

in nächster Nähe des eutektischen Verhältnisses isoliert werden. So konnte z. B. aus einer nach Lee und Warner hergestellten aber nicht scharf schmelzenden eutektischen Mischung von Diphenyl und Diphenylamin ein kleiner Überschuß von Diphenyl isoliert werden, der nach 4-maligem Absaugen bei steigenden Temperaturen, bei 67,5° bis 69°, schmolz.

Bei weitgehend einheitlichen Stoffen muß dagegen zur Erzielung einer Wirkung bis nahe an den wahren Schmelzpunkt erwärmt werden. Das oben verwendete Diphenyl zeigte z. B. einen merklich unscharfen Schmelzpunkt. Einmaliges Absaugen bei 68°, d. i. 1° unter dem richtigen Schmelzpunkt, bewirkte eine deutliche Verbesserung, während 3-maliges Absaugen bei 60° keinen wesentlichen Erfolg brachte.

Die technische Vervollkommnung des Verfahrens, besonders auch hinsichtlich einer geeigneten Vorrichtung zur Einstellung bestimmter Temperaturen, ist in Aussicht genommen.

33. Karl Freudenberg und Georg Hüll: 2.6-Dimethyl-glucose.

[Aus d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide.

Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1940.)

Der hydrolytische Abbau der vollständig methylierten Kartoffelstärke ergab neben der 2.3.6-Trimethyl-glucose, die als überwiegendes Spaltprodukt entsteht, und der 2.3.4.6-Tetramethyl-glucose, die nur aus den endständigen Glucoseeinheiten gebildet werden kann, noch einige Prozente eines Dimethylglucosengemisches. Als ein Bestandteil dieses Anteiles wurde 2.3-Dimethyl-glucose festgestellt und als Azobenzolcarbonsäureester gekennzeichnet¹⁾.

Gleichzeitig wurde beobachtet, daß die 2.3.6-Trimethyl-glucose gegen hydrolysierende Reagentien nicht unempfindlich ist: Sie wird zum Teil zu Dimethylglucosen abgebaut. Es besteht die Möglichkeit zur Bildung der 2.3-, 2.6- und 3.6-Dimethyl-glucose. 2.3-Dimethyl-glucose wurde als untergeordneter Bestandteil des entstehenden Dimethylglucosengemisches erkannt und als krystallisierbarer Azobenzolcarbonsäureester erhalten. Der Hauptteil des Dimethylglucosengemisches gab jedoch keine krystallisierenden Azobenzolcarbonsäureester. In dem Gemisch wurde die 2.6-Dimethyl-glucose vermutet. Aus diesem Grunde wurde jetzt die 2.6-Dimethyl-glucose synthetisiert und auf die Eigenschaften ihrer Azobenzolcarbonsäure-ester untersucht.

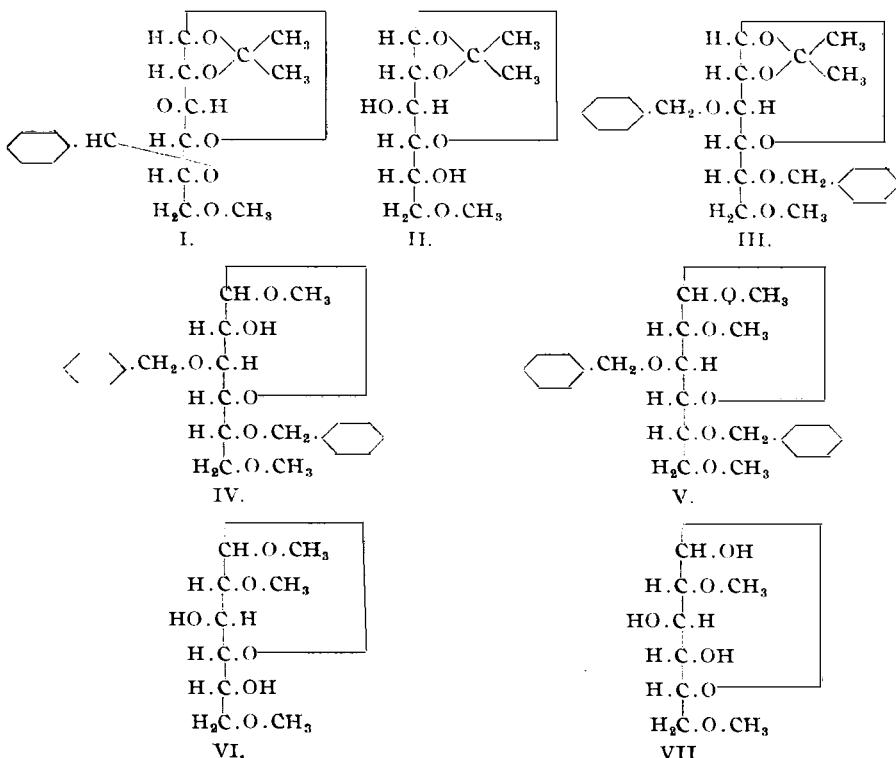
Das Ergebnis sei hier vorweggenommen. Die 2.6-Dimethyl-glucose bildet zwei so leicht krystallisierende Tri-azobenzoyl-Verbindungen, daß ihr Vorhandensein in dem durch Hydrolyse aus 2.3.6-Trimethyl-glucose entstehenden Dimethylglucosengemisch nicht hätte übersehen werden können. 2.6-Dimethyl-glucose wird somit bei der Hydrolyse der 2.3.6-Trimethyl-glucose nicht oder nicht in wahrnehmbarer Weise gebildet; neben der schon nachgewiesenen 2.3-Dimethyl-glucose bleibt demnach noch 3.6-Dimethyl-glucose als mögliches einfaches Reaktionsprodukt.

Aus dem gleichen Grunde ist die 2.6-Dimethyl-glucose jetzt auch als Spaltstück der Methylstärke auszuschließen. Da als solches in reichlicher Menge die 2.3-Dimethyl-glucose entsteht, ist als Verzweigungsstelle der

¹⁾ K. Freudenberg u. H. Boppel, B. 73, 609 [1940].

Stärke die 6-Stellung nachgewiesen. Durch die vorliegende Untersuchung kann ausgesagt werden, daß daneben die 3-Stellung nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße als Verzweigungsstelle der Stärke in Frage kommt.

Eine Synthese der 2,6-Dimethyl-glucose ist schon von D. J. Bell und R. L. M. Synge beschrieben worden²⁾. Für einzelne Zwischenprodukte dieser Synthese, die von Salpetersäureestern³⁾ Gebrauch macht, fehlt jedoch der Konstitutionsbeweis. Wir haben deshalb für die Synthese der 2,6-Dimethyl-glucose den Weg über die Benzyläther⁴⁾ beschritten, der sich in anderen Fällen als zuverlässig erwiesen hat. Die Synthese geht von der 6-Methyl-1,2-monoaceton-3,5-benzyliden-glucose<1,4> (I)⁵⁾ aus. Der weitere Verlauf ist durch die Formeln II—VII dargestellt.



Die Substanzen IV—VII krystallisieren nicht. Das Endprodukt, die 2,6-Dimethyl-glucose, ist jedoch, wie erwähnt, durch ihre gut krystallisierenden Tri-azobenzoyl-Verbindungen gekennzeichnet. Die 6-Methyl-glucose bildet eine krystallisierte Tetra-azobenzoyl-Verbindung.

Das Furanosidgemisch VI scheint bereits bei der Destillation teilweise in das entsprechende Pyranosidgemisch überzugehen, denn es verbrauchte danach Bleitetraacetat. Mit Phenylhydrazin bildet die 2,6-Dimethyl-glucose

²⁾ D. J. Bell u. R. L. M. Syngle, Journ. chem. Soc. London 1938, 833

³⁾ D. J. Bell u. R. L. M. Syngle, Journ. chem. Soc. London 1937, 1711.

⁴⁾ K. Freudenberg, W. Dürr u. H. v. Hochstetter, B. **61**, 1735 [1928].

⁵⁾ D. J. Bell, Journ. chem. Soc. London 1936, 859.

wie zu erwarten war, das Osazon der 6-Methyl-glucose. Bei der Bereitung des Ausgangsmaterials (I) sind verschiedene Änderungen vorgenommen worden, die im folgenden angeführt werden.

Beschreibung der Versuche.

1.2-Aceton-*d*-glucose-3.5-monoborsäureester<1.4>⁶).

Eine Aufschlämmung von 100 g feingepulvertem und zuvor über Schwefelsäure im Vak. getrocknetem Stärkezucker sowie 34.4 g Orthoborsäure in 1250 ccm zuvor mit Kaliumcarbonat getrocknetem, reinem Aceton werden mit 40 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und auf der Maschine geschüttelt. Nach 4—4½ Stdn. ist alles bis auf geringe Verunreinigungen gelöst. Zur Neutralisation wird die Schüttelflasche (Inhalt 5 l) mit einem weiten, rechtwinklig aufwärts gebogenen Glasrohr versehen, das durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossen ist, und langsam weiter geschüttelt. Wird zur Neutralisation wasserfreies Natriumcarbonat verwendet, so werden davon 400 g benötigt, die Zeitdauer beträgt 44 Stdn. Anwendung von Kaliumcarbonat vermindert die Reaktionsdauer auf 20 Stdn. und den Carbonatverbrauch auf 200 g. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad bei gewöhnlichem Druck so weit wie möglich eingedampft. Der letzte Rest des Lösungsmittels wird im Vak. vollständig aus dem sirupösen, gelblichen Rückstand entfernt. Aus diesem Sirup läßt sich der 1.2-Aceton-glucose-3.5-monoborsäureester durch Extraktion mit warmem, wasser- und alkoholfreiem Essigester und Versetzen der gesamten Extrakte mit dem doppelten Volumen trockenem Petroläther mit 75—80 g Ausbeute isolieren. Farblose Krystallnädeln mit unscharfem Schmelzpunkt zwischen 90° und 100°, unbeständig gegen Wasser und Alkohol, die diese Verbindung in Monoacetonglucose und Borsäure spalten.

6-Acetyl-monoaceton-glucose⁵).

Es ist am vorteilhaftesten, das sirupöse Rohprodukt sofort zu acetylieren. Gegenüber der Vorschrift von D. J. Bell hat es sich als zweckmäßig erwiesen, mehr Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu verwenden und vor allem die Einwirkungsdauer des Wassers auf das Acetylierungsprodukt zu verlängern, um eine quantitative Abspaltung der Borsäure zu erreichen. Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, daß bei Versuchen, die Acetylierung durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin zu erreichen, immer neben 6-Acetyl-1.2-monoaceton-glucose<1.4> in beträchtlichen Mengen 3.5.6-Triacetyl-1.2-monoaceton-glucose<1.4> erhalten wurde. — Der Rückstand wird mit 175 ccm Essigsäureanhydrid, das zuvor mit etwas Natriumacetat durch 2-stdg. Kochen am Rückflußkühler und anschließendes Fraktionieren gereinigt wurde, unter Erwärmen gelöst, die Lösung wird dann abgekühlt und mit 125 g geschmolzenem Natriumacetat auf einmal versetzt. Der Kolben wird in einem Tuch 10 Min. kräftig, unter öfterem Lüften des Stopfens durchgeschüttelt. Die Selbsterwärmung hat dann ihr Maximum erreicht. Durch ½-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad wird die Acetylierung beendet. Danach läßt man abkühlen, gibt ungefähr 800 ccm kaltes Wasser dazu und schüttelt bis zur vollständigen Lösung. Die homogene Lösung wird in einen Scheidetrichter gegossen und bleibt über Nacht stehen. Nun werden durch 3-maliges Ausschütteln mit je 100 ccm Benzol Neben-

⁶) H. Ohle u. L. v. Vargha, B. 66, 706 [1933].

produkte und färbende Bestandteile entfernt. Sodann wird die wäßrige Lösung mit 1 l Chloroform, das in 10 Anteilen nacheinander angewendet wird, gründlich ausgeschüttelt. Die gesammelten Chloroformextrakte werden sofort durch Schütteln mit gesättigter Kaliumbicarbonatlösung, von der ungefähr 220 ccm in 10 Anteilen benötigt werden, entsäuerst und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Nach der Filtration wird die meist völlig farblose Chloroformlösung bei gewöhnlichem Druck vollständig eingedampft. Der sirupöse, schwach gelbliche Rückstand gibt, aus ungefähr 80 ccm heißem absol. Alkohol umkristallisiert, 6-Acetyl-1.2-aceton-glucose^(1.4) mit ungefähr 33 g Ausbeute (25% d. Th.).

1.2-Monaceton-6-methoxyacetyl-glucose⁷⁾.

Die Lösung von 2 g Borverbindung in 10 ccm Pyridin wird mit 5 g Methoxyessigsäureanhydrid versetzt. Nach einigen Stunden wird aufgearbeitet. Nadeln aus Tetrachlorkohlenstoff oder Äther. Schmp. 95°.

4.670 mg Sbst.: 3.870 mg AgJ.

$C_{12}H_{20}O_8$ (292). Ber. OCH₃ 10.95. Gef. OCH₃ 10.65.

6-Acetyl-3.5-benzyliden-1.2-monoaceton-glucose^(1.4)⁵⁾.

50 g 6-Acetyl-monoaceton-glucose werden zusammen mit 200 ccm frisch destilliertem Benzaldehyd und 50 g wasserfreiem Zinkchlorid, das besser wirkt als das von D. J. Bell verwendete Phosphorpentoxyd, 5—6 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Das dickflüssige, breiige, farblose Reaktionsprodukt wird in einen Rundkolben von 2 l gegossen und mit ungefähr 800 ccm Wasser versetzt. Dann wird im Vak. bei 60° Badtemperatur der überschüssige Benzaldehyd zusammen mit der Hauptmenge des zugesetzten Wassers abdestilliert. Nachdem der Inhalt des Kolbens auf 200 ccm eingeengt worden ist, werden nach dem Abkühlen die farblosen Krystalle abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die so erhaltene, rohe 6-Acetyl-3.5-benzyliden-1.2-monoaceton-glucose ist genügend rein für den folgenden Arbeitsgang und fällt in einer Ausbeute von 55—60 g an (75—82% d. Th.).

6-Methyl-3.5-benzyliden-1.2-monoaceton-glucose^(1.4) (I).

50 g 6-Acetyl-3.5-benzyliden-1.2-monoaceton-glucose^(1.4) werden in ungefähr 100 ccm Aceton gelöst und durch Eintropfen von 800 ccm 50-proz. Kalilauge und 54 ccm Dimethylsulfat unter starkem Rühren bei 60° Wasserbadtemperatur 4—5 Stdn. methyliert, also bei höherer Konzentration, als sie von Bell angewendet wird. Zur Zersetzung des nicht umgesetzten Dimethylsulfats und zur Entfernung des Acetons wird der Rückflußkühler weggemommen und die Temperatur $\frac{1}{2}$ Stde. auf 100° gesteigert. Nach Zugabe von 800 ccm heißem Wasser wird unter dauerndem Rühren abgekühlt. Die krümelige Krystallmasse wird abgesaugt, mit kaltem Wasser alkalifrei gewaschen und getrocknet. Das Produkt wird mit ungefähr 350 ccm trocknem Benzol bei gewöhnlicher Temperatur verrieben und die bräunlich gefärbte Benzollösung vom Ungelösten abfiltriert. Die Benzollösung enthält die 6-Methyl-3.5-benzyliden-1.2-monoaceton-glucose, wogegen sich im Rückstand die 3.5-Benzyliden-1.2-monoaceton-glucose befindet. Die Benzollösung wird im Vak. zum Sirup eingedampft. Beim Erkalten krystallisiert dieser Sirup ganz durch. Durch 3-maliges Umkristallisieren aus heißem

⁷⁾ Ausgeführt von Fr. Cl. Knoevenagel.

96-proz. Alkohol wird der für die Weiterverarbeitung erforderliche Reinheitsgrad erreicht. Ausb. 26—28 g (56—61% d. Th.).

3.5-Benzyliden-1.2-monoaceton-glucose⁸⁾.

Die Acetonlösung des Rückstands hinterläßt beim Einengen auf ein kleines Volumen beim Erkalten farblose Krystalle, die abgesaugt, mit eiskaltem Aceton gewaschen und dann aus Alkohol mehrmals umkristallisiert werden. Ausb. 7 g. Schmp. 148.5—150°.

$C_{18}H_{20}O_6$ (308.16) Ber. C 62.32, H 6.54. Gef. C 62.56, H 6.54.

6-Methyl-glucose⁵⁾.

5 g 6-Methyl-benzyliden-monoaceton-glucose (I) wurden durch 4-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad mit einem Gemisch von 30 ccm *n*-Schwefelsäure und 30 ccm 96-proz. Alkohol hydrolysiert. Die Säure wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert und das Filtrat im Vak. eingedampft. Der krystallinisch erstarrende Rückstand wurde in Alkohol gelöst und mit dem gleichen Volumen Benzol versetzt. Im Eisschrank schieden sich bald große Nadeln ab. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus Alkohol/Benzol war der Schmp. 144—145°. Es wurden das Osazon der 6-Methyl-glucose und die Tetra-azobenzoyl-Verbindung, von der nur eine Form gefaßt wurde, dargestellt.

6-Methyl-glucosazon.

0.5 g 6-Methyl-glucose wurden mit 1.2 g Phenylhydrazin und 10 ccm 25-proz. Essigsäure auf dem Wasserbad erhitzt. Das rohe Osazon wurde mehrmals aus einem Gemisch von 2 Tln. Methylalkohol und 1 Tl. Wasser umkristallisiert. Es bildete winzige, hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 186—187°. D. J. Bell fand 190° (korrig.).

3.428 mg Sbst.: 7.71 mg CO_2 , 2.06 mg H_2O . — 4.370 mg Sbst.: 0.552 ccm N_2 (23°, 762 mm).

$C_{16}H_{24}O_4N_4$ (372.41). Ber. C 61.25, H 6.49, N 15.04. Gef. C 61.34, H 6.72, N 14.61.

6-Methyl-tetra-azobenzoyl-glucose.

0.5 g 6-Methyl-glucose wurden in 25 ccm reinem, wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 3.0 g Azobenzolcarbonsäurechlorid 2 Tage bei 40° aufbewahrt. Anschließend wurde der größte Teil des Pyridins im Vak. verdampft und der Rückstand mit Wasser angerieben. Die Krystallisation trat sofort ein. Nach dem Absaugen und gründlichen Auswaschen mit Wasser wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet und das pyridinfreie Rohprodukt, das etwas über 3 g wog, in heißem Chloroform gelöst. Die Lösung blieb über Nacht im Eisschrank stehen. Hierbei schied sich der größte Teil der entstandenen Azobenzolcarbonsäure ab. Nach der Filtration wurde zur Entfernung der letzten Spuren von Azobenzolcarbonsäure die Chloroformlösung durch eine Aluminiumoxydsäule gegossen. Die Chloroformlösung wurde dann eingedampft, der Rückstand im Vak. getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. 6-Methyl-tetra-azobenzoyl-glucose bildet blaßrote Krystalle vom Schmp. 141—143°.

3.780 mg Sbst.: 9.57 mg CO_2 , 1.56 mg H_2O . — 3.630 mg Sbst.: 0.347 ccm N_2 (20°, 756 mm).

$C_{59}H_{46}O_{10}N_8$ (1026.36). Ber. C 68.90, H 4.51, N 10.91. Gef. C 69.05, H 4.62, N 11.08. $[\alpha]_{D}^{20}:$ +180° (in 0.7 proz. Lösung in Chloroform).

⁸⁾ P. Brigl u. H. Grüner, B. 65, 1428 [1932]

6-Methyl-1,2-monoaceton-glucose<1.4> (II)^{9).}

38 g der Benzyliden-Verbindung werden in reinem Essigester gelöst, dann wird ein Palladium-Tierkohle-Katalysator zugegeben und hydriert. Das Filtrat wird im Vak. zum Sirup eingedampft. Dieser krystallisiert schnell beim Erkalten. Das Rohprodukt ist für den weiteren Arbeitsgang von genügender Reinheit und entsteht in einer Ausbeute von 26 g (94% d. Th.). Die reine 6-Methyl-monoaceton-glucose, durch Umkristallisieren aus Äther/Petroläther erhalten, krystallisiert in langen, seideglänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 71°.

6-Methyl-3,5-dibenzyl-1,2-monoaceton-glucose<1.4> (III).

10 g 6-Methyl-1,2-monoaceton-glucose<1.4> (II) werden fein zerrieben und zusammen mit 35 g gepulvertem Ätzkali und 70 ccm Benzylchlorid 4 Stdn. bei 100° verrührt. Der Reaktionskolben ist mit einem Quecksilberverschluß versehen. Dann wird durch rasche Wasserdampfdestillation die Hauptmenge des unveränderten Benzylchlorids und des entstandenen Benzylalkohols übergetrieben, wobei dafür zu sorgen ist, daß die Flüssigkeit stark alkalisch bleibt. Anschließend wird ausgeäthert. Die gesammelten Ätherextrakte werden mit Natriumsulfat getrocknet, mit 10 ccm Pyridin versetzt und über Nacht aufbewahrt. Darauf wird die pyridinhaltige Ätherlösung mehrfach gründlich mit Wasser ausgeschüttelt, wodurch die letzten Spuren von Benzylchlorid als Pyridinium-Verbindung entfernt werden. Der Äther wird mit Säure, Lauge und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand destilliert. Der Vorlauf (Sdp._{0,05} 80—105°) besteht aus Benzylalkohol. Das Reaktionsprodukt, 6-Methyl-3,5-dibenzyl-monoaceton-glucose (III), destilliert bei 208—211° und 0.05 mm bei einer Badtemperatur von 245° als fast farbloser, ziemlich zäher Sirup, der nach längerer Zeit fast ganz krystallisiert. Die rohen Krystalle werden bei 150 bis 200 Atm. abgepreßt und aus Äther bei 0° umkristallisiert. Derbe Krystalldrusen vom Schmp. 39—41°. Die Ausbeute an ausgepreßtem Produkt, das für den folgenden Arbeitsgang rein genug ist, beträgt zwischen 13 g und 14 g (73—79% d. Th.).

3.630 mg Sbst.: 9.34 mg CO₂, 2.41 mg H₂O. — 6.804 mg Sbst.: 4.82 ccm *n*₅₀-Na₂S₂O₃ C₂₄H₃₀O₆ (414.24). Ber. C 69.52, H 7.3, OCH₃ 7.49. Gef. C 69.41, H 7.35, OCH₃ 7.33. [α]_D²⁰: —40.56° (in 10-proz. Lösung in Chloroform).

6-Methyl-3,5-dibenzyl-(α + β)-methyl-glucosid<1.4> (IV).

10 g 6-Methyl-3,5-dibenzyl-monoaceton-glucose (III) werden in 175 ccm 0.5-proz. methylalkohol. Salzsäure 4 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückflußkühler gekocht. Dann wird die Salzsäure mit Silbercarbonat entfernt und das Filtrat im Vak. eingedampft. Spuren von Silbersalzen werden durch Schütteln mit wenig Kieselgur entfernt. Eine Probe des Sirups zeigt keine Reduktion der Fehlingschen Lösung, eine andere Probe, mit Methylalkohol-Salzsäure nachbehandelt, läßt keine erneute Acetonabspaltung erkennen. Das Reaktionsprodukt destilliert bei 185—192° und 0.05 mm als schwach gelber Sirup, der in einer Ausbeute von 5—6 g entsteht (53—64% d. Th.).

⁹⁾ Von H. Ohle u. L. v. Vargha (B. 62, 2443 [1929]) als 5-Methyl-monoaceton-glucose beschrieben.

3.501 mg Sbst.: 8.69 mg CO₂, 2.24 mg H₂O. — 4.271 mg Sbst.: 6.82 ccm *n*/₅₀-Na₂S₂O₃. C₂₂H₂₈O₆ (388.24). Ber. C 68.05, H 7.22, OCH₃ 15.97. Gef. C 67.70, H 7.16, OCH₃ 16.53. [α]_D²⁰: — 30.9° (in 13-proz. Lösung in Chloroform).

2.6-Dimethyl-3.5-dibenzyl-(α + β)-methyl-glucosid<1.4> (V).

5 g 6-Methyl-3.5-dibenzyl-methyl-glucosid (IV) werden in 50 ccm Aceton gelöst und durch Eintropfen von 25 ccm Dimethylsulfat und 40 ccm 50-proz. Kalilauge unter starkem Rühren bei 60° Wasserbadtemperatur 6 Stdn. methyliert. Danach wird das nicht umgesetzte Dimethylsulfat durch Temperaturerhöhung auf 100° zersetzt. Nach dem Erkalten wird Wasser zugefügt und ausgeäthert. Die Ätherextrakte werden mit Natriumsulfat getrocknet und zum dicken, gelb gefärbten Sirup eingedampft. Sdp._{0.01} 203—207°. Das Produkt ist ein wenig bewegliches, schwach gelbliches Öl, das in einer Ausbeute von 3.7 g entsteht (87% d. Th.).

3.481 mg Sbst.: 8.75 mg CO₂, 2.40 mg H₂O. — 2.895 mg Sbst.: 6.41 ccm *n*/₅₀-Na₂S₂O₃. C₂₃H₃₀O₆ (402.47). Ber. C 68.62, H 7.51, OCH₃ 23.16. Gef. C 68.55, H 7.70, OCH₃ 22.89. [α]_D²⁰: — 21.05° (in 10-proz. Lösung in Chloroform).

2.6-Dimethyl-(α + β)-methyl-glucofuranosid (VI).

Die Hydrierung wird in Essigester mit Palladium-Tierkohle ausgeführt. Nach Aufnahme der ber. Menge Wasserstoff wird eingedickt und destilliert. Es entsteht in guter Ausbeute ein farbloser beweglicher Sirup. Sdp._{0.06} 118—120°.

3.448 mg Sbst.: 6.27 mg CO₂, 2.78 mg H₂O. — 2.571 mg Sbst.: 9.86 ccm *n*/₅₀-Na₂S₂O₃. C₉H₁₈O₆ (222.24). Ber. C 48.64, H 8.17, OCH₃ 41.89. Gef. C 49.69, H 9.02, OCH₃ 39.65. [α]_D²⁰: + 5.17° (in 20-proz. Lösung in Chloroform).

Aus den Analysenergebnissen muß geschlossen werden, daß noch etwas Benzyl-Verbindung beigemischt ist.

2.6-Dimethyl-(α + β)-methyl-glucopyranosid bzw. bei der Umglucosidierung erhaltenes Gleichgewichtsgemisch.

1.5 g 2.6-Dimethyl-(α + β)-methyl-glucofuranosid (VI) wurden in 50 ccm 0.5-proz. Methylalkohol-Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß bei Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Die Aufarbeitung ergab einen farblosen Sirup vom Sdp._{0.01} 130° (Badtemperatur) und sehr schwacher positiver Drehung.

1.682 mg Sbst.: 6.59 ccm *n*/₅₀-Na₂S₂O₃. C₉H₁₈O₆ (222.24). Ber. OCH₃ 41.89. Gef. OCH₃ 40.62. [α]_D²⁰: + 0.37° (in 20-proz. Lösung in Chloroform).

2.6-Dimethyl-glucose (VII).

Die Lösung von 3 g 2.6-Dimethyl-(α + β)-methyl-glucofuranosid (VI) in 50 ccm warmem Wasser wurde mit 50 ccm 0.1-*n*-Salzsäure versetzt und 4½ Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Danach wurde mit Silbercarbonat neutralisiert und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingeengt. Die hierbei auftretende Ausscheidung kolloiden Silbers wurde an Kieselgur adsorbiert und das klare Filtrat im Vak. möglichst eingeengt. Der zurückgebliebene, fast farblose Sirup wurde im Hochvak. bei 60° über Phosphorpentoxid entwässert und zur Darstellung eines Osazons und des Tri-azobenzol-carbon-

säureesters, von dem zwei Formen isoliert werden konnten, verwendet. 2.6-Dimethyl-glucose ist ein sehr zäher Sirup und zeigt unbedeutende Mutarotation:

$[\alpha]_D^{20}$: Anfangswert + 59.8°, Endwert + 63.3° (in 10-proz. wäbr. Lösung).

6-Methyl-glucosazon aus 2.6-Dimethyl-glucose.

0.5 g 2.6-Dimethyl-glucose wurden mit 1.8 g Phenylhydrazin und 15 ccm 25-proz. Essigsäure auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der sich stark dunkel färbenden Lösung fielen nach 1 Stde. die hellgelben Nadelchen des Osazons aus, deren Menge durch Verlängerung der Reaktionszeit sich erhöhte. Das rohe Osazon wurde durch 5-maliges Umkristallisieren aus Methylalkohol-Wasser (2:1) gereinigt und zeigte denselben Schmelzpunkt wie das aus 6-Methyl-glucose dargestellte Osazon, mit dem es auch keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

3.475 mg Sbst.: 7.76 mg CO₂, 2.04 mg H₂O. — 3.600 mg Sbst.: 2.86 ccm $n/_{50}$ -Na₂S₂O₃. C₁₉H₂₄O₄N₄ (372.41). Ber. C 61.25, H 6.49, OCH₃ 8.33. Gef. C 60.90, H 6.57, OCH₃ 8.20.

2.6-Dimethyl-1.3.4-tri-azobenzoyl-glucose.

0.5 g im Hochvakuum über Phosphorpentoxid getrocknete 2.6-Dimethyl-glucose, 15 ccm trocknes Pyridin und 3 g Azobenzoylchlorid wurden 2 Tage verschlossen bei 40° aufbewahrt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der trockne krystallisierte Rückstand aus Essigester, in dem er sich in der Hitze ganz auflöste, umkristallisiert. Beim Erkalten schieden sich feine glänzende hochrote Nadeln ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester blieb der Schmp. bei 205—207° konstant.

Der Mischschmelzpunkt mit 2.3-Dimethyl-1.4.6-tri-azobenzoyl-glucose vom Schmp. 207°¹⁾ gab eine deutliche Erniedrigung.

3.469 mg Sbst.: 8.65 mg CO₂, 1.50 mg H₂O. — 4.821 mg Sbst.: 3.49 ccm $n/_{50}$ -Na₂S₂O₃. — 2.566 mg Sbst.: 0.227 ccm N₂ (21°, 767 mm).

C₄₇H₄₀O₉N₆ (832.84). Ber. C 67.78, H 4.84, OCH₃ 7.45, N 10.03. Gef. „, 68.01, „, 4.84, „, 7.48, „, 10.37.

$[\alpha]_D^{20}$: —275° (in 0.5-proz. Lösung in Chloroform).

Aus der Mutterlauge der hochschmelzenden, in Nadelchen krystallisierenden Form ließ sich, als das Lösungsmittel fast ganz verdunstet war, durch Anreiben mit Petroläther eine andere Form, die in kleinen flockenähnlichen Krystallaggregaten auftrat, erhalten. Diese Form ließ sich sehr gut aus heißem Benzol durch Zufügen von Petroläther bis zur bleibenden Trübung umkristallisieren. Ihr Schmelzpunkt blieb bei 128—131° konstant.

3.522 mg Sbst.: 8.75 mg CO₂, 1.56 mg H₂O. — 2.114 mg Sbst.: 0.186 ccm N₂ (22°, 767 mm).

C₄₇H₄₀O₉N₆ (832.84). Ber. C 67.78, H 4.84, N 10.03. Gef. C 67.76, H 4.95, N 10.28.

$[\alpha]_D^{20}$: —172° (in 0.3-proz. Lösung in Chloroform).

2.3.4-Trimethyl-1.6-di-azobenzoyl-glucose¹⁰⁾.

Diese unlängst beschriebene Verbindung schmilzt bei 133°.

¹⁰⁾ K. Freudenberg u. E. Plankenhorn, B. 73, 630 [1940].