

91. Alexander Müller und Adrienne Wilhelms: Über die Thiocycansäureester der Glucose und Cellobiose.

[Aus d. Organ.- u. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Budapest
u. d. Ungar. Biolog. Forschungs-Institut Tihany.]

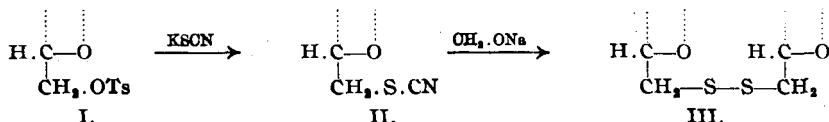
(Eingegangen am 12. Februar 1941.)

Bis jetzt sind wenige Thiocycansäure-Derivate in der Zuckerreihe bekannt. Nach E. Fischer können Acetobromzucker mit Silberrhodanid zu Senfölderivaten umgesetzt werden¹⁾.

Die Behandlung tosylierter Zucker mit Alkalirhodanid in Aceton gestattet die glatte Einführung des Thiocycansäure-Restes in die primäre Alkohol-Gruppe. In weitgehender Analogie zu der Reaktion mit Alkalihaloiden bleiben die sekundären Sulfonsäureester-Gruppen unverändert. Aus den 6-Tosyl-Derivaten der acetylierten Glucose oder der beiden Methylglucoside (I) konnten auf diese Weise die entsprechenden Thiocyan-Verbindungen (II) hergestellt werden. 3-Tosyl-(oder Mesyl)-diaceton-glucose, wie auch 4-Tosyl-(oder Mesyl)-triacetyl- β -methylglucosid wurden unverändert wiedergewonnen.

Der Thiocyan-Rest ist gegen siedenden Alkohol oder Xylol beständig. Von Bromwasserstoff-Eisessig wird er ebenfalls nicht verändert und es entsteht hierbei aus 6-Thiocyan-tetraacetyl- β -glucose (II) 6-Thiocyan-triacetyl-1-brom- α -glucose. Diese kann mit Methanol und Silberoxyd in 6-Thiocyan-triacetyl- β -methylglucosid übergeführt werden, welches auch aus 6-Tosyl-triacetyl- β -methylglucosid gewonnen wurde.

Die normalen Thiocyanate werden von Alkali bekanntlich in Disulfide (oder Sulfide) umgewandelt. Hieraus ergibt sich auch für die hier beschriebenen 6-Thiocyan-Derivate die normale Rhodan-Struktur: wird 6-Rhodan-triacetyl- α -methylglucosid (II) mit Natriummethylat behandelt, so spaltet sich die Cyan-Gruppe ab und es wird, nach Reacetylieren, Hexaacetyl-di- $[\alpha$ -methylglucosidyl]-6.6'-disulfid (III) erhalten.



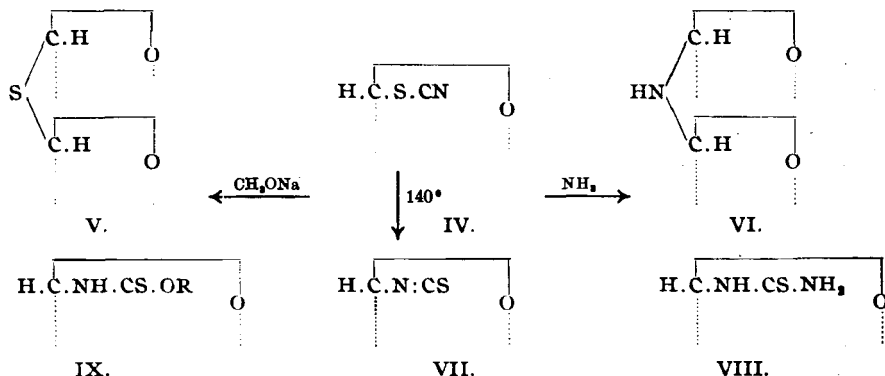
In Verfolgung der Frage, warum bei der Fischerschen Arbeitsweise *iso*-Thiocyan-Derivate entstehen, wurde Acetobromglucose in Aceton-Lösung mit Kaliumrhodanid umgesetzt. Die gewonnene Verbindung war mit Fischers Acetorhodanglucose nicht identisch.

Die neue Verbindung ergab bei Behandlung mit Natriummethylat und anschließender Reacetylierung Octaacetyl-*iso*-thiotrehalose (V) (in allerdings schlechter Ausbeute). Dies scheint anzuzeigen, daß der Thiocyan-Rest mit dem Schwefelatom an den Zucker gebunden ist. Mit methylalkoholischem Ammoniak wurde ein Öl erhalten, das nach Acetylierung teilweise kristallisierte. Dieses Produkt war Octaacetyl-diglucosylamin (VI). Der Thiocyan-Rest wurde in diesem Falle einfach abgespalten. Auch von siedendem Alkohol oder durch Acetylierung wird die Substanz verändert, doch waren

¹⁾ E. Fischer, B. **47**, 1377 [1914]; E. Fischer, B. Helferich u. P. Ostmann, B. **53**, 884 [1920]; K. M. Haring u. T. B. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 395 [1933]; T. B. Johnson u. W. Bergmann, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1916 [1938].

die dabei erhaltenen Produkte nicht krystallisierende Öle. Vergleicht man aber diese Reaktionen mit jenen der Zucker-Senföle, welche mit Alkohol oder Alkoholaten in die entsprechenden Thiourethane mit alkoholischem Ammoniak in die Thiocarbamide übergehen, so scheint der Unterschied zu bestätigen, daß bei der Umsetzung der Acetobromglucose mit Kaliumrhodanid die bisher unbekannte Tetraacetyl-1-rhodan-glucose (IV) entsteht.

Diese Rhodan-Verbindung läßt sich in das Senföf-Derivat umlagern: wird die bei 132° schmelzende Tetraacetyl-1-rhodan-glucose (IV) auf 140° erhitzt, oder mit Xylol gekocht, so wird das bei 114° schmelzende, von Fischer beschriebene Tetraacetyl-glucose-1-senföl (VII) gewonnen. Die Identität wurde, außer durch die beobachteten, nicht sehr charakteristischen Konstanten, durch die bekannten Reaktionen gesichert: mit methylalkoholischem Ammoniak entsteht Glucose-1-*N*-thiocarbamid (VIII), mit Alkohol Tetraacetyl-glucose-1-*N*-äthyl-thiourethan (IX), mit Natriummethylat das entsprechende Methylthiourethan.



Von Acetobromcellobiose und Kaliumrhodanid wurde nur das Senföf-Derivat erhalten, auch bei den schonendsten Versuchsbedingungen.

Diese starke Neigung zur Umlagerung ist bemerkenswert und findet zurzeit nur bei einigen Thiocyan-pyrimidinen ihre Analogie, welche in siedendem Xylol weit unterhalb ihrer Siedepunkte in Senföf-Derivate übergehen²⁾, während die meisten Rhodan-Verbindungen erst durch Destillation isomerisiert werden können.

Bei den Zuckern scheint diese Bereitschaft zur Umlagerung durch die unmittelbare Nachbarschaft des Lactol-Rings bedingt zu sein, da die Rhodan-Gruppe in Stellung 6, wie oben gezeigt wurde, unter diesen Umständen beständig ist (vergl. die nachfolgende Abhandlung).

Beschreibung der Versuche.

Tetraacetyl-6-rhodan- β -glucose.

20 g Tetraacetyl-6-tosyl- β -glucose³⁾ werden mit 15 g trockenem Kaliumrhodanid in 100 ccm absol. Aceton im Einschmelzrohr 10 Stdn.

²⁾ T. B. Johnson u. Y. F. Chi, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1580 [1930]; Y. F. Chi u. Y. H. Chen, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2056 [1932]; Y. F. Chi u. Y. L. Tien, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4181 [1933]; Y. F. Chi u. C.-M. Ma, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4655 [1933]; Y. F. Chi u. Y. A. Kao, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 769 [1936].

³⁾ B. Helferich u. W. Klein, A. **450**, 219 [1926]; **455**, 178 [1927].

auf 130° erhitzt und dann in Wasser gegossen. Das rasch erstarrende Öl wird aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 10.5 g (47% d. Th.). Farblose lange Nadeln vom Schmp. 117—118°.

10.304 mg Sbst.: 0.313 ccm N₂ (20.5°, 759 mm). — 0.1987 g Sbst.: 0.1151 g BaSO₄.
C₁₅H₁₉O₃NS (389.2). Ber. N 3.6, S 8.2. Gef. N 3.5, S 8.0.

$[\alpha]_D^{25}$: (+ 0.87° × 10) : (1 × 0.312) = + 27.9° (Chloroform).

Die Verbindung ist löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig, mäßiger in Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Die heiße Fehling'sche Lösung wird unter Abscheidung von braunem Niederschlag reduziert. Von der 15-fachen Menge absol. Alkohol (2-stdg. Kochen unter Rückfluß) wird sie nicht verändert.

Triacetyl-6-rhodan-1-brom- α -glucose: 4 g Tetraacetyl-6-rhodan- β -glucose werden mit 10 ccm Bromwasserstoff-Eisessig unter gelegentlichem Umschwenken 5 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Das zu einem Krystallbrei erstarrte Gemisch wird in 100 ccm Chloroform aufgelöst, mit Eiswasser ausgewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vak. eingedampft. Der krystalline Rückstand wird aus 50 ccm heißem Essigester, unter Zugabe von 50 ccm Petroläther, umkrystallisiert. Ausb. 3.4 g (80% d. Th.). Lange Nadeln vom Schmp. 160°.

11.333 mg Sbst.: 0.333 ccm N₂ (22°, 757.6 mm). — 0.2052 g Sbst.: 0.1027 g BaSO₄. — 0.2009 g Sbst.: 0.0923 g AgBr.

C₁₅H₁₆O₇NSBr (412.1). Ber. N 3.4, S 7.7, Br 19.4. Gef. N 3.4, S 7.2, Br 19.5

$[\alpha]_D^{20}$: (+ 4.23° × 10) : (1 × 0.1994) = + 212.1° (Chloroform).

Triacetyl-6-rhodan- β -methylglucosid.

1) 4 g Triacetyl-6-rhodan-1-brom- α -glucose werden mit 40 ccm absol. Methanol und 4 g trockenem Silbercarbonat 10 Stdn. geschüttelt. Dann werden die Silber-Verbindungen wegfiltriert und die Lösung im Vak. eingedampft. Der feste Rückstand wird aus Alkohol, unter Verwendung von Tierkohle, umkrystallisiert. Farblose dünne Nadeln vom Schmp. 135°.

2) Aus Triacetyl-6-tosyl- β -methylglucosid⁴⁾ mit Kaliumrhodanid in der beim α -Methylglucosid beschriebenen Weise hergestellt, Ausb. 68% d. Theorie. Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit der unter 1) gewonnenen Verbindung 134—135°.

5.324 mg Sbst.: 0.190 ccm N₂ (21°, 757 mm). — 0.2100 g Sbst.: 0.1306 g BaSO₄. — 2.672 mg Sbst.: 2.20 ccm 0.02-n. Na₂S₂O₃.

C₁₄H₁₈O₆NS (361.2). Ber. N 3.9, S 8.9, OCH₃ 8.6. Gef. N 4.1, S 8.6, OCH₃ 8.5.

$[\alpha]_D^{25}$: (+ 0.43° × 10) : (1 × 0.2747) = + 15.6° (Chloroform).

Triacetyl-6-rhodan- α -methylglucosid.

20 g Triacetyl-6-tosyl- α -methylglucosid⁵⁾, 15 g Kaliumrhodanid und 100 ccm absol. Aceton werden 10 Stdn. auf 130° erhitzt, dann in Wasser gegossen. Das langsam erstarrende Öl wird in 30 ccm Alkohol gelöst und bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Ausb. 11.5 g (79% d. Th.). Mikroskopische Krystalle, die, aus Äther-Petroläther nochmals umgelöst, bei

⁴⁾ B. Helferich, H. Brederick u. A. Schneidmüller, A. 458, 111 [1927].

⁵⁾ B. Helferich, u. E. Himmen, B. 61, 1825 [1928].

101—103° schmelzen. Die Fehlingsche Lösung wird beim Erwärmen grün, Niederschlag entsteht nicht.

12.358 mg Sbst.: 0.371 ccm N₂ (20°, 761 mm). — 0.1956 g Sbst.: 0.1258 g BaSO₄. — 4.572 mg Sbst.: 4.22 ccm 0.02-*n*. Na₂S₂O₃.

C₁₄H₁₉O₈NS (361.2). Ber. N 3.9, S 8.9, OCH₃ 8.6. Gef. N 3.7, S 8.8, OCH₃ 8.7.

$[\alpha]_D^{25}$: $(+3.94^\circ \times 10) : (1 \times 0.2545) = +154.8^\circ$ (Chloroform).

Hexaacetyl-di- $[\alpha$ -methylglucosidyl]-6.6'-disulfid (III): 3 g Triacetyl-6-rhodan- α -methylglucosid werden mit 60 ccm *n*-Natrium-methylat 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen, dann aufgekocht und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vak. entfernt, der ölige Rückstand gut ausgetrocknet und dann mit 10 ccm Essigsäureanhydrid-Pyridin 1:1 24 Stdn. beiseite gestellt. Auf Zusatz von Eiswasser fällt ein rasch erstarrendes Öl aus, welches, aus Alkohol umkrystallisiert, dünne biegsame Nadeln liefert. Ausb. 1.1 g. Schmp. 157°. Die heiße Fehlingsche Lösung wird nur verfärbt.

0.2066 mg Sbst.: 0.1490 g BaSO₄. — 6.229, 4.379, 4.779 mg Sbst.: 6.14, 4.37, 4.77 ccm 0.02-*n*. Na₂S₂O₃.

C₂₆H₃₈O₁₂S₂ (670.4). Ber. S 9.6, OCH₃ 9.3. Gef. S 9.9, OCH₃ 9.3, 9.4, 9.4.

$[\alpha]_D^{25}$: $(+5.44^\circ \times 10) : (1 \times 0.2138) = +254.0^\circ$ (Chloroform).

Tetraacetyl-1-rhodan-glucose (IV).

60 g Kaliumrhodanid wurden in 600 ccm trockenem Aceton gelöst und in die noch lauwarme Lösung 140 g Acetobromglucose eingetragen. Nach 24 Stdn. wird das Aceton, ohne das ausgeschiedene Kaliumbromid zu entfernen, wogdestilliert (Vakuum) und der Rückstand mit Wasser versetzt. Das ausgeschiedene, rasch erstarrende Öl wird mit insgesamt 800 ccm Chloroform ausgezogen, der Extrakt 2-mal mit je 100 ccm Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und bei 40° eingedampft. Der ölige Rückstand krystallisiert rasch nach Aufnahme in 200 ccm Äther. Das Produkt wird auf der Nutsche mit Äther gründlich gewaschen. Schwach gefärbte, kurze Prismen. Ausb. 55 g (39% d. Th.). Das Rohprodukt schmilzt bei 127—130°.

Zur weiteren Reinigung wird die Verbindung in Chloroform gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther in fast farblosen kurzen Prismen oder Rosetten abgeschieden. Schmp. 132—133°. Dieses Produkt enthält noch Aceton in irgendeiner Form gebunden.

3.917, 4.922, 4.884 mg Sbst.: 6.765, 8.470, 8.420 mg CO₂, 1.927, 2.386, 2.327 mg H₂O. — 5.503 mg Sbst.: 0.167 ccm N₂ (20°, 757 mm). — 0.4242 g Sbst.: 0.2428 g BaSO₄.

C₁₅H₁₀O₉NS + $\frac{1}{3}$ C₃H₆O (408.9). Ber. C 47.1, H 5.1, N 3.3, S 7.9
Gef. „ 47.1, 46.9, 47.0, „ 5.5, 5.4, 5.3, „ 3.4, „ 7.8

$[\alpha]_D^{18}$: $(-0.27^\circ \times 25) : (1 \times 0.3223) = -20.9^\circ$ (Chloroform).

Nach mehrfachem Umlösen (4—5-mal) ist das Aceton entfernt: 4.054, 4.441 mg Sbst.: 6.869, 7.576 mg CO₂, 1.956, 2.183 mg H₂O.

C₁₅H₁₀O₉NS (389.2). Ber. C 46.2, H 4.9. Gef. C 46.2, 46.5, H 5.4, 5.5.

Aus Alkohol rasch umgelöst, erscheint die Verbindung in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 132°. Diese Reinigungsweise eignet sich nur für kleine Mengen (einige Gramm), da sonst die Verluste allzu groß werden. Das Präparat ist identisch mit dem aus Chloroform-Petroläther umgelösten Produkt, trotz des andersartigen Aussehens.

4.270, 4.443 mg Sbst.: 7.375, 7.645 mg CO₂, 2.068, 2.124 mg H₂O.

Ber. C 47.1, H 5.1. Gef. C 47.1, 46.9, H 5.4, 5.4.

$[\alpha]_D^{18}$: $(-0.44^\circ \times 10) : (1 \times 0.2022) = -21.8^\circ$ (Chloroform).

Die Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung unter Abscheidung von braunem KupferII-sulfid. Sie ist löslich in Aceton, Chloroform, Essigester und ist nur in ganz reinem Zustand unbegrenzt haltbar.

Von heißem Alkohol wird sie rasch verändert. Aus dem entstandenen Öl konnten keine Krystalle gewonnen werden, außer wenig α -Glucose. Auch beim Erhitzen auf dem Wasserbad mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat verwandelte sich die Substanz in nicht krystallisierende Öle.

Behandlung mit Natriummethylat: 5 g Tetraacetyl-1-rhodan-glucose werden mit 50 ccm *n*-Natriummethylat 30 Min. bei Raumtemperatur stehen gelassen, dann im Vak. eingedampft, ausgetrocknet und in 20 ccm absol. Pyridin und 20 ccm Essigsäureanhydrid bei Raumtemperatur 16 Stdn. aufbewahrt. Dann wird das Gemisch im Vak. von den Lösungsmitteln befreit und der Rückstand in Wasser gegossen. Das Öl krystallisiert nach einigem Stehenlassen, aber nur zum Teil. Die ausgeschiedenen langen Nadeln werden abgesaugt und aus Alkohol 2-mal umkrystallisiert: 0.3 g Octaacetyl-*iso*-thiotrehalose (V). Die in der Mutterlauge verbliebenen Teile krystallisierten nicht.

Das Thiodisaccharid schmilzt bei 172—173° und verfärbt Fehlingsche Lösung nach Grün.

4.124, 4.839 mg Sbst.: 7.317, 8.586 mg CO₂, 2.284, 2.621 mg H₂O. — 0.1689 g Sbst.: 0.0594 g BaSO₄.

C₂₈H₃₈O₁₈S (694.3). Ber. C 48.3, H 5.5, S 4.6.

Gef. „ 48.4, 48.3, „ 6.2, 6.1, „ 4.8.

$[\alpha]_D^{19}$: $(-1.29^\circ \times 0.4) : (0.5 \times 0.0227) = -45.4^\circ$ (Chloroform).

$[\alpha]_D^{20}$: $(-0.43^\circ \times 0.54) : (0.5 \times 0.0113) = -42.0^\circ$ (Acetylentetrachlorid).

Für die Verbindung werden Schmp. 174° und $[\alpha]_D^{25}$: -38.2° in Acetylentetrachlorid angegeben⁶⁾.

Behandlung mit methylalkoholischem Ammoniak: 2.0 g Tetraacetyl-1-rhodan-glucose werden mit 30 ccm ammoniak-gesättigtem Methanol geschüttelt und nach erfolgter Auflösung (6 Stdn.) noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann wird die Lösung bei 40° eingedampft, der ölige Rückstand getrocknet, in 5 ccm absol. Pyridin und 5 ccm Essigsäureanhydrid aufgelöst und nach 20-stdg. Stehenlassen im Vak. wieder eingedampft. Auf Zusatz von Wasser fällt ein Öl aus, aus welchem 0.4 g Octaacetyl-diglucosylamin (VI) auskrystallisieren. Nach Umlösen aus Alkohol ist die Substanz rein. Schmp. 214—215°. Die Fehlingsche Lösung wird beim Kochen reduziert und scheidet rotes KupferI-oxyd aus.

4.241, 5.051 mg Sbst.: 7.762, 9.252 mg CO₂, 2.365, 2.679 mg H₂O. — 11.219, 10.111 mg Sbst.: 0.213, 0.197 ccm N₂ (20°, 758 mm).

C₂₈H₃₈O₁₈N (677.3). Ber. C 49.6, H 5.8, N 2.1.

Gef. „ 49.9, 49.9, „ 6.2, 5.9, „ 2.1, 2.2.

$[\alpha]_D^{19}$: $(+3.19^\circ \times 0.4) : (0.5 \times 0.0296) = +86.2^\circ$ (Chloroform).

Für die Verbindung werden angegeben: Schmp. 216—217°, $[\alpha]_D^{19}$: +87.0° in Chloroform⁷⁾.

⁶⁾ W. Schneider u. F. Wrede, B. 50, 793 [1917].

⁷⁾ P. Brigl u. H. Keppler, Ztschr. physiol. Chem. 180, 38 [1929].

Thermische Umlagerung der Tetraacetyl-1-rhoda-glucose (IV) in Tetraacetyl-glucose-1-senföl (VII).

1) 1.0 g Tetraacetyl-1-rhoda-glucose (aus Essigester-Petroläther 2-mal umkrystallisiert, Schmp. 132°) wird in 5 ccm trockenem Xylol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen krystallisiert die umgelagerte Verbindung in großen Rosetten. Nach Zusatz von Äther und wenig Petroläther kann die Verbindung abgesaugt werden. Ausb. 0.9 g, Schmp. nach Umlösen aus Essigester-Petroläther 112—113°. Der Misch-Schmelzpunkt mit einem nach Fischer hergestellten Präparat zeigt keine Erniedrigung. Das Drehvermögen variiert bei verschiedenen Versuchen von $[\alpha]_D^{20}$: +12° bis +1.5°. Nach raschem Umlösen aus Alkohol ist $[\alpha]_D^{20}$: +2.7° (in Chloroform, c:2.6).

2) 0.8 g Tetraacetyl-1-rhoda-glucose (Schmp. 132°) werden in einer Vakuumpistole bei 14 mm 2 Stdn. auf 141° erhitzt. Die Schmelze wird dann in wenig Chloroform gelöst und mit Petroläther versetzt. 0.7 g farblose, flache Prismen. Schmp. (und Misch-Schmp. mit dem nach Fischer hergestellten Präparat): 112—113°.

0.2183 g Subst.: 0.1310 g BaSO₄.

C₁₅H₁₉O₈NS (389.2). Ber. S 8.2. Gef. S 8.2.

Zur Bestimmung der Drehung diente ein aus Alkohol rasch umgelöstes Präparat vom Schmp. 112—113°: $[\alpha]_D^{20}$: (+0.07° × 10) : (1 × 0.3643) = +1.9° (Chloroform).

Das nach Fischer hergestellte und aus Alkohol umkrystallisierte Präparat (Schmp. 113°) zeigte folgende Drehung: $[\alpha]_D^{20}$: (+0.10° × 10) : (1 × 0.2274) = +4.4° (Chloroform).

Fischer gibt an¹⁾: Schmp. 114°, $[\alpha]_D$: +5.7° und +6.0° in Acetylentetrachlorid.

Derivate der Tetraacetyl-glucose-1-senföls.

Glucose-1-*N*-thiocarbamid (VIII)¹⁾: Aus durch Umlagerung gewonnener Tetraacetyl-glucose-1-senföl (Schmp. 112—113°) mit methylalkohol. Ammoniak. Ausb. 75% d. Theorie. Schmp. 210—212° (Zers.).

4.219 mg Subst.: 0.420 ccm N₂ (19°, 754 mm).

C₇H₁₄O₆N₂S (238.2). Ber. N 11.7. Gef. N 11.6.

$[\alpha]_D^{20}$: (−0.93° × 1.0) : (0.5 × 0.0516) = −36.0° (Wasser). Angegeben¹⁾: Schmp. 215° bis 216° (korr.), $[\alpha]_D^{20}$: −35.6° in Wasser.

Tetraacetyl-glucose-1-*N*-äthyl-thiourethan (IX, R=C₂H₅)¹⁾: Aus 1.0 g durch Umlagerung gewonnener Substanz durch Kochen mit Alkohol: 0.8 g. Schmp. (und Misch-Schmp. mit einem nach Fischer hergestellten Präparat) 157—159°.

4.696, 4.401 mg Subst.: 8.086, 7.604 mg CO₂, 2.616, 2.466 mg H₂O.

C₁₇H₂₆O₁₀NS (435.3). Ber. C 46.7, H 5.8. Gef. C 46.9, 47.1, H 6.1, 6.3.

$[\alpha]_D^{20}$: (+0.70° × 10) : (1 × 0.3797) = +18.4° (Chloroform).

Das nach Fischer hergestellte Präparat zeigte $[\alpha]_D^{20}$: +17.9° (c: 1.8) in demselben Lösungsmittel, während Fischer die folgenden Werte angibt¹⁾: Schmp. 159—160° (korr.), $[\alpha]_D^{20}$: +11.5° in Acetylentetrachlorid.

Tetraacetyl-glucose-1-*N*-methyl-thiourethan (IX, R=CH₃): a) 1.5 g durch Umlagerung gewonnene Tetraacetyl-glucose-senföl werden mit 10 ccm absol. Methanol unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen: lange Nadeln vom Schmp. 182—184°. Ausb. 1.3 g, $[\alpha]_D^{20}$: +13.1° (in Chloroform, c:2.1).

b) 1.6 g durch Umlagerung gewonnenes Tetraacetyl-glucose-senföl wird bei Raumtemperatur in 50 ccm *n*-Natriummethylat aufgelöst, dann nach

1-stdg. Stehenlassen vom Lösungsmittel bei 40° befreit. Der getrocknete Rückstand wird auf dem Wasserbade mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 2 g wasserfreiem Natriumacetat reacyliert und in Wasser gegossen. Das ausfallende und schnell erstarrende Öl wird aus Essigester mit Petroläther in kurzen Prismen erhalten. Ausb. 1.25 g. Schmp. 182—184°, $[\alpha]_D^{20}$: +13.6° (Chloroform, c: 1.6). — Aus dem nach Fischer hergestellten Senfölderivat wurde bei der gleichen Behandlung ein in jeder Hinsicht identisches Produkt erhalten.

4.623 mg Sbst.: 7.716 mg CO₂, 2.422 mg H₂O. — 0.1536 g Sbst.: 0.0890 g BaSO₄.

C₁₆H₂₃O₁₀NS (421.3). Ber. C 45.6, H 5.7, S 7.6. Gef. C 45.5, H 5.9, S 7.9.

Heptaacetyl-cellobiose-1-senföl.

17 g Acetobromcellobiose und 12 g Kaliumrhodanid werden mit 200 ccm Aceton unter Rückfluß gekocht, dann vorsichtig mit Wasser versetzt, bis das Kaliumbromid aufgelöst ist und die Krystall-Abscheidung einsetzt. Nach Stehenlassen über Nacht im Eisschrank werden die Krystalle abgesaugt, in wenig Chloroform gelöst, die Lösung mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und Äther zugesetzt. Die Verbindung fällt in schwach gefärbten, flachen Prismen aus. Ausb. 3.3 g. — Die in den Mutterlaugen zurückgebliebenen Produkte krystallisieren nicht, sondern erscheinen als amorphe Flocken.

Die Verbindung enthält Krystall-Lösungsmittel und schmilzt bei 205—206°. Heiße Fehlingsche Lösung wird unter Abscheidung von braunem Kupfersulfid reduziert. Mit EisenIII-chlorid-Lösung keine Färbung. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, mäßiger in Essigester. Aus heißem Alkohol können kleinere Mengen ohne Veränderung umgelöst werden.

4.753, 4.729 mg Sbst.: 8.527, 8.428 mg CO₂, 2.383, 2.322 mg H₂O. — 8.184, 10.043 mg Sbst.: 0.145, 0.191 ccm N₂ (16°, 745 mm). — 0.4422, 0.2244 g Sbst.: 0.1518, 0.0740 g BaSO₄.

C₂₇H₃₅O₁₇NS + 2C₃H₆O (707.4). Ber. C 48.9, H 5.3, N 2.2, S 4.6.

Gef. „ 48.9, 48.6, „ 5.6, 5.5, „ 2.0, 2.1, „ 4.7, 4.5.

$[\alpha]_D^{20}$: (—0.25° × 10): (1 × 0.1963) = —8.6° (Chloroform).

Beim Trocknen im Vak. bei 100° oder Kochen unter Rückfluß mit Xylol (der Schmelzpunkt steigt auf 208—209°) wird das Krystall-Lösungsmittel abgegeben.

4.061, 4.675 mg Sbst. im Vak. bei 100° getrocknet: 7.190, 8.181 mg CO₂, 2.009, 2.300 mg H₂O. — 4.519 mg Sbst. mit Xylol gekocht: 7.519 mg CO₂, 2.197 mg H₂O.

C₂₇H₃₅O₁₇NS (677.4). Ber. C 47.8, H 5.2. Gef. C 48.3, 47.9, 48.0, H 5.5, 5.5, 5.4.

Aus Acetobromcellobiose und Silberrhodanid in Xylol wurde kein einheitliches Produkt erhalten. Die erhaltenen, übrigens schön krystallisierten Stoffe zeigten zu niedrige Stickstoff- und Schwefel-Werte und schmolzen bei 196—197° unter Zersetzung.

Heptaacetyl-cellobiose-1-N-äthyl-thiourethan: 2.0 g Heptaacetyl-cellobiose-1-senföl werden mit 10 ccm Alkohol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich das Thiourethan in großen, farblosen Büscheln aus. Schmp. nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol 198°. Ausb. 1.9 g. Heiße Fehlingsche Lösung wird verfärbt und es scheidet sich eine geringe Menge eines braunen Niederschlags aus.

4.176 mg Sbst.: 8.154 mg CO₂, 2.449 mg H₂O. — 11.214, 10.414 mg Sbst.: 0.175, 0.170 ccm N₂ (19°, 749, 762 mm). — 0.2250 g Sbst.: 0.0706 g BaSO₄.

C₂₉H₄₁O₁₈NS (723.4). Ber. C 48.1, H 5.7, N 1.8, S 4.4.

Gef. „ 48.2, „ 5.9, „ 1.7, 1.8, „ 4.3.

$[\alpha]_D^{21}$: $(+0.56^\circ \times 10) : (1 \times 0.1944) = +30.7^\circ$ (Chloroform).

Heptaacetyl-cellobiose-1-*N*-methyl-thiourethan: In analoger Weise mit Methylalkohol hergestellt. Ausb. theoretisch. Schmp. 207—209°.

0.2600 g Sbst.: 0.0848 g BaSO₄.

C₂₈H₃₉O₁₈NS (709.4). Ber. S 4.5. Gef. S 4.5.

$[\alpha]_D^{19}$: $(+0.33^\circ \times 10) : (1 \times 0.2641) = +12.8^\circ$ (Chloroform).

92. Alexander Müller und Erzsébet Bátyka: Über Cholesterylrhodanid.

[Aus d. Organ.- u. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Budapest
u. d. Ungar. Biolog. Forschungs-Institut Tihany.]

(Eingegangen am 12. Februar 1941.)

Eine kürzlich erschienene Abhandlung von Th. Wagner-Jauregg und Th. Lennartz über Thiocholesterin¹⁾ veranlaßt uns, unsere bisherigen Untersuchungsergebnisse über die Stabilität der Rhodan-Gruppe im Cholesteryl-rhodanid schon jetzt kurz mitzuteilen.

Wir haben Cholesteryl-*p*-toluolsulfonsäureester (oder den Benzolsulfonsäureester, I) in Aceton mit Kaliumrhodanid umgesetzt und dabei das Cholesterylrhodanid²⁾ (II) in guter Ausbeute gewonnen. Die Unversehrtheit der Doppelbindung des Cholesteryl-Restes ergibt sich aus der Entstehung des entsprechenden Dibromids beim Bromieren. Da es nicht von vornherein gesichert war, ob die entstehende Verbindung ein wahres Rhodanid oder ein durch Umlagerung entstandenes Senfölderivat sei (vergl. die vorstehende Abhandlung), trachteten wir diese Frage durch Behandlung des Rhodanids mit Alkali (Natriummethylat) zu lösen, wobei wir, ebenso wie Wagner-Jauregg und Lennartz¹⁾, auf das Dicholesteryl-disulfid (III) gestoßen sind. Die Thiocyan-Gruppe ist demnach mit dem Schwefel am Cholesteryl-Rest verankert und somit ihre wahre Rhodanstruktur bewiesen.

Die Versuche zur thermischen Umlagerung verliefen bei den verwendeten Temperaturen erwartungsgemäß negativ; das Rhodanid ließ sich nicht umlagern, weder in Xylol bei 140°, noch in Alkohol bei 200°. Mit Anilin, wo im Falle einer etwaigen Umlagerung ein Phenylthiocarbamid entstehen müßte³⁾, erhielten wir ein schwefelfreies Produkt. Die gewonnene Verbindung wurde aus den Analysen als Cholesteryl-phenyl-amin⁴⁾ (IV) erkannt. Zum Vergleich wurde die Verbindung auch aus Cholesteryl-*p*-toluolsulfonsäureester hergestellt. Die Schwefelabspaltung konnte also aus dem zur Umlagerung nicht befähigten Rhodanid leicht herbeigeführt werden durch Anwendung von Anilin, nicht dagegen mit Hydrazin.

¹⁾ B. 74, 27 [1941].

²⁾ Th. Wagner-Jauregg, H. Arnold, u. H. Hippchen, Journ. prakt. Chem. [2] 155, 216 [1940].

³⁾ Vergl. T. B. Johnson u. Y. F. Chi, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1580 [1930].

⁴⁾ H. Lieb, K. Winkelmann u. F. Köppl, A. 509, 214 [1934].