

Synthese einiger Glykoside.

Von Kazutosi NISIZAWA.

(Eingegangen am 9. April 1941.)

Seit einigen Jahren habe ich mich als einer der Mitarbeiter von Herrn Prof. Dr. T. Miwa mit dem Spezifitätsproblem der Glykosidasen beschäftigt⁽¹⁾. Die Substrate, die zu dieser Fermentforschung nötig sind, haben wir meist synthetisch dargestellt. Im folgenden soll über die Synthese einiger neuen und wichtigen Glykoside kurz berichtet werden.

Zu diesem Zwecke kam in erster Linie eine ausgezeichnete Methode von B. Helferich und Mitarbeitern⁽²⁾ zur Anwendung, worin das Zinkchlorid bei der Synthese der α -Glykoside und die *p*-Toluolsulfonsäure bei der β -Glykoside je als spezifischer Katalysator wirken.

Bei den vorliegenden Versuchen liess sich dieses Verfahren meist mit dem befriedigenden Erfolg durchführen, jedoch ergaben sich bei einigen Fällen, wie es auch Helferich selbst nicht selten angetroffen waren, abweichende Resultate. So wurden bei der Darstellung des β -Galaktosids von *p*-Oxyacetophenon, Guajakol und *m*-Kresol unter Anwendung von *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator stets ein Gemisch von α - und β -Form erzeugt. Wenn man anstatt der *p*-Toluolsulfonsäure das Zinkchlorid anwendete, so bildete sich bei dem *p*-Oxyacetophenon- und Guajakolgalaktosid auch dasselbe Gemisch, aber mit einem geringen Überschuss von α -Form. Daraus konnte ich das *p*-Oxyacetophenon- α - und - β -galaktosid sowie das Guajakol- α - und - β -galaktosid kristallisiert erhalten. Die so gewonnenen β -Formen dieser Galaktoside haben sich mit denjenigen, welche aus Acetobromgalaktose dargestellt wurden, als identisch erwiesen. Hingegen soll das Gemisch von α - und β -Form, das bei der Synthese des *m*-Kresolgalaktosids mit *p*-Toluolsulfonsäure gebildet wurde, als wahres Mischkristall betrachtet werden. Dafür spricht der Befund: (1) dass der Schmelzpunkt dieses Produktes ($175-8^\circ$), welcher sich durch Umkristallisieren nicht ändert, höher als jeder der beiden Formen (α -Form $150-2^\circ$, β -Form $166-7^\circ$) liegt, und (2) dass die Trennung der beiden Komponenten voneinander nicht erzielt werden konnte, trotzdem ich unter verschiedenen Reaktionsbedingungen verarbeitet hatte, was jedoch bei den gewöhnlichen Gemischen, wie *p*-Oxyacetophenon- oder Guajakolgalaktosid, ohne grosse Schwierigkeit erreicht wurde. Während es B. Helferich⁽³⁾ gelungen war, reines *m*-Kresol- β -*d*-galaktosid mit *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator herzustellen, konnte ich doch es nicht erhalten, obschon ich unter genau denselben Bedingungen wie Helferich versucht hatte. Führt man aber diese Synthese mit Zinkchlorid und bei einer Temperatur von 100° aus, so gewinnt man glatt das reine *m*-Kresol- α -*d*-galaktosid, dagegen wiederum dasselbe Mischkristall von α - und β -Form, wenn die Reaktions-

(1) *Acta Phytochim. (Japan)*, **10** (1937), 155; *Hattori-Hökikai Kenkyū Shōroku*, **7** (1939), 155.

(2) *Ber.*, **66** (1933), 378.

(3) *Ann.*, **514** (1934), 228.

temperatur auf 125–128° gesteigert wird. Zur Synthese des β -Galaktosids von Salicylaldehyd, Methylsalicylat, 1:3:5-Xylenol und Isoeugenol sowie auch *n*-Butanol diente ausschliesslich die klassische Methode, indem Acetobromgalaktose und Phenole bzw. *n*-Butanol mit Hilfe von Alkali oder von Silberoxyd bzw. Silbercarbonat kondensiert wurden.

Beschreibung der Versuche.

(1) *Guajakol- β -d-galaktosid.* 50 g β -Pentacetyl-*d*-galaktose (1 Mol) wurden mit 38 g Guajakol (2.5 Mol) und 0.65 g *p*-Toluolsulfonsäure in einem Ölbad von 125–128° 120 Min. unter dauerndem Rühren erhitzt. Die dunkelbraune Schmelze wurde nach dem Erkalten in etwa 300 ccm Benzol aufgenommen, die Lösung wurde 2 mal mit Wasser, dann mehrmals mit etwa 8-proz. Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in Äthanol aufgenommen und in Eisschrank gestellt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden ferner 3 mal aus 40 ccm Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 6.4g, d.i. 11.0% d.Th. Schmp. 65–69° (nicht scharf). $[\alpha]_D^{20} = +0.63^\circ \times 7.3949 / 0.0409 \times 1.478 \times 1 = +77.0^\circ$ (in Chloroform). Gefunden: C, 55.34, 55.53; H, 6.02, 5.98. Berechnet für $C_{21}H_{26}O_{11}$: C, 55.47; H, 5.68%.

Das erhaltene Produkt ist aber nicht einheitlich, sondern es stellt ein Gemisch von α - und β -Form dar, so dass die Trennung der beiden Formen folgendermassen vorgenommen wurden. 9.5g Tetracetat in 40 ccm absolutem Methanol wurden mit 2 ccm N/5-Natriummethylat 60 Min. unter Rückfluss gelinde erhitzt. Danach wurde die Lösung mit etwas Tierkohle behandelt, auf etwa 15 ccm eingedampft und übernacht im Eisschrank aufbewahrt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden von der Mutterlauge, die vornehmlich α -Form enthielt, abfiltriert und durch 2 maliges Umkristallisieren aus Methanol gereinigt. Ausbeute 1.0g. Schmp. 203–204°. $[\alpha]_D^{20} = -0.42^\circ \times 8.8880 / 0.0424 \times 0.9875 \times 2 = -44.64^\circ$ (in Wasser).

Dass dieses Produkt die β -Verbindung ist, ist daraus zu ersehen dass sein Drehungsvermögen sowie sein Schmelzpunkt mit denjenigen des aus Acetobromgalaktose folgendermassen hergestellten Galaktosids übereinstimmten. 25g Acetobrogalaktose und 15g Guajakol wurden in Aceton gelöst und mit 5g Natriumhydroxyd in wenig Wasser versetzt. Die Lösung wurde 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und unter verminderter Druck eingedampft. Der ölige Rückstand wurde zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mehrmals mit Wasser gewaschen und schliesslich in etwa 30 ccm heissem Methanol aufgenommen und die nach dem Abkühlen sofort ausgeschiedenen Kristalle wurden aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausbeute 9.5g (34.4% d. Th.). Schmp. 100–102°, $[\alpha]_D^{20} = -0.30^\circ \times 13.3285 / 0.0807 \times 1.481 \times 2 = -16.71^\circ$ (in Chloroform). Gefunden: C, 55.21, 55.04; H, 6.09, 5.75. Berechnet für $C_{21}H_{26}O_{11}$: C, 55.47; H, 5.68%.

Durch Verseifen von 8.0g Tetracetat in 50 ccm wasserfreiem Methanol mit 2 ccm N/5-Natriummethylat erhält man 3.2g Guajakol- β -d-galaktosid. Es wurde aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 203–204°. $[\alpha]_D^{20} = -0.45^\circ \times 5.0261 / 0.0506 \times 1.005 \times 1 = -44.48^\circ$ (in Wasser). Gefunden: C, 54.66, 54.85; H, 6.60, 6.59. Berechnet für $C_{19}H_{24}O_7$: C, 54.54; H, 6.30%.

(2) *Guajakol- α -d-galaktosid.* Die methanolische Mutterlauge (etwa 15 ccm), die bei dem voranstehenden Versuch nach Entfernung von Guajakol- β -d-galaktosid zurückblieb, wurde eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Beim Aufbewahren im Eisschrank schieden sich allmählich Kristalle aus, die nach einigen Tagen abgesaugt und mehrmals aus Wasser umkristallisiert wurden. Aus 9.5g Tetracetat wurde etwa 1g Produkt mit $[\alpha]_D$ von etwa +200° gewonnen. Die erhaltene Substanz ist aber noch mit einer geringen Menge von β -Form beigemengt. Weitere Reinigung gelingt man am besten über Acetylterivat. 1.2g Substanz wurden mit 10 ccm Pyridin und 7 ccm Essigsäureanhydrid 5 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen. Das ausgeschiedene Acetat wurde nach Aufgewahren übernacht im Eisschrank zweimal aus Äthanol umkristallisiert, woraus man 1.6g reines Tetracetylguajakol- α -d-galaktosid erhielt. Schmp. 82–84°. $[\alpha]_D^{20} = +2.28^\circ \times 13.2187 / 0.0587 \times 1.4688 \times 2 = +227.6^\circ$ (in Chloroform). Gefunden: C, 55.18; H, 5.74. Berechnet für $C_{21}H_{26}O_{11}$: C, 55.47; H, 5.68%.

Durch Verseifen wurden aus 1g Acetat 0.35g reines Guajakol- α -d-galaktosid gewonnen. Schmp. 140–142°, $[\alpha]_D^{21}=+2.01^\circ \times 8.9520/0.0478 \times 0.9947 \times 2=+211.4^\circ$ (in Wasser). Gefunden: C, 54.13, 54.24; H, 6.64, 6.77. Berechnet für $C_{13}H_{20}O_6$: C, 54.54; H, 6.30%.

Zur Darstellung von Guajakol- α -d-galaktosid, ist es vorteilhaft, das Zinkchlorid anstelle der *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator anzuwenden, denn die α -Form wird hierbei mit etwas verbesserter Ausbeute gebildet. 30g β -Pentacetyl-d-galaktose (1 Mol) wurden mit 22.5g Guajakol (2.5 Mol) und 1.6g Chlorzink 120 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei (1). Der nach dem Verdampfen des Benzols zurückbleibende Sirup wurde in etwa 30 ccm heissem Äthanol gelöst, der beim Erkalten kristallinisch erstarrte. Das Produkt wurde solange aus Äthanol umkristallisiert bis das Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung völlig verschwindet. Ausbeute 4.2g (12.0% d. Th.). Schmp. 65–69° (nicht scharf). $[\alpha]_D^{18}=+0.97^\circ \times 7.4883/0.0573 \times 1=+84.7^\circ$ (in Chloroform). Gefunden: C, 55.25, 55.26; H, 5.98, 5.84. Berechnet für $C_{13}H_{20}O_6$: C, 55.47; H, 5.68%.

Aus dem Drehungswert der erhaltenen Substanz erweist sich dieses Produkt wiederum als ein Gemisch beider Komponenten. Liess man diese Reaktion bei 125° während 90 Min. vor sich gehen, so wurde ebenfalls dasselbe Gemisch erzeugt wie bei dem eben beschriebenen Verfahren, aber mit etwas schlechterer Ausbeute.

(3) *m*-Kresol- α -d-galaktosid. 30g β -Pentacetyl-d-galaktose (1 Mol), 24g *m*-Kresol (3 Mol) und 1.2g Chlorzink wurden 120 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nachdem die Schmelze in gleicher Weise wie bei (1) aufgearbeitet wurde, erhielt man daraus nach dem Umkristallisieren aus 30 ccm Äthanol 5.5g reines Tetraacetat (16.3% d. Th.). Schmp. 75–76°. $[\alpha]_D^{17}=+2.77^\circ \times 13.3257/0.0700 \times 1.4806 \times 2=+178.0^\circ$ (in Chloroform). Gefunden: C, 57.39, 57.79; H, 6.11, 5.94. Berechnet für $C_{13}H_{20}O_6$: C, 57.50; H, 5.93%.

Das durch Verseifen mit Natriummethylat gewonnene *m*-Kresol- α -d-galaktosid schmolz nach 3.5-stündigem Trocknen in Vakuum über Phosphorpentoxid bei 100° bei 150–152°. $[\alpha]_D^{19}=+1.61^\circ \times 8.9400/0.035 \times 0.9933 \times 2=+207.0^\circ$ (in Wasser). Gefunden: C, 57.20, 57.00; H, 6.72, 7.04. Berechnet für $C_{13}H_{18}O_6$: C, 57.77; H, 6.67%.

Wenn man aber diese Synthese bei 125–128° ausführt, so wird ein Gemisch gewonnen, welches aus gleicher Menge von α - und β -Form besteht. Dabei ist zu bemerken, dass man immer dasselbe Gemisch erhält, gleichgültig ob man als Katalysator Zinkchlorid oder *p*-Toluolsulfonsäure anwendet. Dagegen gewannen B. Helferich und Mitarbeiter⁽³⁾ das β -Dervat, indem sie die Reaktion bei 100° mit *p*-Toluolsulfonsäure durchführten und zur Verseifung anstatt des Natriummethylats *n*-Natronlauge anwandten. Zur Darstellung von β -Form habe ich auch genau nach ihrer Vorschrift verarbeitet, jedoch konnte ich nicht die β -Form sondern immer dieselbe Mischung von α - und β -Derivat erhalten. $[\alpha]_D^{18}=+0.72^\circ \times 100/0.4444 \times 2=+81.0^\circ$ (in Wasser). Aus diesem Drehungswert ergibt sich, dass das erhaltene Produkt ein Gemisch von gleicher Menge der α - und β -Form darstellt (α -Form: +207.0°, β -Form: –44.3°). Der Schmelzpunkt des Produktes liegt bei 175–178°. Also ist er höher als der Schmelzpunkt von beiden Formen (α -Form: 150–152°, β -Form: 166–167°). Präparat dargestellt mit Chlorzink als Katalysator. Gefunden: C, 57.94, 58.05; H, 6.88, 6.69%. Präparat dargestellt mit *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator. Gefunden: C, 58.27, 58.05; H, 6.82, 6.88. Berechnet für $C_{13}H_{18}O_6$: C, 57.77; H, 6.67%.

Dieser Mischkristall kann man auch erhalten, wenn man die gleiche Menge von reinen α - und β -Derivaten zusammen in Wasser löst und daraus auskristallisieren lässt.

(4) *p*-Oxyacetophenon- β -d-galaktosid. 28g Acetobromgalaktose (1 Mol), 18g *p*-Oxyacetophenon (2 Mol) und 5.5g Natriumhydroxyd (2 Mol) wurden in verdünntem Aceton gelöst. Nach 4 Tagen wurde das Aceton abgedampft, der sirupöse Rückstand mehrmals zuerst mit 1-proz. Natronlauge dann mit Wasser gewaschen und schliesslich in wenig Methanol gelöst. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle wurden durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt. Erhalten 16.5g (52.0% d. Th.). Schmp. 146–147°. $[\alpha]_D^{28}=-0.52^\circ \times 4.3724/0.0503 \times 0.8745 \times 1=-51.69^\circ$ (in Benzol). Gefunden: C, 56.46, 56.60; H, 5.91, 5.89. Berechnet für $C_{22}H_{20}O_{11}$: C, 56.63; H, 5.56%.

Weiter habe ich versucht, dieses Galaktosid mit *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator herzustellen. Unter den folgenden Reaktionsbedingungen wurde unerwarteterweise nur das α -Derivat erzeugt. 10g β -Pentacetyl-d-galaktose (1 Mol), 8.3g *p*-Oxyacetophenon (2.5 Mol) und 0.13g *p*-Toluolsulfonsäure wurden 90-minutenlang bei 128°

erhitzt. Aufarbeitung wie bei 1). Erhalten etwa 1g Tetracetat. Schmp. 155–157°. $[\alpha]_D^{25}=+2.56^\circ \times 13.2730/0.055 \times 1.475 \times 2=+209.0^\circ$ (in Chloroform). Gefunden: C, 56.51, 56.74; H, 5.70, 5.68. Berechnet für $C_{22}H_{26}O_{11}$: C, 56.63; H, 5.56%.

(5) *p-Oxyacetophenon- α -d-galaktosid*. 14.3g β -Tentacetyl-d-galaktose (1 Mol), 7.5g *p*-Oxyacetophenon (2 Mol) und 1.5g Zinkchlorid wurden 90 minutenlang bei 127–128° erhitzt. Nach der Aufarbeitung wie bei 1), erhielt man 1.6g reines Tetracetat. Ausbeute 9.4% d. Th. Schmp. 155–157°. $[\alpha]_D^{25}=+0.90^\circ \times 7.2925/0.0215 \times 1.4585 \times 1=+209.0^\circ$ (in Chloroform). Gefunden: C, 56.65, 56.33; H, 5.52, 5.73. Berechnet für $C_{22}H_{26}O_{11}$: C, 56.63; H, 5.56%.

Aus 2.8g Tetracetat wurden 0.9g *p*-Oxyacetophenon- α -d-galaktosid nach der Verseifung mit Natriummethylat gewonnen. Schmp. 158–160°. $[\alpha]_D^{25}=+0.87^\circ \times 4.9945/0.0192 \times 1=+226.2$ (in Wasser). Gefunden: C, 56.51, 56.64; H, 6.19, 5.98. Berechnet für $C_{11}H_{18}O_7$: C, 56.37; H, 6.04%.

(6) *o-Oxybenzaldehyd- β -d-galaktosid*. 1.5g Salicylaldehyd (1 Mol) und 11g Acetobromgalaktose (2 Mol) wurden in 10 ccm Chinolin gelöst, mit 6g frisch hergestelltem Silberoxyd (2 Mol) versetzt (Kühlen in Wasser). Die beim Reiben mit Glasstab erstarrende Masse wurde zuerst mit etwa 500 ccm 25-proz. Essigsäure mehrmals in Portionen gewaschen, von der Waschflüssigkeit durch Dekantieren und Zentrifugieren völlig abgetrennt, und der Rückstand mit etwa 50 ccm heißem Methanol extrahiert. Nachdem das Silbersalz abfiltriert worden war, wurde die methanolische Lösung stark eingeeigt und übernacht in Eisschrank aufbewahrt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden 2 mal aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 1.2g (21.6% d. Th.). Nach dem Trocknen bei 78° im Vakuum über Phosphorpentoxyd, schmolz das Produkt bei 107–109°. $[\alpha]_D^{25}=-0.30^\circ \times 13.2650/0.101 \times 1.474 \times 2=-13.74^\circ$ (in Chloroform). Gefunden: C, 55.80; H, 5.58. Berechnet für $C_{21}H_{24}O_{11}$: C, 55.74; H, 5.31%.

Nach dem Verseifen erhielt man das freie Galaktosid. Es ist in Wasser sowie in Äthanol sehr schwer löslich. Das Umkristallisieren erfolgte aus etwa 500 facher Menge Wasser. Schmp. 237–239°. $[\alpha]_D^{20}=-0.08^\circ \times 100/0.1667 \times 2=-23.6^\circ$ (in Wasser). Gefunden: C, 54.87, 54.68; H, 5.78, 5.58. Berechnet für $C_{13}H_{16}O_7$: C, 64.92; H, 5.63%.

(7) *Methylsalicylat- β -d-galaktosid*. 3.7g Methylsalicylat (1 Mol) und 20g Acetobromgalaktose (2 Mol) wurden in 20 ccm Chinolin gelöst, mit 12g Silberoxyd (2 Mol) unter Wasserkühlung versetzt, wobei das Gemisch zur teigartigen Masse erstarrte. Daraus wurde nach der Aufarbeitung wie bei (6) 4.8g Tetracetat gewonnen, das durch Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt wurde. Ausbeute etwa 40% d. Th. Schmp. 116–117°. $[\alpha]_D^{25}=-0.22^\circ \times 13.2752/0.0752 \times 1.475 \times 2=-13.16^\circ$ (in Chloroform). Gefunden: C 54.85, 54.88; H, 5.49, 5.28. Berechnet für $C_{22}H_{26}O_{12}$: C, 54.77; H, 5.39%.

Durch Verseifen mit Natriummethylat wurde das freie Galaktosid erhalten, das aus Äthanol umkristallisiert wurde. Schmp. 171–172°. $[\alpha]_D^{22}=-0.45^\circ \times 8.9622/0.0500 \times 0.9958 \times 2=-40.1^\circ$ (in Wasser). Gefunden: C, 53.61, 53.33; H, 5.74, 5.60. Berechnet für $C_{11}H_{18}O_8$: C, 53.50; H, 5.73%.

(8) *1:3:5-Xylenol- β -d-galaktosid*. 25g Acetobromgalaktose (1 Mol), 14.9g Xylenol (2 Mol) und 5g Natriumhydroxyd (2 Mol) wurden in verdünntem Aceton gelöst und 4 tagelang bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach dem Verdampfen des Acetons wurde der sirupöse Rückstand, nachdem man ihn mehrmals mit Natronlauge und Wasser gewaschen hatte, in etwa 40 ccm Äthanol gelöst, woraus das Tetracetat durch vorsichtigen Wasserzusatz kristallin ausgeschieden und aus wenig Methanol umkristallisiert wurde. Ausbeute 8.6g, d.i. 24.6% d. Th. Schmp. 116–117°. $[\alpha]_D^{25}=-0.17^\circ \times 7.8805/0.0400 \times 0.8756 \times 2=-19.0^\circ$ (in Benzol). Gefunden: C, 58.54, 58.45; H, 6.34, 6.31. Berechnet für $C_{22}H_{26}O_{10}$: C, 58.41; H, 6.19%.

Durch Verseifen des so erhaltenen Tetracetyl-xylenol- β -d-galaktosids wurde das freie Galaktosid gewonnen, das aus etwa 17 facher Menge 30-proz. Äthanol umkristallisiert wurde. Aus 7.6g Tetracetat wurden 2.2g reines Galaktosid gewonnen. Schmp. 193–194°. $[\alpha]_D^{22}=-0.74^\circ \times 9.0480/0.0775 \times 1.00 \times 2=-43.0^\circ$ (in Wasser). Gefunden: C, 59.13, 58.97; H, 7.14, 7.12. Berechnet für $C_{11}H_{20}O_6$: C, 59.15; H, 7.04%.

(9) *Isoeugenol- β -d-galaktosid*. 19.0g Acetobromgalaktose (1 Mol), 15.0g Isoeugenol (2 Mol) und 4.0g Natriumhydroxyd (2 Mol) wurden in verdünntem Aceton gelöst und 4 tagelang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der nach dem Verdampfen des Acetons zurückbleibende Sirup wurde mehrmals mit Natronlauge und Wasser gewaschen und in etwa 40ccm Äthanol gelöst. Durch vorsichtigen Wasser-

zusatz bis zur bleibenden Trübung erhielt man daraus das Tetracetat, das aus Methanol umkristallisiert wurde. Ausbeute 6.5g (etwa 20% d. Th.). Schmp. 140–141°. $[\alpha]_D^{25} = -0.70^\circ \times 7.8925 / 0.0600 \times 0.8769 \times 2 = -52.5^\circ$ (in Benzol). Gefunden: C, 58.43, 58.43; H, 6.12, 5.86. Berechnet für $C_{21}H_{30}O_{11}$: C, 58.29; H, 6.07%.

Das durch Verseifen mit Natriummethylat gewonnene Isoeugenol- β -d-galaktosid ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und scheidet sich aus Alkohollösung als gallertartige Masse aus. Zur Analyse wurde die aus Wasser mehrmals umkristallisierte Substanz 3-stundenlang bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet. Schmp. 196–198°. $[\alpha]_D^{20} = -0.29^\circ \times 9.2361 / 0.219 \times 1.0262 \times 2 = -59.6^\circ$ (in 1.78 n-Natronlauge). Gefunden: C, 58.68, 58.85; H, 6.81, 6.48. Berechnet für $C_{16}H_{22}O_7$: C, 58.87; H, 6.72%.

(10) *Phenol- α -d-galaktosid.* Das Tetracetat wurde nach Vorschrift von B. Helferich und Mitarbeitern⁽²⁾ mit Zinkchlorid als Katalysator dargestellt. Sie schmolz bei 131–132° und zeigte eine spezifische Drehung von +175.5° (in Chloroform). Durch Verseifen mit Natriummethylat wurde das freie Galaktosid gewonnen. Aus 50-Proz. Äthanol umkristallisiert, enthielt es noch 1 Mol Kristallwasser und schmolz bei 88–90°. $[\alpha]_D^{17} = +2.70^\circ \times 8.7580 / 0.061 \times 0.9730 \times 2 = +199.2^\circ$ (in Wasser). Gefunden: C, 52.40, 52.45; H, 6.53, 6.59. Berechnet für, $C_{12}H_{16}O_6 \cdot H_2O$: C, 52.55; H, 6.57%.

Das Kristallwasser kann durch 4 stündiges Trocknen bei 110° im Vakuum über Phosphorpentoxid weggeschaffen werden und so gewonnene Substanz schmilzt unscharf bei 138–142°.

(11) *Butanol- β -d-galatosid.* Man liess 30g Acetobromgalaktose (1 Mol) und 28g Silbercarbonat (1.4 Mol) in 300 ccm wasserfreiem Butylalkohol unter dauerndem Rühren bei 60° reagieren, bis die Bromreaktion mit Silbernitrat aus der Lösung völlig verschwunden ist (etwa 80 Min.). Nachdem der Niederschlag von Bromsilber abfiltriert war, wurde das Filtrat unter verminderter Druck eingeeengnet und in etwa 200 ccm Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde zuerst mit 5-proz. Sodalösung dann mit Wasser mehrmals gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in etwa 30 ccm. Äthanol gelöst und mit Wasser zur beginnenden Trübung versetzt. Durch Reiben und Kühlen erhielt man ein kristallines Produkt. Ausbeute 13.5g, d.i. (45% d. Th.). Aus wenig absolutem Alkohol umkristallisiert, schmolz das Tetracetat bei 60–62°. $[\alpha]_D^{20} = -0.60^\circ \times 7.6022 / 0.2172 \times 1.520 \times 1 = -13.8^\circ$ (in Chloroform). Gefunden: C, 53.63, 53.94; H, 6.85, 6.93. Berechnet für $C_{18}H_{28}O_{10}$: C, 53.46; H, 6.93%.

12g Acetylverbindung wurden durch Kochen mit 10 ccm 0.1 n-Natriummethylat in 50 ccm. Methanol verseift. Nach Verdampfen des Methanols wurde der Rückstand in etwa 30 ccm Aceton gelöst und vorsichtig mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt. Beim Abkühlen im Eisschrank kristallisierte das freie Galaktosid aus. Ausbeute 5.0g. Das Produkt wurde durch Lösen in Aceton und Fällen mit Petroläther gereinigt. Schmp. 99–100°. $[\alpha]_D^{15} = -0.42^\circ \times 9.1117 / 0.2500 \times 1.0124 \times 2 = -8.4^\circ$ (in Wasser). Gefunden: C, 50.22, 50.48; H, 8.57, 8.29. Berechnet für $C_{10}H_{20}O_6$: C, 50.84; H, 8.47%.

(12) *p-Kresol- α -d-glucosid.* Eine Mischung von 20g β -Pentacetyl-d-glucose (1 Mol), 17g *p*-Kresol (3 Mol) und 1.4g Zinchlorid wurde 90 Min. auf 128–130° erhitzt. Das stark dunkelbraun gefärbte Reaktionsprodukt wurde in Benzol aufgenommen, mit Natronlauge und Wasser gewaschen, wobei die farbige Substanz im Gegensatz zu den anderen Fällen nicht in Natronlauge überging. Die Benzollösung wurde zur Trockenheit verdampft und der Rückstand in Äthanol gelöst. Da das Tetracetyl-glucosid daraus nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde es ohne weiteres verseift. Dazu wurde die äthanolische Lösung verdampft, mit 100 ccm Methanol und 10 ccm 0.1 n-Natriummethylatlösung versetzt und 3 stundenlang gekocht. Danach wurde die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 2.0g. Schmp. 190–191°. $[\alpha]_D^{18} = +1.20^\circ \times 4.9840 / 0.0335 \times 0.997 \times 1 = +178.0$ (in Wasser). Gefunden: C, 57.78, 57.84; H, 6.86, 6.63. Berechnet für $C_{13}H_{18}O_6$: C, 57.75; H, 6.71%.

Ein Teil des so erhaltenen Glucosids wurde in Tetracetat zurückgewandelt. 0.80g Glucosid wurden mit 12 ccm Essigsäureanhydrid und 7 ccm Pyridin 2 stundenlang bei 75–80° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in etwa 300 ccm Eiwasser gegossen,

wobei sich das Tetracetat, nach dem Stehen übernacht, teils kristallinisch, teils amorph ausschied. Es wurde aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 0.95g (73% d. Th.). $[\alpha]_D^{25} = +4.59^\circ \times 18.2405 / 0.1275 \times 1.4712 \times 2 = +162.0^\circ$ (in Chloroform). Gefunden: C, 57.34, 57.54; H, 5.87, 5.83. Berechnet für $C_{11}H_{20}O_{10}$: C, 57.50; H, 5.93%.

(13) *Guajakol- α -d-glucosid.* 50g β -Pentacetyl-d-glucose (1 Mol), 48g Guajakol (3 Mol) und 4g Chlorzink wurden unter mechanischem Rühren 3.5 Stdn. auf 130–132° erhitzt. Weitere Aufarbeitung wurde wie bei (1) durchgeführt. Das Reaktionsprodukt liess sich aber, wie bei dem *p*-Kresol-glucosid, dabei nicht kristallinisch erhalten, so wurde es ohne weiteres mittels Natriummethylats verseift. Nach dem Verseifen wurde die stark braune Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand in etwa 15 ccm 50-proz. Äthanol aufgenommen und im Eisschrank gestellt. Nach einigen Tagen schieden sich allmählich Kristalle von Guajakol- α -d-glucosid beim häufigen Reiben mit Glasstab aus. Sie wurden durch starkes Absaugen von der sirupösen Mutterlauge getrennt und mit Äthanol nachgewaschen. Ausbeute 3.6g. Durch 3 maliges Umkristallisieren aus etwa 50-proz. Äthanol erhielt man ein Produkt, dessen Schmelzpunkt und Drehungsvermögen sich durch weitere Umkristallisation nicht änderte. Die im Vakuum-Exsikator getrocknete Substanz enthält noch 1 Mol Kristallwasser, das beim 4-stündigen Trocknen bei 110° im Vakuum über Phosphorpentoxid entweicht. Das kristallwasserfreie Glucosid zeigt den Schmelzpunkt von 150–153° und das Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{18} = +156.4^\circ$. Ausbeute 1.0g. Gefunden: C, 51.58, 51.36; H, 6.67, 6.74. Berechnet für $C_{13}H_{18}O_7 \cdot H_2O$: C, 51.31; H, 6.57%. $[\alpha]_D^{18} = +1.21^\circ \times 4.9802 / 0.0387 \times 0.9960 \times 1 = +156.4^\circ$ (in Wasser).

Es wurde versucht, aus diesem Glucosid mit Pyridin und Essigsäureanhydrid das Tetracetat zu gewinnen, jedoch gelang es mir nicht, trotzdem man unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ausprobiert hatte, das kristallisierte Produkt zu erhalten. Die amorphe, aus Eisessiglösung mit Wasser umgefällte Substanz zeigte die spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{15} = +1.69^\circ \times 13.2929 / 0.0446 \times 1.477 \times 2 = +170.5^\circ$ (in Chloroform).

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. T. Miwa, für seine stete Leitung und wohlwollende Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen. Auch bin ich dem Iwata-Institut für Pflanzenbiochemie für die Freundlichkeit in der Durchführung einiger Elementaranalysen zu Dank verbunden.

Der Hattori-Hökō-Gesellschaft dankt Prof. Miwa für die finanzielle Unterstützung zu dieser Arbeit.

*Botanisches Institut, Tokyo Universität
für
Literatur und Wissenschaft.*