

äthylat. Die Lösungen des Knallnatriums wurden aus Knallquecksilber durch Umsetzen mit 8-proz. Natrium-amalgam hergestellt, nachdem das Knallquecksilber durch mehrfaches Auflösen in konz. Cyankalium-Lösung und Wiederausfällen mit verd. Schwefelsäure⁴⁵⁾ in feinpulveriger, schnee-weißer Form gewonnen war. Die Lösungen enthielten einen Überschuß von etwa 17% Natriumhydroxyd.

Photolytische Effekte.

Manche Stoffe sind gegenüber Behandlung mit kurzwelligem Licht — wie es die Absorptions-Messungen unterhalb 200 m μ erforderten — äußerst empfindlich³⁹⁾. Diese Empfindlichkeit war besonders an verd. Lösungen und geringen Schichtdicken zu beobachten und äußerte sich zumeist in einer plötzlich auftretenden Erhöhung der Durchlässigkeit. Diese Feststellungen konnten an Hydro-zimtsäure in Wasser ($c = 0.0004$ -mol., $d = 0.1$ cm), ebenso an γ -phenyl-buttersaurem Natrium in Wasser unter gleichen Bedingungen gemacht werden.

Bei Acetophenon in Äthylalkohol trat die Photolyse schon bei 30 Sek. langer Belichtungszeit in 200 μ Zeiß-Cuvetten und $c = 0.01$ -mol. auf; auch die alkohol. Lösung von Dibenzylketon ist kurzwelliger Strahlung gegenüber sehr zersetzlich. Wie früher³⁹⁾, wurden durch sehr häufige Erneuerung der Lösungen die durch photolytische Zersetzung bedingten Fehler auf ein geringes Maß herabgedrückt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir verbindlichst für die Gewährung von Mitteln.

104. Otto Littmann und Kurt Hess: Synthesen in der Reihe der Tosyl-zucker.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 21. Februar 1934.)

Zur Konstitutions-Ermittelung der in den vorangehenden Mitteilungen¹⁾ über Tosyl-stärke^{1a)} erhaltenen, partiell tosylierten Zucker-Derivate interessiert der Vergleich mit 2,3,6-Tritosyl-methylglucosid. Im folgenden wird über einige Versuche berichtet, die im Interesse der Darstellung dieses Tosyl-zuckers an den bekannten Methylglucosiden der 4,6-Benzyliden-glucose durchgeführt worden sind.

Bei der Tosylierung von 4,6-Benzyliden- β -methylglucosid mit Tosylchlorid-Pyridin beobachteten wir, neben der bereits von Heinz Ohle²⁾ beschriebenen Modifikation des 2,3-Ditosyl-4,6-benzyliden- β -methylglucosides (Schmp. 157—158°) eine zweite, bisher unbeobachtet gebliebene, höherschmelzende Modifikation (Schmp. 182—183°). Durch Impfen der Schmelze geht die Ohlesche Modifikation (labil) in die neue Modifikation (stabil) über.

⁴⁵⁾ R. Scholl, B. **32**, 3492 [1899].

¹⁾ K. Hess u. R. Pfleger, A. **507**, 48 [1933]; K. Hess, O. Littmann u. R. Pfleger, A. **507**, 55 [1933].

^{1a)} Tosyl = *p*-Toluol-sulfonyl.

²⁾ H. Ohle u. K. Spencker, B. **61**, 2392 [1928].

Die Benzylidengruppe läßt sich glatt durch kurzes Erwärmen mit Methanol-Chlorwasserstoff (1-proz.) abspalten (wahrscheinlich in Form von Benzaldehyd-dimethylacetal, Umätherung). Dieses Verfahren der Desalkylierung ist wesentlich einfacher, als die in letzter Zeit wiederholt verwendete Hydrierung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin bzw. Palladium³⁾.

Bei der Einwirkung von Tosylchlorid-Pyridin auf das bei der Umätherung erhaltene 2,3-Ditosyl- β -methylglucosid werden zwei Tosylgruppen aufgenommen (Bildung von 2,3,4,6-Tetratosyl- β -methylglucosid).

Zu demselben Tetratosyl-Derivat sind wir durch Umwandlungen an dem früher aus Tritosylstärke gewonnenen Tritosyl-acetyl-methylglucosid gekommen. Es wurde zunächst festgestellt, daß bei Einwirkung von Methanol-Chloroform bei Gegenwart von Natriummethylat nach Zemplén⁴⁾ auf das in Frage stehende Tritosyl-acetyl-methylglucosid neben Acetyl noch eine Tosylgruppe abgespalten wird^{4a)}. Die ausgetretene Tosylgruppe entstammt dabei nicht der C₆-Stellung, da das entstandene Ditosyl-methylglucosid nicht mit Benzaldehyd reagiert und sich außerdem in seinen Eigenschaften charakteristisch von dem synthetisch dargestellten 2,3-Ditosyl- β -methylglucosid unterscheidet. Bei der Einwirkung von Tosylchlorid auf das neue Ditosyl-methylglucosid bei Gegenwart von Pyridin bildet sich glatt ein Tetratosylat, das mit dem auf synthetischem Wege erhaltenen 2,3,4,6-Tetratosyl- β -methylglucosid identisch ist. Aus dieser Identität lassen sich indessen keine Folgerungen auf die Brücken-Lage des Tritosyl-acetyl- β -methylglucosids aus Tritosylstärke ziehen, da die Möglichkeit einer O-Brücken-Verschiebung bei der Abspaltung von Acetyl und Tosyl nicht ausgeschlossen werden kann.

Auch die bisherigen Versuche, das 2,3,6-Tritosyl- α -methylglucosid⁵⁾ darzustellen, haben einen nicht voraussehbaren Verlauf genommen.

Das bekannte 4,6-Benzyliden-2,3-ditosyl- α -methylglucosid ist ebenfalls leicht mit Methanol-Salzsäure desalkylierbar⁶⁾. Das gewonnene 2,3-Ditosyl- α -methylglucosid läßt sich im Verlauf der von B. Helferich⁷⁾ angegebenen Reaktionsfolge glatt in das vorzüglich kristallisierte 2,3-Ditosyl-4-acetyl-6-trityl- α -methylglucosid überführen, das durch Bromwasserstoff Trityl abspaltet⁸⁾ und in das ebenfalls gut kristallisierte 2,3-Ditosyl-4-acetyl- α -methylglucosid übergeht. Durch Einwirkung von Tosylchlorid-Pyridin erfolgt nun überraschenderweise keine Tosylierung der 6-Stellung, sondern Austausch des OH gegen Chlor. Wenn keine sekundären Komplikationen bei der Chlorierung eingetreten sind, kommt dem Chlorierungsprodukt die Konstitution des 2,3-Ditosyl-4-acetyl-6-chlor- α -methylglucosides zu.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

³⁾ K. Freudenberg, H. Toepffer u. C. Andersen, B. **61**, 1759 [1928]; L. Zervas, B. **64**, 2295 [1931]. ⁴⁾ G. Zemplén, B. **59**, 1254 [1926].

^{4a)} vergl. dazu auch B. Helferich u. A. Müller, B. **63**, 2142 [1930].

⁵⁾ Bei der Ausführung dieser Versuche sind wir teilweise von Hrn. Dr. Pfleger unterstützt worden.

⁶⁾ Wir behalten uns die Übertragung der neuen Methode der Benzyliden-Abspaltung mit 1-proz. methanol. Salzsäure auf weitere Fälle vor.

⁷⁾ B. Helferich, W. Klein u. W. Schäfer, B. **59**, 81 [1926].

⁸⁾ vergl. dazu B. Helferich u. W. Klein, A. **450**, 222 [1926].

Beschreibung der Versuche.

Neue Vorschrift zur Darstellung von Aceto-bromglucose.

Die von H. H. Schlubach und K. Maurer⁹⁾ benutzte Methode zur Darstellung von β -Methylglucosid durch Methylierung von Glucose mit Dimethylsulfat und Alkali ergibt unter den angegebenen Bedingungen nur die bescheidene Ausbeute von etwa 8 % d. Th. an Methylglucosid (bestimmt nach Vergärung der unangegriffenen Glucose und Isolierung des Methylglucosides in Form des Tetraacetates). Wir finden neben noch unveränderter Glucose bereits erhebliche Anteile höherer Methylierungsprodukte.

Wir haben daher das β -Methylglucosid in der üblichen Weise aus Aceto-bromglucose dargestellt und dabei für die Gewinnung des Bromzuckers ein gegenüber den bekannten Vorschriften vereinfachtes Verfahren benutzt: Durch Einwirkung von bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Essigsäure-anhydrid auf Glucose bei 15–20° im Rohr entsteht glatt in Ausbeute von etwa 75 % d. Th. analysen-reine Aceto-bromglucose, während der übliche Weg über Pentaacetyl-glucose nur eine Ausbeute von etwa 55 % d. Th. (bezogen auf Glucose) liefert und zeitraubender ist. Die von M. Bergmann und F. Beck¹⁰⁾ empfohlene Methode bei Verwendung von Stärke als Ausgangsmaterial ergibt nach unseren Erfahrungen bei 2-tägiger Einwirkung des Reagens eine Ausbeute von 48.9 % d. Th.

20 g Glucose werden im Rohr mit 120 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen und die Suspension bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt. Während der Sättigung tritt bereits Lösung der Glucose ein. Nach 16-stdg. Stehen bei 20° wird in Eiswasser gegossen, mit Chloroform erschöpfend durchgeschüttelt und der Brom-zucker in bekannter Weise isoliert¹¹⁾. Ausbeute 33.8 g analysen-reine Substanz (74 % d. Th.).

Das β -Methylglucosid wurde aus Aceto-bromglucose in bekannter Weise über Tetraacetyl- β -methylglucosid (Ausbeute 94.6 % d. Th.) gewonnen, das nach der Vorschrift von G. Zemplén¹²⁾ verseift wurde (Ausbeute 88.2 % d. Th.).

4.6-Benzyliden- β -methylglucosid: Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von K. Freudenberg, H. Toepffer und C. Andersen¹³⁾. Unsere Ausbeute ist wesentlich günstiger (aus 4 g β -Methylglucosid 4.6 g analysen-reine (ber. 11.00 % OCH_3 , gef. 11.03 %) Substanz, d. h. 79.1 % d. Th.). Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Wasser 199–200° in Übereinstimmung mit D. S. Mathers und G. I. Robertson¹⁴⁾. Der Schmelzpunkt der anderen Autoren ist sicher etwas zu hoch.

$[\alpha]_D^{20} = (-0.40 \times 100) : (1 \times 0.633) = -63.12^\circ$ (Chloroform) gegenüber der Angabe -62.3° von Mathers und Robertson.

2.3-Ditosyl-4.6-benzyliden- β -methylglucosid: Benutzt man die zuerst von H. Ohle und K. Spencker¹⁵⁾ angegebene Vorschrift, so erhält

⁹⁾ H. H. Schlubach u. K. Maurer, B. **57**, 1687 [1924].

¹⁰⁾ M. Bergmann u. F. Beck, B. **54**, 1574 [1921]; Dtsch. Reichs-Pat. 363270 [1921].

¹¹⁾ vergl. E. Fischer, B. **49**, 584 [1916].

¹²⁾ G. Zemplén, B. **62**, 1613 [1929].

¹³⁾ K. Freudenberg, H. Toepffer u. C. Andersen, B. **61**, 1758 [1928].

¹⁴⁾ D. S. Mathers u. G. I. Robertson, Journ. chem. Soc. London **1933**, 696; vergl. auch L. Zervas, B. **64**, 2295 [1931].

¹⁵⁾ H. Ohle u. K. Spencker, B. **61**, 2392 [1928].

man nicht nur die von diesen Autoren angegebene Modifikation (labile Modifikation vom Schmp. 157—158°), sondern wahllos gelegentlich auch die von diesen Autoren nicht beobachtete stabile Modifikation vom Schmp. 182—183°.

Stabile Modifikation: Vorschrift wie bei Ohle und Spencker; wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz in Äther bevorzugen wir indessen bei ihrer Extraktion aus dem Reaktionsgemisch Chloroform. Zur weiteren Isolierung des Tosyl-zuckers wird der zum Teil schon krystallisierte, noch etwas chloroform-haltige Chloroform-Rückstand zur Entfernung von überschüssigem Tosylchlorid zunächst mit Methanol verrieben, wobei zweckmäßig kurz angewärmt wird, bis die Masse zu einem lockeren Pulver zerfällt. Längeres Erwärmen mit Methanol ist unbedingt zu vermeiden, weil in diesem Falle ein wesentlicher Teil der Benzylidenverbindung zum Tosyl-zucker gespalten wird¹⁶⁾. Die sich absetzende Krystallmasse wird nach dem Einstellen in Eis nach einiger Zeit abgenutscht, mit kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute aus 30 g Benzyliden-β-methylglucosid 38.9 g analysen-reine Substanz (61.9% d. Th.). Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus einem Aceton-Äthanol-Gemisch (1:2), wobei keine wesentlichen Verluste mehr eintreten, ist der Schmelzpunkt konstant (182—183°). Die Substanz ist leichtlöslich in Chloroform, Aceton und Pyridin, schwerer löslich in Äther, Benzol und kaltem Alkohol.

0.1097 g Sbst.: 0.2276 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 9.860 mg Sbst.: 7.690 mg BaSO₄. — 5.230 mg Sbst.: 1.72 × 0.9468 ccm *n*₃₀-Na₂S₂O₃-Lösung.

C₂₈H₃₀O₁₀S₂ (590.39). Ber. C 56.91, H 5.12, S 10.86, OCH₃ 5.25.

Gef. „ 56.58, „ 5.26, „ 10.72, „ 5.37.

$[\alpha]_D^{18} = (-0.62^\circ \times 100) : (1 \times 0.987) = -62.82^\circ$ (Chloroform).

$[\alpha]_D^{18} = (-0.57^\circ \times 100) : (1 \times 0.892) = -63.90^\circ$ (Aceton).

Bei anderen Ansätzen haben wir ebenso die niederschmelzende instabile Modifikation erhalten (Schmp. 157—159°).

Labile Modifikation.

$[\alpha]_D^{18} = (-0.56^\circ \times 100) : (1 \times 0.902) = -62.08^{0.17})$ (Chloroform).

$[\alpha]_D^{18} = (-0.66^\circ \times 100) : (1 \times 1.036) = -63.70^\circ$ (Aceton).

Umwandlung der labilen Modifikation in die stabile: Trotz der Identität ihres Drehwertes geben die Lösungen nach dem Eindunsten jeweils nur die Ausgangs-Modifikation zurück. Eine Umwandlung erfolgt erst beim Schmelzen der labilen Modifikation und Impfen der Schmelze mit einem Kryställchen der stabilen Modifikation.

2.3-Ditosyl-β-methylglucosid.

2.3 g 2.3-Ditosyl-4.6-benzyliden-β-methylglucosid wurden mit 150 ccm 1-proz. methanol. Salzsäure 15 Min. zum Sieden erhitzt, wonach Auflösung eingetreten und die Reaktion beendet war. Nach dem Neutralisieren mit Bariumcarbonat wurde im Vakuum eingedunstet, der Rückstand mit Chloroform extrahiert und der Chloroform-Rückstand zur Entfernung des Benzaldehyds bzw. seines Methyllals mit Petroläther ausgekocht. Es

¹⁶⁾ Diese Spaltung beruht sehr wahrscheinlich auf der Bildung von Salzsäure infolge Umsetzung des Tosylchlorides mit Methanol.

¹⁷⁾ Gegenüber $[\alpha]_D^{18} = -54.70^\circ$ nach einer bisherigen Angabe.

hinterblieben 1.9 g einer vorläufig undeutlich krystallisierten Masse, die nach der Analyse ohne weiteres weiterverarbeitet wurde. Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Methanol und Äthanol, schwerer in kaltem Benzol.

11.890 mg Stbst.: 10.640 mg BaSO₄. — 6.540 mg Stbst.: 2.25×0.9726 ccm n_{D30}° -Na₂S₂O₃-Lösung.

C₂₁H₂₈O₁₀S₂ (502.35). Ber. S 12.77, OCH₃ 6.17.
Gef. „ 12.30, „ 5.77.

$[\alpha]_D^{18} = (-0.020 \times 100) : (1 \times 1.320) = -1.51^0$ (Chloroform).

$[\alpha]_D^{18} = (-0.18^0 \times 100) : (1 \times 1.386) = -12.99^0$ (Aceton).

$[\alpha]_D^{18} = (-0.31^0 \times 100) : (1 \times 1.131) = -27.40^0$ (Benzol).

Tosylierung von 2.3-Ditosyl-β-methylglucosid:

2.3.4.6-Tetratosyl-β-methylglucosid.

5 g Ditosyl-methylglucosid werden mit 8.2 g Tosylchlorid und 30 ccm Pyridin 4 Tage auf 30° erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgt nach dem Eindunsten in üblicher Weise mit Chloroform. Der teilweise krystallisierte Chloroform-Rückstand zerfällt beim Behandeln mit Methanol zu einem lockeren Pulver, das sich beim Abkühlen noch vermehrt. Ausbeute 3.25 g; nach nochmaligem Umlösen aus Aceton Schmp. 181–182°, der sich nach weiterem Umkrystallisieren nicht änderte. Die gut krystallisierte Substanz ist in Chloroform verhältnismäßig leicht löslich; schwerer löst sie sich in Aceton, warmem Methanol und Äthanol. In den kalten Alkoholen, sowie in Äther und Benzol ist sie nur äußerst schwer löslich.

4.710 mg Stbst.: 8.980 mg CO₂, 2.030 mg H₂O¹⁸). — 12.357 mg Stbst.: 14.175 mg BaSO₄. — 13.910 mg Stbst.: 15.830 mg BaSO₄.

C₃₆H₃₈O₁₄S₄ (810.59). Ber. C 51.81, H 4.72, S 15.82.
Gef. „ 52.01, „ 4.82, „ 15.75, 15.63.

Die OH-Gruppen-Bestimmung nach A. Verley und F. Bölsing¹⁸⁾ verlief negativ. Die Substanz gibt bei der Methoxyl-Bestimmung nur schwankende, wesentlich höhere Werte als der Theorie für ein Tetratosylat entspricht. Die Unregelmäßigkeit ist sehr wahrscheinlich auf eine weitergehende Zersetzung der Substanz bei der Einwirkung der heißen Jodwasserstoffsäure zurückzuführen²⁰⁾.

$[\alpha]_D^{17} = (-0.09^0 \times 100) : (1 \times 1.369) = -6.57^0$ (Chloroform).

$[\alpha]_D^{18} = (-0.08^0 \times 100) : (1 \times 0.769) = -10.40^0$ (Aceton).

Die Substanz ist offenbar identisch mit dem von J. W. H. Oldham und J. K. Rutherford²¹⁾ bei der Einwirkung von Tosylchlorid auf β-Methylglucosid erhaltenen Tosylester (Schmp. 177–178°²²⁾; $[\alpha]_D = -6.6^0$ in Chloroform). Wir bemerken aber, daß die Autoren keine Analysen für ihr Präparat angegeben haben.

¹⁸⁾ Mikro-analyse, ausgeführt von Dr.-Ing. A. Schoeller-Berlin.

¹⁹⁾ A. Verley u. F. Bölsing, B. **34**, 3354 [1901]; V. L. Peterson u. E. S. West, Journ. biol. Chem. **74**, 379 [1927].

²⁰⁾ Es ist dies bereits das zweite Beispiel, bei dem die Zeisel-Bestimmung in der Zucker-Chemie versagt; vergl. dazu K. Hess u. O. Littmann, A. **506**, 304 [1933].

²¹⁾ J. W. H. Oldham u. J. K. Rutherford, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 377 [1932].

²²⁾ Dieser Schmelzpunkt ist zu niedrig.

Verseifung von 2.3.6-Tritosyl-4-acetyl- β -methylglucosid
aus Tritosyl-stärke²³⁾.

Die Acetylgruppe dieses Zucker-esters läßt sich nicht ohne gleichzeitige Abspaltung einer Tosylgruppe verseifen. Nach der Behandlung des Esters mit n_{10} -methylalkohol. Natriummethylat-Lösung auf dem siedenden Wasserbade²⁴⁾, wodurch bekanntlich Zucker-ester der Essigsäure spielend leicht verseift werden, wird nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen (Mischprobe). Eine Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt erst bei größerer Natriummethylat-Konzentration, wobei neben Acetyl noch eine Tosylgruppe abgespalten wird.

Eine Lösung von 1.2 g des Tritosyl-acetyl- β -methylglucosides in 4 ccm Chloroform wird bei -20° mit 4 ccm einer 2-proz. Auflösung von Natrium in Methanol versetzt. Die Reaktion vollzieht sich schnell, Aufarbeitung wie üblich mit Chloroform. Nach dem Entfernen der letzten Spuren Chloroform durch Abdunsten des erhaltenen Sirups mit Aceton verblieben 0.9 g eines glasigen, pulverbaren Rückstandes.

8.070 mg Sbst.: 7.460 mg BaSO₄. — 5.170 mg Sbst.: 1.92×0.9726 ccm n_{30}^D -Na₂S₂O₃-Lösung.

C₂₁H₂₆O₁₆S₂ (502.35). Ber. S 12.77, OCH₃ 6.17.

Gef. „ 12.70, „ 6.22.

$[\alpha]_D^{18} = (-0.90^{\circ} \times 100) : (1 \times 1.558) = -57.76^{\circ}$ (Chloroform).

$[\alpha]_D^{18} = (-0.70^{\circ} \times 100) : (1 \times 1.277) = -54.82^{\circ}$ (Aceton).

$[\alpha]_D^{18} = (-0.64^{\circ} \times 100) : (1 \times 0.897) = -71.35^{\circ}$ (Benzol).

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Benzol, etwas schwerer in den kalten Alkoholen. Sie reagiert nicht mit Benzaldehyd: 0.7 g wurden mit 1 g Chlorzink und 3 ccm Benzaldehyd in üblicher Weise zusammengebracht; selbst nach 48-stdg. Einwirkung wurde nur das Ausgangsmaterial (0.6 g) zurückgewonnen. Aus der Unfähigkeit der Substanz, mit Benzaldehyd zu reagieren, geht hervor, daß die bei der Verseifung des 2.3.6-Tritosyl-4-acetyl- β -methylglucosids neben Acetyl abgespaltene Tosylgruppe nicht der 6-Stellung des Zuckers entspricht.

4.6-Benzyliden- α -methylglucosid²⁵⁾.

Das für die Herstellung dieses Glucose-Derivates verwendete α -Methylglucosid wurde nach der empfehlenswerten Methode von Th. St. Peterson und J. Robertson²⁶⁾ bereitet. Die Darstellung der Benzyliden-Verbindung erfolgte nach der Vorschrift von K. Freudenberg und Mitarbeitern²⁷⁾. Wir finden den Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit der Angabe von Mathers und Robertson bei 165° .

2.3-Ditosyl-4.6-benzyliden- α -methylglucosid: Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von H. Ohle²⁸⁾. Es empfiehlt sich, bei der Extraktion statt Äther Chloroform zu verwenden. Wir bestätigen den Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +13.3^{\circ}$ von Mathers und Robertson (in Chloroform).

²³⁾ vergl. K. Hess, O. Littmann u. R. Pfleger, A. **507**, 58 [1933].

²⁴⁾ G. Zemplén, B. **62**, 1613 [1929].

²⁵⁾ vergl. A. van Ekenstein, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **25**, 153 [1906]; J. C. Irvine u. J. C. Scott, Journ. chem. Soc. London **103**, 580 [1913].

²⁶⁾ Th. St. Peterson u. J. Robertson, Journ. chem. Soc. London **1929**, 300.

²⁷⁾ K. Freudenberg, H. Toepffer u. C. Andersen, B. **61**, 1758 [1928].

²⁸⁾ H. Ohle u. K. Spencker, B. **61**, 2392 [1928].

2.3-Ditosyl- α -methylglucosid: Die Benzaldehyd-Gruppe wird beim 5-stdg. Erhitzen mit 18-proz. Salzsäure auf dem siedenden Wasserbade abgespalten (10.5 g Sbst., CO_2 -Strom, 300 ccm Salzsäure). Nach dem Erkalten im CO_2 -Strom wird das Gemisch mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroform-Lösung mit Bicarbonat entsäuert und der Chloroform-Rückstand zur Entfernung des Benzaldehyds mit Petroläther erschöpfend durchgeknetet, wobei ein lockeres, weißes Pulver entsteht. Nach Aufnahme in Methanol krystallisiert schnell etwas unangegriffenes Ausgangsmaterial aus, von dem abgesaugt wird. Der Rückstand der Methanol-Lösung krystallisierte bisher nicht.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{S}_2$ (502.35). Ber. S 12.77. Gef. S 12.71.

$[\alpha]_D^{20} = (+3.5^\circ \times 100) : (1 \times 6.123) = +57.17^\circ$ (Chloroform)²⁹.

Wesentlich leichter erfolgt die Abspaltung der Benzaldehyd-Gruppe mit 1-proz. methanol. Salzsäure. 3.5 g 2.3-Ditosyl-4.6-benzyliden- α -methylglucosid wurden mit 225 ccm des Reagens 15 Min. zum Sieden erhitzt und die Lösung wie im Falle des entsprechenden Derivates des β -Methylglucosides aufgearbeitet. Ausbeute quantitativ.

Gef. OCH_3 6.70, ber. 6.17.

$[\alpha]_D^{19} = (+0.79^\circ \times 100) : (1 \times 1.357) = +58.21^\circ$ (Chloroform).

$[\alpha]_D^{20} = (+0.38^\circ \times 100) : (1 \times 0.933) = +40.73^\circ$ (Aceton).

Die Löslichkeiten des Präparates sind ähnlich wie im Falle der β -Verbindung.

2.3-Ditosyl-4-acetyl-6-trityl- α -methylglucosid.

In Anlehnung an die bekannten Vorschriften von B. Helferich und Mitarbeitern³⁰) wurden 28.4 g Ditosyl- α -methylglucosid mit 17.04 g Tritylchlorid (1.1 Mol.) und 145 ccm Pyridin 4 Stdn. auf 100° erhitzt, über Nacht bei 20° stengelassen und zur Acetylierung nach Zugabe von 41 ccm Essigsäure-anhydrid 4 Stdn. auf 55° erhitzt. Nach dem langsamen Abkühlen auf 15–20° und Einstellen in Eis schieden sich 21.6 g des Reaktionsproduktes in schönen Krystallen ab, die nach dem mehrmaligen Eindunsten der Mutterlaugen sich auf insgesamt 34.1 g vermehrten (76.7 % d. Th.). Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus der 20-fachen Menge absol. Alkohol war der Schmelzpunkt konstant: 174–175°. Die Substanz löst sich leicht in Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Äther, Benzol und den Alkoholen.

0.2015 g Sbst.: 0.4747 g CO_2 , 0.0994 g H_2O . — 0.2007 g Sbst.: 0.1147 g BaSO_4 . — 10.115 mg Sbst.: 3.062 mg AgJ. — 0.1546 g Sbst.: 3.45 \times 1.181 ccm $n_{20}^{\text{Ba}}(\text{OH})_2$.

$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{O}_{11}\text{S}_2$ (786.48). Ber. C 64.08, H 5.38, S 8.16, OCH_3 3.94, CH_3COOH 7.63.

Gef. „ 64.25, „ 5.52, „ 7.85, „ 4.00, „ 7.91.

$[\alpha]_D^{18} = (+0.59^\circ \times 100) : (1 \times 1.053) = +56.03^\circ$ (Aceton).

$[\alpha]_D^{18} = (+1.87^\circ \times 100) : (1 \times 3.400) = +55.00^\circ$ (Chloroform).

2.3-Ditosyl-4-acetyl- α -methylglucosid.

20 g Ditosyl-acetyl-trityl- α -methylglucosid werden in 18 ccm Eisessig heiß gelöst und in die auf 0° abgekühlte Lösung schnell 6 ccm Eis-

²⁹) vergl. dazu die Angabe bei D. S. Mathers u. G. I. Robertson, Journ. chem. Soc. London 1933, 1080.

³⁰) z. B. B. Helferich, W. Klein u. W. Schäfer, B. 59, 81 [1926].

essig-Bromwasserstoff (bei 0° gesättigt) zugegeben. Tritylbromid scheidet sich schnell aus. Nach etwa 5 Min. wird das Filtrat in Eiswasser gegossen, das Reaktionsprodukt mit Chloroform gesammelt, die Chloroform-Lösung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Chloroform-Rückstand (13.2 g) ergibt nach der Aufnahme in Äther und Versetzen mit Petroläther bis zur Trübung beim Einstellen in Eiswasser das Reaktionsprodukt in gut krystallisiertem Zustande. Schmp. 162—163°, der nach weiterem Umlösen konstant blieb. Ausbeute 6.8 g (49.1 % d. Th.).

Aus der Mutterlauge ergaben sich nach Zugabe neuer Mengen Petroläther noch 6.25 g eines amorphen, weißen Pulvers, das trotz weiterer Bemühungen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Trotzdem enthält auch dieses Präparat wesentliche Mengen der vorangehend beschriebenen Substanz, wie aus der Bildung des oben erwähnten Tritylkörpers bei der Einwirkung von Tritylchlorid hervorgeht. Aus 3 g des amorphen Präparates erhielten wir 4 g des gut krystallisierten Trityl-zuckers, der nach 2-maligem Umlösen aus absol. Alkohol rein war (Mischprobe). Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in den kalten Alkoholen.

0.1170 g Sbst.: 0.2168 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.1213 g Sbst.: 0.1002 g BaSO₄. — 5.060 mg Sbst.: 1.74 × 1.007 ccm *n*₃₀-Na₂S₂O₃-Lösung. — 0.1328 g Sbst.: 4.00 × 1.181 ccm *n*₂₀-Ba(OH)₂-Lösung.

C₂₃H₂₈O₁₁S₂ (544.46). Ber. C 50.70, H 5.18, S 11.78, OCH₃ 5.70, CH₃.COOH 11.03.
Gef. „ 50.54, „ 5.13, „ 11.35, „ 5.97, „ 10.68.

$[\alpha]_D^{18} = (+0.87^\circ \times 100) : (1 \times 2.466) = +35.28^\circ$ (Chloroform).

2.3-Ditosyl-4-acetyl-6-chlor- α -methylglucosid.

Versuche, in normaler Weise durch Einwirkung von Tosylchlorid in Pyridin die primäre Alkohol-Gruppe des 2.3-Ditosyl-4-acetyl- α -methylglucosides zu tosylieren, führten nicht zum Ziel, da bei einer Reaktions-Temperatur bis 48° nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen wurde und bei Steigerung der Temperatur auf 100° überraschenderweise Chlorierung eintrat. 0.5 g 2.3-Ditosyl-4-acetyl- α -methylglucosid wurden mit 0.26 g Tosylchlorid (1.5 Mol) und 3 ccm Pyridin 23 Stdn. auf 100° erhitzt. Aufarbeitung wie üblich durch Chloroform-Extraktion. 0.5 g Chloroform-Rückstand wurden in Aceton aufgenommen, wobei ein geringer, amorpher Rückstand blieb. Die abgessene Lösung hinterließ nach dem Abdunsten einen Sirup, der nach Aufnahme in warmem Alkohol und Einstellen in Eis zunächst weitere amorphe Anteile absetzte, von denen abgessogen wurde. Nach Einstellen der Lösung in Eis schied sich beim Stehen das Chlorierungsprodukt in gut krystallisiertem Zustand aus. Ausbeute 0.25 g (48.4 % d. Th.). Schmp. 96°, der nach wiederholtem Umlösen aus Äthanol konstant blieb. Die Substanz löst sich leicht in Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Äthanol.

6.130 mg Sbst.: 1.510 mg AgCl. — 7.202 mg Sbst.: 5.780 mg BaSO₄. — 6.570 mg Sbst.: 2.24 × 0.9725 ccm *n*₃₀-Na₂S₂O₃-Lösung.

C₂₃H₂₇O₁₀S₂Cl (562.81). Ber. Cl 6.30, S 11.39, OCH₃ 5.51.
Gef. „ 6.09, „ 11.03, „ 5.77.

$[\alpha]_D^{23} = (+1.14^\circ \times 100) : (1 \times 2.134) = +53.42^\circ$ (Aceton).