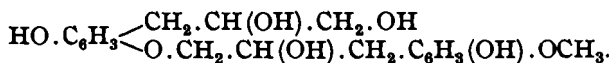


$\beta$ -Lignosulfonsäuren bezeichnet. Da sie von  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid nicht gefällt werden, können sie keine Aldehydgruppen enthalten. Nur die  $\beta$ -Säure aus Fichtenholz habe ich näher untersucht<sup>5)</sup>. Daß sie zum Protocatechusäure-Typus gehört, zeigt die Alkalischemelze. Nun ist aber in dem aromatischen Komplex nur die halbe Menge Methoxyl vorhanden. Ich habe die Säure gedeutet als ein Propylenglykol-brenzcatechin, das mit Propylenglykol-guajacol ätherartig verbunden ist:



Durch zweckmäßige Oxydation geht dann die Gruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  in die Aldehydgruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$  über; die Zusammensetzung der  $\beta$ -Säure wird somit  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_6$ <sup>6)</sup> und die Formel ihres Naphthylamin-Salzes:  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_6$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} - \text{H}_2\text{O}$ .

Ber. C 63.18, H 5.26, S 5.81, N 2.54,  $\text{CH}_3\text{O}$  5.6.

Gef. „ 62.92, „ 5.40, „ 5.85, „ 2.32, „ 5.5.

Hierzu muß aber bemerkt werden, daß Tatsachen, die zur endgültigen Feststellung der Konstitution des  $\beta$ -Lignins ausreichen würden, zurzeit noch nicht bekannt sind.

## 229. Percy Brigl und Helmut Mühlischlegel: Kohlenhydrate, IX. Mitteil.<sup>1)</sup>: Derivate der Aldehydform der Glucose.

[Aus d. Landes-Versuchsanstalt für landwirtschaftl. Chemie, Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]

(Eingegangen am 10. Mai 1930.)

Zwischen den Reaktionen der Glucose und anderer Zucker im Laboratorium und in der belebten Natur besteht noch ein tiefgehender Unterschied: Gegenüber der spielenden Leichtigkeit, mit der die Natur die Kohlenstoffkette verkleinert oder vergrößert, Ringsysteme bildet, Kondensationen und Polymerisationen vor sich gehen läßt, wirkt die Mehrzahl der rein chemischen Umsetzungen schwerfällig und wenig abwechslungsreich. Sind die letztgenannten Umsetzungen doch meist nur die eines 5-wertigen Alkohols mit einer stärker reaktionsfähigen Hydroxylgruppe, mag es sich nun um die übliche Form der Glucose mit dem 6-gliedrigen Heterocyclus, um die Pyranose, oder um die etwas reaktionsfähigere Form der Furanose handeln.

Nun gibt es noch eine dritte Form der Glucose, von der man nach allen chemischen Analogien eine erhöhte Reaktionsfähigkeit erwarten sollte, nämlich die wirkliche Aldehydform der Glucose mit offener Kette. Von dieser *al*-Glucose, wie sie im folgenden im Gegensatz zu den ringförmigen Gebilden genannt sei, sind nur wenige Derivate bekannt. Sieht man von einigen stickstoff-haltigen Substanzen ab, deren Zuteilung zu einer besonderen Glucose-Form meist noch unsicher ist — Behrend<sup>2)</sup> hat für eins

<sup>5)</sup> B. 61, 614 [1928].

<sup>6)</sup> In der oben erwähnten Abhandlung ist fehlerhaft angegeben  $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_6$ .

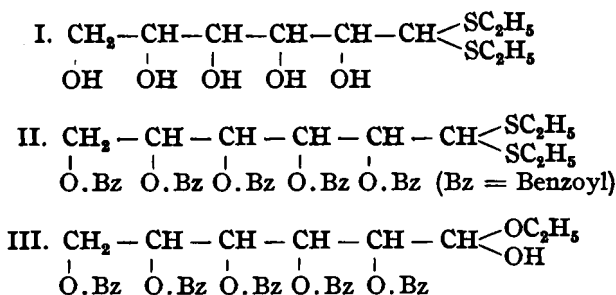
<sup>1)</sup> Kohlenhydrate, VIII. Mitteil.: Brigl u. Schinle, B. 62, 1716 [1929].

<sup>2)</sup> Behrend u. Lohr, A. 362, 78 [1908]; Behrend u. Reinsberg, A. 377, 189 [1910].

der Hydrazone der Glucose die Aldehydform zugrunde gelegt —, so bleiben von sicheren Abkömmlingen der *al*-Glucose eigentlich nur das von E. Fischer<sup>3)</sup> vor 36 Jahren dargestellte Diäthylmercaptan und seine Homologen übrig. Da der Zucker hierbei im Gegensatz zur Glucosid-Bildung mit 2 Mercaptan-Resten reagiert, kommt für den Stoff nur eine Formel in Frage, die ihn als Aldehyd-Abkömmling (I) erscheinen läßt.

Die Formel I ist außerdem sichergestellt durch W. Schneider<sup>4)</sup>, der gelegentlich seiner schönen Untersuchungen über schwefelhaltige Zuckerderivate einerseits zeigen konnte, daß das Mercaptan entsprechend seiner Formel 5 Acetylgruppen aufnehmen kann, während jedes ringförmige Gebilde weniger als 5 Hydroxylgruppen enthalten müßte, andererseits dadurch, daß Schneider die den üblichen Glucosiden entsprechenden Thio-glucoside aufbaute, die sich als völlig verschieden von den Mercaptalen erwiesen.

Es ist naheliegend, von diesem Mercaptan aus Derivate der *al*-Glucose mit freier Aldehydgruppe darzustellen. Schneider selbst hat sein Pentaacetat des Mercaptals zu solchen Versuchen benutzt, jedoch ohne Erfolg. Während das freie Mercaptan mit den verschiedensten Reagenzien, so mit Quecksilberverbindungen, leicht sein Mercaptan vollständig oder zur Hälfte wieder abgibt, ist in dem Acetat die Bindung fester, so daß die Abspaltung des Schwefels erst unter Bedingungen erfolgt, unter denen auch schon eine Ablösung der Acetyle vor sich geht. Man kann aber nur erwarten, Derivate mit freier Aldehydgruppe zu bekommen, wenn wenigstens zunächst einmal die Alkoholgruppen verschlossen sind, so daß ein Umklappen zur Ringformel ausgeschlossen ist. Infolgedessen hat Levene<sup>5)</sup> sich so zu helfen gesucht, daß er vom Mercaptan zunächst den Pentamethyläther darstellte und daraus das Mercaptan durch Quecksilber abspaltete. Er gewann so den Pentamethyläther der *al*-Glucose, jedoch hat der Körper insofern geringeres Interesse, als die Methylgruppen nicht wieder durch milde Reagenzien abzuspalten sind.



Wir wählten infolgedessen einen Mittelweg, indem wir das Mercaptan zuerst benzoylierten. Benzoylgruppen haften fester als Acetyle, haben vor dem Methoxyl aber den Vorzug, durch Alkalien wieder abspaltbar zu sein. Die Einführung der Benzoylgruppen gelang einfach. Benzoylierung des Mercaptals in wäßriger Lösung nach Schotten-Baumann ergab zwar in der Hauptsache ein noch nicht näher untersuchtes Tetrabenzoat, aber mit Benzoylchlorid und Pyridin ließ sich unschwer das Pentabenzoat

<sup>3)</sup> E. Fischer, B. **27**, 673 [1894].

<sup>4)</sup> W. Schneider u. J. Sepp, B. **51**, 226 [1918].

<sup>5)</sup> P. A. Levene u. G. M. Meyer, Journ. biol. Chem. **69**, 175 [1926].

(II) erhalten. Bei Versuchen zur Abspaltung des Mercaptans aus diesem Pentabenzooat mußten wir zunächst die gleichen unangenehmen Erfahrungen wie Schneider machen. Arbeitete man mit Quecksilberverbindungen, so blieb unter milderen Bedingungen etwa die Hälfte des Schwefels gebunden, so daß es fast den Eindruck machte, als ob hierbei die Stufe des Thio-glucosids durchschritten wurde, und erst unter allzu energischen Bedingungen wurde der ganze Schwefel abgespalten. Nach langwierigen, viel Geduld erfordernden Versuchen fanden wir ein geeignetes Spaltmittel in fast wasser-freier Ameisensäure, von der bekannt ist<sup>6)</sup>, daß sie leicht mit Mercaptan reagiert. Die Spaltung war keine leicht verlaufende. Erwärmte man das Pentabenzooat des Mercaptals mit Ameisensäure bis zum Sieden, so trat zwar sehr rasch starker Geruch nach Mercaptan ein, jedoch ist vollständige Abspaltung nur schwer zu erzielen. Erst Abdestillieren des gebildeten freien Mercaptans unter Zugabe von immer frischer Ameisensäure ließ die anscheinend umkehrbare Reaktion zu Ende gehen. Aus den Reaktionsprodukten wurde schließlich — auch diese Versuche verliefen zunächst nicht glatt — mit Hilfe von Alkohol in krystallisierter Form eine Substanz in einer Ausbeute von 50% isoliert, die nach ihren ganzen Umsetzungen eine instabile Alkohol-Verbindung des gesuchten Pentabenzooats der *al*-Glucose war, wahrscheinlich das Halbacetal (III), während in dem Rohprodukt der eigentliche Aldehyd oder dessen Hydrat zu mindestens 80% enthalten ist. Die Krystalle geben ihren Alkohol im Hochvakuum bei 56° quantitativ wieder ab, waren aber ohne Alkohol bisher noch nicht krystallisiert zu erhalten.

Die Substanz war nicht identisch mit irgendeinem der bekannten Pentabenzooate der Glucose, von denen sowohl die beiden Formen der Pyranose<sup>7), 8)</sup>, wie der Furanose<sup>9)</sup> dargestellt sind. Die Tabelle zeigt deutlich die Unterschiede.

Glucose-Form	Derivat	$[\alpha]_D$	Schmp.	Bemerkungen
Aldehyd ...	Pentabenzooat, Halbacetal	+37.1°	76—82°	Krystallisiert nur mit 1 Mol. Äthylalkohol
Pyranose ..	$\alpha$ -Pentabenzooat	+138.5°	187°	Aus Alkohol ohne Krystallalkohol ausfallend
Pyranose ..	$\beta$ -Pentabenzooat	+24°	156—157°	
Furanose ..	$\alpha$ -Pentabenzooat	+79°	118°	
Furanose ..	$\beta$ -Pentabenzooat	—82°	146—147°	
Pyranose ..	2.3.4.6-Tetrabenzooat	+48.2° bis +70.6°	119—120° (aus Lignoïn)	Aus Äthylalkohol mit Krystallalkohol, Sintern ab 89°, Schmp. 93—106°

Größer ist auf Grund der Literatur-Angaben die Ähnlichkeit mit der von E. Fischer und Noth<sup>10)</sup> dargestellten 2.3.4.6-Tetrabenzoyl-glucose mit freier 1-Stellung. Die Entstehung dieser Substanz aus dem Mercaptal

<sup>6)</sup> Houben u. Schultze, B. 44, 325 [1911].

<sup>7)</sup> E. Fischer u. Freudenberg, B. 45, 2725 [1912].

<sup>8)</sup> Levene u. Meyer, Journ. biol. Chem. 76, 513 [1928].

<sup>9)</sup> Schlubach u. Huntenberg, B. 60, 1487 [1928].

<sup>10)</sup> B. 51, 332 [1918].

ist unschwer vorstellbar, wenn man annimmt, daß zunächst wirklich das gewünschte Pentabenzoat der *al*-Glucose entsteht, daß dieses aber unter Verlust eines Benzoyls in den Ringkörper sich umlagert. Mit der Analyse allein war eine völlig sichere Entscheidung zwischen Tetrabenzoat und Pentabenzoat nicht zu treffen, da die Kohlenstoff-Bestimmung zwar wesentlich besser auf das Pentabenzoat zutraf, die Differenz im Kohlenstoffgehalt zwischen den beiden Möglichkeiten aber nur 2% beträgt. Ein genauerer experimenteller Vergleich der beiden Substanzen erwies aber einwandfrei ihre Verschiedenheit. Beide Benzoate bilden zwar mit Alkoholen krystallisierte Verbindungen, deren Schmelzpunkte aber verschieden sind; dagegen gibt nur das Tetrabenzoat eine krystallisierte Verbindung mit Pyridin, während das Pentabenzoat damit sich braun färbt und zersetzt. In Fischers Tetrabenzoat ließ sich die Gegenwart der freien Hydroxylgruppe durch Benzoylierung zum Pentabenzoat der Gluco-pyranose beweisen, während unsere neue Substanz unter den gleichen Bedingungen das leicht nachweisbare Pyranose-benzoat nicht gab. Weiter aber — und dies ist für die Konstitution wohl schärfer beweisend — ließ sich zeigen, daß unser Pentabenzoat mit zwei Substanzen umgesetzt werden kann, die als typische Aldehyd-Reagenzien anzusehen sind: Einmal reagiert der Körper leicht mit Natriumbisulfit. Die Anlagerungs-Verbindung krystallisiert ausgezeichnet, bildet sich in 80% Ausbeute und hat scharf die zu erwartende Zusammensetzung, aufgebaut aus 1 Mol. Pentabenzoat + 1 Mol. Bisulfit. Die Tetrabenzoylglucose von Fischer reagiert unter den gleichen Bedingungen mit Bisulfit überhaupt nicht. Das zweite Reagens war Äthylmercaptan. Läßt man hiervon einen Überschuß bei Gegenwart von Chlorwasserstoff auf das Pentabenzoat einwirken, so verwandelt es sich, unter Eintritt von zwei Mercaptan-Resten, in das Pentabenzoat des Mercaptals (II) zurück, von dem bei der ganzen Darstellung ausgegangen worden war. Ein Ringzucker sollte unter gleichen Bedingungen nur mit einem Mercaptan-Rest unter Bildung des Thio-glucosids reagieren und höchstens in ein Tetrabenzoat übergehen.

Damit ist die Konstitution des neuen Produktes als das des Pentabenzoats der *al*-Glucose bewiesen und eine Substanz erhalten, die noch außerordentlich vielseitiger Umsetzungen fähig ist. Die Untersuchung wird daher fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Benzoylierung des Diäthylmercaptals der Glucose.

Tetrabenzoat: Benzoylierung des Mercaptals, das genau nach E. Fischer (1 c.) dargestellt wurde, mit Natronlauge (10-proz.) und Benzoylchlorid (5 g Mercaptal, 80 ccm Lauge, 20 g Benzoylchlorid) ergab im wesentlichen ein Tetrabenzoat. Das klumpig ausfallende Rohprodukt wurde aus 96-proz. Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Zunächst ist rasches Arbeiten erforderlich, da sonst Zersetzung eintritt; der reine Körper ist beständig.

Das Tetrabenzoat besteht aus weißen Nadelbüscheln, Schmp. 166°. Es löst sich gut in Aceton, Chloroform, Essigester, Pyridin, etwas schwerer in Benzol, nur in der Hitze gut in Toluol, Methyl- und Äthylalkohol, wenig in Äther, nicht in Petroläther.

0.1712 g Sbst.: 0.4065 g CO<sub>2</sub>, 0.0852 g H<sub>2</sub>O. — 0.1243 g Sbst.: 0.0830 g BaSO<sub>4</sub> (Carius). — Benzoyl-Bestimmung: 0.2852 g Sbst., mit 10 ccm etwa  $n_{\frac{1}{2}}$ -Natrium-

äthylat-Lösung 24 Stdn. gestanden, verbrauchen 16.2 ccm  $n_{10}$ -NaOH, bestimmt durch Zurücktitrieren mit wäßriger Salzsäure (Phenol-phthalein).

$C_{38}H_{38}O_8S_2$  (702.44). Ber. C 64.92, H 5.45, S 9.13, Benzoyl 59.8.

Gef. „ 64.76, „ 5.57, „ 9.17, „ 59.65.

Die Drehung der Substanz in Chloroform ist:

$$[\alpha]_D^{19} = (0.84^\circ \times 25) : (2 \times 0.4586) = +22.9^\circ.$$

Pentabenzooat: Benzoylierung des Mercaptals mit 6 Mol. an Benzoylchlorid und Pyridin ließ ein Gemisch von Tetrabenzooat und Pentabenzooat entstehen, das trennbar war, weil sich nur das Pentabenzooat im Soxhlet-Apparat langsam durch Petroläther extrahieren ließ. Besser arbeitet man mit einem größeren Überschuß, etwa 10 Mol., an Benzoylierungsmitteln, mit Chloroform verdünnt.

Es wurden je 10 g Mercaptal, 200 ccm Chloroform, 28.5 g Pyridin vermischt und 50 g Benzoylchlorid zuge tropft. Nach 24 Stdn. wurde das Chloroform mit Wasser und Schwefelsäure von 5% gewaschen, dann mit Chlorcalcium getrocknet. Der ölige Verdampfungs-Rückstand wird bis zum Festwerden mit Petroläther verrieben und dann aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 19.5 g.

Das Pentabenzooat bildet durchsichtige, langgestreckte Plättchen und Krystalldrusen, Schmp. 97–98°. Es löst sich gut in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Toluol, Essigester und Pyridin, also leichter als das Tetrabenzooat. Alkohole lösen nur warm gut, Petroläther und Ligroin auch heiß nur etwas.

0.1620 g Sbst.: 0.3978 g  $CO_2$ , 0.0773 g  $H_2O$ . — 0.1373 g Sbst.: 0.0780 g  $BaSO_4$ . — Benzoyl-Bestimmung: 0.3094 g Sbst., mit Natriumäthylat wie oben das Tetrabenzooat behandelt, Verbrauch 19.2 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge.

$C_{48}H_{42}O_{10}S_2$  (806.48). Ber. C 66.96, H 5.25, S 7.95, Benzoyl 65.1.

Gef. „ 66.97, „ 5.34, „ 7.80, „ 65.15.

Drehung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{19} = (+3.14^\circ \times 25) : (2 \times 0.7909) = +49.6^\circ, \text{ keine Mutarotation.}$$

### Darstellung von Pentabenzoyl-*al*-glucose.

3 g Pentabenzoyl-glucose-äthylmercaptal wurden in einem Destillierkolben in 100 ccm etwa 95–98-proz. Ameisensäure unter Erwärmen gelöst. Dann wurde die Ameisensäure unter dauerndem Ersatz des Verdampfenden abdestilliert. Nach 30 Min. betrug das aufgefangene Destillat 300 ccm. Das Flüssigkeits-Volumen im Destillierkolben wurde noch auf etwa 50 ccm eingeengt und in 1 l dest. Wasser gegossen. Der entstandene flockige Niederschlag wurde abgesaugt und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 2.5 g.

Zur Beurteilung, ob ein Verfahren zur Abspaltung des Mercaptans geeignet war, wurden regelmäßig S-Bestimmungen des Rohproduktes nach der eleganten Mikrotitration von Pregl durchgeführt. In diesem Fall war der Schwefel bis auf 0.16%, also fast vollkommen, abgespalten worden. Daß das amorphe Rohmaterial im wesentlichen der gewünschte Körper war, zeigte sich beim Schütteln seiner ätherischen Lösung mit konz. Natriumbisulfit, wobei rasch in 80-proz. Ausbeute das krystallisierte Additionsprodukt entstand, das unten genauer beschrieben ist.

Aus dem Rohprodukt ließ sich reines krystallisiertes Material zuerst nur durch mühsame fraktionierte Krystallisation aus 70-proz. Alkohol fassen in Form einer Wasser und Krystall-Alkohol enthaltenden Verbindung, die

im Hochvakuum zwar das Krystallisationsmittel abgab, aber ohne dieses noch nicht in Krystallen erhalten werden konnte. Einfacher löst man das Rohprodukt in Alkohol von 96% in der Wärme, schüttelt mit Tierkohle und läßt das Filtrat langsam innerhalb 48 Stdn. an der Luft eindunsten. Man erhält so längliche, etwas schiefwinklige Blättchen von weißer Farbe. Der Schmelzpunkt ist etwas verschieden je nach dem Wasser-Gehalt des Alkohols, aus dem krystallisiert wurde. Es scheint dem Halbacetal, das in der Substanz offenbar vorliegt, ein Hydrat beigemischt zu sein.

Das reine Halbacetal erhält man, wenn man zuletzt in absol. Alkohol heiß löst und durch Petroläther-Zusatz krystallisiert. Der Schmp. ist dann 76–82° und der Äthoxylgehalt der berechnete, während bei wasser-haltigem Alkohol stets zu wenig Äthoxyl gefunden wurde. Durch Erhitzen im Vakuum (2 mm) auf 56° verliert der Körper den Alkohol quantitativ und geht in eine glasige Masse über, die bei 62° sintert und von 71–81° schmilzt. Die Krystalle lösen sich gut in den üblichen Lösungsmitteln außer Wasser und Petroläther; Ligroin löst auch in der Hitze schlecht. Mit Pyridin färbt sich die Masse rasch dunkel. In Alkohol gelöst, reagiert der Körper lebhaft mit heißer Fehlingscher Lösung. Der Alkohol kann daher nicht in Glucosid-Bindung vorliegen. Daß es andererseits nicht einfacher Krystall-Alkohol ist, dafür spricht die kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol, da bei Abspaltung des Alkohols in der Lösung nur das halbe Molekulargewicht gefunden werden würde.

0.1775 g Sbst.: 0.4475 g CO<sub>2</sub>, 0.0833 g H<sub>2</sub>O. — 0.2695 g Sbst.: 0.6792 g CO<sub>2</sub>, 0.1249 g H<sub>2</sub>O. — 10.056 mg Sbst.: 3.130 mg AgJ. — 0.2712 g Sbst., in 10 ccm Benzol: Δ = 0.252°. C<sub>41</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (746.30). Ber. C 69.14, H 5.13, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 6.04. Mol.-Gew. 746. Gef. „ 68.76, 68.73, „ 5.25, 5.19, „ 5.97, „ „ 622.

Drehung in absol. Alkohol: [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = — +37.1°.

0.1576 g Sbst. (im Vakuum bei 56° getrocknet, äthoxyl-frei): 0.4011 g CO<sub>2</sub>, 0.0646 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>41</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>. Ber. C 70.26, H 4.61. Gef. C 69.41, H 4.59.

Zum Vergleich seien auch die berechneten Werte für die Tetrabenzoyl-glucose, C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>, und für ihre Verbindung mit 1 Mol. Alkohol angeführt.

C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub> (596.22). Ber. C 68.43, H 4.73.

C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (642.25). Ber. C 67.26, H 5.34.

Umsetzung der Pentabenzoyl-al-glucose mit Natriumbisulfit.

0.5 g des krystallisierten Halbacetals wurden in 10 ccm Äther gelöst und mit 20 ccm einer wäßrigen Natriumbisulfit-Lösung 10 Stdn. geschüttelt. Es schieden sich an der Trennungslinie der beiden Flüssigkeiten weiße Krystalldrusen aus, die, abfiltriert, mit Wasser und mit Äther gewaschen und dann getrocknet, 0.37 g wogen. Der Körper sinterte bei 103° und schmolz von 108–114°.

49.929 mg Sbst. gaben beim Veraschen und Abrauchen der Asche mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4.371 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1440 g Sbst.: 0.0399 g BaSO<sub>4</sub> (Carius).

C<sub>41</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>, NaHSO<sub>3</sub> (804.34). Ber. Na 2.86, S 3.99. Gef. Na 2.84, S 3.80.

Aus der Äther-Schicht wurden nach weiterem 10-stdg. Schütteln mit neuer Bisulfit-Lösung noch 0.06 g der Bisulfit-Verbindung erhalten. Die Gesamtausbeute war damit auf fast 80% d. Th. gestiegen. Viel rascher entsteht der Körper aus dem Rohprodukt, das nicht mit Alkohol in Berührung war.

Umsetzung der Pentabenzoyl-*al*-glucose mit Äthylmercaptan.

0.5 g des krystallisierten Körpers wurden in 10 ccm Mercaptan gelöst, etwas frisch entwässertes Chlorcalcium zugesetzt und nun  $2\frac{1}{2}$  Min. lang ein Chlorwasserstoff-Strom durchgeleitet (2—3 Blasen je Sek.). Nach 52-stdg. Stehen, verschlossen, wurde vom Chlorcalcium abfiltriert, mit Äther nachgespült und mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb eine beim Verreiben, besonders mit Petroläther, rasch krystallin werdende Masse zurück. Der Körper wurde 2-mal aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert und besaß nach dem Trocknen den Schmp. 97—98°. Ausbeute 0.3 g.

0.1437 g Sbst.: 0.3521 g CO<sub>2</sub>, 0.0670 g H<sub>2</sub>O. — 10.500 mg Sbst. verbraucht. bei d. Mikro-S-Bestimmung nach Pregl 3.56 ccm  $n_{D,10}$ -KOH.

C<sub>48</sub>H<sub>42</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 66.95, H 5.25, S 7.95. Gef. C 66.83, H 5.22, S 7.78.

Es ist somit das Pentabenzoyl-*al*-glucose-äthylmercaptal zurückgebildet.

**230. Helmuth Scheibler, Albert Emden und Rolf Neubner:**  
**Kondensationsreaktionen des Kalium-Phenyl-essigesters.**  
**(XI. Mitteil. über die Metallverbindungen der Enolformen**  
**von Monocarbonylverbindungen)**

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 1. Mai 1930.)

Versuche, Phenyl-essigester für „Claisensche Reaktionen“ mit anderen Estern zu verwenden, hatten bisher neben den erwarteten  $\beta$ -Ketonsäureestern in überwiegender Menge das Produkt der Selbstkondensation des Phenyl-essigesters, nämlich  $\alpha$ ,  $\gamma$ -Diphenyl-acetessigester, ergeben<sup>1)</sup>. Viel leichter erfolgt seine Bildung durch Einwirkung von Phenyl-essigester auf das zuvor dargestellte Ester-enolat des Phenyl-essigesters<sup>2)</sup>.

Kalium-Phenyl-essigester ließ sich nun auch mit Vorteil zur Kondensation mit verschiedenen anderen Estern verwenden, z. B. mit Essigester und Benzoesäure-ester. Diese beiden Reaktionen vollziehen sich analog der Acetessigester-Synthese. Im ersten Falle entsteht  $\alpha$ -Phenyl-acetessigester, CH<sub>3</sub>.CO.CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, im zweiten  $\alpha$ -Phenyl-benzoyl-essigester, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>3)</sup>.

Abweichend von den eben angeführten Kondensationen verläuft die Umsetzung von Kalium-Phenyl-essigester mit Crotonsäure-ester und Tiglinsäure-ester. Bei diesen Estern ungesättigter Carbonsäuren wird die Kondensation nicht durch die CO-Gruppe, sondern durch die Auflösung der in beiden Molekülen vorhandenen C—C-Doppelbindungen bewirkt. Hierbei entstehen also nicht Crotonyl-phenyl-essigester bzw.  $\alpha$ -Methylcrotonyl-phenyl-essigester, sondern substituierte Glutarsäure-ester.

Die Reaktionen vollziehen sich offenbar in entsprechender Weise, wie sie von v. Auwers und Michael bei den Umsetzungen der Ester ungesättigter

<sup>1)</sup> J. Volhard, A. **296**, 1 [1897].

<sup>2)</sup> H. Scheibler u. A. Z. Mahboub, B. **60**, 564 [1927].

<sup>3)</sup> vergl. auch die auf S. 1562 folgende Mitteilung.