

Verbindung aus Pikrinsäure und Phloroglucin (IX): 458 mg *Pikrinsäure* und 252 mg *Phloroglucin*, in 25 ccm Wasser gelöst, versetzt man in der Kälte mit einer Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 5 ccm Wasser und fügt unter Umschwenken 45 ccm Methanol hinzu. Die nach mehreren Stdn. abgeschiedenen, großen gelben Nadeln werden mit Wasser/Methanol (1:3) mehrfach gewaschen und möglichst bald getrocknet. Die Zusammensetzung der Substanz ergibt sich aus der Tatsache, daß sie im Sichtbaren und Ultravioletten bis 220m μ in 10-proz. Natronlauge die gleiche Lichtabsorption zeigt wie eine entsprechende Menge eines Gemisches von Pikrinsäure und Phloroglucin im Mol.-Verhältnis 1:1, ebenfalls in 10-proz. Natronlauge. Eine Elementaranalyse war wegen explosiven Zerfalls nicht möglich.

$C_{12}H_5N_3O_{10}]Na_4$ (443.2) Ber. Na 20.76 Gef. Na 20.42

5,5-Dimethyl-2-(4-hydroxy-benzolazo)-cyclohexen-(1)-ol-(1)-on-(3) (X): Man gibt in Äthanol gelöstes *Dimedon* zu einer wäßr. Natriumacetatlösung und fügt anschließend *p-Hydroxy-benzoldiazoniumsalz*-Lösung hinzu. Das gelbe Kupplungsprodukt läßt sich aus Äthanol umkristallisieren und schmilzt dann bei 258° (Zers.). Ausb. 80 % d. Th.

$C_{14}H_{16}N_2O_3$ (260.3) Ber. C 64.60 H 6.20 N 10.77 Gef. C 64.82 H 6.27 N 10.74

HANS WEIDMANN und HOWARD K. ZIMMERMAN JR.

Derivate des D-Glucosamins, I

Über das 1- α -Brom-3.4.6-tribenzoyl-D-glucosamin-hydrobromid

Aus dem Chemischen Institut des Agricultural and Mechanical College of Texas,
College Station, Texas

(Eingegangen am 2. März 1959)

Aus α -1.3.4.6-Tetrabenzoyl-N-carbobenzoxy-D-glucosamin wird mit Eisessig/Bromwasserstoff das 1- α -Brom-3.4.6-tribenzoyl-D-glucosamin-hydrobromid erhalten. Mit Hilfe von Natriumäthylat läßt sich daraus die freie Base gewinnen. Durch Umsetzung des Hydrobromids wie auch der freien Base mit Alkoholen erhält man in befriedigenden Ausbeuten die 3.4.6-Tribenzoyl- β -glucosaminid-hydrobromide.

Trotz der großen Bedeutung der Acetobromzucker für die Darstellung verschiedenster Derivate, vor allem einfacher Glykoside, sowie von Di- und Oligosacchariden¹⁾, ist über benzoilylierte Verbindungen dieses Typs wenig bekannt. Nachdem von E. FISCHER und B. HELFERICH²⁾ das 2.3.4.6-Tetrabenzoyl- α -D-glucopyranosylbromid und von W. KÖNIGS und E. KNORR³⁾ das 2.3.4.6-Tetraacetyl- α -D-glucopyranosylbro-

¹⁾ W. L. EVANS, D. D. REYNOLDS und E. A. TALLEY, *Advances Carbohydrate Chem.* 6, 27 [1951].

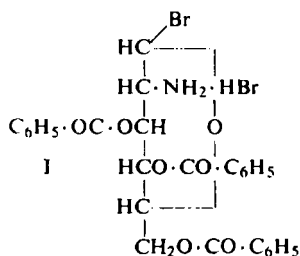
²⁾ Liebigs Ann. Chem. 383, 68 [1911].

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 957 [1901].

mid erhalten worden war, wird in neueren Untersuchungen^{4,5)} deutlich auf den durch die erhöhte Stabilität der Benzoylbromzucker bedingten Vorteil hingewiesen. Angeregt durch die Arbeit von R. K. NESS, H. G. FLETCHER JR. und C. S. HUDSON⁶⁾, die aus Pentabenzoyl- α -D-glucose mit Eisessig/Bromwasserstoff das bereits bekannte 2.3.4.6-Tetrabenzoyl- α -D-glucopyranosylbromid erhalten konnten, sollte mit dem gleichen Reagenz aus α , β -1.3.4.6-Tetrabenzoyl-N-carbobenzoxym-D-glucosamin das noch nicht beschriebene 1- α -Brom-3.4.6-tribenzoyl-D-glucosamin-hydrobromid (I) hergestellt werden. Analog den Arbeiten über Acylpentosyl- bzw. Acylhexosylbromide^{4,6)} erschien es uns interessant, die neu erhaltene Verbindung in ihrer Stabilität und Reaktionsfähigkeit mit dem seit langem bekannten Acetobromglucosamin-hydrobromid⁷⁾, das das exakte Gegenstück darstellt, zu vergleichen.

Das für die geplante Untersuchung benötigte Ausgangsmaterial, durch Benzoylierung von N-Carbobenzoxym-D-glucosamin⁸⁾ mit Benzoylchlorid in Pyridin bei 0° erhalten, stellt ein zähflüssiges Öl dar, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es handelt sich hierbei um ein Anomerengemisch, das wegen der Reinigungsschwierigkeiten noch nicht charakterisiert wurde. Das analoge Tetraacetyl-N-carbobenzoxym-D-glucosamin⁹⁾ entsteht unter den oben angegebenen Acylierungsbedingungen ebenfalls als Gemisch seines α - und β -Anomeren, das jedoch auf einfache Weise zu trennen ist¹⁰⁾.

Das ölige, unreine Tetrabenzoyl-N-carbobenzoxym-D-glucosamin wurde nach der von E. L. MAY und E. MOSETTIG¹¹⁾ angegebenen, von uns vereinfachten Vorschrift mit Eisessig/Bromwasserstoff behandelt, wobei erwartungsgemäß die 1-Benzoylgruppe gegen Brom ausgetauscht und gleichzeitig der N-Carbobenzoxymrest als CO₂ und Benzylbromid abgespalten wird¹²⁾. Das so erhaltene I stellt eine in feinen Nadelchen kristallisierende Verbindung dar, die sich gegenüber ihrem Acetylanalogon als stabiler erweist. Sie kann z. B. ohne jede Veränderung für Monate im offenen Gefäß aufbewahrt werden; vgl. dazu die Befunde von J. C. IRVINE und J. C. EARL¹³⁾ über das Acetobromglucosamin-hydrobromid.



Die Anwendung der von G. FODOR und L. ÖTVÖS¹⁴⁾ angegebenen Vorschrift für die Herstellung der freien Base aus Acetobromglucosamin-hydrobromid auf I ergibt in guten Ausbeuten das 1- α -Brom-3.4.6-tribenzoyl-D-glucosamin, das gleich dem Hydrobromid ebenfalls relativ stabil ist. Seine nähere Untersuchung ist Gegenstand laufender Arbeiten.

4) R. JEANLOZ, H. G. FLETCHER JR. und C. S. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. **70**, 4052 [1948].

5) R. A. BAXTER, A. C. MCLEAN und F. S. SPRING, J. chem. Soc. [London] **1948**, 523.

6) J. Amer. chem. Soc. **72**, 2200 [1950].

7) J. C. IRVINE, D. MCNICOLL und A. HYND, J. chem. Soc. [London] **99**, 250 [1911].

8) E. CHARGAFF und M. BOVARNICK, J. biol. Chemistry **118**, 421 [1937].

9) A. NEUBERGER und R. PITT RIVERS, J. chem. Soc. [London] **1939**, 122.

10) W. H. BROMUND und R. M. HERBST, J. org. Chemistry **10**, 267 [1945].

11) J. org. Chemistry **15**, 890 [1950].

12) DOV BEN-ISHAI und A. BERGER, J. org. Chemistry **17**, 1564 [1952].

13) J. chem. Soc. [London] **121**, 2375 [1921].

14) Liebigs Ann. Chem. **604**, 29 [1957].

Durch Umsetzung von I mit verschiedenen Alkoholen in Gegenwart berechneter Mengen Pyridin¹⁵⁾ bei Raumtemperatur erhält man in befriedigenden Ausbeuten die entsprechenden 3.4.6-Tribenzoyl- β -D-glucosaminid-hydrobromide, die alle eine schwach negative spezifische Drehung zeigen. Die gleichen Verbindungen erhält man in größerer Reinheit durch Reaktion der freien Base mit Alkoholen ohne Zusatz eines Protonenacceptors. Eine oberflächliche kinetische Untersuchung durch Messung der Drehwertsänderung mit der Zeit, deutet eine deutlich langsamere Reaktion an, verglichen mit der von G. FODOR und L. ÖTVÖS¹⁵⁾ für die Reaktion des Acetobromglucosamins mit Alkoholen gefundenen.

Der ROBERT A. WELCH FOUNDATION, Houston, Texas, sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Weiterhin dankt der eine von uns (H. WEIDMANN) der ADOLF-TODT-STIFTUNG der FA. KALLE & CO., Wiesbaden-Biebrich, für ein Stipendium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

α,β -1.3.4.6-Tetrabenzoyl-N-carbobenzoxy-D-glucosamin: 10 g gereinigtes *N*-Carbobenzoxy-D-glucosamin in 60 ccm absol. Pyridin wurden unter Kühlung mit einer Mischung von 30 ccm Benzoylchlorid und 60 ccm Pyridin versetzt und dann 24 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Eingießen in 2 l einer eiskalten wäßr. Lösung von 180 g Natriumhydrogensulfat und anschließende Extraktion mit Chloroform lieferte nach Abdestillieren des Lösungsmittels 24 g (85 % d. Th.) eines gelben Sirups.

1- α -Brom-3.4.6-tribenzoyl-D-glucosamin-hydrobromid (I): 15 g der vorstehenden Verbindung übergieß man in einem durch ein Calciumchloridrohr verschlossenen Kolben mit 200 ccm einer kalten, bromwasserstoffsättigten Eisessiglösung und schüttelte. Kurz nachdem alles gelöst war, begann die Kristallisation feiner Nadeln und der gesamte Kolbeninhalt erstarrte zu einem farblosen Brei. Zusatz von 500 ccm absol. Äther, Filtration und mehrmaliges Waschen mit Äther ergab 10 g (81 % d. Th.) eines fast farblosen Produkts. Schmp. 173° (Zers.) nach Reinigung durch Lösen in Tetrahydrofuran und anschließender Fällung mit der doppelten Menge Äther. $[\alpha]_D^{25}$: +71° (Tetrahydrofuran, $c = 0.97$).

$C_{27}H_{24}BrNO_7 \cdot HBr$ (635.3) Ber. C 51.1 H 3.97 N 2.21 Gef. C 52.9 H 4.19 N 2.26

1- α -Brom-3.4.6-tribenzoyl-D-glucosamin: 3 g (4.7 mMol) I suspendierte man in 50 ccm Chloroform und ließ unter schnellem Rühren und Durchleiten von N₂ die Lösung von 0.110 g Natrium (4.8 mMol) in 3 ccm Äthanol zutropfen. Durch Zusatz von Tierkohle und Rühren wurde die Lösung entfärbt und dann filtriert. Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. lieferte einen gelben Sirup, der durch Anreiben mit absol. Äther schnell kristallisierte. Ausb. 1.8 g (70 % d. Th.). Weitere Reinigung durch Lösen in Chloroform, Entfärben mit Kohle und Fällung mit Äther. Schmp. 150° (Zers.).

$C_{27}H_{24}BrNO_7$ (554.4) $[\alpha]_D^{25}$: +67.5° (Chlf., $c = 0.96$)

Die folgende Tab. enthält sieben 3.4.6-Tribenzoyl-D-glucosaminid-hydrobromide, von denen das α -Benzyl-3.4.6-tribenzoyl-D-glucosaminid auf andere Weise dargestellt wurde und hier nur zum Vergleich aufgenommen ist.

Die Verbindungen dieses Typs wurden durch Lösen von I in einem großen Überschuß des entsprechenden Alkohols unter Zusatz der berechneten Menge Pyridin bereit. In einigen Fällen empfiehlt sich ein Zusatz von Tetrahydrofuran als Lösungsvermittler. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

¹⁵⁾ G. FODOR und L. ÖTVÖS, Chem. Ber. 89, 701 [1956].

Übersicht über die hergestellten 3.4.6-Tribenzoyl-D-glucosaminide

-3.4.6-triben- zoyl-D-glucos- aminid-hydro- bromid	Roh- ausb. in % d. Th.	Schmp. ^{a)} °C (Zers.)	[α] _D (Lösungsm.)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten		
					C	H	N
β-Methyl-	71	220 ^{b)}	—	C ₂₈ H ₂₇ NO ₈ ·HBr (586.4)	Ber. 57.34 Gef. 57.29	4.81 4.69	2.39 2.62
β-Äthyl-	45	219 ^{b)}	−7.9° (Äthanol)	C ₂₉ H ₂₉ NO ₈ ·HBr (600.4)	Ber. 58.00 Gef. 58.07	5.04 4.92	2.33 2.34
β-n-Propyl-	90	207—208 ^{c)}	−7.0° (Äthanol)	C ₃₀ H ₃₁ NO ₈ ·HBr (614.5)	Ber. 58.63 Gef. 58.55	5.25 5.21	2.28 1.95
β-Isopropyl-	80	232 ^{b)}	−6.5° (Methanol)	C ₃₀ H ₃₁ NO ₈ ·HBr (614.5)	Ber. 58.63 Gef. 58.61	5.25 5.22	2.28 2.42
β-n-Butyl-	90	228 ^{d)}	−8.8° (Methanol)	C ₃₁ H ₃₃ NO ₈ ·HBr (628.5)	Ber. 59.23 Gef. 59.31	5.45 5.33	2.22 2.18
β-Benzyl-	68	218 ^{e)}	−31° (Methanol)	C ₃₄ H ₃₁ NO ₈ ·HBr (662.5)	Ber. 61.60 Gef. 61.19	4.87 4.89	2.10 2.16
α-Benzyl-	—	239	+61.5° (Methanol)	C ₃₄ H ₃₁ NO ₈ ·HBr (662.5)	Ber. 61.60 Gef. 61.15	4.87 5.02	2.10 2.05

a) Unkorrigiert. b-e) Aus Acetonitril b), n-Butanol/Äthanol c), n-Butanol d) oder Äthylacetat/Acetonitril e) umkristallisiert.

MAX SCHMIDT und GERHARD TALSKY

Über Säuren des Schwefels, XVII¹⁾

Solvatfreie Thioschwefelsäure

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 3. März 1959)

Die Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Schwefeltrioxyd ohne Lösungsmittel oder in Frigen liefert bei -78° nur ein weißes Addukt, das im Vakuum wieder quantitativ in seine Bestandteile zerfällt. — Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Chlorsulfonsäure bei -78° ergibt solvatfreie Thioschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, die dabei als in flüssiger Luft glasig erstarrendes Öl anfällt. — Die gleiche Verbindung kann durch Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Natriumthiosulfat in Methylchlorid, Methylbromid und Aceton dargestellt werden. Sie ist thermisch unbeständiger als das durch Oxoniumsalzbildung stabilisierte Ätherat $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$. — Die Ursachen der Bildung von Trithionsäure neben Thioschwefelsäure aus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und HCl bei Feuchtigkeitsausschluß in Äther werden unter Annahme der Mitwirkung saurer Thiosulfate diskutiert.

Thioschwefelsäure zerfällt bekanntlich in wäßriger Lösung sofort nach dem Freisetzen aus ihren Salzen, im wesentlichen unter Bildung von Schwefel und schwefliger

¹⁾ XVI. Mitteil.: M. SCHMIDT und G. TALSKY, Z. analyt. Chem. 166, 274 [1959].