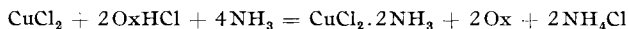


chinolat bleibt zurück. Auch ein äquimolares Gemenge von wasserfreiem CuCl_2 und 2 Mol. Oxychinolin-hydrochlorid nimmt nach



4 Mol. NH_3 auf, wobei die Farbe ebenfalls grün wird. Aus dem Reaktionsprodukt des Gemisches löst sich aber zunächst nur das Cu zum blauen Amminkomplex, während das schwerer lösliche Oxychinolin zunächst ungelöst bleibt. Erst nach und nach setzt sich letzteres mit der Cu-Amminlösung um und liefert dabei langsam Cu-Oxychinolat. Das Anlagerungsprodukt von HCl an das Cu-Oxychinolat ist daher sicher als Verbindung anzusprechen. Das pH der (zum Teil zersetzten) wäßrigen Lösung des Hydrochlorides ergab sich zu $m/_{100}$ -Lösg. 2.2, $m/_{1000}$ -Lösg. 3.1, was weitgehender Hydrolyse entspricht.

Eisenverbindungen: Das grünschwarze Ferrioxychinolat $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ nimmt im HCl-Strom 6 Mol. HCl auf. Das gebildete gelbe Hydrochlorid $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3]\text{Cl}_6$ ist äußerst hygroskopisch. Mit Wasser erfolgt weitgehende Hydrolyse unter Ausscheidung von Ferrioxychinolat. Dementsprechend wurden die pH -Werte $m/_{100}$ -Lösg. 1.9, $m/_{1000}$ -Lösg. 2.8 gefunden.

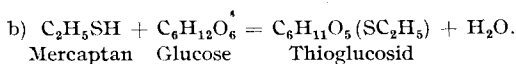
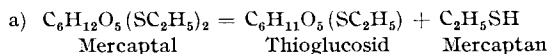
Aluminiumverbindungen: Das gelbe Al-Oxychinolat $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ nimmt auch 6 Mol. HCl unter Volumenzunahme auf, es bildet sich die ebenfalls sehr hygroskopische Verbindung $[\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3]\text{Cl}_6$ mit weißlich-gelber Farbe. pH der wäßrigen Lösungen: $m/_{100}$ -Lösg. 2.9, $m/_{1000}$ -Lösg. 3.5.

177. Percy Brigl, Karl Gronemeier und Alfred Schulz: Kohlenhydrate, XXI. Mittel.*): Über Äthyl-thioglucoside und die 5.6-Monoaceton-glucose.

[Aus d. Institut für Chemie d. Landwirtschaftl. Fakultät u. d. Institut für Veterinär-Chemie, Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. April 1939.)

Bei Versuchen, Derivate der *al*-Glucose zu Disaccharid-Synthesen heranzuziehen, wurde das Diäthyl-mercaptopal der Glucose in nicht ganz konzentrierter salzsaurer Lösung mit Glucose selbst umgesetzt. Dabei verlief die Hauptreaktion so, daß ein Mercaptanrest aus dem Mercaptopal herausgelöst und teilweise auf das Zuckermolekül übertragen wurde.



Es bildet sich ein nicht reduzierendes Äthyl-thioglucosid, oder richtiger ein Gemisch von solchen, aus dem das Hauptprodukt auf dem Umwege über sein Tetraacetat rein gefaßt werden konnte. Zwei von Schneider und Mitarbeiterinnen hergestellte Äthylthioglucoside sind schon bekannt, ein stark rechts drehendes, aus Mercaptopal durch vorsichtige Mercaptanabspaltung erhalten¹⁾ und als α -Form bezeichnet; ein zweites²⁾, wegen seiner Linksdrehung β -Form genannt, aus Acetobromglucose durch Austausch des Halogens gegen den Mercaptanrest. Wie beim damaligen Stand der Forschung fast selbstver-

*) XX. Mittel.: Brigl u. Widmaier, B. **69**, 1219 [1936].

¹⁾ Schneider u. Sepp, B. **49**, 2054 [1916].

²⁾ Schneider, Sepp u. Stiehler, B. **51**, 220 [1918].

ständig, wurde stillschweigend für die beiden Thioglucoside das gleiche Ringsystem angenommen. Das neu aufgefundene, noch stärker rechtsdrehende Thioglucosid war mit keiner der beiden bisher bekannten Formen identisch, wie die Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften ohne weiteres ergibt.

Tafel 1.

Name	Autor	Thioglucosid		Acetylthioglucosid	
		Schmp.	$[\alpha]_D$	Schmp.	$[\alpha]_D$
α -Form	Schneider u. Sepp	154°	$\pm 120.8^\circ$ in Wasser	66° aus Petr.- Äther	$\pm 155.2^\circ$ in Alkohol
β -Form	Schneider, Sepp u. Stiehler	99—100°	55.1°*) in Wasser	78—79°	$\pm 22.3^\circ$ in Acetylen- tetrachlorid
α -Thio- glucose- pyranosid	Brigl u. Schulz	117°	$\pm 268.8^\circ$ in Wasser	96—97.5°	$\pm 207^\circ$ in Alkohol. $\pm 189^\circ$ in Acetylen- tetrachlorid

*) Im theoretischen Teil der Arbeit von Schneider u. Mitarbeiterinnen steht zwar in einer Tafel auf S. 222 als Drehung -22.3° , jedoch offenbar irrtümlich; im Versuchsteil wird dies als Drehung des Acetats angeführt, während das freie Glucosid die viel höhere, oben angegebene Drehung von -55.1° hat. In einer neueren Arbeit von Green u. Pascu (Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1207 [1937]) wird ohne nähere experimentelle Angabe -60.1° als spezif. Drehung genannt.

Hiernach mußte die Frage der Zuordnung der drei Thioglucoside zu den möglichen Ringsystemen beantwortet werden. Festgelegt als Pyranoseform ist zunächst nur die β -Form von Schneider und Sepp wegen des Zusammenhangs mit der Acetobromglucose. Das entsprechende α -Pyranosid ist in dem neu aufgefundenen Thioglucosid von Brigl und Schulz zu sehen, während die von Schneider und Sepp beschriebene α -Form das Furanosid darstellt. Dies ergab sich aus Verknüpfung mit gewissen Acetonabkömmlingen dieser Schwefelverbindungen, wie durch Gronemeier experimentell sichergestellt wurde. Zu dem gleichen Schluß, daß die α -Form von Schneider und Sepp furanosid gebaut ist, sind auf Grund der Berechnung der Drehung nach der Regel von Hudson schon Green und Pascu³⁾ gekommen. Wie unsicher aber derartige Analogieschlüsse sind, ergibt sich am besten aus der Tatsache, daß sich für das α -Thio-Pyranosid nach diesen Regeln eine spezif. Drehung von $\pm 167^\circ$ ergibt, während sie tatsächlich noch um 100° höher liegt. Mit dieser Zuordnung ist auch in Übereinstimmung, daß das Furanosid viel leichter durch Säuren spaltbar ist als das Pyranosid.

Der experimentelle Beweis wurde dadurch erbracht, daß im Mercaptal die Hydroxyde am Kohlenstoff 5 und 6 mit Aceton besetzt wurden, so daß

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1207 [1937].

sich bei der nun folgenden Mercaptanabspaltung kein Pyranosering bilden konnte. Mit der Einführung von Aceton in Mercaptale, speziell auch in das Dibenzyl-mercaptal der Glucose hatte sich schon Pacsu⁴⁾ beschäftigt und festgestellt, daß 1 oder 2 Acetonreste eintreten konnten. Eine Nachprüfung durch Schinle⁵⁾ hatte allerdings ergeben, daß in der analytischen Festlegung und Deutung der Befunde Irrtümer vorgekommen waren. Soviel ließ sich aber mit Sicherheit aussagen, daß der zuerst eintretende Acetonrest die Stellung 5.6 besetzt haben mußte. Für unsere Zwecke mußte nun auf das Diäthyl-mercaptal zurückgegriffen werden, von dem Sutra⁶⁾ festgestellt hatte, daß bei der üblichen Kondensation zwei Acetonreste eintraten. Andeutungen für die Bildung des für uns wichtigen Monoacetonkörpers wurden nicht beobachtet. Wir stellten nun fest, daß man bei genau einzuhaltenden Bedingungen, zweckmäßig mit Kupfersulfat von einem gewissen Krystallwassergehalt als Kondensationsmittel, in erträglicher Ausbeute ein krystallisiertes Monoacetonderivat fassen konnte. In diesem Körper konnte man aus Analogiegründen das 5.6-Aceton-glucose-diäthylmercaptal sehen. Ließ man hierauf, unter Vermeidung zu stark saurer Reaktion wegen des empfindlichen Acetonrestes, 1 Mol. Sublimat einwirken, so entstand das Monoacetonderivat eines Äthylthioglucosides, das nur furanosidisch gebaut sein konnte. Der gleiche Körper war auch zu erhalten durch Acetonierung des α -Thioglucosides von Schneider und Sepp. Neben den Aceton-thioglucosiden selbst wurden auch noch die entsprechenden Acetate miteinander verglichen und als identisch erwiesen. Schließlich ließ sich noch aus dem Monoacetonthioglucosid von Brigl und Gronemeier durch Einwirkung wasserhaltiger Essigsäure das Aceton abspalten, wobei das α -Thioglucosid von Schneider und Sepp entstand. Nicht ohne Interesse ist es, daß auch in essigsaurem Medium kein Umspringen des Ringes in die Pyranoseform zu beobachten war.

Die Verankerung des Acetonrestes in der 5.6-Stellung ist allerdings bisher nur aus Analogiegründen angenommen worden. Der Beweis ist aber, wobei allerdings die Arbeitsbedingungen erst sehr genau festgelegt werden mußten, auch experimentell zu führen. Man kann nämlich aus dem Acetonderivat des Mercaptals in einer Operation beide Mercaptanreste entfernen, wodurch man zu einer neuen Monoacetonglucose von starker Reduktionskraft kommt. Da sich diese Monoacetonglucose in Acetonlösungen durch wasserfreies Kupfersulfat, also unter den mildesten Bedingungen, in die bekannte 1.2,5.6-Diacetonglucose überführen läßt, handelt es sich tatsächlich bei der neuen Monoacetonglucose um das 5.6-Derivat. Was man bisher von Acetonderivaten in der Zuckergruppe kennt, läßt es so gut wie ausgeschlossen erscheinen, daß unter den genannten Bedingungen ein Wandern des Acetonrestes erfolgt ist.

Es braucht nicht besonders betont zu werden, daß diese reduzierende Monoaceton-gluco-furanose auch über den hier verfolgten Zweck hinaus Interesse hat. Beispielsweise läßt die Substanz die Farbe von Fuchsin-schwefeliger Säure langsam, aber deutlich innerhalb weniger Minuten auftreten, im Gegensatz zum entsprechenden 5.6-Carbonat von Haworth und Porter⁷⁾.

⁴⁾ B. **57**, 849 [1924]; B. **58**, 1455 [1925]; B. **65**, 51 [1932].

⁵⁾ B. **64**, 2361 [1931]; B. **65**, 315 [1932].

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 783 [1937].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **1929**, 2805.

Die Neigung, in die echte Aldehydform überzugehen, ist bei diesem Glucose-abkömmling also schon merklich. Dieser Folgerung widerspricht auch nicht die Tatsache, daß bei längerem Stehenlassen die Farbe wieder abbläßt, denn in dem Maße, wie das Aceton in dem sauren Medium abgespalten wird, wird gleichzeitig Gelegenheit gegeben zur Ausbildung der üblichen Pyranoseform. Das, was man bisher nur bei der Fructose⁸⁾ und bei der Galaktose⁹⁾ deutlicher in Erscheinung treten sah, nämlich den freiwilligen Übergang aus der Ringform in die offene Kette, ist jetzt auch an geeigneten Derivaten der Glucose festgestellt worden. Emil Fischer hat sich ja seinerzeit nur schwer entschließen können, die offene Kettenformel der freien Zucker zu Gunsten der Ringformeln ganz aufzugeben. Es zeigt sich jetzt, daß seine Skepsis nicht ganz unberechtigt war.

Beschreibung der Versuche.

α -Äthyl-thioglucosid der Glucopyranose.

2.68 g Glucose-diäthylmercaptopal und 1.8 g Glucose (je 1 Centinol) wurden, in 50 ccm 22-proz. Salzsäure gelöst, 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Neutralisieren mit Bariumcarbonat und Abfiltrieren der ausgeschiedenen Bariumsalze, wurde im Vak. eingedampft und mehrmals mit Aceton heiß extrahiert. In dem Aceton steckte im wesentlichen das Thioglucosid neben etwas Mercaptopal, im Rückstand Glucose, die durch Alkohol extrahierbar war. Der Acetonextrakt war zwar aus wenig Alkohol umzukristallisieren, der Schmelzpunkt des Thioglucosids blieb jedoch sehr unscharf, bei 90—97°, da offenbar eine Mischung vorlag. Es wurde deswegen zweckmäßig der Acetonextrakt durch Pyridin und Essigsäure-anhydrid acetyliert. Nach 72-stdg. Stehenlassen wurde in Wasser gegossen und so lange durchgeknetet, bis das zunächst ölige Produkt durchkristallisierte. Durch Lösen in viel Methylalkohol und Versetzen mit dem gleichen Vol. Wasser ließ sich die Substanz umkristallisieren. Der Schmelzpunkt stieg schließlich bis auf 97.5°.

4.750 mg Sbst.: 8.570 mg CO₂, 2.580 mg H₂O. — 0.1232 g Sbst.: 0.0736 g BaSO₄.

C₁₆H₂₄O₉S. Ber. C 48.9, H 6.17, S 8.16. Gef. C 49.21, H 6.09, S 8.20.

Um sicher zu sein, daß es sich nicht etwa um ein schwefelhaltiges Disaccharid handelte, wurde auch das Molekulargewicht bestimmt. Für das obige Tetraacetat eines Äthylthioglucosids berechnet sich ein Molekulargewicht von 392.2; gefunden wurden 388.

0.1074 g Sbst. in 23.3 g Nitrobenzol: $\Delta = 0.084^\circ$ (kryoskop.).

Der Körper zeigt starke Rechtsdrehung.

0.1060 g Sbst. in 15 ccm Acetylentetrachlorid im 2-dm-Rohr: α : +2.68°, $[\alpha]_D$: +189.6°, in Alkohol $[\alpha]_D$: +207°.

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Behandlung mit starken Säuren, wobei deutlicher Mercaptangeruch auftritt. Sie löst sich gut in den meisten organischen Lösungsmitteln, kaum in Wasser; selbst Petroläther nimmt in der Hitze von der Substanz erhebliche Mengen auf.

Zur Verseifung des Tetraacetats zum freien α -Äthyl-thioglucosid wurden 1.2 g Substanz mit 6 g Bariumhydroxyd in 100 ccm Wasser einige Stunden geschüttelt, bis alles gelöst war, worauf man 24 Stdn. stehen ließ. Dann wurde mit Kohlendioxyd der überschüssige Baryt entfernt und das

⁸⁾ Brigl u. Schinle, B. **66**, 326 [1933].

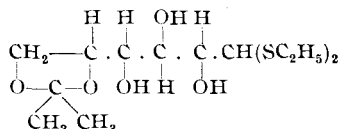
⁹⁾ Wolfrom, Thompson u. Georges, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4091 [1932]

Filtrat im Vak. eingedampft. Zur Entfernung von Bariumverbindungen wurde mehrmals mit absol. Alkohol ausgekocht, eingedampft und wieder mit Alkohol aufgenommen. Zuletzt wurde heiß in trockenem Aceton gelöst. Beim Abkühlen der Lösung, gelegentlich erst nach Zusatz von etwas Äther, fiel das gesuchte Thioglucosid gallertartig aus. Selbst das reine Thioglucosid kommt aus Aceton oder Essigester beim Erkalten nur gallertartig heraus. Gut ausgebildete Krystalle entstehen aus Alkohol beim langsamen Verdunsten. Die weißen Nadeln schmelzen bei 117°, reduzieren nicht und geben ihr Mercaptan beim Erhitzen mit stärkerer Salzsäure wieder ab. Sie zeigen eine erstaunlich hohe Drehung. 0.3906 g Sbst. in 25 ccm Wasser drehen im 2-dm-Rohr +8.38°, woraus sich eine spezif. Drehung von fast +269° berechnet

7.660 mg Sbst.: 8.020 mg BaSO₄.

C₈H₁₆O₅S. Ber. S 14.30. Gef. 14.37.

5.6-Monoaceton-glucose-diäthylmercaptal.



Die Acetonierung des Glucose-äthylmercaptals wurde anfänglich mit Chlorzink vorgenommen und hierbei die ersten Krystalle des Monoacetonkörpers analysenrein gefaßt. Bei der Acetonierung mit Hilfe von wasserfreiem Kupfersulfat war die Substanz nur spurenweise zu finden, offenbar weil der größere Teil des Mercaptals gleich in die bisher noch nicht krystallisiert erhaltene Diacetonverbindung überging. Als zweckmäßig erwies es sich dann, als Katalysator ein Kupfersulfat zu verwenden, das rund 21 % Wasser enthielt, also etwa 2½ Mol. Krystallwasser besaß. Hergestellt wurde dieser Katalysator so, daß Kupfersulfat mit 5 Krystallwasser, fein gepulvert und gesiebt, durch Trocknen bei 100° 4 Mol. seines Krystallwassergehaltes beraubt wurde, um ihm dann durch Liegen in dünner Schicht an der Luft unter häufigem Umrühren Gelegenheit zu geben, sich bis auf 21 % an Wasser wieder anzureichern. Blieb man unter diesem Krystallwassergehalt, so stieg die Menge an Diacetonkörper, arbeitete man mit höherem Wassergehalt, so blieb zu viel Ausgangsmaterial unverändert, wie Tafel 2 zeigt; hier wurden jedesmal 4 g Mercaptal der Acetonierung unterworfen.

Tafel 2.

Kupfersulfat Krystallwassergehalt	Erhaltene Ausbeute an		
	Monoacetonkörper in g	Diacetonkörper in g	Mercaptal in g
10.4 % = 1.2 Mol.	0.9	4.0	0.1
21 % = 2.5 Mol.	1.9	1.8	0.4
28 % = 3.3 Mol.	1.8	1.5	0.5
32 % = 4 Mol.	1.5	1.4	1.0

Die Herstellung der Lösungen erfolgte so, daß je 4 g Mercaptal mit 75 ccm Aceton und 8 g Kupfersulfat zunächst 9 Stdn. geschüttelt wurden, worauf man noch 24 Stdn. stehen ließ. Nunmehr wurde vom Katalysator abfiltriert und das bis auf einen kleinen Rest im Vak. eingedampfte Filtrat mit etwa 80 ccm Petroläther versetzt und kräftig durchgearbeitet. Waren schon Impfkristalle vorhanden, so begann nach etwa 5 Min. die Krystallisation, die man durch Stehenlassen, u. U. über Nacht, zu Ende gehen ließ. Das abgesaugte Rohprodukt, das durch Umkrystallisieren aus Benzin vom Sdp. 90—100° weitergereinigt werden konnte, stellte das Monoacetonderivat dar. Das Diacetonderivat blieb in dem Petroläther gelöst, während in dem in Benzin nicht löslichen Filtrerrückstand ein kleiner Bruchteil des nicht umgesetzten Mercaptals steckte. Die Hauptmenge des Mercaptals wurde aus dem abfiltrierten Kupfersulfat durch Aufkochen mit Essigester herausgelöst. Das reine Monoaceton-glucose-mercaptal stellt feine, weiße Nadeln dar, die bei 74—75° schmelzen. Das Material ist in den meisten Lösungsmitteln recht gut löslich, schwerer lösen Benzin und Ligroin. Der Körper hat nur eine ganz schwache Linksdrehung.

0.0660 g in 2 ccm Äthanol im 1-dm-Rohr α : -0.22° , 0.0648 g Sbst. ebenso α : -0.21° . Hieraus berechnet sich eine spezif. Drehung von -6.7 bis -6.5° , durchschnittlich also -6.6° .

4.928 mg Sbst.: 8.640 mg CO₂, 3.540 mg H₂O. — 15.700 mg Sbst.: 22.300 mg BaSO₄.

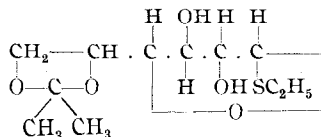
C₁₃H₂₆O₅S₂. Ber. C 47.79, H 8.04, S 19.65. Gef. C 47.81, H 8.04, S 19.51.

Zur Charakterisierung des Monoacetonderivates wurde es in sein Triacetat verwandelt durch Auflösen in absol. Pyridin, Versetzen mit Essigsäure-anhydrid und Stehenlassen über Nacht. Es wurde im Vak. eingedampft, 3-mal mit absol. Äthanol destilliert, um die Reste des Acetylierungsgemisches zu entfernen. Der anfallende Sirup krystallisierte nach einem Tage durch und wurde in Form kleiner Quader aus Petroläther erhalten. Schmp. 84.5°.

4.558 mg Sbst.: 8.428 mg CO₂, 2.928 mg H₂O.

C₁₉H₃₂O₈S₂ (452.4). Ber. C 50.40, H 7.13. Gef. C 50.43, H 7.18.

5.6-Monoaceton-äthylthioglucose-furanosid,



Zur Bildung des Acetonthioglucosids aus dem Acetonderivat des Mercaptals sollte, ähnlich wie es Schneider (l. c.) getan hat, Sublimat benutzt werden, jedoch hätte dann hier wegen der Acetongruppe die entstehende Salzsäure stark gestört. Es wurde daher, wie es wohl zuerst Wolfrom¹⁰⁾ vorgeschlagen hat, Cadmiumcarbonat zugesetzt. Bei dieser Abspaltung ist es übrigens nicht unbedingt notwendig, genau mit 1 Mol. Quecksilberchlorid zu arbeiten, da die Abspaltung des zweiten Mercaptanrestes aus dem entstandenen Thioglucosid deutlich schwieriger vor sich geht. Einer Aufschlammung von

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2188 [1930].

2 g Cadmiumcarbonat in 65 ccm Wasser wurden 1.63 g Monoaceton-mercaptopal, gelöst in 15 ccm Aceton und 10 ccm Wasser, zugesetzt, weiter unter gutem Rühren im Verlauf einer halben Stunde 1.36 g Quecksilberchlorid in 20 ccm Wasser. Das Rühren wurde noch 2 Stdn. fortgesetzt unter anteilweiser Zugabe von insgesamt 2 g Cadmiumcarbonat. Man ließ absetzen, saugte ab und versetzte das klare Filtrat mit wenig Ammoniak, um Reste von Sublimat zu entfernen. Gleichzeitig wurde das Auftreten einer sauren Reaktion bei dem nun folgenden Eindampfen im Vak. verhindert. Der Rückstand wurde noch im Exsiccator über P_2O_5 nachgetrocknet und dann mit völlig neutralem Essigester ausgezogen. Beim Verdampfen der Lösung blieb ein krystalliner Rückstand, der aus Benzin vom Sdp. 100^0 gut ausgebildete, verzweigte Nadeln vom Schmp. 103^0 bildete. Ausb. 0.8 g. Der Körper dreht stark nach rechts.

0.0327 g in 2 ccm Äthanol α : $+1.87^0$ im 1-dm-Rohr, 0.0581 g ebenso $+3.33^0$. Mittelwert der spezif. Drehung ist demnach 114.5^0 . Sie stellen das reine Monoacetonderivat des Äthylthioglucosids dar.

5.366 mg Sbst.: 9.825 mg CO_2 , 3.640 mg H_2O . — 16.129 mg Sbst.: 14.580 mg $BaSO_4$. $C_{11}H_{20}O_5S$. (264.3). Ber. C 49.94, H 7.64, S 12.13. Gef. C 49.95, H 7.59, S 12.41.

Vermehrte man die Menge an Sublimat auf das Doppelte des obigen Versuches, so erhielt man doch im wesentlichen noch das Thioglucosid, nur verunreinigt durch kleine Mengen eines den Schwefelgehalt herunterdrückenden Körpers.

Aus dem Monoacetonthioglucosid ließ sich das Aceton durch 4-tägiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur in 50-proz. Essigsäure entfernen. Dampfte man zur Trockne ein, so blieb ein krystalliner Rückstand, der, mit kaltem Äthanol gewaschen, zwar noch nicht ganz rein war, sich aber leicht aus Essigester umkrystallisieren ließ. Er hatte dann den Schmp. 154^0 , wie der von Schneider und Sepp dargestellte Körper. Auch der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression, und die Analyse ergab, daß es sich um ein Äthylthioglucosid handelte. Der Beweis ließ sich noch dadurch weiter erhärten, daß das aus dem Mercaptopal über den Acetonkörper erhaltene Thioglucosid acetyliert wurde. Es war nach seinem Schmp. 66^0 mit einem Acetat identisch, das nach Schneider und Sepp aus ihrem α -Äthylthioglucosid erhalten wurde. Auch der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Als letzter Beweis der Identität der beiden Thioglucoside wurde schließlich noch das α -Thioglucosid von Schneider und Sepp in das Monoacetonderivat verwandelt, was unschwer mit Hilfe von Kupfersulfat und Aceton gelang. Die Identität mit dem oben gewonnenen Acetonkörper ergab sich aus Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt von 103^0 , der analytischen Zusammensetzung und der Drehung, die nur ganz wenig abwich. Gefunden wurde als Mittelwert $+117.2^0$.

5.6-Monoaceton-glucose.

Wie aus der Bildung des acetonierten Thioglucosids aus dem Mercaptopal hervorging, war die Abspaltung beider Mercaptanreste nicht einfach durch Vermehrung der Sublimatmenge zu erreichen. Die Versuchsbedingungen mußten offenbar so gewählt werden, daß es gar nicht zur Ausbildung des verhältnismäßig beständigen Thioglucosids kam, sondern gleich in einer Operation beide Reste entfernt wurden. Das acetonierte Mercaptopal mußte also

unter schärferen Bedingungen mit einem Überschuß an Sublimat in Berührung kommen. Andererseits durften die Bedingungen nicht zu scharf sein, da sonst der Acetonrest nicht erhalten blieb und außerdem von diesem Material mit der freien Aldehydgruppe weitere Reaktionen zu befürchten waren. Folgende Vorschrift hat sich bewährt. In einem größeren Becherglas, das in ein Wasserbad von 50° eintaucht, bereitet man eine Aufschlammung von 5 g Bariumcarbonat in 150 ccm Wasser. Hierzu gibt man 6.5 g Sublimat in 40 ccm Wasser von 50°. Inzwischen hat man 2.2 g Monoacetonmercaptopal in 30 ccm Aceton und 15 ccm Wasser gelöst und läßt diese Mischung unter sehr guter Rührung im Laufe einer Stunde zutropfen. Um die entstehende Salzsäure möglichst sofort zu binden, gibt man außerdem noch in kleineren Portionen 10 g gefälltes Bariumcarbonat zu. Das Rühren wird 3 Stdn. fortgesetzt. Es darf zum Schluß keine saure Reaktion auf Lackmus vorhanden sein. Es wird abfiltriert. In das Filtrat leitet man nach Zusatz von etwas neuem Bariumcarbonat so viel Schwefelwasserstoff, daß der Rest des Quecksilbers zur Abscheidung kommt. Man filtriert abermals und dampft nun zur Vermeidung jeglicher Oxydation im Wasserstoffstrom bei 40° im Vak. zur Trockne ein. Man läßt dann noch eine Nacht im Exsiccator über Phosphorpentoxyd stehen und zieht dann die organischen Stoffe 5-mal mit absol. Äther aus. Beim Eindunsten des Äthers verbleiben 550—600 mg krystalliner Substanz, deren Schmelzpunkt nur noch 2° unter dem des ganz reinen Körpers liegt. Zur endgültigen Reinigung wird nochmals in Äther warm gelöst und mit so viel Petroläther versetzt, daß die Lösung gerade noch klar bleibt. Es krystallisiert die Monoacetonglucose aus. Schmp. 120°. Der Körper hat nur eine schwache Rechtsdrehung.

0.0459 g in 2 ccm Wasser im 1-dm-Rohr α : + 0.24°, $[\alpha]_D^{20}$: + 10.5°.

4.805 mg Sbst.: 8.640 mg CO₂, 3.050 mg H₂O.

C₉H₁₆O₆ (220.1). Ber. C 49.07, H 7.33. Gef. C 49.05, H 7.10.

Der Körper ist völlig schwefelfrei, er reduziert Fehlingsche Lösung recht stark. Mit Fuchsin-schwefliger Säure zusammengebracht, ist nach 2 Min. ein Rötung deutlich sichtbar, die bei Zimmertemperatur ihr Maximum in 15—20 Min. erreicht. Nach 1 Stde. ist die Färbung fast verschwunden.

Zum Beweis der Konstitution wurde 1 g der Monoacetonverbindung in 75 ccm absol. Aceton gelöst und mit 3 g wasserfreiem Kupfersulfat 30 Stdn. geschüttelt. Das eingedampfte Filtrat wurde aus Ligroin umkrystallisiert und die halbe Menge der angewandten Substanz an Diacetonglucose erhalten, die die richtige analytische Zusammensetzung und Drehung hatte, keine Reaktion mit Fehlingscher Lösung ergab und Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der Diacetonglucose von 110° zeigte.

Allerdings geht die Monoacetonglucose nicht quantitativ in die Diacetonglucose über. Entweder liegt dies daran, daß sie nicht vollständig in der sterisch für die Anlagerung von Aceton günstigen Form vorhanden ist, oder daß sie gleichzeitig noch andere Reaktionen eingeht.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.