das Verhalten der 6-*p*-Toluolsulfo-glucose in Pyridin mit dem ihres Acetats in Bromwasserstoff-Eisessig, so läßt sich daraus ableiten, daß für die Anreicherung der furoiden Formen die Gegenwart von H-Ionen erforderlich ist. In wäßriger Lösung wird also ein, wenn auch noch kleiner Teil der 6-*p*-Toluolsulfo-glucose in Form dieser Modifikationen vorliegen.

Wir haben ferner aus unseren Versuchen mit Bromwasserstoff-Eisessig den Schluß gezogen, daß durch die Einführung der Toluolsulfo-Gruppe in Stellung 6 das Ringgefüge ganz allgemein geschwächt wird. Demnach sollte in wäßrigen Lösungen der 6-*p*-Toluolsulfo-glucose, speziell bei schwach saurer Reaktion, die Aldehyd-Form in erheblicher Menge vorhanden sein. Diese Folgerung läßt sich mit Hilfe der fuchsin-schwefeligen Säure bestätigen. Während wäßrig-alkoholische Glucose-Lösungen mit diesem Reagens selbst nach mehreren Tagen keine merkliche Färbung zeigen, tritt bei der 6-*p*-Toluolsulfo-glucose schon nach kurzer Zeit eine schöne Violettrotfärbung auf, die allerdings bei weitem nicht die Intensität erreicht, welche mit Lösungen der 3,6-Anhydro-glucose und Derivaten derselben erzielt werden kann¹⁶⁾. Auch dieses Ergebnis steht also im vollen Einklang mit den Schlüssen, die wir aus der Bromwasserstoff-Eisessig-Reaktion gezogen haben.

Die Aldosen gehen unter dem Einfluß von Alkalien bekanntlich über die Enolform in Ketosen über. Der Eintritt dieser Aldo-Enol-Tautomerie wird daher abhängen 1. von der Ring-Stabilität, 2. von der Alkali-Konzentration. Je stabiler das Ringsystem, umso höhere Alkali-Konzentration muß angesetzt werden, um diese Umlagerung einzuleiten. Wenn also durch den Eintritt der *p*-Toluolsulfo-Gruppe in Stellung 6 eine Lockerung des Ringgefüges bewirkt wird, so muß diese Enolisierung der 6-*p*-Toluolsulfo-glucose bei wesentlich geringerer OH-Ionen-Konzentration eintreten als bei der Glucose.

Zur quantitativen Unterscheidung von Aldosen und Ketosen verfügen wir nun über das elegante Titrationsverfahren mit Natriumhypojodit von Willstätter und Schudel¹⁷⁾, das von Göbel¹⁸⁾ für empfindlichere Verbindungen modifiziert worden ist. Während man Glucose nach diesem Verfahren quantitativ titrieren kann, ist dies bei der 6-*p*-Toluolsulfo-glucose nicht mehr möglich. Unter den milden Bedingungen dieses Titrationsverfahrens findet also bereits ein Übergang in die Enolform bzw. in Ketose statt.

¹⁶⁾ vergl. E. Fischer u. Zach, B. 45, 456 [1912], sowie noch unveröffentlichte, in Gemeinschaft mit Hrn. Euler durchgeführte Versuche, über die wir demnächst berichten werden.

¹⁷⁾ B. 51, 780 [1918].

¹⁸⁾ Journ. biol. Chem. 72, 801 [1927].

Das ist aber offenbar nicht der einzige Effekt, der durch die Auflockerung des Ringsystems erzielt wird. Denn bei längerem Aufbewahren des Sirups nimmt sein Aldose-Gehalt immer mehr ab, und die Substanz wird zunehmend — erst in Alkohol, dann in Wasser — schwerer löslich¹⁹⁾. Dieses Verhalten deutet hin auf die Bildung von Polysacchariden, die durch die Lockerung der Ringgefüge gleichfalls erleichtert wird. Es ist uns zwar bisher noch nicht gelungen, definierte Produkte dieser Kondensation zu isolieren. Wir möchten diese Beobachtungen trotzdem schon jetzt mitteilen, weil sie uns für die Erkenntnis des Bildungs-Mechanismus der hochmolekularen Kohlenhydrate in der Natur, sowie für den biochemischen Abbau der Zucker²⁰⁾ von weittragender Bedeutung zu sein scheinen und die Grundlage für unsere weiteren Arbeiten in dieser Richtung bilden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir verbindlichst für die materielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

A. Darstellung der acylierten Glucosyl-bromide.

Allgemeines über die Darstellung der Bromkörper nach dem neuen Verfahren.

Die Reaktions-Geschwindigkeiten der einzelnen, unter der Einwirkung des Bromwasserstoff-Eisessigs ablaufenden Reaktionen und damit die nach bestimmten Zeiten erreichten Zustände des Systems sind, wie zu erwarten, abhängig: 1. Von der Konzentration des Zucker-Derivats, 2. von der Konzentration des HBr. Als günstigstes Verhältnis ermittelten wir die Anwendung von 8 Mol. HBr in Form des käuflichen, bei 0° mit HBr gesättigten Eisessigs auf 1 Mol. Zucker-Derivat. Unter diesen Bedingungen krystallisiert in manchen Fällen das Umsatzprodukt direkt aus der Reaktions-Flüssigkeit zum großen Teil aus. Eine Erhöhung der Bromwasserstoff-Eisessig-Menge hebt die Ausbeute im allgemeinen nicht mehr, bringt nur einen größeren Verbrauch an Grignard-Reagens mit sich.

Zur Berechnung der Grignard-Lösungen ist die Kenntnis des HBr-Gehaltes des Bromwasserstoff-Eisessigs erforderlich. Wir fanden, daß 1 Mol. HBr = 80.93 g HBr 230 g Bromwasserstoff-Eisessig (Kahlbaumsches Präparat) entspricht. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die Bildung von Alkyl-magnesiumbromid nur zu ca. 65% erfolgt. Wir haben stets angenommen, daß die Bildung dieser Grignard-Verbindung zu 60% erfolgt, so daß immer ein Überschuß daran vorhanden war, welcher ja nicht schädlich wirken kann, da er durch die Essigsäure ebenfalls zerstört wird. Die Menge des Grignardschen Reagenses ist so zu bemessen, daß nur der nach der Umsetzung noch vorhandene Bromwasserstoff neutralisiert wird. Bei Anwendung von 8 Mol. HBr also 7 : 0.6 = 11.7 Atome Mg bzw. Mol. C₂H₅Br. Es ist jedoch ratsam, bei Inangriffnahme neuer Mengen Mg und Bromäthyl vorher die daraus gebildete Grignard-Verbindung titrimetrisch zu bestimmen, ferner, nicht mit Vorrats-Lösungen zu arbeiten, sondern die Grignard-Lösung für jeden Versuch frisch zu bereiten.

¹⁹⁾ Nach Versuchen von Dickhäuser verhält sich die 6-p-Toluolsulfo-galaktose ähnlich.

²⁰⁾ vergl. H. Ohle, Neue Ergebnisse der Zucker-Forschung und ihre Bedeutung für den biochemischen Abbau der Zucker, Vortrag, gehalten in der Sitzung der Berliner Physiologischen Gesellschaft vom 20. XII. 1929. Ref. in Klin. Wochenschr. im Druck.

Die Einführung des Broms in Stellung 1 der Aldose-Derivate verläuft sehr rasch und dürfte nach 4—5 Std., sicher aber nach 24 Std., beendet sein. Für die präparative Darstellung haben wir daher stets eine Reaktions-Dauer von 20—24 Std. gewählt, jedoch ist dies nicht erforderlich, wenn man zur Darstellung der Bromkörper von völlig acylierten Zucker-Derivaten ausgeht. Hier genügen, sofern sich diese Acyl-Derivate leicht im Bromwasserstoff-Eisessig auflösen, 2—3 Std.

Die Neutralisierung des HBr geschieht in der Weise, daß man die mit absolutem Äther verdünnte Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung unter Turbinieren und Kühlen mit einer Kältemischung zu der frisch bereiteten Grignard-Lösung unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit zutropfen läßt, wozu je nach der Größe der Ansätze $\frac{1}{2}$ —2 Std. erforderlich sind. Dabei scheiden sich erhebliche Mengen von Magnesiumsalzen ab. Man löst diese mit Eiswasser, schüttelt die ätherische Schicht mit Bicarbonat-Lösung aus, wobei die Bromkörper nicht zersetzt werden, dann nochmals mit Wasser und trocknet die ätherische Schicht 1—2 Std. mit Chlorcalcium. Alle Operationen sind tunlichst bei 0° oder noch tieferer Temperatur vorzunehmen, ferner ist der Zutritt direkten Sonnenlichtes auszuschließen, und die Lösungen sind zweckmäßig im Dunkeln aufzubewahren. Beim Abdestillieren des Äthers im Vakuum bei Zimmer-Temperatur scheidet sich der Bromkörper meist direkt krystallinisch ab oder kann durch Behandlung mit geeigneten Lösungsmitteln ohne Schwierigkeiten zur Krystallisation gebracht werden.

Krystallisiert der Bromkörper bereits aus der Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung aus, so saugt man die Krystalle auf einer Jenaer Glasfilter-Nutsche ab, wäscht gut mit absolutem Äther und setzt das Filtrat in der oben beschriebenen Weise mit Grignardschem Reagens um.

Darstellung von Aceto-bromglucose.

4.2 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) β -Pentacetyl-glucose bleiben mit 9.2 g ($\frac{4}{100}$ Mol. HBr) 2 Std. bei Zimmer-Temperatur stehen und werden wie üblich in eine Grignard-Lösung aus 1.2 g Mg und 5.5 g C_8H_5Br ($\frac{8}{100}$ Mol. Grignard-Verbindung) eingetropft. Aufarbeitung wie üblich. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung resultieren 3.5 g = 79.5% d. Th. langer Nadeln vom Schmp. 188° und $[\alpha]_D^{20} = +189.3^\circ$ (Chloroform).

Die Ausbeute läßt sich noch steigern, wenn man 8 Mol. HBr auf 1 Mol. Pentacetyl-glucose anwendet. Dabei entstehen ca. 97% Aceto-bromglucose, wie der folgende Versuch zeigt: 1.9 g Pentacetyl-glucose ($\frac{1}{200}$ Mol.) und 9.2 g ($\frac{8}{200}$ Mol. HBr) Bromwasserstoff-Eisessig wurden im Einschlußrohr 25 Std. bei 18° im Thermostaten im Dunkeln aufbewahrt und wie üblich verarbeitet. Die ätherische Lösung hinterließ beim Eindampfen im Vakuum krystallisierte Aceto-bromglucose, die sofort in absolutem Methanol gelöst und mit 2 g Ag_2CO_3 umgesetzt wurde. Nach 18-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur wurde noch 3 Std. unter Rückfluß gekocht, die Ag-Salze auf einem Jenaer Glasfilter-Tiegel abgesaugt, 3-mal mit siedendem Methylalkohol, dann mit heißer konz. HNO_3 so lange durchgearbeitet und ausgewaschen, bis das Filtrat Ag-frei abläuft, dann mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und gewogen. 0.9064 g $AgBr$ = 96.58% d. Th. Aceto-bromglucose.

Die vereinigten methylalkoholischen Filtrate und Waschflüssigkeiten werden vorsichtig eingedampft und der Rückstand mit konz. HNO_3 und $AgNO_3$ 2 Std. gekocht. Erhalten 0.0030 g $AgBr$ = 0.3 Mol.-% fest gebundenes Brom.

3-p-Toluolsulfo-2.4.6-triacetyl- α -d-glucosyl-1-bromid aus 3-p-Toluolsulfo-diaceton-glucose.

Das Ausgangsmaterial war 3-mal aus Methylalkohol umkristallisiert worden, wobei sich der Schmp. und die Drehung nicht mehr merklich änderten. Die Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung dieses Präparates bleibt dann tagelang hellgelb. In Tabelle II sind die Ergebnisse der Versuche zusammengestellt, die nach dem von Freudenberg angegebenen Verfahren aufgearbeitet worden sind und einen Überblick über den Einfluß der Konzentrations-Verhältnisse und der Reaktions-Dauer geben.

Tabelle II.

3-p-Toluolsulfo-diaceton-glucose und Bromwasserstoff-Eisessig.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	4.1	40	—	1	—	—	—	—	1.9 g Sirup
2	5.0	25	—	5	—	—	—	—	2.7 g Sirup erstarrt
3	5.0	25	—	15	+	1.9	30.1	+155.5	1.6 g Sirup erstarrt
4	3.0	15	—	24	+	2.0	52.8	+162.7	0.9 g Sirup erstarrt
5	3.0	15	—	46	+	1.7	44.9	+158.8	0.8 g Sirup erstarrt
6	3.0	15	15	24	+	1.8	47.5	+161.2	0.9 g Sirup erstarrt
7	4.2	5	15 ccm CHCl ₃	24	—	—	—	—	1.1 g Sirup
8	4.2	13.8	—	48	+	2.6	49.6	+161.4	1.2 g Sirup
9	4.2	18.9	—	24	+	2.4	45.3	+160.9	1.4 g Sirup

Tabelle III.

3-p-Toluolsulfo-5.6-diacetyl-monoaceton-glucose und Bromwasserstoff-Eisessig.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	5.0	50	—	1	—	1.7	29.8	+194.3	0.3 g Sirup erstarrt
2	5.0	50	—	2	—	1.5	26.3	+201.8	—
3	5.0	50	—	5	—	1.6	28.0	+195.6	—
4	5.0	25	—	5	—	2.6	45.6	+187.1	0.8 g Sirup
5	5.0	25	—	9	+	3.0	52.5	+184.5	0.5 g Sirup
6	3.0	15	—	48	+	1.1	32.1	+184.3	0.6 g Sirup
7	5.0	15	15	24	—	1.4	40.9	+180.4	—

Erläuterungen. I: Versuchsnummer; II: g Substanz; III: g HBr-Eisessig; IV: g Eisessig zur Verdünnung (falls nichts anderes bemerkt); V: Reaktions-Dauer in Stunden; VI: Eintritt der Krystallisation aus der HBr-Eisessig-Lösung (durch + markiert). VII: Ausbeute an reinem krystallisierten Produkt in g; VIII: desgl. in % d. Th.; IX: Drehung des krystallisierten Produktes; X: Produkt aus den Mutterlaugen.

Ein nach unserm neuen Verfahren durchgeführter Ansatz ergab folgende Resultate: 2.1 g ($1/200$ Mol.) 3-p-Toluolsulfo-diaceton-glucose bleiben mit 9.2 g Bromwasserstoff-Eisessig ($8/200$ Mol. HBr) 24 Stdn. stehen. 1.3 g Bromkörper krystallisieren aus. Aus der Mutterlauge nach dem oben beschriebenen Verfahren weitere 0.58 g, zusammen 1.88 g = 72.3% d. Th. vom Schmp. 150–151° und $[\alpha]_D^{20} = +164.2^\circ$ (Chloroform).

Wir haben an diesem Beispiel noch einige Modifikationen des Verfahrens ausprobiert, die hier nur kurz erwähnt werden sollen. 1. Aus dem nach Neutralisation mit Grignard-Lösung anfallenden Reaktions-Gemisch wurde der Äther bei $8-10^{\circ}$ unter Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit im Vakuum abdestilliert und durch Benzol ersetzt. Weitere Aufarbeitung wie üblich. Diese Modifikation liefert hier die gleichen Resultate, wie das normale Verfahren, bei empfindlicheren Bromkörpern aber schlechtere. 2. Die aus dem Bromwasserstoff-Eisessig abgeschiedenen Krystalle des Bromkörpers wurden durch Zusatz von 15 ccm absol. Chloroform wieder in Lösung gebracht und diese Lösung in die Grignard-Lösung eingetropft. Äther, Chloroform und Eisessig im Vakuum abdestilliert, Rückstand mit absol. Äther ausgewaschen, dann in Aceton gelöst und tropfenweise mit Wasser versetzt. Dabei bilden sich zuerst 2 Schichten, die sich aber durch vorsichtigen Zusatz von Wasser und weiterem Aceton wieder mischen, und alsbald beginnt die Ausscheidung des Bromkörpers in schwach gelblichen Flocken. Ausbeute 2 g = 76.9 % d. Th. $[\alpha]_D^{20} = +155.6^{\circ}$ (Chloroform). Bei empfindlichen Bromkörpern bewährt sich auch diese Modifikation nicht.

Quantitative Brom-Bestimmung.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Der auskristallisierte Bromkörper wurde zusammen mit dem aus seinen Mutterlaugen nach dem üblichen Verfahren isolierten Reaktionsgemisch mit absol. Methylalkohol und Silbercarbonat gekocht (Bestimmung des locker gebundenen Broms) und im Filtrat das fest gebundene Brom nach Carius ermittelt. Es wurden 2 Versuche ausgeführt, die sich nur durch eine verschieden lange Kochdauer der Bromkörper mit Methylalkohol und Silbercarbonat unterscheiden, um sicher zu sein, daß 3-stdg. Kochen zur völligen Entfernung des locker gebundenen Broms ausreicht. Im übrigen ist die Durchführung der Versuche dieselbe wie bei der Aceto-bromglucose beschrieben. In beiden Ansätzen wurden 2.07 g 3-p-Toluolsulfo-diaceton-glucose und 9.2 g Bromwasserstoff-Eisessig angewendet.

1) Reaktions-Dauer mit Bromwasserstoff-Eisessig 30 Stdn.; Behandlung mit $\text{CH}_3\text{OH} + 2.3 \text{ g } \text{Ag}_2\text{CO}_3$ 18 Stdn. bei Zimmer-Temperatur, dann 4 Stdn. gekocht.

Gef. (a) 1.6164 g AgBr = 172.3 % locker gebundenes Brom.
.. (b) 0.1710 g AgBr = 18.22 % fest gebundenes Brom.

2) Reaktionsdauer in Bromwasserstoff-Eisessig 28 Stdn.; Behandlung mit $\text{CH}_3\text{OH} + 3 \text{ g } \text{Ag}_2\text{CO}_3$ 18 Stdn. bei Zimmer-Temperatur, dann 8 Stdn. gekocht.

Gef. (a) 1.5998 g AgBr = 170.5 % locker gebundenes Brom.
.. (b) 0.1648 g AgBr = 17.56 % fest gebundenes Brom.

Die Übereinstimmung der beiden Ansätze ist in Anbetracht der ziemlich komplizierten Aufarbeitung ausgezeichnet und steht auch in bestem Einklang mit den präparativen Ergebnissen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Ausbeute an krystallisiertem Bromkörper ..	72.3 %	d. Th.
Bromkörper vom Typus III	17.56 %	..
	89.86 %	d. Th.

Umsetzung des 3-p-Toluolsulfo-2.4.6-triacetyl- α -d-glucosyl-1-bromids mit tertiären Basen.

Zweck dieser Versuche war, festzustellen, ob diese Reaktionen zur Unterscheidung und Trennung der verschiedenen Typen von Bromkörpern mit Erfolg angewendet werden können. Dies ist jedoch nicht der Fall. Zwar

haben wir mit dem hier genannten Versuchs-Objekt krystallisierte Umsetzungsprodukte erhalten, jedoch sind die Ausbeuten so schlecht, daß es für den beabsichtigten Zweck keine Anwendung finden kann. Bei anderen Bromkörpern sind die Resultate noch weit ungünstiger.

1. 2 g des Bromkörpers und 1.2 g *p*-toluol-sulfonsaures Silber wurden in 25 ccm Pyridin gelöst, wobei sich die Flüssigkeit sofort gelb, dann rot färbt. Nach 3-tägigem Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit absol. Alkohol aufgenommen, Silbersalze abfiltriert. Aus der alkohol. Lösung krystallisieren lange, braune Nadeln, die durch Umlösen aus Benzol mit Tierkohle, dann durch 2-maliges Umkrystallisieren mit absol. Alkohol gereinigt werden. Sie schmelzen bei 160° und zeigen $[\alpha]_D^{20} = -21.31^\circ$ (Chloroform; c = 0.610). Es liegt das *p*-toluol-sulfonsaure Salz des 3-*p*-Toluolsulfo-2.4.6-triacetyl-β-*d*-glucosido-1-pyridiniumhydroxyds vor.

0.1282 g Sbst.: 0.2520 g CO₂, 0.0561 g H₂O.

C₂₁H₂₈O₁₅NS₂ (693.5). Ber. C 53.64, H 4.90. Gef. C 53.63, H 4.91.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Essigester, Aceton, Pyridin und warmem Alkohol, unlöslich in Benzin und Petroläther.

2. 2 g Bromkörper blieben mit 3 ccm Chinolin und 5 ccm absol. Chloroform 14 Tage bei Zimmer-Temperatur stehen. Aus der kirscharten Lösung wird Chloroform bei 25°, Chinolin im Hochvakuum bei 20° abdestilliert. Der sirupöse Rückstand löste sich in 10 ccm absol. Alkohol und schied beim Einengen im Vakuum-Exsiccator allmählich Krystalle ab, die sich nach dem Umlösen aus Benzol als 3-*p*-Toluolsulfo-2.3.6-triacetyl-glucose vom Schmp. 178° und $[\alpha]_D^{20} = +39.89^\circ$ (Chloroform; c = 1.231) erwiesen. Dieses überraschende Ergebnis ist offenbar auf den geringen Wasser-Gehalt des benützten Chinolins (D. A. B. 6) zurückzuführen.

3. Dagegen nimmt die Umsetzung mit Dimethyl-anilin wieder den normalen Verlauf, der zur Bildung des Dimethyl-phenyl-[3-*p*-toluol-sulfo-2.4.6-triacetyl-β-glucosido-1]-ammoniumbromids führt. 1.5 g Bromkörper wurden mit 15 ccm Dimethyl-anilin (frisch im Vakuum destilliert) 7 Stdn. auf dem Wasserbade in einer Wasserstoff-Atmosphäre erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit allmählich braun färbte. Der Basen-Überschuß wurde im Hochvakuum bei 50° abdestilliert, der Rückstand mit absol. Alkohol aufgenommen und im Exsiccator stehen gelassen. Nach etwa 1 Monat war die grüne Masse zum Teil krystallisiert und lieferte nach Auswaschen mit kaltem absol. Methanol 0.6 g seidige Nadeln, deren Schmp. durch 2-maliges Umkrystallisieren aus demselben Solvens auf 181° stieg. $[\alpha]_D^{20} = +19.51^\circ$ (Chloroform; c = 0.41).

7.875 mg Sbst.: 0.134 ccm N (22°, 764 mm).

C₂₇H₃₄O₁₀NBrS (644.3). Ber. N 2.19. Gef. N 1.93.

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Pyridin, weniger in Essigester und Eisessig und ist sehr wenig bis unlöslich in kalten Alkoholen, Benzol, Äther, Benzin.

3-*p*-Toluolsulfo-2.5.6-triacetyl-α-*d*-glucosyl-1-bromid aus
3-*p*-Toluolsulfo-5.6-diacetyl-monoaceton-glucose.

Auch hier wurden die ersten orientierenden Versuche nach dem alten Verfahren durchgeführt. Über die Ergebnisse gibt Tabelle III (S. 625) einen Über-

blick. Nach dem neuen Verfahren wurde folgendes Resultat erzielt: 2.3 g ($\frac{1}{200}$ Mol.) 3-p-Toluolsulfo-5.6-diacetyl-monoaceton-glucose wurden in 9.2 g Bromwasserstoff-Eisessig ($\frac{8}{200}$ Mol. HBr) gelöst und 24 Stdn. aufbewahrt. Schon nach 2-3 Stdn. beginnt die Abscheidung des Bromkörpers. Direkt erhalten 2.2 g. Aus den Mutterlaugen nach dem neuen Verfahren noch 0.2 g. Insgesamt 2.4 g = 92.3% d. Th. Schmp. 140°, $[\alpha]_D^{20} = +204.91^\circ$ (Chloroform).

Umlagerung des 3-p-Toluolsulfo-2.5.6-triacetyl- α -d-glucosyl-1-bromids in das ring-isomere 3-p-Toluolsulfo-2.4.6-diacetyl- α -d-glucosyl-1-bromid.

Auch bei diesen Versuchen diente als Ausgangsmaterial die 3-p-Toluolsulfo-5.6-diacetyl-monoaceton-glucose. Arbeitet man mit dem käuflichen Bromwasserstoff-Eisessig, so geht der abgeschiedene furoide Bromkörper nur außerordentlich langsam wieder in Lösung. Nach 3 Wochen wurden noch 1.6 g desselben unverändert zurückgewonnen. Die Umlagerung wird durch Verdünnung mit Eisessig begünstigt, weil hier keine Abscheidung des furoiden Bromkörpers mehr erfolgt. Allerdings gelingt es hier nicht mehr, einen krystallisierten Bromkörper zu isolieren. Wir haben daher das Reaktionsprodukt nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren mit Pb-Tetracetat behandelt. Aus 2.3 g 3-p-Toluolsulfo-diacetyl-monoaceton-glucose, 9.2 g Bromwasserstoff-Eisessig und 12 g Eisessig resultierten 2.3 g Acetat-Sirup, aus dem durch Behandlung mit 80-proz. Methanol 0.6 g Krystalle vom Schmp. 159° und $[\alpha]_D^{20} = +77.2^\circ$ (Chloroform; c = 0.518) gewonnen wurden. Nach 1-maligem Umlösen wurde die 3-p-Toluolsulfo-1.2.4.6-tetracetyl-β-glucose-(1.5) rein erhalten. Schmp. 170°.

2-Acetyl-3.5.6-tri-p-toluolsulfo- α -d-glucosyl-1-bromid aus Tri-p-toluolsulfo-monoaceton-glucose.

Wegen der geringen Löslichkeit des Ausgangsmaterials mußte hier die doppelte Menge Bromwasserstoff-Eisessig angewendet werden wie sonst. 1.7 g ($\frac{1}{400}$ Mol.) blieben mit 9.2 g Bromwasserstoff-Eisessig 26 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen. 1.4 g Bromkörper krystallisierten direkt aus. Die Mutterlaugen lieferten bei der Aufarbeitung nach dem neuen Verfahren noch 0.3 g. Gesamtausbeute 1.7 g = 94% d. Th.

Ein zweiter Ansatz wurde unter den gleichen Bedingungen nach 30 Stdn. zur Brom-Bestimmung aufgearbeitet wie bei der 3-p-Toluolsulfo-diaceton-glucose beschrieben.

Gef. (a) 0.5390 g AgBr = 112.76% locker gebundenes Brom.

„ (b) 0.026 g AgBr = 5.4% fest gebundenes Brom.

6-p-Toluolsulfo-monoaceton-glucose und Bromwasserstoff-Eisessig.

Brom-Bestimmungen: Alle Ansätze wurden mit 1.25 g 6-p-Toluolsulfo-monoaceton-glucose ($\frac{1}{300}$ Mol.) und 6.1 g HBr-Eisessig ($\frac{8}{300}$ Mol. HBr) durchgeführt. Da hier kein Bromkörper auskrystallisiert, ist die Aufarbeitung sehr einfach. Die Brom-Bestimmungen wurden ebenso ausgeführt wie bei der 3-p-Toluolsulfo-monoaceton-glucose beschrieben. Die Resultate sind in der Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

6-p-Toluolsulfo-monoaceton-glucose und Bromwasserstoff-Eisessig.

I ²¹⁾	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	1.25	6.1	—	5	rotbraun	0.5112	81.80	0.0106	1.70
2	1.25	6.1	—	24	braunviolett	0.6241	99.87	0.0362	5.80
3	1.25	6.1	4.0	24	braunviolett	0.5626	90.03	0.0346	5.53

6-p-Toluolsulfo-3,5-diacetyl-monoaceton-glucose und Bromwasserstoff-Eisessig.

Die Brom-Bestimmungen wurden analog ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V.

I ²¹⁾	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	1.2	4.6	—	2	gelbbraun	0.2679	56.94	—	—
2	1.2	4.6	—	2	„	0.2759	58.64	0.1216	25.84
3	1.2	4.6	—	5	violettrot	0.3163	67.22	—	—
4	1.2	4.6	—	5	„	0.3396	72.20	0.1163	24.72
5	1.2	4.6	—	15	blauviolett	0.3471	73.77	0.1288	27.37
6	1.2	4.6	—	24	tiefblau	0.4554	96.79	0.2098	44.59
7	1.2	4.6	—	34	„	0.4843	100.00	0.2421	51.45

6-p-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose und Bromwasserstoff-Eisessig.

Die Brom-Bestimmungen wurden analog ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI.

I ²¹⁾	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	1.03	4.7	—	5	orangerot	0.4323	91.91	0.0032	0.67
2	1.03	4.7	—	15	violett-braunrot	0.4604	97.90	0.0384	8.17
3	1.03	4.7	—	24	braunviolett	0.5243	111.55	0.1231	26.19
4	2.1	9.2	—	32	violettgrün	1.4823	157.85	0.3168	33.73

Triacetyl-monoaceton-glucose und Bromwasserstoff-Eisessig.

Die durch Umkristallisieren aus Benzin erhaltenen Präparate sind meist noch etwas klebrig. Man erhält die Verbindung ganz rein durch Umlösen aus etwa 100 Tl. heißem Wasser. Der Schmp. wird dadurch nicht verändert.

²¹⁾ Die Spalten haben bei den Tabellen IV—VI die gleiche Bedeutung: I: Versuchsnummer; II: Angewandte Substanz in g; III: Käuflicher Bromwasserstoff-Eisessig in g; IV: Zur Verdünnung zugesetzter Eisessig in g; V: Reaktionsdauer in Std.; VI: Farbe der Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung; VII: g AgBr aus locker gebundenem Brom; VIII: % locker gebundenes Brom pro Mol. Substanz; IX: g AgBr aus fest gebundenem Brom; X: % fest gebundenes Brom pro Mol. Substanz.

Brom-Bestimmungen: 1. 1.7 g Sbst. ($\frac{1}{200}$ Mol.) + 9.2 g HBr-Eisessig ($\frac{8}{200}$ Mol. HBr). Reaktions-Dauer 18 Stdn. Farbe schwarzgrün.

Gef. (a) 0.8210 g AgBr = 87.4 % locker gebundenes Brom;
,, (b) 0.4036 g AgBr = 42.9 % fest gebundenes Brom.

2. Reaktion in verdünnter Lösung. 1.7 g Sbst. + 9.2 g HBr-Eisessig + 12 g Eisessig. Reaktions-Dauer 19 Stdn. Farbe rotviolett.

Gef. (a) 0.5075 g AgBr = 54.05 % locker gebundenes Brom;
,, (b) 0.3656 g AgBr = 38.8 % fest gebundenes Brom.

Tribenzoyl-monoaceton-glucose und Bromwasserstoff-Eisessig.

Auch diese Verbindung enthält, wenn aus Benzin umkristallisiert, noch geringe Mengen schmieriger Verunreinigungen. Diese wurden durch Umlösen aus Methanol entfernt.

Brom-Bestimmungen: 1. 1.33 g Sbst. ($\frac{1}{400}$ Mol.) + 4.6 g HBr-Eisessig ($\frac{8}{400}$ Mol. HBr). Reaktions-Dauer 24 Stdn. Farbe grünschwarz.

Gef. (a) 0.4452 g AgBr = 94.8 % locker gebundenes Brom;
,, (b) 0.0710 g AgBr = 15.1 % fest gebundenes Brom.

2. Reaktion in verdünnter Lösung. 1.33 g Sbst. + 4.6 g HBr-Eisessig + 6 g Eisessig. Reaktions-Dauer 24 Stdn. Farbe braunrot.

Gef. (a) 0.2825 g AgBr = 60.1 % locker gebundenes Brom;
,, (b) 0.0540 g AgBr = 11.3 % fest gebundenes Brom.

Aceton und Bromwasserstoff-Eisessig.

Wir haben hier die Mengen-Verhältnisse so gewählt, wie sie bei der Umsetzung der Derivate der Diaceton-glucosen gegeben sind: 0.58 g Aceton ($\frac{2}{200}$ Mol.) + 9.2 g HBr-Eisessig ($\frac{8}{200}$ Mol. HBr). Reaktionsdauer 24 Stdn. Farbe hellgelb.

Gef. (a) 0.6032 g AgBr = 32.13 % locker gebundenes Brom;
,, (b) 0.0008 g AgBr = 0.043 % fest gebundenes Brom.

B. Umsetzung der acylierten Glucosyl-1-bromide mit Bleitetracetat.

Am Beispiel der Pentacetyl-glucose haben wir uns zunächst davon überzeugt, daß das Bleitetracetat den Zucker auch nach 2-stdg. Kochen der Eisessig-Lösung nicht angreift. Das Ausgangsmaterial wurde quantitativ zurückerhalten.

Die experimentelle Durchführung der Reaktion gestaltet sich folgendermaßen: In einem Destillationskolben von passender Größe mit niedrig angesetztem Destillationsrohr wird der Bromkörper in der 5–6-fachen Menge warmen Eisessigs, dem noch einige Tropfen Acetanhydrid zugesetzt sind, gelöst und mit einer Lösung von Bleitetracetat in heißem Eisessig versetzt. Das Acetat ist nach Möglichkeit im frisch bereiteten Zustand zu verwenden. Die Reaktion erfordert $\frac{1}{2}$ Mol. auf 1 Mol. Bromkörper, es empfiehlt sich indessen, äquimolare Mengen zur Anwendung zu bringen. Durch eine weite Capillare, die bis dicht über den Boden des Kolbens reicht und mit einem Trockenturm verbunden ist, saugt man einen kräftigen Luftstrom durch die Mischung und erhitzt zum Sieden. Dabei färbt sich die Lösung sofort rotbraun und entwickelt Brotdämpfe, die zusammen mit dem Eisessig sehr schnell durch den Luftstrom herausgetrieben werden. Nach

5–10 Min. langem Kochen wird die Flüssigkeit wieder farblos, die Entwicklung der Bromdämpfe hört auf, und es scheiden sich Krystalle von Bleibromid ab. Die abgekühlte Flüssigkeit wird, mit Äther verdünnt, in Eiswasser eingegossen und die ätherische Schicht mit Bicarbonat-Lösung, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft.

β -Pentacetyl-glucose aus Aceto-bromglucose.

3.1 g ($\frac{3}{400}$ Mol.) Aceto-bromglucose werden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1.6 g ($\frac{3}{800}$ Mol.) Bleitetracetat in 10 ccm Eisessig 5 Min. gekocht. Aufarbeitung wie üblich. Aus der ätherischen Lösung krystallisieren beim Eindunsten 2.95 g = 100% d. Th. Pentacetyl-glucose vom Schmp. 129° und $[\alpha]_D^{20} = +2.4^\circ$ (Chloroform). Wie die Drehung zeigt, enthält dieses Produkt noch geringe Mengen α -Acetat, das durch 1-maliges Umkristallisieren aus gewöhnlichem Alkohol entfernt werden kann.

6-Brom-tetracetyl- β -glucopyranose aus Aceto-dibromglucose.

Aus 1 g Bromkörper erhält man mit 0.5 g Bleitetracetat nach 5 Min. langem Kochen 0.9 g Acetat, das bei 93° unscharf schmilzt und $[\alpha]_D^{20} = +22.34^\circ$ (Chloroform) zeigt. Auch hier sind also merkliche Mengen der α -Form entstanden, die erst durch 4-maliges Umkristallisieren aus 75-proz. Alkohol entfernt werden. Das β -Acetat zeigt dann den Schmp. 122° und $[\alpha]_D^{20} = +12.21^\circ$.

Um festzustellen, ob ein Überschuß an Bleitetracetat das in Stellung 6 befindliche Brom entfernt, wurde der gleiche Versuch mit der doppelten Menge Bleitetracetat wiederholt. Die Ausbeute an Rohprodukt ist die gleiche. $[\alpha]_D^{20} = +29.87^\circ$. Es enthält also mehr α -Form als das vorher bereitete Präparat.

1.2.4.6-Triacetyl-3-p-toluolsulfo- β -glucose aus 3-p-Toluolsulfo-2.4.6-triacetyl- α -d-glucosyl-1-bromid.

1.5 g Bromkörper und 0.6 g Bleitetracetat liefern nach 8 Min. langem Kochen 1.3 g = 92% d. Th. des β -Acetats vom Schmp. 170° und $[\alpha]_D^{20} = +11.9^\circ$ (Chloroform). Freudenberg und Ivers geben den Schmp. 170–171° und $[\alpha]_D^{20} = +13.6^\circ$ (Acetylen-tetrachlorid) an.

1.2.5.6-Tetracetyl-3-p-toluolsulfo- β -glucose aus 3-p-Toluolsulfo-2.5.6-triacetyl- α -d-glucosyl-1-bromid.

1.5 g des Bromkörpers lieferten mit 0.6 g Bleitetracetat beim Eindunsten der ätherischen Lösung 1.25 g Krystalle, die nach 1-maligem Umlösen aus verd. Methanol bei 93° schmolzen. Durch noch 4-maliges Umkristallisieren aus 60-proz. Alkohol entstehen lange Prismen vom Schmp. 96° und $[\alpha]_D^{20} = -38.55^\circ$ (Chloroform; c = 1.766), wobei die Ausbeute erheblich zurückgeht. Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, Äther, wenig löslich in kalten Alkoholen und Petroläther.

4.821 g Sbst.: 8.765 mg CO₂, 2.32 mg H₂O.

C₂₁H₃₆O₁₂S (502.3). Ber. C 50.17, H 5.22. Gef. C 49.63, H 5.33.

Die gesammelten Mutterlaugen hinterlassen beim Verdunsten einen farblosen Sirup, der nach 2-tägigem Trocknen im Vakuum-Exsiccator $[\alpha]_D^{20} = +24.44^\circ$ (Chloroform; c = 2.70) zeigte. Hier entsteht also eine viel größere Menge α -Acetat als bei den vorher beschriebenen Versuchen.

Auch bei der Umsetzung von 1-Acetyl-3,5,6-tri-p-toluolsulfo- α -glucosyl-1-bromid und 2-Acetyl-3-p-toluolsulfo-5,6-dibenzoyl- α -d-glucosyl-1-bromid entstehen Gemische von α - und β -Acetat, die weit mehr α -Form enthalten als die Umsetzungsprodukte der pyroiden Glucose-Derivate. Im letzten Falle ist die Isolierung eines krystallisierten Produktes bisher nicht gelungen.

Umwandlung der 6-p-Toluolsulfo-monoaceton-glucose und ihrer Derivate in das Gemisch der 6-p-Toluolsulfo-tetracetyl-glucosen.

1. 1.7 g 6-p-Toluolsulfo-monoaceton-glucose und 9.2 g Bromwasserstoff-Eisessig werden nach 24-stdg. Reaktion nach der Grignard-schen Methode aufgearbeitet. Der anfallende Bromkörper-Sirup wird mit einem Überschuß von 50% Bleitetacetat wie üblich behandelt und lieferte 1.2 g Sirup, aus dessen methylalkoholischer Lösung 0.45 g = 19.6% d. Th. des Acetat-Gemisches krystallisierten. Das Präparat sintert bei 157° unter Dunkelfärbung und schmilzt bei 159° unt. Zers. $[\alpha]_D^{20} = +7.96^\circ$ (Chloroform; c = 2.01).

2. Reaktion in verdünnter Lösung: 1.7 g 6-p-Toluolsulfo-monoaceton-glucose, 9.2 g Bromwasserstoff-Eisessig und 12 g Eisessig. Der Ansatz wird nach 20 Stdn. verarbeitet und liefert 1.45 g Rohprodukt, aus dem 0.65 g = 28.4% d. Th. an β -Acetat-Gemisch erhalten wurde. Das Präparat sintert bei 155° unter Dunkelfärbung und schmilzt bei 161–162° unt. Zers. $[\alpha]_D^{20} = +8.51^\circ$ (Chloroform; c = 0.822). Ein zweiter Ansatz mit 4-fachen Substanzmengen gab 2.6 g Krystalle (29.7% d. Th.), die bei 155° sinterten und bei 161–162° unt. Zers. schmolzen. $[\alpha]_D^{20} = +8.62^\circ$ (Chloroform). Durch 5-maliges Umkristallisieren aus Methyl- und Äthylalkohol wurde ein Präparat gewonnen, welches bei 177° sinterte, bei 187° zu schmelzen begann und bei 193° durchgeschmolzen war bei gleichzeitig eintretender Zersetzung. $[\alpha]_D^{20} = +9.20^\circ$ (Chloroform; c = 2.064). Aus den vereinigten Mutterlaugen wurde nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol ein Präparat von gleichem Schmp. und $[\alpha]_D^{20} = +7.89^\circ$ (Chloroform; c = 0.808) erhalten. Tetracetyl-6-p-toluolsulfo- β -d-glucopyranose schmilzt bei 202–203° (unkorr.), nach Helferich bei 205° (korrig.) ohne Zersetzung, und zeigt $[\alpha]_D^{20} = +23.56^\circ$ (Chloroform; c = 3.098). Das 5-mal umkristallisierte Acetat-Gemisch lieferte bei der Analyse folgende Werte:

5.026 mg Sbst.: 9.230 mg CO₂, 2.32 mg H₂O.

C₂₁H₂₈O₁₈S (502.3). Ber. C 50.17, H 5.22. Gef. C 50.12, H 5.16.

3. Zur Kontrolle des Bleitetacetat-Verfahrens wurde ein anderer Ansatz mit Silberacetat durchgeführt: 1.8 g 6-p-Toluolsulfo-monoaceton-glucose und 9.2 g Bromwasserstoff-Eisessig wurden nach 24-stdg. Reaktion nach dem Grignard-Verfahren aufgearbeitet und der sirupöse Bromkörper mit 3 g Silberacetat und 30 ccm Eisessig bei Zimmer-Temperatur so lange geschüttelt, bis die Flüssigkeit kein locker gebundenes Brom mehr enthielt. Die weitere Aufarbeitung geschah in üblicher Weise und lieferte ein Rohprodukt, das bei 118° sinterte, bei 140° unt. Zers. und Schwarzfärbung schmolz und $[\alpha]_D^{20} = +7.75^\circ$ (Chloroform; c = 5.160) zeigte. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus Alkohol sinterte die erste Fraktion bei 138° und schmolz bei 157° unt. Zers., $[\alpha]_D^{20} = +9.75^\circ$ (Chloroform; c = 1.845), während die zweite Fraktion $[\alpha]_D^{20} = +7.69^\circ$ zeigte. Der aus den Mutterlaugen durch Eindunsten und 10-tägiges Trocknen im Vakuum-Exsiccator gewonnene brom-haltige Sirup zeigte $[\alpha]_D^{20} = +33.16^\circ$ (Chloroform; c = 2.684).

4. Ein anderer Ansatz: 1.8 g Substanz, 9.2 g Bromwasserstoff-Eisessig, 6 g Eisessig wurde nach 8 Tagen aufgearbeitet und ergab nach dem Bleitetacetat-Verfahren 0.25 g Acetat-Gemisch von $[\alpha]_D^{20} = +10.25^\circ$ (Chloroform; c = 1.852). Nach 1-maligem Umkristallisieren aus Alkohol betrug die Drehung der ersten Fraktion $[\alpha]_D^{20} = +13.7^\circ$, in der zweiten Fraktion $+8.55^\circ$ (Chloroform; c = 1.403). Die Anreicherung an pyroidem Produkt ist hier auf die zufällig günstiger getroffenen Krystallisations-Bedingungen zurückzuführen.

5. 1.8 g 6-p-Toluolsulfo-monoaceton-glucose und 9.2 g Bromwasserstoff-Eisessig wurden nach 12 Tagen verarbeitet. Es resultierten 0.2 g Acetat-Gemisch von $[\alpha]_D^{20} = +7.27^\circ$ (Chloroform; c = 1.10). Die fortgesetzte Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig bewirkt also hier im Gegensatz zu den 3-p-Toluolsulfo-Derivaten keine Verschiebung des Gleichgewichts.

6. Das gleiche Acetat-Gemisch entstand auch bei der Umsetzung der 6-p-Toluolsulfo-3,5-diacetyl-monoaceton-glucose. 2.3 g Substanz, 9.2 g Bromwasserstoff-Eisessig und 6 g Eisessig wurden nach 24-stdg. Reaktion wie üblich aufgearbeitet und lieferten 0.35 g = 13.8% d. Th. Acetat-Gemisch von $[\alpha]_D^{20} = +8.8^\circ$ (Chloroform; c = 1.238). Nach 4-maligem Umlösen aus Alkohol sinteren die Krystalle bei 171° und schmelzen bei 172° unter Dunkelfärbung und Zersetzung. $[\alpha]_D^{20} = +9.80^\circ$ (Chloroform; c = 1.845).

7. 2.1 g 6-p-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose und 9.2 g Bromwasserstoff-Eisessig wurden nach 23 Stdn. wie üblich auf Acetat verarbeitet. Ausbeute 0.45 g Rohprodukt = 17.6% d. Th., das bei 138° sinternt und bei $148-150^\circ$ schmilzt. $[\alpha]_D^{20} = +8.40^\circ$ (Chloroform; c = 1.666). Nach 1-maligem Umkristallisieren aus gewöhnlichem Alkohol schmilzt das Produkt bei 168° bis 172° und zeigt $[\alpha]_D^{20} = +5.60^\circ$ (Chloroform; c = 1248).

Verhalten gegen Bromwasserstoff-Eisessig.

1 g des Acetat-Gemisches blieb mit 5 g Bromwasserstoff-Eisessig 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen. Farbe: orangerot.

Brom-Bestimmung: Gef. (a) 0.3678 g AgBr = 100.5 % locker gebundenes Brom.
.. (b) 0.011 g AgBr = 3.0 % fest gebundenes Brom.

Ein krystallisierte Bromkörper lässt sich weder nach 2-stdg., noch nach 24-stdg. Einwirkung isolieren. Das Gleiche gilt für Ansätze, die nach dem Verfahren von Pacsu mit $TiCl_4$ bzw. $TiBr_4$ ausgeführt worden waren. Alle Ansätze wurden wieder auf Acetat verarbeitet und lieferten das Ausgangsmaterial in einer Ausbeute von 50% d. Th. zurück.

Umwandlung in 6-p-Toluolsulfo-2,3,4-triacetyl- β -methyl-glucosid.

1 g Acetat-Gemisch + 4.5 g Bromwasserstoff-Eisessig werden nach 24-stdg. Reaktion wie üblich aufgearbeitet und mit CH_3OH und Ag_2CO_3 in das Glucosid verwandelt. 0.4 g Rohprodukt vom Schmp. 162° und $[\alpha]_D^{20} = +3.55^\circ$ (Pyridin; c = 0.844) geben nach 2-maligem Umlösen aus gewöhnl. Alkohol ein Präparat vom Schmp. 169° und $[\alpha]_D^{20} = +3.58^\circ$ (Pyridin; c = 1.116), das im Gemisch mit dem Originalpräparat von Helferich bei derselben Temperatur schmilzt. Der aus den Mutterlaugen durch Eindunsten erhaltene sirupöse Rückstand zeigte $[\alpha]_D^{20} = +16.18^\circ$ (Pyridin; c = 0.989).

Da hier nur geringe Mengen fest gebundenes Brom vorhanden sind, muß dieser Sirup zum größten Teil aus einem Gemisch des entsprechenden α - und β -Glucosefuranosids bestehen.

Zum Vergleich beschreiben wir dieselbe Reaktion mit der einheitlichen 6-p-Toluolsulfo-1.2.3.4-tetracetyl- β -d-glucopyranose von Helferich: 1 g Substanz + 5 g Bromwasserstoff-Eisessig. Hier wurde schon nach 3 Stdn. aufgearbeitet, um sekundäre Umlagerungen und Reaktionen nach Möglichkeit zu vermeiden. Rohprodukt 0.4 g vom Schmp. 165–166° und $[\alpha]_D^{20} = +4.35^\circ$ (Pyridin; c = 2.064); Produkt aus der Mutterlauge D: $[\alpha]_D^{20} = +14.93^\circ$ (Pyridin; c = 1.272).

Der gleiche Versuch wurde mit dem ebenfalls einheitlichen α -Epimeren von Ohle und v. Vargha ausgeführt. Rohprodukt 0.3 g vom Schmp. 165.5° und $[\alpha]_D^{20} = +3.60^\circ$ (Pyridin; c = 1.622); Produkt aus den Mutterlaugen: $[\alpha]_D^{20} = +15.49^\circ$ (Pyridin; c = 1.678).

Aus diesen Zahlen geht eindeutig hervor, daß sich im Bromwasserstoff-Eisessig stets dasselbe Gleichgewicht der Bromkörper einstellt, gleichgültig ob man von den furoiden oder pyroiden Acetaten der 6-p-Toluolsulfo-glucose ausgeht.

Daß auch für die Chlorkörper nahezu dieselben Verhältnisse herrschen, geht aus der Umsetzung des Helferichschen Acetats mit $TiCl_4$ hervor. 1 g Acetat und 0.5 g $TiCl_4$ ergaben 0.4 g Glucosid vom Schmp. 166° und $[\alpha]_D^{20} = +7.50^\circ$ (Pyridin; c = 0.666).

Umlagerung der 6-p-Toluolsulfo-1.2.3.4-tetracetyl- β -glucose in die α -Form mit $SnCl_4$ nach Pacsu.

Eine Lösung von 1.5 g des β -Acetats in 20 ccm absol. Chloroform wurde mit einer Lösung von 3 g $SnCl_4$ gemischt, wobei sich die Flüssigkeit sofort grünlich gelb färbte, 5 Stdn. auf 50° erwärmt, über Nacht bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt und dann nach den Angaben von Pacsu aufgearbeitet. Während der ganzen Reaktionsdauer blieb die Farbe der Flüssigkeit unverändert. Der anfallende Sirup wurde in gewöhnlichem Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Wasser-Zusatz bis zu 50% in Form klebriger Flocken gefällt. Diese wurden durch Zusatz von Alkohol wieder in Lösung gebracht, und nunmehr schieden sich über Nacht Krystalle vom Schmp. 103–107° und $[\alpha]_D^{20} = +69.58^\circ$ (Chloroform; c = 0.388) ab. Diese ergaben nach 2-maligem Umlösen aus 50-proz. Alkohol ein Präparat vom Schmp. 123° und $[\alpha]_D^{20} = +100.9^\circ$ (Chloroform; c = 1.328). Ohle und v. Vargha geben für das α -Acetat: Schmp. 128° und $[\alpha]_D^{20} = +105^\circ$ an. Misch-Schmp. 125°.

Unter denselben äußeren Erscheinungen verläuft die Einwirkung von $SnCl_4$ auf das α -Acetat selbst. Aus 0.5 g desselben wurden nach 3-stdg. Einwirkung bei 50° und 18 Stdn. bei Zimmer-Temperatur 0.35 g α -Acetat vom Schmp. 123° und $[\alpha]_D^{20} = +99.41^\circ$ (Chloroform; c = 1.358) zurückgewonnen.

Völlig anders verläuft die Einwirkung von $SnCl_4$ auf unser β -Acetat-Gemisch: 1.5 g dieses Gemisches wurden wieder mit 3 g $SnCl_4$ in absol. Chloroform zur Reaktion gebracht. Auch hier ist die Flüssigkeit zuerst gelbgrün, jedoch schlägt die Farbe allmählich in braun um, und nach ca. 2 Stdn. (bei 50°) beginnt die Abscheidung dunkelbrauner Flocken. Bricht man die Reaktion in diesem Stadium ab, so kann man eine geringe Menge klebriger, bräunlicher Flocken isolieren, die ganz unscharf schmelzen und

$[\alpha]_D^{20} = +40.69^\circ$ (Chloroform; $c = 2.310$) zeigen. Die Eigenschaften dieses Produktes ändern sich nicht wesentlich durch Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol. Erwärmte man das Reaktionsgemisch 5 Stdn. auf 50° und läßt noch über Nacht bei Zimmer-Temperatur stehen, so ist überhaupt kein kristallinisches Produkt mehr isolierbar.

Darstellung der 6-p-Toluolsulfo-1.2.3.4-tetracetyl- α -glucose nach Helferich.

5 g Triphenylmethyl-tetracetyl- α -d-glucose (dargestellt nach Helferich, Moog und Jünger (l. c. 15) wurden nach den Angaben dieser Forscher für die Darstellung der entsprechenden β -Verbindung mit Bromwasserstoff-Eisessig zur 1.2.3.4-Tetracetyl- α -d-glucose aufgespalten, die wir aber nicht zur Krystallisation bringen konnten. Daher wurde das sirupöse Produkt in Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge p-Toluol-sulfochlorid versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich dabei rosa bis tief braunrot. Nach 24-stdg. Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur wurde das Reaktionsgemisch in der für die entsprechende β -Verbindung von Helferich vorgeschriebenen Weise aufgearbeitet. Es resultiert eine braune, klebrige, flockige Masse, die durch reichliche Behandlung mit Tierkohle entfärbt und durch fraktionierte Krystallisation in β - und α -Acetat getrennt werden kann. Es wurden schließlich 0.2 g α -Tetracetat vom Schmp. 120° bis 121° und $[\alpha]_D^{20} = +100.14^\circ$ (Chloroform; $c = 0.679$) gewonnen.

Wir haben dann das α -Acetat nach Ohle und v. Vargha dargestellt, das einzige Verfahren, das zur Gewinnung der reinen Substanz in Frage kommt, und können die früheren Angaben bestätigen. Der Krystallwasser-Gehalt der Verbindung läßt sich durch Trocknen bei 100° über P_2O_5 im Hochvakuum nicht nachweisen. Die Mikro-analyse ergab dann auch Zahlen, die für das wasser-freie Produkt stimmen.

4.830 mg Sbst.: 8.940 mg CO_2 , 2.28 mg H_2O .

$C_{31}H_{26}O_{17}S$ (502.3). Ber. C 50.17, H 5.22. Gef. C 50.48, H 5.31.

Verhalten der 6-p-Toluolsulfo-d-glucose.

Die 6-p-Toluolsulfo-monoaceton-glucose (10 g) wurde nach den Angaben von Ohle und v. Vargha mit verd. Essigsäure bei ca. 40° bis zur Drehungs-Konstanz hydrolysiert, der nach Abdampfen der Essigsäure im Hochvakuum zurückbleibende farblose Sirup zur Entfernung der Essigsäure 3-mal mit absol. Äther durchgeschüttelt, in 10 ccm Aceton gelöst und mit einem großen Überschuß von Äther gefällt. Nach erfolgter Klärung wurde die Flüssigkeit abgegossen und der Sirup im Vakuum 2 Stdn. über Ätzkali getrocknet. Dieses Präparat roch noch ganz schwach nach Essigsäure und wurde weiter im Exsiccator über Ätzkali für die Titration nach Willstätter, Schudel, Goebel aufbewahrt. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

I	II	III	IV	V	
0	0.1964	10.56	11.75	88.17	I: Alter des Präparates in Tagen; II: g Sbst. in 10 ccm; III: verbrauchte ccm $n/10$ -Jodlösung; IV: Berechnete ccm $n/10$ -Jodlösung;
4	0.1804	9.08	10.80	84.08	V: Aldose-Gehalt des Sirups in %.
8	0.1884	8.96	11.27	79.50	

Zur Prüfung ihres Verhaltens gegen fuchsin-schweflige Säure wurden 0,3528 g der sirupösen 6-p-Toluolsulfo-glucose (ca. $\frac{1}{1000}$ Mol.) in 5 ccm Alkohol und 2 ccm Wasser gelöst und dazu 5 ccm einer frisch bereiteten, 0,5-proz., mit SO₂ gesättigten Fuchsin-Lösung gegeben. Schon nach 2 Min. hat sich eine violettrete Färbung entwickelt, die im Laufe der nächsten 10 Min. noch erheblich an Intensität zunimmt und in geschlossenem Rohr tagelang in unveränderter Stärke erhalten bleibt. Ein Vergleichs-Versuch mit $\frac{1}{1000}$ Mol. Glucose gab keine merkliche Färbung.

91. Joseph Loevenich, Johannes Koch und Udo Pucknat: Verhalten von 1,1-Brom-nitro-kohlenwasserstoffen, I.: Verhalten von 1-Brom-1-nitro-1-butyle und 1-Brom-1-nitro-1-amyle.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Köln.]

(Eingegangen am 20. Januar 1930.)

Trotzdem in der Literatur mehrfach die Darstellungsweisen für ungesättigte Brom-nitro-kohlenwasserstoffe, die beide Substituenten an endständigen Kohlenstoffatom tragen, beschrieben sind, ist über deren Verhalten recht wenig bekannt geworden. Auffallend ist vor allen Dingen die Tatsache, daß man über Anlagerungs-Reaktionen dieser Verbindungen sehr wenig erfahren hat, trotzdem es sich bei diesen Kohlenwasserstoffen um Olefine handelt. Dieses hat darin seinen Grund, daß derartige Brom-nitro-olefine nicht die sonst üblichen Atome und Atomgruppen anlagern, wie wir sie bei Olefinen anzulagern gewohnt sind. Das zu zeigen, gelang uns bei den hier zur Untersuchung stehenden beiden Brom-nitro-olefinen. Versucht man, negative Atomgruppen, wie z. B. Brom, an diese anzulagern, so spielt sich diese Reaktion nur unter erschwerenden Umständen ab, und die erhaltenen gesättigten Tribrom-nitro-kohlenwasserstoffe sind derartig labil, daß sie bereits bei der Destillation im Vakuum infolge Häufung negativer Gruppen Brom und Bromwasserstoff abspalten und daher nicht analysenrein erhalten werden können. So versuchten wir, an das 1-Brom-1-nitro-1-butyle Brom in der Siedehitze anzulagern, was auch scheinbar ohne weiteres gelang. Bei dem Versuch aber, das erhaltene 1,1-Dibrom-1-nitro-2-brom-butan im Vakuum zu destillieren und so analysenrein zu erhalten, spalteten sich schon bei geringer Temperatur-Erhöhung Brom und Bromwasserstoff ab, so daß wir bei der Analyse ca. 12% Halogen zu wenig fanden. Von diesem Gedanken ausgehend, lag es nahe, zu versuchen, ob derartige Brom-nitro-kohlenwasserstoffe, die also zwei negative Gruppen an demselben Kohlenstoffatom tragen, nicht mehr dazu neigten, zum Ausgleich gegen diese negativen Gruppen positive bzw. indifferenten Atomgruppen anzulagern. In der Tat gelang uns, wie durch diese Arbeit bewiesen werden konnte, eine Anlagerung derartiger Gruppen ohne große Schwierigkeiten.

Zwar wurden Anlagerungen dieser Art bereits beobachtet, so z. B. von Thiele und Haeckel¹⁾, die an Phenyl-brom-nitro-äthylen Alkohol anlagererten. Ebenso beobachteten Friedländer und Mähly²⁾, daß der p- und m-Nitro- α -nitro-zimtsäure-ester beim Umkristallisieren aus Methylalkohol denselben unter fester Bindung und nicht als Krystallalkohol aufgenommen

¹⁾ A. 325, 1 [1902].

²⁾ A. 229, 218 [1885].