

aus Ligroin, dann aus Alkohol umkrystallisiert; es wurden so gelbe Prismen vom Schmp. 186° erhalten. Dieser Schmelzpunkt ist der gleiche wie der des oben beschriebenen 5-Nitro-2.3-dimethyl-indols.

4.730 mg Sbst.: 10.940 mg CO<sub>2</sub>, 2.30 mg H<sub>2</sub>O. — 2.762 mg Sbst.: 0.351 ccm N (23°, 755 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (190.10). Ber. C 63.12, H 5.30, N 14.74. Gef. C 63.08, H 5.44, N 14.56.

## 66. Richard Schinle: Über die Methyl-glucosen von Pacsu (II. Mitteilung)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]

(Eingegangen am 11. Januar 1931.)

E. Pacsu<sup>2), 3)</sup> übertrug vor einigen Jahren die von E. Fischer aufgefundene Kondensation mit Aceton auf die Mercaptale verschiedener Hexosen. Weil diese Derivate keinen Sauerstoffring enthielten, dafür aber die 1-Stellung besetzt war, mußte die Kondensation mit Aceton an anderen Hydroxylgruppen erfolgen als bei den bis damals bekannten Aceton-glucosen. Als Ausgangsmaterial für seine Versuche wählte Pacsu das Dibenzylmercaptal der *d*-Glucose. Die Kondensation mit Aceton führte er mit verschiedenen wasser-abspaltenden Mitteln durch und erhielt, welches Kondensationsmittel er auch anwandte, einen Sirup, aus dem er eine Monoaceton-verbindung isolieren konnte, und in dem er das Vorhandensein einer Di-aceton-verbindung durch Darstellung ihrer Toluolsulfoverbindung nachwies. Zur Aufklärung der Konstitution dieser Acetonverbindungen führte er das sirupöse Rohgemisch der Aceton-Verbindungen in die Natriumverbindungen über und setzte diese mit Jodmethyl um. Die methylierten Aceton-verbindungen wurden als solche nicht gefaßt, wohl aber konnte Pacsu nach dem Ablösen der Aceton-Reste zwei Methyl-Derivate in Form ihrer Dibenzylmercaptale fassen. Quecksilberchlorid nahm aus diesen Mercaptalen das Mercaptan glatt heraus. Von den so erhaltenen Methyl-glucosen wurde die eine in krystallisierter Form erhalten (Schmp. 157°) und lieferte ein krystallisiertes Osazon (Schmp. 198°). Die andere, nur als Sirup erhalten, lieferte ein Osazon (vom Schmp. 157°). Auf Grund der Analysen dieser sirupösen Methyl-glucose und besonders des daraus zu erhaltenden krystallisierten Osazons vom Schmp. 157° nahm Pacsu für dieses Derivat die Konstitution einer „Trimethyl-glucose“ bzw. eines „Trimethyl-glucosazons“ an. Die Bildung eines Osazons bedingt eine freie 2-Stellung. Ist also die Trimethyl-glucose aus einer Monoacetonverbindung entstanden, so waren die Aceton-Haftstellen zwangsläufig die C-Atome 2 und 3, die Trimethyl-glucose also eine „4.5.6-Trimethyl-glucose“. Für die andere, krystallisierte Monomethyl-glucose vom Schmp. 157° und Osazon 198° nahm Pacsu die Formel einer „4-Methyl-glucose“ an, indem er diese aus einer Di-aceton-verbindung (2.3) (5.6) entstanden dachte.

Diese Monomethyl-glucose (Schmp. 157°) zeigte in ihren physikalischen Eigenschaften weitgehende Ähnlichkeit mit der von Brigl und

<sup>1)</sup> I. Mittell.: B. 64, 2361 [1931].

<sup>2)</sup> B. 57, 849 [1924].

<sup>3)</sup> B. 58, 1455 [1925].

Schinle hergestellten 2-Methyl-glucose<sup>4)</sup>). Ein Vergleich wurde deshalb durchgeführt. Die Veröffentlichung dieses Teils mußte vor einiger Zeit erfolgen<sup>1)</sup>, obwohl die Versuche noch nicht abgeschlossen waren, weil Levene<sup>5)</sup> und Mitarbeiter ebenfalls über einen Vergleich berichteten, dessen Ergebnis mit meinen Befunden übereinstimmte. Dieser Vergleich ergab die Identität der beiden Methyl-glucosen. Die Mono-methyl-glucose von Pacsu vom Schmp. 157° hat also ihre Methoxylgruppe ebenfalls in 2-Stellung.

War durch dieses Ergebnis die von Pacsu angenommene Konstitution seiner Monomethyl-glucose unrichtig, so mußte auch die Konstitution der „Trimethyl-glucose“ eine andere sein.

In einer im Januar-Heft dieser Berichte veröffentlichten Mitteilung empfindet Hr. Pacsu<sup>6)</sup> die Nachprüfung seiner Ergebnisse als einen Eingriff in sein engeres Arbeitsgebiet. Wenn ich als Mitarbeiter von P. Brigl ein in der Literatur unter anderer Bezeichnung bereits beschriebenes Derivat mit einem von uns hergestellten für identisch halte, so liegt der Vergleich dieser Substanzen wohl in meinem engeren Arbeitsgebiet. Die „Trimethyl-glucose“ wurde untersucht, weil ihr Verhalten bei der Osazon-Bildung interessierte. Wenn nun bei dieser weiteren Untersuchung eine ganze Reihe der von Pacsu angegebenen Konstitutions-Bestimmungen sich als irrig herausgestellt hat, so liegt eine Berichtigung schon im Interesse einer Literatur-Korrektur.

Eine Untersuchung des nach Pacsu hergestellten Osazons der „Trimethyl-glucose“<sup>7)</sup> ergab nun ein überraschendes Ergebnis. Die Mikro-Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel-Pregl ließ nur eine Methoxylgruppe nachweisen, und auch die Stickstoff-Bestimmung ergab Werte, die sich nur mit dem Osazon einer Monomethyl-glucose in Einklang bringen ließen. Bei der nun nötigen Nachprüfung der Analysen-Ergebnisse der Zwischen-substanzen stellte sich heraus, daß die bei der Methylierung des Roh-sirups entstandenen und nach Abspaltung der Aceton-Reste in krystallisierter Form isolierten Methyl-glucose-dibenzylmercaptale beides Monomethyl-glucose-benzylmercaptale sind, und kein höher methyliertes Produkt sich fassen ließ. Eine Gesamt-analyse (C, H, S) des genau nach Pacsu hergestellten Körpers vom Schmp. 96° und  $[\alpha]_D = -63^\circ$ , dem er die Konstitution eines Trimethyl-glucose-dibenzylmercaptals zuschrieb, ergab einwandfrei auf das Dibenzylmercaptal einer Monomethyl-glucose stimmende Werte. Um die Eindeutigkeit dieser Analysen-Ergebnisse weiter zu stützen, wurde der Körper acetyliert. Die Bestimmung der Verseifungszahl des krystallisierten Acetylproduktes ergab den Eintritt von 4 Acetylgruppen in das Molekül (29.05% Acetyl ber., 29.00 gef.). Wären nur 2 Acetylgruppen eingetreten, so hätten 16.04% Acetyl gefunden werden müssen. Das Derivat vom Schmp. 96° ist also das Mercaptal einer Mono-methyl-glucose und das daraus weiterhin hergestellte Osazon ein Monomethyl-glucosazon. Wie

<sup>4)</sup> B. 68, 2884 [1930]. — Bei der Angabe des Schmelzpunktes des 2-Methyl-glucose-äthylmercaptals ist ein störender Druckfehler zu berichtigen, auf den auch Levene aufmerksam macht. Auf S. 2886 muß für 2-Methyl-glucose-äthylmercaptal als Schmp. 158° (nicht 178°) und als Misch-Schmp. mit dem nach Papadakis hergestellten Körper 157—158° (nicht 177—178°) stehen.

<sup>5)</sup> Journ. biol. Chem. 91, 497 [1931].

<sup>6)</sup> B. 65, 51 [1932].

<sup>7)</sup> Neuerdings (l. c., S. 54) von Pacsu als „Dimethyl-glucose“ aufgefaßt.

folgende Tabelle zeigt, ist diese neue Methyl-glucose mit keiner der bis jetzt bekannten identisch, also kommt für ihre Struktur nur die der 4-Methyl-glucose in Frage. Damit sind sämtliche Monomethyl-glucosen bekannt. Pacsu hat also tatsächlich eine 4-Methyl-glucose in Händen gehabt, aber als solche nicht erkannt. Nicht, wie von ihm angenommen, das krystallisierte Derivat vom Schmp. 157°, sondern seine sirupöse „Trimethyl-glucose“ ist die 4-Methyl-glucose.

|           | Methyl-glucose |                    | Osazon     |                            |  |
|-----------|----------------|--------------------|------------|----------------------------|--|
|           | Schmp.         | Drehung            | Schmp.     | Drehung                    |  |
| 2-Methyl- | 158°           | +23.5° → +65.3° W. | Glucosazon |                            | B. 63, 2884<br>[1930], B. 64,<br>2361 [1931].                      |
| α         | 160.5—161°     | +104.3 → +55.3° W. | 178—179°   | —109 → —9° A.              | vergl. Vogel<br>u. Georg,<br>Tabellen der<br>Zucker,<br>S. 290 ff. |
| β         | 133.5—135°     | +31.9 → +55.1° W.  |            |                            |  |
| 5-Methyl- | 143—144°       | +101.2 → +59.9° W. | 180°       | —101.9 → —86.6°<br>→ ? Py. |  |
| 6-Methyl- | Sirup          | +80.1 → +66.3° W.  | 184—187°   | —69° o. Mutarot<br>in A.   | B. 64, 1276<br>[1931]  |
| 4-Methyl- | Sirup          | +65.9 → +61.13° W. | 160°       | —32.6 → —15.46°<br>A.      | B. 58, 1463<br>[1925]  |

Aus welchen Aceton-Derivaten sind nun die beiden verschiedenen Monomethyl-glucosen entstanden? Die Lösung ergab sich durch Methylierung der isolierten Mono-aceton-Verbindung des Glucose-dibenzylmercaptals. Diese lieferte das hochschmelzende Methyl-glucose-dibenzylmercaptopal (Schmp. 191°), gibt also nach Abspaltung des Mercaptans die krystallisierte 2-Methyl-glucose und weiterhin Glucosazon, während nach Pacsus Ansicht die niedrig schmelzende Verbindung (96°) hätte entstehen müssen. Daher ist in der Monoaceton-Verbindung die OH-Gruppe 2 nicht besetzt. Bei der Di-aceton-Verbindung, aus der sich eine 4-Methyl-glucose bildet, sind die Hydroxyle (2.3) und (5.6) durch Aceton festgelegt. Die Mono-aceton-Verbindung trägt demnach ihr Aceton in 5.6-Stellung.

Daß im wesentlichen aus dem Mercaptopal der Monoaceton-glucose ein Monomethyl-derivat entsteht, und daß die Hydroxylgruppe am C-Atom 2 reaktionsfähiger ist, wird durch die Nachbarschaft der Mercaptangruppen bedingt, wodurch sie stärker sauren Charakter erhält. Die Methylierung des Glucose-äthylmercaptals zu 2-Methyl-glucose-äthylmercaptopal durch Papadakis<sup>\*)</sup> und auch die leichte Methylierbarkeit des 3.4.5.6-Tetrabenzoyl-glucose-äthylmercaptals<sup>\*)</sup> sind hierfür Beispiele. Leider ließ sich die Bildung der 4-Methyl-glucose aus reiner Di-aceton-Verbindung nicht verwirklichen, der Roh-sirup der Aceton-Verbindungen war nicht zur Krystallisation zu bringen, und aus der Toluolsulfo-Verbindung der Di-aceton-Verbindung ließ sich der Toluolsulfo-rest nicht wieder entfernen.

<sup>\*)</sup> Journal Amer. chem. Soc. 52, 3465 [1930].

## Zusammenfassung.

| Konstitution der Derivate nach Pacsu                         | Richtige Konstitution  |
|--|--|
| 1.1-Dibenzylmercaptopal-(2.3)-monoaceton-glucose, Schmp. 94° | 1.1-Dibenzylmercaptopal-(5.6)-monoaceton-glucose, Schmp. 94° |
| 1.1-Dibenzylmercaptopal-4-monomethyl-glucose, Schmp. 191°    | 1.1-Dibenzylmercaptopal-2-monomethyl-glucose, Schmp. 193°    |
| 4-Methyl-glucose, Schmp. 156—157°                            | 2-Monomethyl-glucose, Schmp. 158°                            |
| 4-Methyl-glucosazon, Schmp. 198°                             | (Glucosazon)   |
| 1.1-Dibenzylmercaptopal-(2.3) (5.6)-diaceton-glucose         | 1.1-Dibenzylmercaptopal-(2.3) (5.6)-diaceton-glucose         |
| 1.1-Dibenzylmercaptopal-4.5.6-trimethyl-glucose, Schmp. 96°  | 1.1-Dibenzylmercaptopal-4-methyl-glucose, Schmp. 98°         |
| 4.5.6-Trimethyl-glucose                                      | 4-Methyl-glucose   |
| 4.5.6-Trimethyl-glucosazon, Schmp. 160°                      | 4-Methyl-glucosazon, Schmp. 159°                             |

## Beschreibung der Versuche.

4-Monomethyl-glucose-dibenzylmercaptopal  
(„4.5.6-Trimethyl-glucose-dibenzylmercaptopal“ nach Pacsu).

Die Darstellung der Aceton-Verbindungen erfolgte nach Angaben von Pacsu. Als Kondensationsmittel wurde wasser-freies Kupfersulfat verwandt. Der Roh-sirup wurde mit fein verteiltem Natrium zur Reaktion gebracht und nach weiterer Reaktion dieser Natriumverbindungen mit Jodmethyl die von Pacsu angegebene Vorschrift zur Trennung der beiden Methylkörper eingehalten. Die beiden Produkte treten bei den einzelnen Ansätzen in etwas verschiedenen Mengen auf und zeigen die von Pacsu angegebenen physikalischen Eigenschaften. Über das Mercaptopal der 2-Methyl-glucose vom Schmp. 191° wurde früher berichtet<sup>3)</sup>.

Die aus den von 2-Methyl-glucose-mercaptopal befreiten Mutterlaugen durch Wasser-Zusatz auskristallisierte Substanz hatte nach 3-maligem Umkristallisieren aus absol. Methylalkohol einen Schmp. von 98° und drehte —63.9°, war also identisch mit dem „Trimethyl-Derivat“ von Pacsu.

0.3558 g Sbst., zu 10 ccm in Pyridin gelöst, drehten im 2-dm-Rohr = —4.56°.  $[\alpha]_D^{18} = -63.9^\circ$ .

Pacsu gibt als Schmp. 96° und als Drehung —63.12° an.

Während die Analysen-Ergebnisse von Pacsu gut für ein Trimethyl-Derivat stimmen, ergeben meine Analysenzahlen den Eintritt nur einer Methoxylgruppe.

0.2073 g Sbst.: 0.4511 g CO<sub>2</sub>, 0.1246 g H<sub>2</sub>O. — 0.2156 g Sbst.: 0.233 g BaSO<sub>4</sub>. — 15.732 mg Sbst.: 14.75 ccm n/100-Lauge (Mikro-Schwefelbestimm. Pregl).

Gef.

C 59.35, H 6.72, S 14.86, 15.04.

Ber. für:

Monomethyl-glucose-dibenzylmercaptopal,

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (424.4) „ 59.38, „ 6.65, „ 15.11.

Trimethyl-glucose-dibenzylmercaptopal,

C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (452.4) „ 61.01, „ 7.13, „ 14.17.

Pacsu fand:

„ 14.02.

Der Körper ist kein Trimethyl-Derivat, sondern das Dibenzyl-mercaptopal der 4-Monomethyl-glucose.

Tetracetat des Dibenzylmercaptals der 4-Monomethyl-glucose.

1 g des Dibenzylmercaptals der 4-Methyl-glucose wurde mit 7 g Essigsäure-anhydrid und 10 g Pyridin übergossen und 24 Stdn. bei 40° aufbewahrt. Nach dem Eingießen in Wasser wurde das Reaktionsprodukt rasch fest. Schmp. nach 2-maliger Krystallisation aus verd. Alkohol 69–70°.

Acetyl-Bestimmung. Die Substanz wurde in einem Überschuß von eingestelltem, etwa  $n/2$ -Natriummethylat 48 Stdn. aufbewahrt und nach Versetzen mit Wasser die nicht verbrauchte Lauge zurücktitriert.

0.3783 g Sbst. verbr. 25.5 ccm  $n/10$ -NaOH. — 12.293 mg Sbst. verbr. 5.85 ccm  $n/70$ -Lauge (Mikro-Schwefelbestimmung Pregl).

Gef.

Acetyl- 29.00, S 10.91.

Ber. für:

Tetraacetat der Dibenzylmercaptal-monomethyl-glucose,

$C_{29}H_{36}O_9S_2$  (592.4) „ 29.05, „ 10.82.

Diacetat der Dibenzylmercaptal-trimethyl-glucose,

$C_{27}H_{36}O_7S_2$  (536.4) „ 16.04, „ 11.95.

Der Körper ist somit ein Tetra-acetat und kann nur eine Methoxylgruppe enthalten.

#### Osazon der 4-Monomethyl-glucose

(„4.5.6-Trimethyl-glucose-osazon“ nach Pacsu).

Die Abspaltung der Mercaptanreste erfolgte sowohl genau nach den Angaben Pacsus als auch vermittels der schon beschriebenen Umsetzung mit  $HgCl_2$  in wäßriger Suspension.

4 g des Dibenzylmercaptals der Monomethyl-glucose wurden in 300 ccm Wasser suspendiert und nach Zusatz von 15 g  $HgCl_2$  20 Min. gekocht. Nach Abfiltrieren der Quecksilberverbindung wurde das überschüssige  $HgCl_2$  mittels Schwefelwasserstoffs gefällt, die gebildete Salzsäure mit Bariumcarbonat entfernt und das Filtrat im Vakuum eingengt. Der so erhaltene Sirup wurde gleich weiter in üblicher Weise in das Osazon verwandelt. Dieses erscheint rasch und in guter Ausbeute. Zur Analyse wurde 3-mal aus Aceton + Wasser umkrystallisiert. Schmp. 159°.

0.1002 g Sbst., zu 10 ccm in Alkohol gelöst, drehten im 1-dm-Rohr —0.13° [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = —13° (Endwert nach 24 Stdn.).

Pacsu gibt als Schmp. 157°<sup>9)</sup> und —15.16° als Enddrehung an.

4.708, 6.504 mg Sbst.: 3.028, 4.007 mg AgJ (Mikro-Zeisel). — 6.195, 4.345 mg Sbst.: 0.835, 0.583 ccm N (23°, 732 mm).

Gef.

OCH<sub>3</sub> 8.5, 8.14, N 15.00, 14.90.

Ber. für:

Monomethyl-glucosazon,  $C_{19}H_{24}O_4N_4$  (372.22)

„ 8.34, „ 15.05.

Trimethyl-glucosazon,  $C_{21}H_{28}O_4N_4$  (400.26)

„ 23.25, „ 14.00.

Pacsu fand:

„ 14.21.

Das Osazon ist 4-Monomethyl-glucosazon und nicht das Osazon einer Trimethyl-glucose.

#### Methylierung des Mono-aceton-glucose-dibenzylmercaptals.

1 g reines Mercaptal vom Schmp. 94° (S = 14.4%) wurde in 20 ccm Äther gelöst und 1 g Natriumstaub zugefügt. Nach 24 Stdn. wurde vom

<sup>9)</sup> bzw. 160°, vergl. B. 65, 54 [1932].

überschüssigen Natrium abgegossen und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Die gelblich-zähe Na-Verbindung wurde mit 5 ccm Jodmethyl übergossen und nach Lösung 24 Stdn. bei 40° aufbewahrt. Die mit Äther verdünnte Lösung wurde vom ausgeschiedenen NaJ getrennt und im Vakuum eingeeengt. Nach dem Auflösen des Sirups in 10 ccm Alkohol wurden 5 ccm  $n/_{10}$ -HCl zugefügt und 20 Min. auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen und Animpfen fielen 0.4 g 2-Methyl-glucose-dibenzylmercaptal aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 191° schmolzen. Ein Mischschmp. mit aus dem Rohsirup hergestelltem 2-Methyl-glucose-dibenzylmercaptal zeigte keine Depression.

0.0817 g, zu 10 ccm in Pyridin gelöst, drehten im 2-dm-Rohr  $-1.75^\circ$ .  $[\alpha]_D^{25} = -107.10^\circ$  (Pacsu:  $-109^\circ$ ).

Aus den Mutterlängen waren keine krystallisierten, höher methylierten Produkte zu fassen.

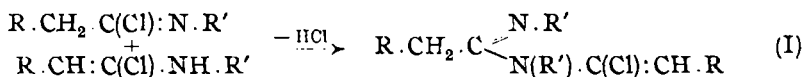
Die 2-Monomethyl-glucose ist aus der Mono-aceton-verbindung entstanden, in der mithin das Aceton in 5.6-Stellung sitzt.

## 67. Albrecht Heymons: Imid- und Amidchloride nicht-aromatischer Säuren. Über eine neue Methode zur Darstellung substituierter Glyoxaline (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. Main.]

(Eingegangen am 13. Januar 1932.)

Die von der Essigsäure sich ableitenden Imidchloride  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{R}'$  sind — mit Ausnahme derjenigen, bei denen  $\text{R}'$  ein *o*-substituierter Benzolrest ist<sup>1)</sup> — sehr unbeständig und gehen leicht in die salzsauren Salze basischer Verbindungen über. Die Annahme Wallachs<sup>2)</sup>, daß sich dabei 2 Mol. unter Bildung einer C—C-Bindung vereinigen, wurde durch die Arbeiten J. v. Brauns<sup>3)</sup> widerlegt, der am Beispiel des Acetanilid-imidchlorides nachweisen konnte, daß sich der Chlorwasserstoff-Austritt zwischen Kohlenstoff und Stickstoff abspielt, wobei das eine Molekül in der tautomeren Form reagiert ( $\text{R} = \text{H}$ ;  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ):



Das dabei entstehende Chlorvinyl-*N*, *N'*-diphenyl-amidin ist eine bei gewöhnlicher Temperatur durchaus beständige Verbindung, erleidet aber beim Erwärmen eine spontan verlaufende Umwandlung, deren Verlauf noch nicht geklärt werden konnte.

Es erhob sich nun die Frage, ob auch ein am Stickstoff aliphatisch substituiertes Imidchlorid gleichfalls in eine entsprechende Base übergeht, und weiter, wie diese, sicher sehr reaktionsfähige, Verbindung sich beim Erwärmen verhalten wird. Diese Frage hat auch seiner Zeit Wallach<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> J. v. Braun u. Mitarbeiter, B. 63, 498 [1930], 64, 2465 [1931].

<sup>2)</sup> A. 184, 1 [1877].

<sup>3)</sup> B. 60, 92 [1927].

<sup>4)</sup> loc. cit., S. 108.