

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

75. Jahrg. Nr. 10. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1127—1282. — 7. Oktober.

157. Karl Zeile und Winfried Kruckenberg: Über Phosphorylierungs- und Tritylierungsreaktionen*).

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat., Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August 1942.)

Ausgehend von früher untersuchten Umsetzungen suchten wir die Erfahrungen über präparativ günstige Möglichkeiten zur Phosphorylierung, insbesondere an Zucker-Derivaten zu erweitern^{1) 2)}. Es war daran gedacht, geeignet substituierte Chloride der Phosphorsäure mit gemäßigter Reaktionsfähigkeit zu verwenden, deren Substituenten später wieder leicht abgespalten werden konnten. In Anlehnung an die Gewinnung der Amidophosphorsäure über ihren Diphenylester hatten wir seinerzeit gelegentlich der Phosphorylierung des Kreatins¹⁾ das Diphenylphosphoroxychlorid als Phosphorylierungsmittel benutzt; inzwischen wurde es auch von Brederick³⁾ und von Brigl⁴⁾ bei Phosphorylierungsreaktionen angewandt. Dabei erwies sich die Haftfestigkeit der Phenylreste recht verschieden in Abhängigkeit vom substituierten Molekülrest, ohne daß man bei dem bis jetzt vorliegenden Untersuchungsmaterial von vornherein Aussagen über das Verhalten bei der alkalischen oder sauren Hydrolyse machen könnte.

Auf Grund des leichten hydrolytischen Zerfalls der entsprechenden substituierten Phosphorsäuren war zu erwarten, daß besonders Phosphorsäurechloride mit aliphatischen und aromatischen Aminosubstituenten^{5) 6) 7)} sich für den gedachten Zweck eignen; aber auch hier zeigte sich, wie aus dem folgenden hervorgeht, die Haftfestigkeit der Aminosubstituenten stark wechselnd.

Durch aliphatische Aminreste substituierte Phosphorsäurechloride, wie Methylamin-*N*-oxychlorphosphin⁷⁾ oder Piperidin-*N*-oxychlorphosphin⁷⁾ liefern keine definierten Umsetzungsprodukte. Phosphorsäurechlorid-dianilid⁶⁾ reagiert mit den Hydroxylgruppen von Zuckern in Pyridin unter den üblichen Bedingungen nicht, indes reagiert es sehr leicht mit dem ihm

*) Die Arbeit wurde schon im Frühjahr 1939 begonnen; mit der Einberufung von Hrn. Kruckenberg wurde sie bei Kriegsausbruch unterbrochen und konnte nur gelegentlich weitergeführt werden. Da gegenwärtig hierzu keine Möglichkeit in Aussicht ist, werden die Ergebnisse, obwohl sie noch erweitert werden sollen, hier mitgeteilt.

¹⁾ K. Zeile u. H. Meyer, Ztschr. physiol. Chem. **256**, 131 [1938].

²⁾ G. Fawaz u. K. Zeile, Ztschr. physiol. Chem. **256**, 194 [1938].

³⁾ H. Brederick, E. Berger u. F. Ehrenberg, B. **73**, 269 [1940].

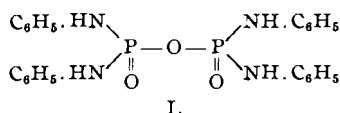
⁴⁾ P. Brigl u. H. Müller, B. **72**, 2121 [1939].

⁵⁾ A. Michaelis u. G. Schulze, B. **26**, 2939 [1893].

⁶⁾ A. Michaelis u. G. Schulze, B. **27**, 2574 [1894].

⁷⁾ A. Michaelis, A. **326**, 172 [1903].

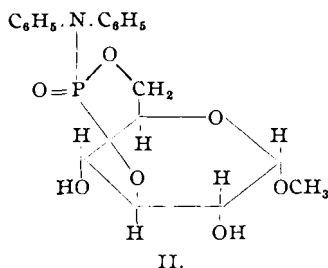
entsprechenden Phosphorsäure-dianilid unter Bildung des bis jetzt nicht beschriebenen Pyrophosphorsäure-tetraanilids (I). Diese Verbindung entsteht



auch, wenn die Pyridinlösung des Monochlorids in Wasser gegossen wird; so wurde sie das erste Mal bei der Aufarbeitung von Phosphorylierungsansätzen, in denen das Chlorid nicht reagiert hatte, aufgefunden.

Das Anilin-*N*-phosphonsäure-dichlorid lieferte mit 1.2.3.4-Tetraacetylglucose⁸⁾ unter nachfolgender Veresterung des zweiten Chloratoms mit Alkohol ein feinflockiges, nicht deutlich krystallines Reaktionsprodukt von der erwarteten analytischen Zusammensetzung.

Mit dem Diphenylamin-*N*-phosphonsäure-dichlorid (C_6H_5)₂N.POCl₂⁹⁾ führten wir zunächst wegen der zu erwartenden leichten Krystallisierbarkeit einige Veresterungen am Cholesterin durch, und zwar unter Verwendung von einem und zwei Mol. Cholesterin pro Mol. Chlorid. Mit einem Mol. Cholesterin entsteht der zu erwartende Mono-cholesterinester der Diphenylamin-*N*-phosphonsäure vom Schmp. 173°. Bei der Umsetzung mit 2 Mol. Cholesterin reagieren beide Chloratome; gleichzeitig wird jedoch der Diphenylaminrest abgespalten, und es entsteht die von v. Euler¹⁰⁾ gefundene und später von Wagner-Jauregg¹¹⁾ wieder untersuchte und von ihm als Tetra-cholesterylpyrophosphorsäure beschriebene Verbindung. Unser Präparat schmilzt bei 208° (nach v. Euler 186°, Wagner-Jauregg 199—201°) und wurde durch Mischschmelzpunkt und Analyse mit einem nach Wagner-Jauregg hergestellten identifiziert. Auf Grund unserer vollständigen Elementaranalyse (bisher lagen nur Phosphoranalysen vor) enthält die Verbindung über die Formulierung als Tetra-cholesteryl-, „ortho“-pyrophosphat hinaus noch zwei Mol. Wasser.



Bei der Einwirkung des Diphenylamin-*N*-phosphonsäure-dichlorids auf α -Methylglucosid beobachteten wir die Reaktion von zwei Hydroxylgruppen eines Zuckermoleküls mit einem Mol. des Dichlorids. Die Konstitution des entstandenen Stoffes (Schmp. 251°) im Sinne der Formel II ergibt sich daraus,

⁸⁾ B. Helferich u. W. Klein, A. **450**, 219 [1926].

⁹⁾ P. Otto, B. **28**, 613 [1895].

¹⁰⁾ H. v. Euler u. A. Bernton, B. **60**, 1720 [1927].

¹¹⁾ Th. Wagner-Jauregg, Th. Lennartz u. H. Kothny, B. **74**, 1513 [1941].

daß ihm saure Eigenschaften fehlen und daß er eine Diacetylverbindung (Schmp. 138°) liefert. Als reagierende OH-Gruppen sind die in 6- und 3-Stellung zu betrachten; die erstere wegen der allgemeinen Bevorzugung der primären Hydroxylgruppen und weil sich keine Tritylverbindung mehr gewinnen läßt, die OH-Gruppe in 3-Stellung ergibt sich dann aus räumlichen Gründen.

Eine Abspaltung des Diphenylaminrestes mit 80-proz. Essigsäure in der Hitze gelingt nicht, ebensowenig wie beim Cholesterinester der Diphenylamin-*N*-phosphonsäure. Hingegen ist die freie Diphenylamin-*N*-phosphonsäure sehr hydrolyseempfindlich, und besonders auffallend ist in diesem Zusammenhang die vergleichsweise sehr leichte Eliminierung des Diphenylaminrestes bei der Umsetzung des Chlorids mit zwei Mol. Cholesterin.

Für eine beabsichtigte auswählende Phosphorylierung von Kohlenhydraten ergab sich die Notwendigkeit eines reversiblen Verschlusses der Hydroxylgruppen. Insbesondere interessierten uns diese Verhältnisse bei den Pentosen, deren 1- und 5-Stellung weiteren Umsetzungen vorbehalten bleiben sollten. Zum Verschuß der 5-Stellung schien nach den Erfahrungen in der Hexosereihe und unter Annahme einer möglichen Umlagerung des Pyranosetyps zum Furanosetyp, die inzwischen von Bredereck¹²⁾ an der Ribose durch Versuche begründet worden ist, die Helferichsche Tritylierungsmethode¹³⁾ geeignet. Wegen der leichteren Zugänglichkeit benutzten wir zunächst in erster Linie Xylose und Arabinose. Von der Xylose ist schon seit längerer Zeit bekannt¹⁴⁾, daß die Drehungsänderung, die bei Zugabe von Alkohol zur wäßrigen Lösung der α,β -Gleichgewichtsform auftritt, ein Minimum durchläuft, ebenso wie bei der Galaktose¹⁴⁾¹⁵⁾. Vermutlich hängt diese Erscheinung ebenso mit der Umlagerung der Pyranose in die Furanoseform zusammen wie bei der Galaktose, wo sie sich durch die Isolierung einer Furanose-pentaacetyl-Verbindung besonders leicht präparativ verwirklichen läßt¹⁶⁾.

Unter den von uns angewandten Bedingungen sind wir bei Xylose und Arabinose zu anderen Ergebnissen gekommen, als sie bei der Ribose beschrieben sind. Bei der Umsetzung von 1 Mol. Xylose mit 1 Mol. Tritylchlorid hatten wir zunächst einen Stoff erhalten, der nach der Analyse zwei Tritylreste im Zuckermolekül enthalten mußte. Um die Bildung dieser Verbindung zu begünstigen, arbeiteten wir in den folgenden Versuchen durchweg mit zwei Mol. Tritylchlorid pro Mol. Pentose. Die Charakterisierung des Stoffes machte Schwierigkeiten, deswegen schlossen wir in einem Arbeitsgang eine Benzoylierung an. Bei Einhaltung bestimmter Bedingungen konnten wir so eine gut kristallisierte Ditrityl-dibenzoyl-xylose in der halben Gewichtsmenge der angesetzten Xylose (d. i. 10% der Theorie) isolieren.

Da bei der benzoylfreien Ditrityl-xylose eine zuverlässige Reinigung durch fraktionierte Krystallisation, insbesondere die Abtrennung von Tritylcarbinol nicht gelang, wandten wir die chromatographische Trennungsmethode auf die Tritylierungsansätze an. Wir konnten so durch Auswaschen mit Benzol das Tritylcarbinol mit Sicherheit entfernen. In einer von den übrigen Begleitstoffen scharf abtrennbaren alkoholischen Fraktion fanden wir einen

¹²⁾ H. Bredereck, M. Köthning u. E. Berger, B. **73**, 956 [1940].

¹³⁾ B. Helferich, L. Moog u. A. Jünger, B. **58**, 872 [1925].

¹⁴⁾ C. S. Hudson u. E. Yanovsky, Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 1013 [1917].

¹⁵⁾ C. N. Riiber u. J. Minsaas, B. **59**, 2266 [1926].

¹⁶⁾ A. H. Schlubach u. V. Prochownik, B. **62**, 1502 [1929].

Stoff als Hauptprodukt mit der erwarteten Zusammensetzung einer Ditrityl-xylose; er zeigte indes unscharfen Schmelzpunkt, eine ausgesprochene Neigung, Lösungsmittel festzuhalten und undeutliche Krystallform. Aus diesen Gründen halten wir ihn nicht für einheitlich.

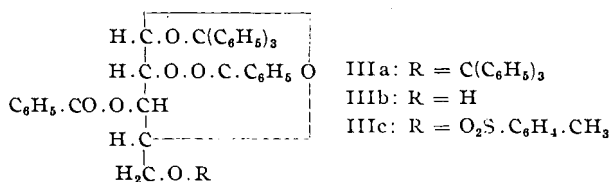
In einer anderen Fraktion fanden wir einen Stoff mit ähnlichem Verhalten, jedoch geringerem Kohlenstoffgehalt, wie er sich für eine Monotrityl-pentose errechnet. Darauf wird unten noch kurz zurückzukommen sein.

Obwohl besondere Schwierigkeiten bei der Charakterisierung bestehen, ist es sicher, daß das Hauptprodukt zwei Tritylreste pro Zuckermolekül trägt und keine Verunreinigung mit Tritylcarbinol vorliegt. Abgesehen von der einwandfreien Abtrennung des Carbinols durch Adsorption, stimmt auch nach sorgfältiger Entfernung des Lösungsmittels das Molekulargewicht auf den geforderten Wert. Weiterhin ließ sich eine ganze Reihe von Stoffen gewinnen, deren Elementaranalysen nach entsprechender Reinigung durch Adsorption ebenfalls auf Trityl-Derivate der Pentosen stimmen. Einige von ihnen zeigen die bis jetzt noch nicht befriedigenden Merkmale eines Isomerengemisches, wie sie eben beschrieben wurden, andere sind gut krystallisiert. Wir haben Anhaltspunkte dafür, daß bei Abänderung der chromatographischen Methode, d. h. durch Aufteilen der ausgepreßten Säule im UV-Licht an Stelle des sogenannten „flüssigen“ Chromatogramms sich eine weitergehende Auftrennung in gut definierte Stoffe erzielen läßt.

Auf die oben angegebene Weise haben wir Ditrityl-diacetyl-xylose, Ditrityl-arabinose und Ditrityl-diacetyl-arabinose erhalten. Die dem Xylose-Derivat entsprechende Ditrityl-dibenzoyl-arabinose konnten wir in krystallisiertem Zustand, wenn auch nur in geringer Menge, fassen (Schmp. 210°). Schließlich haben wir auch aus Ribose krystallisierte Ditrityl-Derivate in kleiner Ausbeute erhalten, nämlich Ditrityl-ribose (Schmp. 211°) und Ditrityl-diacetyl-ribose (Schmp. 285°).

Da wir es von vornherein als wahrscheinlich ansahen, daß einer der Tritylreste die primäre, durch Ringverengerung in 5-Stellung gebildete OH-Gruppe, der andere die 1-Stellung besetzt, erwarteten wir, daß aus Kethexosen, wie Fructose und Sorbose, Trirityl-Verbindungen zu erhalten sein müssen. Das ist nach den Ergebnissen der Elementaranalyse an den chromatographisch gereinigten Stoffen der Fall; indes deuten auch hier wieder die Eigenschaften auf Isomerengemische hin.

Bei der Festlegung der Konstitution beschränken wir uns zunächst auf die gut krystallisierte und am besten zugängliche Ditrityl-dibenzoyl-xylose, für die sich aus dem folgenden die Formel einer 1.5-Ditrityl-2.3-dibenzoyl-xylose (IIIa) ergibt:



Die erste Tritylgruppe muß in 1-Stellung stehen, da sich die Verbindung auch durch Benzoylierung der oben erwähnten isolierten und analysierten Ditrityl-xylose erhalten läßt; diese hat keine reduzierenden Eigenschaften,

muß also ebenfalls einen Tritylrest in 1-Stellung tragen. Allerdings ist Fehlingsche Lösung als Reagens ungeeignet, da die Alkalieinwirkung in der Hitze die Abtrennung der Tritylreste bewirkt. Für die Feststellung des Reduktionsvermögens benutzten wir ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Wärme, nachdem wir uns nochmals an der 6-Trityl-glucose überzeugt hatten, daß die Anwesenheit eines Tritylrestes an einer anderen Stelle des Moleküls ohne Einfluß auf das Reduktionsvermögen ist; auch 2.3.4.6-Tetraacetyl-glucose reduziert das Reagens sofort.

Die 5-Stellung des zweiten Tritylrestes ergibt sich zunächst mit großer Wahrscheinlichkeit aus der bekannten Bevorzugung des Tritylrestes für primäre OH-Gruppen, insbesondere aus der Analogie zu den bei der Ribose aufgezeigten Verhältnissen. Es gelang weiterhin, durch vorsichtige Einwirkung von einem Mol. HCl in Benzol-Lösung den 5-ständigen Tritylrest abzuspalten und nach Chromatographie die entsprechende Monotrityldiacetyl-Verbindung (Schmp. 165°) (IIIb) in gut kristallisiertem Zustand zu isolieren. Diese Verbindung zeigt kein Reduktionsvermögen; der 1-ständige Tritylrest ist also durch die Behandlung nicht berührt worden. Es läßt sich ferner eine Toluolsulfoverbindung darstellen (Schmp. 171°) (IIIc) und aus dieser durch Behandlung mit Natriumjodid in Aceton die berechnete Menge Natriumtoluolsulfonat abspalten. Wenn es auch nicht gelungen ist, die entsprechende 5-Jod-Verbindung, offenbar infolge ihrer Zersetzlichkeit, zu isolieren, so spricht doch der Reaktionsverlauf eindeutig im Sinn eines Eingriffs an der primären OH-Gruppe. Die 1-Trityl-2.3-dibenzoyl-xylose scheint für weitere Umsetzungen in 1.5-Stellung besonders geeignet.

Für die Ditrityl-dibenzoyl-arabinose vom Schmp. 210° wird man aus Analogiegründen die dem Xylose-Derivat entsprechende Struktur annehmen. Der Stoff wurde bei der Darstellung unter denselben Reaktionsbedingungen an derselben Stelle des Arbeitsgangs wie das Xylose-Derivat gefaßt, wenn auch bei der direkt an die Tritylierung angeschlossenen Benzoylierung nur in Spuren. Auch bei den Ditrityl-Derivaten der Ribose ist, neben der sich aus dem fehlenden Reduktionsvermögen ableitenden 1-Stellung die 5-Stellung für die Tritylreste die wahrscheinlichste, zumal gerade hier für die Monotrityl-ribose die 5-Stellung des Tritylrestes erwiesen ist¹²⁾.

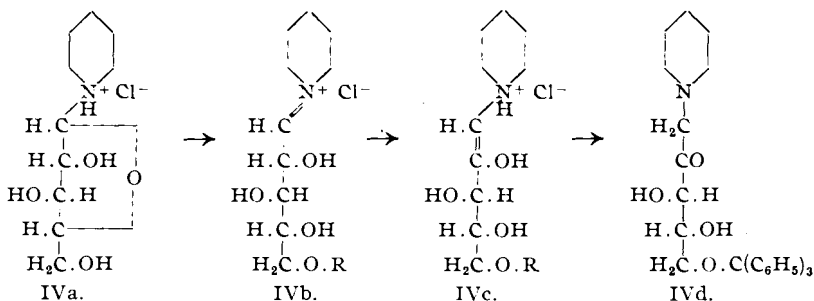
Für die nicht mit Sicherheit als einheitlich zu kennzeichnenden Trityl-Derivate ergibt sich aus dem fehlenden Reduktionsvermögen gleichfalls, daß ein Tritylrest in 1-Stellung steht. Das trifft auch für den bei der Tritylierung der Xylose gefaßten „Mono“-Tritylstoff zu, der ebenfalls nicht reduzierend wirkt. Hier müssen allerdings im Hinblick auf die endgültige Ausdeutung eines bis jetzt nicht beobachteten Tritylierungsverlaufs noch weitere Versuche Klärung bringen, ob es sich tatsächlich um eine 1-Monotritylpentose handelt. Bei allen Stoffen, die den Tritylrest in der glucosidischen OH-Gruppe tragen, ist mit der Möglichkeit einer α,β -Isomerie zu rechnen, ein Umstand, der bei der Erklärung der Entstehung der Isomerengemische zu berücksichtigen ist. Andererseits kann man an den Befunden amerikanischer Autoren¹⁷⁾¹⁸⁾ nicht vorübergehen, nach denen auch sekundäre Hydroxylgruppen der Zucker offenbar der Tritylierung zugänglich sind. Vom α -Methyl-fucosid, das keine primäre OH-Gruppe enthält, wurde eine Monotrityl-

¹⁷⁾ E. L. Jackson, R. C. Hockett u. C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 947 [1934].

¹⁸⁾ C. Hockett u. C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 945 [1934].

Verbindung gewonnen, vom β -Methyl-*d*-glucosid wurden zwei isomere Ditrityl-Derivate und zwei isomere Diacetyl-monotrityl-Derivate gefaßt. Es ist also auch bei unseren Stoffen damit zu rechnen, daß die Gemische durch Tritylierung verschiedener OH-Gruppen zustande kommen.

Den reversiblen Verschuß der 1-Stellung der Pentosen für nachfolgende Umsetzungen versuchten wir durch die Darstellung von *N*-Glykosiden. Wegen der zu erwartenden leichten Spaltbarkeit schienen besonders Piperidin-Derivate geeignet. Wir gewannen durch Umsetzung in alkoholischer Lösung das inzwischen beschriebene Piperidin-*N*-arabinosid¹⁹⁾. Das entsprechende Xylose-Derivat krystallisierte nicht; beim Versuch der Acetonierung in Aceton-HCl erhielten wir das gut krystallisierte Hydrochlorid (IVa). In beiden Piperidin-Derivaten ist die Base nur locker gebunden; in feuchter Luft oder Lösungsmitteln mit geringem Wassergehalt tritt Hydrolyse ein. Das Hydrochlorid des Piperidin-*N*-xylosids läßt sich tritylieren; nach der Tritylierung ist aber der Piperidinrest wesentlich fester im Molekül gebunden als vorher. Aus dem erhaltenen Hydrochlorid, das gegen siedendes Wasser beständig ist, läßt sich mit Lauge die freie Base gewinnen, die ebenfalls nicht hydrolyseempfindlich ist. Das trotzdem vorhandene, auffallend hohe Reduktionsvermögen gegen ammoniakalische Silbernitrat-Lösung und insbesondere gegen *o*-Dinitro-benzol, das sich in einer alsbaldigen tiefen Blaufärbung kundgibt, zeigt an, daß bei der Tritylierungs-Reaktion eine Amadori-Umlagerung²⁰⁾ (IVa—d) stattgefunden hat. Diese Umlagerung setzt die Zwischenstufe des Kations (IVb) voraus, die im Prinzip von Kuhn und Birkofer²¹⁾ formuliert worden ist. Das tritylierte Xyloketose-Derivat (IVd) zeigt weder als Hydrochlorid noch als freie Base Mutarotation; das steht in Übereinstimmung mit der notwendigen Formulierung mit offener Kette, die sich daraus ergibt, daß bei der 5-Stellung des Tritylrestes ein zur Bildung eines Cyclohalbacetals geeigneter Ring nicht möglich ist.



Angesichts der milden Reaktionsbedingungen bei der Tritylierung (die Umsetzung erfolgt bei Zimmertemperatur) besteht wenig Aussicht, durch Änderung der Versuchsanordnung die Amadori-Umlagerung zu vermeiden. Weitere Versuche werden zeigen müssen, inwieweit ihr auch andere *N*-Glykoside bei der Tritylierung oder ähnlichen Reaktionen unterliegen.

¹⁹⁾ K. Hanoaka, Journ. Biochemistry **31**, 95 [1940].

²⁰⁾ R. Kuhn u. F. Weygand, B. **70**, 769 [1937].

²¹⁾ R. Kuhn u. L. Birkhofer, B. **71**, 1535 [1938]; vergl. dazu F. Weygand, B. **73**, 1259 [1940].

Beschreibung der Versuche.**Tetraacetylglucosido-anilin-*N*-phosphonsäure-äthylester.**

1 g 1.2.3.4-Tetraacetyl-glucose läßt man mit einer Lösung von 0.75 g Anilin-*N*-phosphonsäure-dichlorid in 5 ccm absol. Pyridin $\frac{1}{2}$ Stde. bei Zimmertemperatur stehen. Nach Zugabe von 1 ccm absol. Alkohol und weiterem $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen wird das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und in 10 ccm Benzol aufgenommen. Zu der mit Na_2SO_4 getrockneten Lösung läßt man 20 ccm Normalbenzin unter schnellem Rühren zutropfen. Die Verbindung scheidet sich in Flocken ab. Nach 3-maligem Umfällen ändert sich der Schmp. 116—117° nicht mehr. Ausb. 1 g. Der Stoff ist in allen Lösungsmitteln spielend löslich außer in Wasser, Benzin und Petroläther.

Zur Analyse bei 30° im Hochvak. getrocknet.

4.616 mg Sbst.: 8.435 mg CO_2 , 2.350 mg H_2O . — 2.687 mg Sbst.: 0.089 ccm N (22°, 750 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{NP}$ (515.27). Ber. C 49.49, H 5.69, N 2.63. Gef. C 49.83, H 5.69, N 2.23.

α : +0.25° (20 mg Sbst. in 2 ccm Benzol); $[\alpha]_D^{18}$: +25°.

Pyrophosphorsäure-tetraanilid (I).

1 g Phosphorsäure-chlorid-dianilid wird mit 0.9 g Phosphorsäuredianilid in 5 ccm absol. Pyridin 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wird in 15 ccm Eiswasser eingerührt, das ausgefällte Produkt abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Lange dünne Nadeln vom Schmp. 222°. Ausb. 1 g. Der Stoff wird auch erhalten, wenn man eine Pyridinlösung von Phosphorsäure-chlorid-dianilid direkt mit Wasser ausfällt.

Zur Analyse bei 100° im Hochvak. getrocknet.

4.811 mg Sbst.: 10.655 mg CO_2 , 2.230 mg H_2O . — 2.788 mg Sbst.: 0.278 ccm N (22°, 757 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_4\text{P}_2$ (478.26). Ber. C 60.22, H 5.06, N 11.71, P 12.45.

Gef. „ 60.40, „ 5.19, „ 11.76, „ 12.49 (colorimetr. bestimmt)

Mol.-Gew.-Bestimmung (Rieche).

32.0 mg Sbst. in 4 ccm Eisessig: $\Delta t = 0.235^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 478.26. Gef. Mol.-Gew. 420.

Diphenylamin-*N*-phosphonsäure-cholesterylester.

1 g Diphenylamin-*N*-phosphonsäure-dichlorid und 1.35 g (1 Mol.) Cholesterin werden in absol. Pyridin 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Man gießt in Kaliumbisulfat-Lösung und läßt unter öfterem Umrühren stehen, bis der Niederschlag körnig geworden ist. Nach dem Absaugen und sorgfältigen Trocknen über Schwefelsäure wird aus Aceton umkrystallisiert. Kurze dünne Nadeln, Schmp. 173°.

Zur Analyse bei 80° im Hochvak. getrocknet.

3.016, 3.860 mg Sbst.: 8.374, 10.762 mg CO_2 , 2.601, 3.307 mg H_2O . — 4.730 mg Sbst. (getr.): 0.108 ccm N (23.5°, 713 mm). — 3.009 mg Sbst. (getr.): 10.548 mg Phosphor-
ammoniummolybdat.

$C_{99}H_{68}O_3NP$ (617.46). Ber. C 75.80, H 9.14, N 2.27, P 5.02.
Gef. „ 75.72, 76.04, „ 9.65, 9.59, „ 2.46, „ 5.09.

Umsetzung von 2 Mol. Cholesterin mit 1 Mol. Diphenylamin-*N*-phosphonsäure-dichlorid.

1 g des Dichlorids und 2.7 g Cholesterin werden in absol. Pyridin 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Eingießen in Wasser unter Rühren erhält man eine blättrige weiße Masse, die nochmals mit Kaliumbisulfat-Lösung verrieben wird. Die Verbindung wird aus wenig Pyridin-Aceton umkrystallisiert, Schmp. 208°.

4.200 mg Sbst. (2-mal aus Benzol-Alkohol umkryst., bei 80° im Hochvak. getr.): 11.585 mg CO_2 , 3.975 mg H_2O .

$C_{108}H_{184}O_8P_2 + 2H_2O$ (1687.51 + 36.03). Ber. C 75.20, H 10.76. Gef. C 75.23, H 10.59.

Die Analyse eines nach Wagner-Jauregg¹¹⁾ hergestellten Präparates ergab folgende Werte:

4.659, 3.528 mg Sbst.: 12.858, 9.702 mg CO_2 , 4.665, 3.404 mg H_2O . — 3.191 mg Sbst.: 8.025 mg Phosphorammoniummolybdat.

Gef. C 75.27, 75.00, H 11.20, 11.05, P 3.65.

3.6-[Diphenylamin-*N*-phosphonyl]- α -methylglucosid (II).

10 g α -Methylglucosid und 14.8 g Diphenylamin-*N*-phosphonsäure-dichlorid läßt man, in Pyridin gelöst, $\frac{1}{2}$ Stde. stehen. Das Pyridin wird im Vak. abgezogen und der Sirup mit etwas heißem Wasser übergossen. Der nunmehr farblose und krümelige Stoff wird aus Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 251°. Ausb. 2.4 g.

Zur Analyse bei 100° im Hochvak. getrocknet.

4.445, 4.070 mg Sbst.: 9.080, 8.340 mg CO_2 , 2.230, 2.040 mg H_2O . — 5.425 mg Sbst.: 0.176 ccm N (26°, 725 mm).

$C_{19}H_{22}O_7NP$ (407.38). Ber. C 55.97, H 5.44, N 3.44.

Gef. „ 55.71, 55.98, „ 5.61, 5.60, „ 3.66.

α : -0.90° (102.6 mg in 2 ccm Pyridin). $[\alpha]_D^{18}$: -18°.

3.6-[Diphenylamin-*N*-phosphonyl]-2.4-diacetyl- α -methylglucosid.

1.2 g der beschriebenen Verbindung II werden mit 1.2 ccm Essigsäureanhydrid in wenig absol. Pyridin 12 Stdn. bei Zimmertemperatur behandelt. Nach dem Abziehen des Pyridins im Vak. bleibt ein farbloses Öl zurück, das nach einigen Stunden durchkrystallisiert. Die Masse wird aus wenig Benzol unter vorsichtiger Zugabe von Benzin, anschließend durch Extraktion aus der Hülse mit Ligroin umkrystallisiert. Bis zu mehreren Zentimetern lange, dünne Nadeln. Schmp. 138°. Ausb. 1.33 g.

Zur Analyse bei 80° im Hochvak. getrocknet.

4.914 mg Sbst.: 10.145 mg CO_2 , 2.500 mg H_2O . — 3.948 mg Sbst.: 0.100 ccm N (20°, 761 mm). — 3.752 mg Sbst.: 15.894 mg Phosphorammoniummolybdat.

$C_{23}H_{28}O_9NP$ (491.43). Ber. C 56.16, H 5.33, N 2.85, P 6.31.

Gef. „ 56.40, „ 5.69, „ 2.95, „ 6.16.

α : -4.16° (104.4 mg in 2 ccm Benzol). $[\alpha]_D^{25}$: -80° .

Tritylierungsversuch am 3.6-[Diphenylamin-*N*-phosphonyl]- α -methylglucosid.

0.5 g wurden mit 0.31 g Tritylchlorid in absol. Pyridin 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, das Pyridin im Vak. abgezogen und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Es krystallisierten 0.3 g Ausgangsstoff wieder aus. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert und lieferte nach der Aufarbeitung der Mutterlauge 260 mg Tritylcarbinol (theoret. 278 mg). Es hatte also keine Umsetzung stattgefunden.

Ditrityl-*d*-xylose.

5 g Xylose und 18.5 g Triphenylchlormethan wurden in 80 ccm absol. Pyridin gelöst und 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt; nach dem Erkalten wurde in Eiswasser gegossen und der Sirup in Benzol aufgenommen. Die Benzollösung wurde einmal mit $KHSO_4$ -Lösung, 3-mal mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und durch eine Aluminiumoxyd-Säule von 4.2/30 cm gegeben (Aluminiumoxyd Merck, standardisiert nach Brockmann). Das Auswaschen erfolgte durch Benzol in 8 Fraktionen zu 300 ccm, wobei Tritylcarbinol entfernt wurde, dann durch Alkohol in 3 Fraktionen zu 300 ccm, die weiter verarbeitet wurden. Grundsätzlich wurde hier und bei den folgenden Auswaschungen die Zahl der Fraktionen so bemessen, daß mindestens jeweils die letzte keine Substanz mehr enthielt, und damit die völlige Trennung von der folgenden Fraktion des anderen Lösungsmittels anzeigte. Das nach Abdampfen des Alkohols hinterbliebene Öl wurde aus Benzin umgelöst, wobei eine krümelig-sandige Masse anfiel (6.5 g). Diese wurde erneut in 100 ccm Benzol gelöst und durch eine Aluminiumoxyd-Säule von 2.2/30 cm chromatographiert. Das Auswaschen erfolgte mit Benzol in 9 Fraktionen, dann mit Alkohol in 8 Fraktionen zu je 100 ccm. Die Benzolfractionen enthielten insgesamt 2.16 g, die Alkoholfraktionen 3 g. Die Substanz aus den Benzolextrakten wurde aus *n*-Heptan umgelöst (1.62 g), sie sinterte ab 80° , der Schmelzpunkt lag bei 98° .

Zur Analyse bei 105° im Hochvak. getrocknet, Substanz geschmolzen.

8.420 mg Sbst., 0.310 mg Gewichtsabnahme. 5.230 mg Sbst.: 14.000 mg CO_2 , 2.755 mg H_2O .

$C_{24}H_{24}O_5$ (392.19), Monotrityl-xylose.

Ber. C 73.50, H 6.13. Gef. C 73.01, H 5.89.

Die Substanz aus den Alkoholextrakten wurde aus *n*-Heptan umgelöst (2.45 g), sie sinterte ab 88° , der Schmelzpunkt lag bei 100° . Nach der Analyse handelt es sich um Ditrityl-xylose.

Zur Analyse bei 105° im Hochvak. getrocknet, Substanz geschmolzen.

11.000 mg Sbst.: 0.560 mg Gewichtsabnahme. — 4.590 mg Sbst.: 13.690 mg CO_2 , 2.638 mg H_2O .

$C_{43}H_{38}O_5$ (634.34). Ber. C 81.35, H 6.04. Gef. C 81.34, H 6.41.

Mol.-Gew.-Bestimmung (nach Rieche).

85.504, 81.595 mg Sbst. in 4 ccm Benzol; $\Delta t = 0.93, 0.91^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 634.34. Gef. Mol.-Gew. 693.5, 676.3.

α : $+0.17^\circ$ (81.6 mg Sbst. in 2 ccm Benzol). $[\alpha]_D^{17}$: $+4.16^\circ$.

1.5-Ditrityl-2.3-dibenzoyl-*d*-xylose (IIIa).

10 g Xylose und 37.2 g Triphenylchlormethan werden in 200 ccm absol. Pyridin gelöst und 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Eiskühlung gibt man 17.5 ccm Benzoylchlorid zu und läßt $2\frac{1}{2}$ Stdn. stehen. Das ausgeschiedene Pyridinhydrochlorid wird abfiltriert und mit wenig Pyridin möglichst gründlich ausgewaschen. Die Pyridinlösung wird in einem geräumigen Claisen-Kolben bei möglichst niedriger Temperatur (etwa 40°) zu einem dünnen Sirup eingengt. Man nimmt in Alkohol auf und rührt in Eiswasser ein. Zu der meist klumpigen Masse gibt man eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumbisulfat und arbeitet das Ganze in der Reibschale unter Eiszusatz gründlich durch. Der nunmehr flockige Bodenkörper wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und im Vak. bei Zimmertemp. sorgfältig getrocknet. Zum Umkrystallisieren nimmt man in möglichst wenig Benzol bis zur Lösung in der Hitze auf, gibt das 4-fache Volumen Alkohol zu und so viel hochsiedenden Petroläther, daß eben eine bleibende Trübung vermieden wird. Nach dem Animpfen und mindestens eintägigen Stehenlassen krystallisiert die Ditrityl-dibenzoyl-xylose aus. Beim weiteren Umkrystallisieren ist der Zusatz von Petroläther entbehrlich. Schmp. 235° , Ausb. 5 g.

5.035 mg Sbst. (bei 105° im Hochvak. getrocknet): 15.025 mg CO_2 , 2.685 mg H_2O .
 $\text{C}_{57}\text{H}_{46}\text{O}_7$ (842.3). Ber. C 81.21, H 5.50. Gef. C 81.39, H 5.96.

Mol.-Gew.-Bestimmung.

157.0 mg Sbst. in 13.249 g Benzol: $\Delta t = 0.072^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 842.36. Gef. Mol.-Gew. 843.

α : $+0.31^\circ$ (20.002 mg Sbst. in 2 ccm Benzol). $[\alpha]_D^{17}$: $+31^\circ$.

Ditrityl-*l*-arabinose.

Darstellung wie beim entsprechenden Xylose-Derivat aus 10 g Arabinose. Chromatographie in einer Aluminiumoxyd-Säule von 5.6/30 cm. Auswaschen mit Benzol in 7 Fraktionen von je 300 ccm (12 g Sbst., vorwiegend Tritylcarbinol) und Alkohol in 8 Fraktionen von je 300 ccm (18.8 g Sbst.). Der Rückstand der Alkoholfraktionen wurde 2-mal aus *n*-Heptan umgelöst (12.5 g). Sintern ab 86° , Schmp. 93° .

Zur Analyse bei 105° im Hochvak. getrocknet, Substanz geschmolzen.

10.350 mg Sbst.: 0.470 mg Gewichtsabnahme. — 4.790 mg Sbst.: 14.305 mg CO_2 , 2.760 mg H_2O .

$\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{O}_5$ (634.34). Ber. C 81.35, H 6.04. Gef. C 81.45, H 6.44.

55.7 mg Sbst. in 2 ccm Pyridin zeigten keine meßbare optische Drehung.

Ditrityl-diacetyl-*l*-arabinose.

1 g Ditrityl-arabinose wurde in 5 ccm absol. Pyridin unter Eiskühlung mit 0.5 ccm Essigsäureanhydrid acetyliert; das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser eingerührt, die entstandene flockige Masse abgesaugt, getrocknet und aus Normalbenzin umgelöst. Nach 4-maligem Umlösen lagen Sinter- und Schmelzpunkt konstant bei 68° bzw. 73° .

Zur Analyse bei Zimmer-Temp. im Hochvak. getrocknet.

5.020 mg Sbst.: 0.165 mg Gewichtsabnahme. 4.855 mg Sbst.: 13.930 mg CO₂, 2.670 mg H₂O.

C₄₇H₄₂O₇ (718.33). Ber. C 78.53, H 5.91. Gef. C 78.25, H 6.15.

Ditrityl-dibenzoyl-*l*-arabinose.

0.8 g Ditrityl-arabinose wurden in 5 ccm absol. Pyridin mit 0.29 ccm Benzoylchlorid unter Eiskühlung benzoyleiert. Nach dem Einrühren in Eiswasser, Absaugen und Trocknen wurde das feine Pulver aus Normalbenzin umgelöst (0.8 g). Nach dem Umkrystallisieren aus so viel Benzol-Alkohol, daß in der Kälte zunächst keine Trübung entstand, bildeten sich bei längerem Stehenlassen gut ausgebildete Krystalldrusen vom Schmp. 210°.

4.755 mg Sbst. (bei 80° im Hochvak. getrocknet): 14.220 mg CO₂, 2.390 mg H₂O.
C₅₇H₄₆O₇ (842.3). Ber. C 81.21, H 5.50. Gef. C 81.56, H 5.62.

Ditrityl-*d*-ribose.

0.5 g Ribose wurden analog der Xylose trityliert. Das Reaktionsprodukt wurde in 50 ccm Benzol gelöst und an einer 2.5 cm weiten und 15 cm hohen Aluminiumoxyd-Säule chromatographiert. Auswaschen mit Benzol in 16 Fraktionen zu je 25 ccm (0.25 g Sbst., vorwiegend Tritylcarbinol), anschließend mit Alkohol in 7 Fraktionen zu je 25 ccm (0.37 g Sbst.). Der Rückstand der alkohol. Fraktionen wurde mehrfach mit siedendem Normalbenzin behandelt, wobei sich etwa 55 mg schwerlösliche, gut krystallisierende, bei 211° scharf schmelzende Substanz abtrennen ließen. Zur Analyse wurde aus sehr wenig Benzol und dem doppelten Volumen Benzin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt änderte sich dabei nicht.

4.230 mg Sbst. (im Hochvak. bei 80° getrocknet): 12.685 mg CO₂, 2.340 mg H₂O.
C₄₃H₃₈O₅ (634.34). Ber. C 81.35, H 6.04. Gef. C 81.79, H 6.18.

Ditrityl-diacetyl-*d*-ribose.

0.3 g Ribose wurden mit 1.1 g Tritylchlorid in 10 ccm absol. Pyridin 2 Stdn. auf dem Wasserbad trityliert und anschließend mit 0.61 ccm Essigsäureanhydrid zunächst bei Eiskühlung, dann während 12-stdg. Stehenlassens bei Zimmertemperatur acetyliert. Gewinnung des trocknen pulvrigen Reaktionsproduktes wie bei der Trityl-xylose. Lösen in 50 ccm Benzol, Chromatographieren an einer 2.5 cm weiten und 15 cm hohen Aluminiumoxyd-Säule. Auswaschen mit Benzol in 13 Fraktionen, anschließend mit Alkohol in 3 Fraktionen zu je 25 ccm. Aus den Fraktionen 3, 4 und 5 konnten durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol und Abfiltrieren in der Wärme etwa 50 mg gut krystallisierte Ditrityl-diacetyl-ribose vom Schmp. 285° gewonnen werden. Die Substanz der übrigen Fraktionen war uneinheitlich.

Zur Analyse wurde aus wenig Benzol und der 4-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert.

2.400 mg Sbst. (im Hochvak. bei 105° getrocknet): 7.385 mg CO₂, 1.470 mg H₂O.
C₄₇H₄₂O₇ (718.33). Ber. C 78.53, H 5.91. Gef. C 78.73, H 6.09.

Tritrityl-*d*-fructose.

2 g Fructose wurden mit 9.28 g Tritylchlorid behandelt (vergl. Ditrityl-xylose). Die getrocknete Benzol-Lösung des Reaktionsproduktes wurde an einer 2.2 cm weiten und 30 cm hohen Aluminiumoxyd-Säule chromatographiert. Auswaschen mit Benzol in 8 Fraktionen zu je 100 ccm (4 g Sbst., vorwiegend Tritylcarbinol), dann mit Alkohol in 6 Fraktionen zu je 100 ccm (2.7 g Sbst.). Der Rückstand aus den Alkoholfraktionen wurde in 25 ccm Benzol gelöst und ein 2. Mal an Aluminiumoxyd (Säule 1.4/30 cm) chromatographiert. Auswaschen mit Benzol in 8 Fraktionen zu 25 ccm (2 g Sbst.), dann mit Alkohol in 4 Fraktionen (0.5 g Sbst.). Die Benzolfaktionen wurden aus Alkohol umgelöst (1.5 g). Schmp. 81—83°. Weiteres Umlösen aus *n*-Heptan, Schmp. 100—112°.

Zur Analyse bei 120° im Hochvak. getrocknet, Substanz geschmolzen.

9.120 mg Sbst.: 0.620 mg Gewichtsabnahme. 3.395 mg Sbst.: 10.430 mg CO₂, 1.895 mg H₂O.

C₆₃H₅₄O₆ (897.36). Ber. C 83.39, H 6.01. Gef. C 83.79, H 6.24.

Mol.-Gew.-Bestimmung (nach Rieche)

118.130 mg Sbst. in 4 ccm Benzol: Δt = 0.101°.

Ber. Mol.-Gew. 906.44. Gef. Mol.-Gew. 882.

α: +2.11° (106.27 mg Sbst. in 2 ccm Benzol). [α]_D¹⁸: +39.7°.

Tritrityl-diacetyl-*d*-fructose.

Darstellung aus 1 g Fructose, 4.64 g Tritylchlorid, 10 ccm absol. Pyridin und 1.2 ccm Essigsäureanhydrid wie bei Ditrityl-diacetyl-ribose. Der Schmp. (97—99°) des aus Eiswasser gewonnenen Niederschlags änderte sich nach 4-maligem Umlösen aus Alkohol nicht mehr. Ausb. 70% der Theorie.

Zur Analyse bei Zimmer-Temperatur im Hochvak. getrocknet.

4.796 mg Sbst.: 0.095 mg Gewichtsabnahme. 4.701 mg Sbst.: 13.965 mg CO₂, 2.480 mg H₂O. — 0.006 mg Rest.

C₆₇H₅₈O₈ (990.46). Ber. C 81.18, H 5.93. Gef. C 81.10, H 5.93.

α: +0.28° (20 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform). [α]_D¹⁸: +28°.

Tritrityl-diacetyl-*l*-sorbose.

Die Darstellung ist die gleiche wie bei der Tritrityl-diacetyl-fructose. Nach dem zweiten Umlösen aus Alkohol ist der Stoff rein. Schmp. 100—103°.

Zur Analyse im Hochvak. bei Zimmertemperatur getrocknet.

5.110 mg Sbst.: 0.223 mg Gewichtsabnahme. 4.887 mg Sbst.: 14.560 mg CO₂, 2.520 mg H₂O.

C₆₇H₅₈O₈ (990.46). Ber. C 81.18, H 5.93. Gef. C 81.20, H 5.80.

α: +0.43° (50 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform). [α]_D¹⁸: +17.2°.

1-Trityl-2.3-dibenzoyl-*d*-xylose (IIIb).

0.5 g Ditrityl-dibenzoyl-xylose werden in 25 ccm trockenem Benzol gelöst und unter Eiskühlung mit einer trocknen Benzol-Lösung von 21.6 mg

Chlorwasserstoff versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nach 24-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur an Aluminiumoxyd (Säule 1.5/30 cm) adsorbiert. Es wird so lange mit trockenem Benzol ausgewaschen, bis keine Substanz mehr herausgelöst wird (etwa 400 ccm), darauf wird mit etwa 100 ccm absol. Alkohol die Monotrityl-Verbindung ausgewaschen. Die alkohol. Lösung wird im Vak. vorsichtig bis auf etwa $\frac{1}{2}$ ccm eingengt. Beim Anreiben krystallisiert die Verbindung in derben Nadeln. Man krystallisiert aus sehr wenig absol. Alkohol unter tropfenweiser Zugabe von Benzin um. Schmp. 165°, Ausb. 130 mg.

4.385 mg Sbst. (im Hochvak. bei 80° getrocknet): 12.180 mg CO₂, 2.230 mg H₂O. C₃₈H₃₂O₇ (600.64). Ber. C 75.98, H 5.37. Gef. C 75.76, H 5.69.

α : -0.80° (0.9842 g in 6 ccm Pyridin) (Konstanz über 2 Tage geprüft). $[\alpha]_D^{20}$: -4.87°.

1-Trityl-2,3-dibenzoyl-5-tosyl-*D*-xylose (IIIc).

600 mg Trityl-dibenzoyl-xylose und 190 mg Toluolsulfochlorid läßt man, in 3.6 ccm absol. Pyridin gelöst, 16 Stdn. stehen. Das durch Ausfällen in Wasser unter Zugabe von Kaliumbisulfat-Lösung erhaltene Reaktionsprodukt (650 mg) wird aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert. Kleine Prismen. Schmp. 171°. Beim Liegen an der Luft sinkt der Schmp. auf 165°.

5.240 mg Sbst. (bei 80° im Hochvak. getrocknet): 13.485 mg CO₂, 2.500 mg H₂O. C₄₈H₃₈O₉S + H₂O (754.3 + 18.02). Ber. C 69.92, H 5.22. Gef. C 70.20, H 5.34.

α : +2.16° (300 mg Sbst. in 2 ccm Pyridin). $[\alpha]_D^{19}$: +14.4°.

Piperidin-*N*-arabinosid.

1 g Piperidin wird mit 1.76 g Arabinose in 50 ccm absol. Alkohol bei 40° 6 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Bei 30° im Vak. wird der Alkohol abdestilliert, wobei das Arabinosid in langen filzigen Nadeln auskrystallisiert. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol ist die Verbindung rein und schmilzt bei 104°. Ausb. 1.25 g. Beim Liegen an der Luft wird sie in die Komponenten gespalten.

4.550 mg Sbst. (bei Zimmertemperatur, im Hochvak. getrocknet): 9.205 mg CO₂, 2.650 mg H₂O. — 4.235 mg Sbst. (getr.): 0.242 ccm N (23°, 724 mm).

C₁₀H₁₉O₄N (217.16). Ber. C 55.30, H 8.76, N 6.44. Gef. C 55.18, H 8.97, N 6.29

α : -0.72° (93.6 mg in 2 ccm Pyridin). $[\alpha]_D^{20}$: -15.4°.

Piperidin-*N*-xylosid-hydrochlorid (IVa).

2 g Piperidin werden mit 3.52 g Xylose in 100 ccm absol. Alkohol unter Feuchtigkeitsausschluß bei 30° 6 Stdn. gerührt. Die Xylose geht dabei in Lösung. Der Alkohol wird bei 30° im Vak. abdestilliert, wobei ein farbloser Sirup zurückbleibt. Dieser wird zur Entfernung nicht umgesetzter Xylose und des restlichen Alkohols in 30 ccm Chloroform unter gelindem Erwärmen aufgenommen. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung wird bei 30° zum Sirup eingedampft, mit 40 ccm reinem Aceton aufgenommen und unter Eiskühlung mit 40 ccm Aceton, das 2.5% HCl enthält, versetzt. Nach 12-stdg. Schütteln bei Zimmertemperatur erhält man ein krystallines Produkt (derbe

Nadeln), das praktisch rein ist und bei 125° schmilzt. Ausb. 75—80% d. Theorie.

Zur Analyse wurde in kleinen Anteilen aus sehr wenig 96-proz. Alkohol unter raschem Erwärmen und Wiederabkühlen in Eis unter vorsichtiger Zugabe von Aceton umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt änderte sich auch bei 2-maliger Wiederholung der Behandlung nicht.

4.788 mg Sbst. (bei Zimmertemperatur im Hochvak. getrocknet): 7.990 mg CO₂, 3.450 mg H₂O. — 3.305 mg Sbst. (getr.): 0.155 ccm N (24°, 760 mm).

C₁₀H₂₀O₄NCl + 1/2 H₂O (253.59). Ber. C 45.71, H 8.00, N 5.34.

Gef. „ 45.57, „ 8.06, „ 5.39.

α : +0.24° (50.0 mg Sbst. in 2 ccm Alkohol). $[\alpha]_D^{18}$: +9.6°.

Das freie Xylosid als Sirup ist mit allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Benzin und Petroläther mischbar. Das Hydrochlorid löst sich in Wasser und Alkoholen; an feuchter Luft zerfließt es.

5-Trityl-1-desoxy-1-piperidino-*d*-xyloketose-hydrochlorid (IVd).

1 g Piperidin-*N*-xylosid-hydrochlorid läßt man mit 1 g Tritylchlorid in 5 ccm absol. Pyridin 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen; nach Zugabe von etwas absol. Alkohol wird das Lösungsmittel bei 35° im Vak. abdestilliert. Den festen Rückstand nimmt man in möglichst wenig Methanol auf und läßt ihn auskrystallisieren. Das gelbliche Rohprodukt (Schmp. etwa 118°) wird aus Aceton umkrystallisiert. Beim dritten Umkrystallisieren ist es rein (Schmp. 148°). Ausb. 0.3 g. Aus der Methanol-Mutterlauge lassen sich durch Verreiben mit Wasser und Umkrystallisieren aus Aceton noch geringe Mengen gewinnen. Der Stoff krystallisiert in perlmutterglänzenden Plättchen mit 1/2 Mol. H₂O; er ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in heißem Wasser, aus dem er auch umkrystallisiert werden kann, und Aceton, unlöslich in Kohlenwasserstoffen.

4.066 mg Sbst. (bei Zimmertemperatur im Hochvak. getrocknet): 10.255 mg CO₂, 2.650 mg H₂O. — 4.073 mg Sbst. (getr.): 0.096 ccm N (20.5°, 751 mm).

C₂₉H₃₃O₄N, HCl + 1/2 H₂O (504.7). Ber. C 68.95, H 6.99, N 2.78.

Gef. „ 68.79, „ 7.30, „ 2.72.

α : —1.07° (50.87 mg Sbst. in 2 ccm Alkohol). $[\alpha]_D^{18}$: —42.1°.

Freie Base: Zwecks Darstellung der freien Base gibt man zur Lösung des Hydrochlorids in Alkohol methylalkohol. Kalilauge und fällt mit Wasser aus. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert. Schmp. 68°.

4.205 mg Sbst. (bei Zimmertemperatur im Hochvak. getrocknet): 11.720 mg CO₂, 2.705 mg H₂O. — 3.685 mg Sbst. (getr.): 0.100 ccm N (26.5°, 714 mm).

C₂₉H₃₃O₄N (459.26). Ber. C 75.80, H 7.20, N 3.05. Gef. C 76.01, H 7.19, N 3.20.

α : —0.05° (4.53 mg Sbst. in 4 ccm Alkohol). $[\alpha]_D^{18}$: —4.8°.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Justus Liebig-Gesellschaft für gewährte Unterstützung, Frl. H. Zoeppritz für fleißige und geschickte Mithilfe.