

Tabelle IV.

6,75 cm³ enthalten: 2 cm³ Extrakt, 1 cm³ Phosphat-Bicarbonat, 0,6 mg Mg⁺⁺; ausserdem je nach Versuch 50 mg Glucose, 30 mg Glykogen, die angegebenen Mengen Nucleotid. — 43,8 mg% anorg. P. — 2 Stdn. 37°.

	Substrat	mg		P Abnahme	Milch- säure gebildet
		Adenyl- säure	Inosin- säure		
I	Glucose	—	—	0	2
II	„	—	2,0	14,8	84
III	„	—	4,0	15,6	94
IV	„	—	5,0	14,8	84
V	„	—	6,0	15,6	118
VI	„	0,25	—	19,9	166
VII	„	2,5	—	24,3	172
VIII	„	3,75	—	27,5	—
IX	„	2,5	4,0	24,5	177
X	„	3,75	4,0	29,6	193
XI	Glykogen	2,5	—	6,8	89
XII	„	—	4,0	10,6	—

Zusammenfassung.

Inosinsäure wirkt in Extrakten der Retina als Co-Enzym sowohl beim Glykogen- als auch beim Glucoseabbau. Das Ausmass der mit Inosinsäure in den verschiedenen Retina-extrakten erzielten Aktivierung zeigt, im Vergleich mit Adenylsäure als Co-Enzym, beträchtlichere Schwankungen. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass Inosinsäure bei der Glykogen-phosphorylierung relativ wirksamer ist als bei der Glucose-phosphorylierung.

Basel, Augenklinik der Universität.

78. Darstellung und einige physikalische Eigenschaften der
1-Chlor-2, 3, 4, 6-tetra-p-toluolsulfonyl-glucose

von A. L. Bernoulli † und H. Stauffer.

(27. IV. 40.)

I. Einleitung.

Untersuchungen über die Cellulose-ester der p-Toluolsulfosäure veranlassten uns, diese Versuche auf Glucose zu übertragen. Da der Aufbau der Glucose im Vergleich zu dem der Cellulose einfacher ist, lässt sich auch die entstehende Tosyl-glucose („Tosyl“ = p-Toluolsulfonyl)¹⁾ besser identifizieren.

¹⁾ Vgl. K. Hess, R. Pfleger, A. 507, 48 (1933).

Unsere Absicht war, einen Glucose-ester darzustellen, der möglichst viele Tosylgruppen enthalten sollte. Weniger substituierte Glucose-ester dieser Säure sind bereits bekannt: Aus den entsprechenden Acetonverbindungen wurden von *Freudenberg* und *Ivers*¹⁾ die 3-Tosyl-*d*-glucose und von *Ohle* und *v. Vargha*²⁾ die 6-Tosyl-*d*-glucose isoliert. Ferner sind verschiedene Mischester mit andern Säuren bekannt, von denen einige hier erwähnt seien. *Helferich* und *Klein*³⁾ stellten die β -1,2,3,4-Tetra-acetyl-6-tosyl-*d*-glucose, die β -1,2,3,6-Tetra-acetyl-4-tosyl-*d*-glucose, *Freudenberg* und *Ivers*¹⁾ die β -1,2,4,6-Tetra-acetyl-3-tosyl-*d*-glucose, *Helferich* und *Gootz*⁴⁾ die α -1-Tosyl-2,3,4,6-tetra-acetyl-*d*-glucose, *Freudenberg*, *Burkhart* und *Braun*⁵⁾ die 2,4,6-Triacetyl-3-tosyl-*d*-glucose dar. *Hess* und *Kinze*⁶⁾ erhielten aus Tritosylstärke durch Abbau mit Eisessig und Bromwasserstoff die α -1-Brom-2,3,6-tritosyl-4-acetylglucose. Durch Behandeln mit Quecksilber(II)-chlorid führten sie dieses Bromderivat in die entsprechende Chlorverbindung über. Dieselbe α -1-Chlor-2,3,6-tritosyl-4-acetylglucose entsteht auch bei der Einwirkung von Tosylchlorid und Pyridin auf α , β -2,3,6-Tritosyl-4-acetylglucose.

Ebenso wie bei den Celluloseversuchen liessen wir Tosylchlorid im Überschuss in Gegenwart von Pyridin auf Glucose einwirken. Aus dem Reaktionsgemisch isolierten wir Chlor-tetratosylglucose. Da nach den Versuchen von *Hess* und *Kinze*⁶⁾ unter diesen Versuchsbedingungen die aldehydische Hydroxylgruppe in 1-Stellung immer chloriert wird (wie oben erwähnt, bildet sich aus 2,3,6-Tritosyl-4-acetylglucose durch Behandeln mit Tosylchlorid 1-Chlor-2,3,6-tritosyl-4-acetylglucose), muss das Chloratom in unserer Verbindung in der 1-Stellung stehen. Dieselbe Erscheinung beobachteten auch *Colley*⁷⁾ und *Freudenberg* und Mitarbeiter⁸⁾, die durch Einwirkung von Säurechloriden auf Zucker eine Chlorierung der aldehydischen Hydroxylgruppen erhielten. Zur eindeutigen Klärung der Stellung des Chlors tauschten wir es mit Silberoxyd in Methylalkohol gegen die Methoxygruppe aus. Diese Reaktion findet nur in der Wärme statt, was auf eine gewisse Reaktionsträgheit der Chlorverbindung schliessen lässt. (Diese Beobachtung deckt sich mit den Feststellungen von *Hess* und *Kinze*⁹⁾ für die Chlor-tritosyl-acetylglucose.) Es entsteht das β -1-Methyl-tetratosylglucosid.

1) *K. Freudenberg* und *O. Ivers*, B. **55**, 929 (1922).

2) *H. Ohle* und *L. v. Vargha*, B. **62**, 2431 (1929).

3) *B. Helferich* und *W. Klein*, A. **450**, 219 (1926); A. **455**, 178 (1927).

4) *B. Helferich* und *R. Gootz*, B. **62**, 2788 (1929).

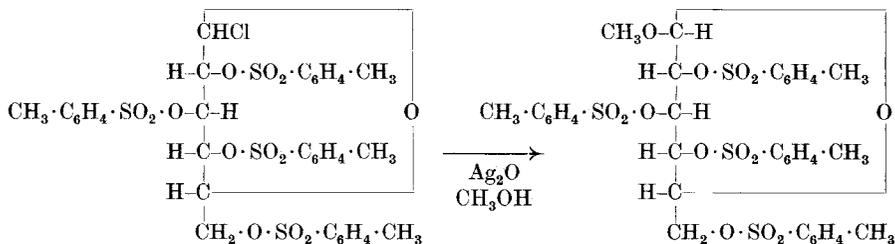
5) *K. Freudenberg*, *O. Burkhart* und *E. Braun*, B. **59**, 719 (1926).

6) *K. Hess* und *L. Kinze*, B. **70**, 1139 (1937).

7) *Colley*, C. r. **70**, 101 (1870).

8) *K. Freudenberg*, *A. Wolf*, *E. Knopf* und *S. H. Zaheer*, B. **61**, 1743 (1928).

9) *K. Hess* und *L. Kinze*, B. **70**, 1139 (1937).



Im Hinblick auf unsere Versuche mit Cellulose stellten wir die Chlor-tetratosyl-glucose auch in Gegenwart von Magnesiumoxyd dar. Die Tosylierung, die bei der Cellulose unter diesen Umständen nicht gelingt, verläuft bei der Glucose genau gleich wie ohne Magnesiumoxyd.

Die Bestimmung der Lichtabsorption, der Molekularrotation und des Dipolmoments sollten unsere Kenntnis dieser Verbindung erweitern.

II. Darstellung der 1-Chlor-2, 3, 4, 6-tetratosyl-glucose und ihre Überführung in das β -1-Methyl-2, 3, 4, 6-tetratosyl-glucosid.

a) 1-Chlor-2, 3, 4, 6-tetratosyl-glucose.

Bei der Darstellung des Glucose-esters der p-Toluolsulfosäure hielten wir uns an die von *Hess* und *Messmer*¹⁾ gegebene Vorschrift für die Veresterung der Glucose mit Säurechloriden der Fettreihe. Die genannten Autoren lassen das Säurechlorid bei tiefer Temperatur in einer Chloroformlösung in Gegenwart von Pyridin auf Glucose einwirken.

4,4 g (= 1 Mol) wasserfreie Glucose werden in 40 cm³ (= 40 Mol) absolutem Pyridin (über Bariumoxyd destilliert) suspendiert. Dazu gibt man tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 46,9 g (= 10 Mol) Tosylchlorid in 70 cm³ Chloroform. Da Erwärmung auftritt, muss mit Eis gekühlt werden. Dann schüttelt man das Reaktionsgemisch 5 Tage lang bei Raumtemperatur. Die Glucose löst sich dabei nach kurzer Zeit auf.

Zur Aufarbeitung gibt man zum Reaktionsgemisch zunächst 4,5 cm³ (= 10 Mol) Wasser, um das überschüssige Tosylchlorid zu verseifen. Nun schüttelt man die Lösung nacheinander zuerst zehnmal mit normaler Schwefelsäure, dann zweimal mit Natriumcarbonatlösung und schliesslich mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion. Bei dieser Reinigung geht das Pyridin in die wässrige Lösung.

Nach dem Trocknen der Chloroformlösung über Natriumsulfat dampft man sie im Vakuum ein, wobei eine braune Schmiere zurück-

¹⁾ *K. Hess* und *E. Messmer*, B. 54, 499 (1921).

bleibt. Diese wird in der Kälte mit Benzol behandelt. Die entstandene Lösung wird im Vakuum auf ein kleineres Volumen eingeeignet und daraus mit Petroläther der Körper als öliges Produkt ausgefällt. Man nimmt ihn in viel Alkohol auf und kocht ihn mit Tierkohle auf dem Wasserbad. Beim Erkalten scheidet er sich in fester Form ab mit einer Ausbeute von 7,1 g = 36%. Zur Reinigung wird er wiederholt aus warmem Alkohol umgeschieden.

Der so erhaltene Ester ist amorph und schmilzt bei 78—80° zu einer hochviskosen Masse, die sich bei dieser Temperatur allmählich zersetzt. Er ist in der Kälte leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Essigsäure-äthylester, Aceton und etwas schwerer in Benzol; in der Wärme auch in Alkohol, aber nur äusserst wenig in Äther.

Man kann die Veresterung auch ohne Chloroform als Lösungsmittel durchführen, man erhält dann aber geringere Ausbeuten.

Bei längerer Reaktionszeit wird ausser dem Chlor in 1-Stellung ein weiteres Chloratom in die Glucose eingeführt. Man erhält die Dichlor-tritosyl-glucose, jedoch stets nur im Gemisch mit dem Monochlorderivat.

Wir wiederholten die Versuche unter Zugabe von 3,5 Mol Magnesiumoxyd auf ein Mol Glucose. Die Veresterung verlief ebenso wie ohne Magnesiumoxyd.

	4,762 mg Subst. gaben 8,705 mg CO ₂ und 1,92 mg H ₂ O
	12,289 mg Subst. gaben 14,060 mg BaSO ₄
	11,671 mg Subst. gaben 2,120 mg AgCl
C ₃₄ H ₃₅ O ₁₃ S ₄ Cl	Ber. C 50,06 H 4,33 S 15,74 Cl 4,35%
(814,97)	Gef. „ 50,03 „ 4,51 „ 15,71 „ 4,49%

Die Analyse zeigt, dass der hergestellte Körper die Monochlor-tetratosyl-glucose ist.

b) β -1-Methyl-2, 3, 4, 6-tetratosyl-*d*-glucosid.

Eine Suspension von 2 g 1-Chlor-2,3,4,6-tetratosyl-glucose und 0,6 g Silberoxyd (frisch gefällt) in 50 cm³ absolutem Methylalkohol wurde zehn Tage lang unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten filtrierten wir den Rückstand von der Lösung ab, wuschen ihn mit weiterem Methylalkohol aus, extrahierten mit heissem Eisessig und trennten vom entstandenen Silberchlorid. Aus der Eisessiglösung fiel beim Abkühlen das β -1-Methyl-2,3,4,6-tetratosyl-*d*-glucosid in kleinen Nadeln aus. Zur Reinigung krystallisierten wir es aus Eisessig um. Smp. 177—178°.

	5,251 mg Subst. gaben 9,945 mg CO ₂ und 2,190 mg H ₂ O
	11,510 mg Subst. gaben 13,300 mg BaSO ₄
C ₃₅ H ₃₈ O ₁₄ S ₄	Ber. C 51,82 H 4,73 S 15,82%
(810,53)	Gef. „ 51,65 „ 4,67 „ 15,87%

Der Körper ist identisch mit der von *Oldham* und *Rutherford*¹⁾ aus β -Methylglucosid und Tosylchlorid dargestellten Verbindung.

¹⁾ *J. W. H. Oldham* und *J. K. Rutherford*, *Am. Soc.* **54**, 366 (1932).

III. Untersuchung einiger physikalischer Eigenschaften.

Wir erhielten Aufklärungen über die Struktur der Chlor-tetratosyl-glucose durch optische und elektrische Messungen.

A. Lichtabsorption.

1. Experimentelle Ausführung.

Zunächst wurde die Lichtabsorption im Vergleich mit der des Methylesters der p-Toluolsulfosäure als Modellkörper bestimmt. Der p-Toluolsulfosäure-methylester wurde nach *Ismailsky* und *Rassorenov*¹⁾ durch Einwirkung von Natronlauge auf Tosylchlorid und Methylalkohol dargestellt.

Die Absorptionskurve des Glucose-esters zeigt Fig. 1, die des Methylesters Fig. 2.

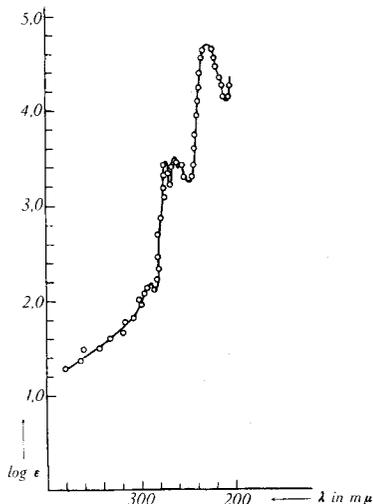


Fig. 1.

Monochlor-tetratosyl-glucose
in Alkohol.

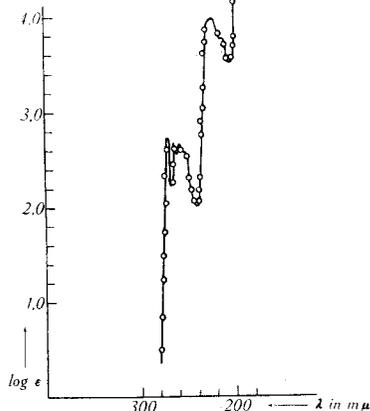


Fig. 2.

Tosylsäure-methylester
in Hexan.

In den Absorptionskurven ist als Ordinate der Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ angegeben. ϵ erhält man aus dem *Beer-Lambert*'schen Gesetz:

$$\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

Die Bestimmung von $\log I_0/I$ geschah hier nach der Methode von *Victor Henri*²⁾. Durch Heranziehen des *Schwarzschild*'schen Gesetzes geht das *Beer-Lambert*'sche Gesetz über in:

$$\epsilon = \frac{n}{c \cdot d} \log_{10} \frac{t}{t_0}$$

¹⁾ W. A. *Ismailsky* und B. A. *Rassorenov*, C. **1923**, III, 748.

²⁾ V. *Henri*, B. **45**, 2819 (1912); **46**, 1804 (1913).

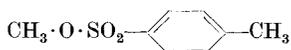
Dabei ist c die molare Konzentration, d die Schichtdicke, t die Belichtungszeit; der Index ${}_0$ bezieht sich auf das in diesem Bereich nicht selektiv absorbierende Lösungsmittel, die Grösse ohne Index auf die Lösung. n ist die *Schwarzschild'sche* Konstante, sie beträgt im Mittel 0,9.

Der benützte Spektrograph war ein *Hilger*-Instrument mit Quarzoptik; als konstante Lichtquelle diente eine Wasserstofflampe, die in dem in Frage kommenden ultravioletten Spektralbereich ein kontinuierliches Spektrum aussendet.

2. Diskussion.

Aus Messungen von *Henri* und *Schou*¹⁾, *Kwiecinski* und *Marchlewski*²⁾, *Goos*, *Schlubach* und *Schröter*³⁾ geht hervor, dass der Glucopyranose-Ring an sich keine Absorption in dem betrachteten Gebiet zeigt, also müssen die Banden durch die Substituenten (Tosylgruppen, Chlor) hervorgerufen sein.

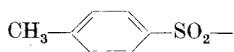
Um den Einfluss der Substituenten schärfer charakterisieren zu können, bestimmten wir die Lichtabsorption eines Modellkörpers (siehe Fig. 2), nämlich des Methylesters der p-Toluolsulfosäure:



in dem die Tosylgruppe einmal vorkommt, die der Glucose-ester viermal enthält.

Die Lichtabsorptionskurve zeigt den gleichen Typus wie die des Glucose-esters, mit dem Unterschied, dass die langwelligste Bande ($\lambda = 290 \text{ m}\mu$) fehlt. Die übrigen Maxima liegen bei den gleichen Wellenlängen, und die langwellige Bande ist ebenso unterteilt wie die mittlere des Glucose-esters. Ein wesentlicher Unterschied ist nur in der Extinktionshöhe zu erkennen.

Die langwelligste Bande des Glucose-esters muss einem Substituenten zuzuordnen sein, den der Methyl ester nicht aufweist, also dem Chlor. Die übrigen Banden sind der Tosylgruppe



zuzuordnen. Sie können auf Grund der Arbeiten anderer Autoren folgendermassen gedeutet werden:

Beim Benzol treten nach Messungen von *Henri*⁴⁾, *Wolf* und *Herold*⁵⁾ und *Pestemer* und *Gübitz*⁶⁾ zwei Hauptbandensysteme auf,

¹⁾ V. *Henri* und S. A. *Schou*, Z. physiol. Ch. **174**, 295 (1928).

²⁾ L. *Kwiecinski* und L. *Marchlewski*, Z. physiol. Ch. **169**, 300 (1927); Bl. [4], **43**, 275 (1928); Z. physiol. Ch. **176**, 292 (1928).

³⁾ F. *Goos*, H. H. *Schlubach* und G. A. *Schröter*, Z. physiol. Ch. **186**, 148 (1933).

⁴⁾ V. *Henri*, J. phys. rad. **3**, 181 (1922).

⁵⁾ K. L. *Wolf* und W. *Herold*, Z. physikal. Ch. [B], **13**, 201 (1931).

⁶⁾ M. *Pestemer* und O. *Gübitz*, Sitzb. Akad. Wiss. Wien [Ib], **143**, 342 (1934).

von denen das langwelligste in acht Einzelbanden zerfällt. Dieses ist einem Sprung der π -Elektronen zuzuordnen, dem Kernschwingungen überlagert sind, so dass durch diese Superposition die acht Einzelbanden entstehen. Führt man Substituenten in den Benzolkern ein, z. B. einen Methylrest oder längere Alkylketten, so wird die langwelligste Teilbande stark überhöht und schärfer ausgeprägt, während die übrigen sieben miteinander verschmelzen. Nach den oben genannten Autoren lässt sich dies mit der Theorie der alternierenden Polaritäten erklären. Die Substituenten haben gegenüber dem Benzolkern eine gewisse elektrische Ladung (polare Gruppen); dadurch influenzieren sie in den aromatischen C-Atomen abwechselnd positive und negative Ladungen, die die Kernschwingungen verstärken, weswegen eigentlich die Teilbanden schärfer hervortreten sollten. Bei der langwelligsten Teilbande ist dies auch der Fall. Da aber die Stärke der Polarisierung im Benzolkern mit wachsender Entfernung von den Substituenten abnimmt, werden die Oszillationsfrequenzen der weiter entfernt liegenden C-Atome nur wenig untereinander verschieden sein, so dass sie miteinander zu einer breiten Bande verschmelzen, in der man die einzelnen Teilbanden nur noch schlecht oder gar nicht voneinander unterscheiden kann. Daraus folgt, dass die erste Teilbande durch eine Kernschwingung entsteht, die in unmittelbarer Nähe des Alkylsubstituenten vor sich geht. Die gleichen Effekte — scharfes Hervortreten der ersten Teilbande mit höherem Extinktionskoeffizienten und Verwaschung der übrigen Banden — haben wir bei beiden p-Toluolsulfosäureestern.

Nach neueren, vor allem quantenmechanischen Überlegungen stellt aber diese Art der Darstellung nur eine grobe Annäherung an die wahren Verhältnisse dar. Besonders warnt *E. Hückel*¹⁾ davor, die Ladungsverteilung in substituierten Benzolen schematisch festzulegen, ehe man sie durch genaue Experimente direkt begründen kann. Obgleich man von einer eindeutigen Theorie über den Zusammenhang von Konstitution und Farbe bei dieser Art von Verbindungen noch weit entfernt ist, glaubt doch *G. Kortüm*²⁾, näherungsweise Folgendes aussagen zu dürfen: Zu dem oben beschriebenen „induktiven“ Effekt kann bei substituierten Benzolen noch der sog. „mesomere“ hinzutreten, nämlich dann, wenn der Substituent das π -Elektronensystem des Benzols erweitert. Das ist dann der Fall, wenn er einsame Elektronenpaare oder Oktettlücken besitzt, so dass mehr „mesomere“ Zustände (in der Ausdrucksweise von *B. Eistert*³⁾) möglich werden als beim Benzol allein. Unter diesen Bedingungen

¹⁾ *E. Hückel*, Z. El. Ch. **43**, 842 (1937).

²⁾ *G. Kortüm*, Z. physikal. Ch. [B], **42**, 39 (1939).

³⁾ *B. Eistert*, Tautomerie und Mesomerie, Gleichgewicht und „Resonanz“, S. 8 (Stuttgart 1938).

soll eine Verwischung der Schwingungsfeinstruktur der langwelligsten Benzolbande eintreten.

Es hat keinen Sinn, im Falle unseres Tosylesters noch nach genaueren Erklärungen zu suchen, denn nach *E. Hückel*¹⁾ bietet die Theorie der di-substituierten Benzole noch weit mehr Schwierigkeiten als die der mono-substituierten, da schon die induktive Rückwirkung der beiden Substituenten aufeinander noch gar nicht abgeschätzt werden kann.

Die kurzwellige Bande unserer Kurven ist gleichfalls dem Benzolkern zuzuordnen, denn nach *Scheibe, Povenz* und *Linström*²⁾ hat das Benzol eine zweite Bande zwischen 204 und 189 m μ , die durch den Einfluss von Substituenten bathochrom verschoben wird. Diese Bande entspricht dem kurzwelligen Teil unserer Kurven. Hervorgerufen wird sie nach *Pestemer, Langer* und *Manchen*³⁾ wahrscheinlich durch höhere Anregungsstufen der π -Elektronen.

Eine selektive Absorption des Schwefelchromophors ist in diesem Gebiet nicht zu erwarten, da nach Messungen von *Mohler*⁴⁾ die Bande des koordinativ gesättigten Schwefelatoms (Edelgaskonfiguration), wie es im Sulfonsäure-ester vorkommt, kurzwelliger liegt als das der Lösungsmittelspektroskopie erreichbare Gebiet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Lichtabsorption des Glucose-esters seine chemische Formel bestätigt.

B. Spezifische Drehung.

Eine entscheidende Frage kann jedoch durch die Messung der Lichtabsorption nicht gelöst werden, nämlich die, ob der Ester in α -(cis) oder β -(trans)-Form vorliegt. Einen Hinweis in dieser Richtung gab uns die Messung der spezifischen Drehung.

1. Messergebnisse.

Die Messungen wurden mit *Lippich's* Halbschattenapparat bei Zimmertemperatur ausgeführt, wobei unter Verwendung von Natriumlicht auf gleiche Dämmerung eingestellt wurde.

1. Einwage: $c/2 = 0,7381$ g gelöst in 50 cm³ Chloroform;

Schichtdicke: $d = 2,2$ dm;

gemessene Drehung: $\varphi = 2,01^\circ$;

spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = \frac{100 \cdot \varphi}{d \cdot c} = 61,89^\circ$.

2. Einwage: $c/4 = 1,3635$ g gelöst in 25 cm³ Chloroform;

Schichtdicke: $d = 2,2$ dm;

gemessene Drehung: $\varphi = 7,36^\circ$;

spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = 61,34^\circ$.

¹⁾ *E. Hückel*. Z. Physik **72**, 310 (1931).

²⁾ *G. Scheibe, F. Povenz* und *C. F. Linström*, Z. physikal. Ch. [B], **20**, 283 (1933).

³⁾ *M. Pestemer, T. Langer* und *F. Manchen*, Sitzb. Akad. Wiss. Wien [IIB], **145**, 546 (1936).

⁴⁾ *H. Mohler*, Helv. **20**, 1188 (1937).

2. Diskussion.

Nach *Hudson*¹⁾ lässt sich auf Grund der Molekularrotation eines Zuckers mit Hilfe der optischen Superposition entnehmen, ob er in der cis- oder trans-Form vorliegt. Zu diesem Zweck wurden die molekularen Drehungsanteile *A* und *B* mit

$$A = \frac{[M]_{\alpha} - [M]_{\beta}}{2}$$

und

$$B = \frac{[M]_{\alpha} + [M]_{\beta}}{2}$$

aus in der Literatur gefundenen Drehungswerten (siehe Tabelle 1) berechnet. Dabei stellt *A* den Drehungsanteil vom C¹ des Glucose-derivates dar und *B* den Anteil der Restmolekel. $[M]_{\alpha}$ und $[M]_{\beta}$ bedeuten die molekularen Drehungen der α -(cis-) bzw. der β -(trans-) Form.

Zusammenstellung der benötigten Literaturzitate.

Tabelle 1.

Nr.		Mol.-Gew.	Mol.-Drehung in CHCl ₃
1	α -1-Chlor-2,3,4,6-acetyl- <i>d</i> -glucose ²⁾ . . .	366,6	+ 60 930
2	2,3,4,6-Tosyl- β -methylglucosid ³⁾ . . .	811	- 5 353
3	α - <i>d</i> -Glucose-penta-acetat ⁴⁾	390	+ 39 624
4	β - <i>d</i> -Glucose-penta-acetat ⁴⁾	390	+ 1 482
5	α -Methylglucosid ⁴⁾	194	+ 30 846
6	β -Methylglucosid ⁴⁾	194	- 6 596

Zur Berechnung von *A* müssen wir die Drehung eines Esters kennen, der am C¹ ein Chloratom hat. Es ist gemäss Angabe 1 die Molekularrotation der α -1-Chlor-2,3,4,6-acetylglucose:

$$[M]_{\alpha}^1 = 60\,930 = +A + B'$$

B' berechnet sich aus Messungen an α - und β -Acetylglucose nach Angabe 3 und 4 wie folgt:

$$B' = \frac{[M]_{\alpha}^3 + [M]_{\beta}^4}{2} = 20\,553, \text{ also}$$

$$A = [M]_{\alpha}^1 - B' = 40\,377$$

Zur Berechnung von *B* benötigen wir die Drehung eines Glucose-esters, der am C², C³, C⁴ und C⁶ eine Tosylgruppe hat. Die

1) *C. S. Hudson*, Bur. Standard. J. Res. **1926**, Nr. **533**, S. 241.

2) *D. H. Brauns*, Am. Soc. **47**, 1280 (1925).

3) *J. W. H. Oldham* und *J. K. Rutherford*, Am. Soc. **54**, 366 (1932).

4) *C. S. Hudson* und *J. K. Dale*, Am. Soc. **37**, 1264 (1915).

Molekularrotation von 2,3,4,6-Tosyl- β -methylglucosid ist nach Angabe 2:

$$[M]_{\beta}^{\circ} = -5\,353 = -A' + B$$

A' wird aus α - und β -Methylglucosid nach Angabe 5 und 6 berechnet:

$$A' = \frac{[M]_{\alpha}^{\circ} - [M]_{\beta}^{\circ}}{2} = 18\,700, \text{ also}$$

$$B = [M]_{\beta}^{\circ} + A' = 13\,347$$

Die spezifische Drehung der α -Form unseres Esters berechnet sich dann folgendermassen:

$$[M]_{\alpha} = [\alpha]_{\alpha} \cdot M = 40\,377 + 13\,347 = 53\,724; M = 815;$$

$$[\alpha]_{\alpha} = \frac{+A + B}{M} = \frac{53\,724}{815} = +65,9^{\circ}$$

Die spezifische Drehung der β -Form erhält man entsprechend:

$$[M]_{\beta} = [\alpha]_{\beta} \cdot M = -40\,377 + 13\,347 = -27\,030; M = 815;$$

$$[\alpha]_{\beta} = \frac{-A + B}{M} = \frac{-27\,030}{815} = -33^{\circ}$$

Da die gemessene spezifische Drehung $[\alpha]_{\beta} = +61,89^{\circ}$ beträgt, zeigt sich gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert für die α -Form.

Die *Hudson'schen* Regeln sind jedoch für Glucoside aufgestellt worden und nicht, wie in unserm Fall, für Halogenosen und dürfen daher nicht ohne weiteres auf die Chlor-tetratosyl-glucose übertragen werden. *Freudenberg* und *Kuhn*¹⁾ konnten nämlich zeigen, dass die optische Aktivität einer Substanz aufs engste mit ihrer Lichtabsorption verknüpft ist. Da aber die Lichtabsorption der Glucose durch die Chlorierung des C¹-Atoms nicht wesentlich verändert wird, wird sich auch ihre molekulare Drehung, z. B. im Vergleich mit den Glucosiden, nicht stark ändern, so dass es wohl zulässig ist, die optische Superposition hier heranzuziehen. Der Vergleich des gemessenen Wertes mit dem berechneten für die α -Form deutet dann darauf hin, dass der Ester in der α -(cis-)Form vorliegt. Aber dieses Resultat ist, wie oben ausgeführt, mit Vorsicht aufzunehmen.

C. Dipolmoment.

Es erschien uns schliesslich von Interesse, das Dipolmoment des Glucose-esters mit dem des Methylesters zu vergleichen.

1. Experimentelle Bestimmung.

Das Dipolmoment μ wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ von Lösungen der Ester bestimmt²⁾.

Es ist:

$$\mu = 0,01237 \cdot 10^{-18} \cdot \sqrt{\left\{ \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \left(M_2 - \frac{d - d_1}{f_2} \cdot \frac{M_1}{d_1} \right) + \frac{3 M_1}{d_1 (\epsilon_1 + 2)^2} \cdot \frac{\epsilon - \epsilon_1}{f_2} \right\} - \{ P_E + P_A \}} \cdot T \text{ c. s. E.}$$

¹⁾ *K. Freudenberg* und *W. Kuhn*, B. **64**, 703 (1931).

²⁾ *H. Mohler*, Helv. **20**, 1447 (1937).

Darin bedeutet:

- ϵ_1 die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels;
- ϵ die Dielektrizitätskonstante der Lösung;
- d_1 die Dichte des Lösungsmittels;
- d die Dichte der Lösung;
- M_1 das Mol.-Gew. des Lösungsmittels;
- M_2 das Mol.-Gew. der gelösten Substanz;
- f_2 der Molenbruch der gelösten Substanz;
- P_E die Elektronenpolarisation = Molrefraktion;
- P_A die Atompolarisation (dafür wurde nach *K. L. Wolf*¹⁾ 10% der Elektronenpolarisation angesetzt);
- T die absolute Temperatur.

Im Zahlenfaktor vor der Wurzel sind nur absolute Konstanten enthalten. Der Koeffizient von T unter der Wurzel stellt die Orientierungspolarisation P_0 dar, die sich in einem dipolhaltigen Dielektrikum im elektrischen Feld einstellt.

Die Messung der Dielektrizitätskonstanten ϵ der Lösung geschah durch die Bestimmung der Kapazität eines Kondensators einmal in Luft, einmal mit der Lösung, denn es ist:

$$C_\epsilon = \epsilon \cdot C_0$$

Dieser Flüssigkeitskondensator ist ein Teil eines elektromagnetischen Schwingungskreises, der auf einen zweiten abgestimmt werden kann. Hat man bei ungefülltem Kondensator Frequenzgleichheit erreicht, so werden die Kreise durch Einbringen der Lösung in den Kondensator gegeneinander verstimmt, und es treten Schwebungen auf, die man durch einen Lautsprecher hörbar machen kann. Durch erneute Abstimmung (mit Hilfe von Drehkondensatoren) bringt man die Schwebungen zum Verschwinden. Die Abstimmkala wird mit Hilfe der *Drude'schen* Flüssigkeiten direkt in Dielektrizitätskonstanten geeicht. Zur Erreichung der notwendigen Temperaturkonstanz taucht der Flüssigkeitskondensator in einen Thermostaten, der auf $20,0 \pm 0,1^0$ gehalten wird.

2. Messergebnisse.

Tabelle 2.

Dipolmoment des Tosylsäure-methylesters.

Lösungsmittel: Benzol ($d_1 = 0,8763$; $\epsilon_1 = 2,285$).

	1	2	3	4
Einwage Ester g	0,0817	0,1922	0,2460	0,3812
Einwage Benzol g	18,8060	20,9140	18,3770	18,5610
Mole Ester	0,0004389	0,001033	0,001322	0,002048
Mole Benzol	0,2409	0,2680	0,2355	0,2378
Molenbruch f_2	0,001819	0,003838	0,005581	0,008536
ϵ	2,349	2,428	2,488	2,595
d	0,8773	0,8786	0,8798	0,8815

$$P_E^{(2)} = 45,4; P_A = 4,5; P_0 = 523,5 \text{ (Mittelwert)}. \quad \mu = 4,85 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

¹⁾ *K. L. Wolf*, Z. physikal. Ch. [B], **2**, 39 (1929).

²⁾ Aus den Atomrefraktionen nach *Landolt-Börnstein* (5. Aufl.) berechnet.

Tabelle 3.

Dipolmoment der 1-Chlor-tetratosyl-glucose.
 Lösungsmittel: Benzol ($d_1 = 0,8763$; $\epsilon_1 = 2,285$).

	1	2	3	4
Einwage Ester g	0,2655	0,2638	0,5400	0,4895
Einwage Benzol g	20,9160	19,5850	32,2210	20,8512
Mole Ester	0,0003258	0,0003237	0,0006626	0,0006006
Mole Benzol	0,2680	0,2509	0,4128	0,2672
Molenbruch f_2	0,001214	0,001289	0,001602	0,002243
ϵ	2,359	2,370	2,394	2,427
d	0,8800	0,8807	0,8816	0,8834

$$P_E^1) = 188; P_A = 19; P_0 = 913 \text{ (Mittelwert)}. \quad \mu = 6,40 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

3. Diskussion.

Vergleicht man das Dipolmoment des Methylesters mit dem des Glucose-esters, so scheint es, als ob im Glucose-ester eine C-Tosylgruppe und die C—Cl-Gruppe (das Moment der C—Cl-Gruppe beträgt nach *Eucken*²⁾ $1,5 \times 10^{-18}$ e. s. E.) für die Entstehung des Dipolmoments verantwortlich zu machen wären, während die Momente der übrigen Tosylgruppen sich gegenseitig zu kompensieren scheinen. Wir haben versucht, mit Hilfe des Dipolmoments des Methylesters und den heute herrschenden Vorstellungen über den Bau der Glucose das Dipolmoment des Glucose-esters theoretisch zu berechnen, haben jedoch Werte erhalten, die sehr viel kleiner als die gemessenen sind.

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurde eine Darstellungsweise der 1-Chlor-2,3,4,6-tetratosyl-glucose beschrieben. Durch ihre Überführung in das Tetratosylmethylglucosid wurde bewiesen, dass das Chloratom in 1-Stellung steht.

2. Es wurde gezeigt, dass die Lichtabsorption der Chlor-tetratosyl-glucose mit ihrer chemischen Formel im Einklang steht, wobei die Lichtabsorption des Methylesters der Tosylsäure als Modellkörper verwendet wurde.

3. Auf Grund der Messung der spezifischen Drehung wurde es wahrscheinlich gemacht, dass der Glucose-ester in der α -(cis-)Form vorliegt.

4. Die Dipolmomente des Glucose- und des Methylesters wurden gemessen.

Wir danken Herrn Dr. *H. Mohler* bestens für seine Unterstützung bei den Lichtabsorptions- und Dipolmomentmessungen.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt.

¹⁾ Aus den Atomrefraktionen nach *Landolt-Börnstein* (5. Aufl.) berechnet.

²⁾ *A. Eucken*, Grundriss der physikalischen Chemie, S. 509 (Leipzig 1934).