

**151. Wilhelm Koenigs und Eduard Knorr: Ueber einige Derivate des Traubenzuckers und der Galactose.**

[Mittheilung<sup>1)</sup> aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 20. März 1901.)

Durch Behandlung von Traubenzucker mit Acetylchlorid hat Colley<sup>2)</sup> die sogenannte Acetochlorhydrose,  $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4$ , dargestellt, welche bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure überging in die krystallisierte Acetonitrose<sup>3)</sup>,  $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4.O.NO_2$ . Colley giebt an, dass es ihm nur zwei Mal gelungen sei, die Acetochlorhydrose in krystallisiertem Zustande zu erhalten, während dieselbe gewöhnlich einen farblosen zähen Syrup bilde.

A. Michael<sup>4)</sup> und nach ihm Dronin<sup>5)</sup>, sowie Hugh Ryan<sup>6)</sup> liessen die Acetochlorhydrose, welche sie ebenfalls in Form eines Syrups gewannen, einwirken auf die Kaliumsalze von Phenolen und erhielten so eine ganze Reihe von gut charakterisierten Glucosiden. H. Ryan hat auch aus der Galactose mittels Acetylchlorid ein entsprechendes amorphes Derivat dargestellt, welches er als Acetochlorgalactose<sup>7)</sup> bezeichnet, während er die isomere Verbindung von Colley Acetochlorglucose nennt.

Bei Versuchen über das Verhalten der Acetochlorhydrose empfanden wir es als einen grossen Uebelstand, dass man bei der syrupösen Beschaffenheit dieser Verbindung keine genügende Garantie für die Reinheit derselben besitzt. So hatten Erwig und Königs schon früher unter den Producten der Reduction von Acetochlorglucose mit Eisessig und Zink oder Eisenfeile die Pentacetylglucose vom Schmp. 112° aufgefunden, von der wir aber damals nicht wussten, ob dieselbe nicht etwa schon in dem syrupösen Ausgangsmaterial enthalten war. Nach Hugh Ryan soll in der That jene Pentacetylglucose entstehen durch Einwirkung von viel überschüssigem Acetylchlorid auf trockne Glucose.

<sup>1)</sup> Vgl. unsere kurze Notiz: »Ueber einige Derivate des Traubenzuckers« (die Acetobromoglucose und einige Umsetzungsproducte derselben) in den Sitzungsberichten der math.-phys. Klasse der königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften Bd. 80, 108 [1900] und das Referat im Chem. Centralblatt 1900 II, 179.

<sup>2)</sup> Colley, Annales de chimie et de physique (IV) 21, 363 [1870].

<sup>3)</sup> Colley, Compt. rend. 76, 436 [1873].

<sup>4)</sup> Michael, American chem. Journal 1, 305 [1879]; 6, 336 [1885].

<sup>5)</sup> Dronin, Bull. soc. chim. [3] 13, 5.

<sup>6)</sup> Hugh Ryan, Journ. Chem. Soc. 75, 1054 [1899].

<sup>7)</sup> E. Fischer u. E. F. Armstrong, Sitzungsber. der königl. preussischen Akademie der Wissenschaften (7. Febr. 1901) 7, 123.

Es gelang uns nun, durch Behandlung von Traubenzucker mit 5 Mol.-Gew. Acetylchlorid das der Acetochlorglucose entsprechende Bromderivat, die »Acetobromglucose«  $C_6H_7O(O.C_2H_3O)Br$ , zu gewinnen. Dieselbe krystallisiert leicht, und ihre Reinheit lässt sich durch die Bestimmung des Schmelzpunktes rasch controlliren. Die Acetobromglucose ist rechtsdrehend, schmilzt bei  $88-89^\circ$  und reducirt kochende Fehling'sche Lösung. Das Halogen lässt sich in derselben mit ähnlicher Leichtigkeit vertreten wie in der Acetochlorhydrose.

Beim Schütteln einer Lösung von Acetobromglucose in Eisessig mit Silberacetat wird das Brom durch die Acetoxygruppe ( $O.C_2H_3O$ ) ersetzt unter Bildung der bei  $131^\circ$  schmelzenden Pentacetylglucose,  $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_5$ .

Durch Umsetzung der Acetobromglucose mit Phenolkalium und mit  $\beta$ -Naphtolkalium in absolutem Methylalkohol erhielten wir neben Essigsäuremethylester das Phenolglucosid  $C_6H_7O(OH)_4 \cdot OC_6H_5$  von Michael und das  $\beta$ -Naphtolglucosid  $C_6H_7O(OH)_4 \cdot OC_{10}H_7$  von Hugh Ryan.

Am bemerkenswertesten erscheint uns aber die Leichtigkeit, mit welcher das Brom ausgetauscht wird gegen Methoxyl oder Aethoxyl, wobei  $\beta$ -Alkylglucoside oder deren Acetylervariate entstehen. Schüttelt man die Lösung der Acetobromglucose in absolutem Methyl- oder Aethyl-Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur mit Silbercarbonat, so entwickelt sich reichlich Kohlensäure, und es bilden sich die bisher noch nicht bekannten, schön krystallisirenden Tetracetylverbindungen des  $\beta$ -Methyl- resp.  $\beta$ -Aethyl-Glucosids  $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4 \cdot OCH_3$ , resp.  $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4 \cdot OC_2H_5$ . Dieselben Verbindungen entstehen auch beim Schütteln der betreffenden alkoholischen Lösungen der Acetobromglucose mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von Silber nitrat, wodurch sofort das Brom quantitativ ausgefällt wird. Diese Tetracetylalkylglucoside sind linksdrehend, reduciren nicht mehr kochende Fehling'sche Lösung und werden durch Schütteln mit Normal-Natronlauge oder mit Barytwasser bei Zimmertemperatur leicht verseift zu  $\beta$ -Methylglucosid und  $\beta$ -Aethylglucosid. Die letztere Verbindung konnten wir allerdings nicht in krystallisiertem Zustand, sondern nur in Form eines zähen, farblosen Syrups gewinnen. Dieselbe lässt sich durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren sowohl wie auch — analog dem  $\beta$ -Methylglucosid nach E. Fischer — durch 24-stündiges Erwärmen mit Emulsin und Wasser auf  $37^\circ$  spalten in Aethylalkohol und Traubenzucker, während die Enzyme der Hefe ohne Einwirkung sind. Das  $\beta$ -Methylglucosid entsteht auch bei längerem Stehen einer Lösung von Acetobromglucose in absolutem Methylalkohol. Aethylalkohol wirkt bedeutend träger ein. Die Tetracetyl- $\beta$ -Alkylglucoside können auch durch Erwärmen von Acetobromglucose

in Methyl- oder Aethyl-Alkohol mit Baryumcarbonat oder mit Pyridin gewonnen werden.

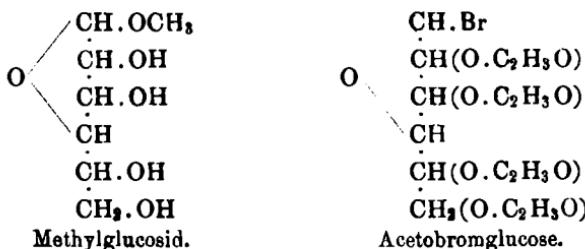
Bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acetobromglucose in Chloroform wurde das Brom durch den Salpetersäurerest verdrängt, und es resultierte die prächtig krystallisirte »Acetonitrose« (oder Acetonitroglucose)  $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4.O.NO_2$  von Colley.

Die in der folgenden Tabelle vereinigten Derivate des Traubenzuckers sind aus der Acetobromglucose erhalten worden und gehören daher derselben stereochemischen  $\beta$ -Reihe an. Man wird also die bei  $131^\circ$  schmelzende Pentacetylglucose jetzt zweckmässig als  $\beta$ - und nicht mehr als  $\alpha$ -Verbindung bezeichnen müssen. Die eingeklammerten Vorzeichen sollen an die Drehungsrichtung der betreffenden Derivate erinnern.

- (+) Acetobromglucose, Schmp.  $89^\circ$ ,  $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4Br$ .
- (+) Pentacetylglucose, Schmp.  $131^\circ$ ,  $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4(O.C_2H_3O)$ .
- (+) Phenolglucosid, Schmp.  $172^\circ$ ,  $C_6H_7O(OH)_4.OC_6H_5$ .
- $\beta$ -Naphtolglucosid, Schmp.  $184-186^\circ$ ,  $C_6H_7O(OH)_4.OC_{10}H_7$ .
- (-) Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid, Schmp.  $105^\circ$ ,  $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4.OCH_3$ .
- (-) Tetracetyl- $\beta$ -Aethylglucosid, Schmp.  $107^\circ$ ,  $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4.OC_2H_5$ .
- (-)  $\beta$ -Methylglucosid, Schmp.  $104-105^\circ$ ,  $C_6H_7O(OH)_4.OCH_3$ .
- (-)  $\beta$ -Aethylglucosid (syrupförmig),  $C_6H_7O(OH)_4.OC_2H_5$ .
- (+) Acetonitroglucose, Schmp.  $151^\circ$ ,  $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4.O.NO_2$ .

Das Tetracetyl- $\alpha$ -Methylglucosid, welches wir aus dem  $\alpha$ -Methylglucosid nach dem Liebermann'schen Acetylierungsverfahren darstellten, schmilzt bei  $101^\circ$  und ist rechtsdrehend.

Da die Acetobromglucose sich glatt in Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid und in  $\beta$ -Methylglucosid überführen lässt, so ergiebt sich aus der von E. Fischer begründeten Structurformel des  $\beta$ -Methylglucosids ohne Weiteres diejenige der Acetobromglucose.



Die dem  $\alpha$ -Methylglucosid entsprechende stereoisomere  $\alpha$ -Acetobromglucose konnten wir aus der Mutterlauge von der  $\beta$ -Verbindung nicht isoliren.

Die Zugehörigkeit des Phenolglucosids zur  $\beta$ -Reihe der Glucoside folgt übrigens nicht nur aus ihrer Bildung aus der  $\beta$ -Acetobromglucose, sondern sie ist schon von E. Fischer aus dem Umstand abgeleitet worden, dass das Phenolglucosid (und ferner auch das Salicin, Arbutin, Coniferin) ebenso wie das  $\beta$ -Methylglucosid wohl von Emulsin, nicht aber von den Enzymen der Hefe hydrolysiert wird. Da Rohrzucker und Maltose dagegen sich nach E. Fischer dem  $\alpha$ -Methylglucosid ähnlich verhalten und nicht durch Emulsin, wohl aber durch die Hefen-Enzyme gespalten werden, so gehören diese beiden wichtigen Disaccharide zur Reihe der  $\alpha$ -Glucoside.

Der glatte Uebergang der Acetobromglucose einerseits in die Pentacetylglucose vom Schmp.  $131^{\circ}$  und andererseits in die Acetonitroglucose legte den Gedanken nahe, zu versuchen, die Acetonitroglucose aus jener leicht zugänglichen und beständigen Pentacetylverbindung darzustellen. Das gelingt nun in der That mit überraschender Leichtigkeit bei Einwirkung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Chloroform. Die nunmehr sehr leicht darstellbare, schön krystallisirende Acetonitroglucose haben wir etwas eingehender untersucht und fanden, dass der in derselben enthaltene Salpetersäurerest in ähnlich glatter Weise gegen andere Radicale ausgetauscht werden kann wie das Brom in der Acetobromglucose. So wird durch Erwärmung von Acetonitroglucose mit Natriumacetat und Eisessig die Pentacetylglucose vom Schmp.  $131^{\circ}$  regeneriert. Ebensogut gelang die Ueberführung in Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid durch Erwärmung der Acetonitroglucose mit Methylalkohol und Baryumcarbonat oder Pyridin. Ferner liess sich auch die Bildung von Phenolglucosid aus Acetonitroglucose nachweisen, indessen müssen in diesem Falle die günstigsten Versuchsbedingungen erst noch ermittelt werden. Die Darstellung einer stereoisomeren ( $\alpha$ )-Acetonitroglucose aus der bei  $112^{\circ}$  schmelzenden Pentacetylglucose ist uns nicht gelungen.

Mit gutem Erfolg haben wir nun die in der Traubenzucker-Reihe erprobte Methode auf die krystallisierte Pentacetylgalactose übertragen. Durch Behandlung derselben mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Chloroform erhielten wir die bisher nicht bekannte Acetonitrogalactose, welche wir in Tetracetyl- $\beta$ -Methylgalactosid überführen konnten. Die letztere Verbindung ging bei der alkalischen Verseifung über in das  $\beta$ -Methylgalactosid von E. Fischer.

In der folgenden kleinen Tabelle haben wir diese gut krystallisirenden Derivate der Galactose zusammengestellt, welche derselben stereochemischen ( $\beta$ )-Reihe angehören.

- (+) Pentacetylgalactose, Schmp.  $142^{\circ}$ ,  $C_6H_{12}O(O.C_2H_3O)_4.(O.C_2H_3O)$ .
- (+) Acetonitrogalactose, Schmp.  $93-94^{\circ}$ ,  $C_6H_{12}O(O.C_2H_3O)_4.O.NO_2$ .

- (—) Tetracetyl- $\beta$ -Methylgalactosid, Schmp. 93—94°,  
 $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4.OCH_3.$   
 (+)  $\beta$ -Methylgalactosid, Schmp. 175°,  $C_6H_7O(OH)_4.OCH_3.$

Die beiden ersten Verbindungen dieser Reihe reduciren kochende Fehling'sche Lösung, die beiden letzten dagegen nicht. Da sich das  $\beta$ -Methylgalactosid nach E. Fischer's Aetherificirungsverfahren nur in geringer Menge — bis zu 5 pCt. — neben sehr viel  $\alpha$ -Galactosid bildet, so dürfte für die Darstellung der  $\beta$ -Verbindung das neue Verfahren den Vorzug verdienen.

Wir sind zur Zeit mit Versuchen beschäftigt, in derselben Weise die höchsten Acetylierungsstufen von solchen Kohlehydraten, welche Osazone liefern und Fehling'sche Lösung reduciren, in die zugehörigen »Acetonitrosen« und Alkylglucoside überzuführen. So darf man vielleicht hoffen, dass es gelingen wird, aus den Octacetylverbindungen des Milchzuckers und der Maltose, welche beiden Disaccharide sich ja nach den Versuchen von Will und Lenze<sup>1)</sup> ohne Invertirung vollständig nitrieren lassen, die Methylglucoside zu gewinnen, welche sich nach dem Aetherificirungsverfahren nicht darstellen liessen.

Der nachfolgende experimentelle Theil zerfällt in die drei Hauptabschnitte: 1. Acetobromglucose, 2. Acetonitroglucose, 3. Acetonitrogalactose. In jeder dieser Rubriken sind die zugehörigen Umwandlungsproducte beschrieben. Zum Schluss sind knrz einige Versuche erwähnt zur Synthese von Disacchariden mit Hülfe der Acetobrom- und Acetonitro-Glucose, welche bisher nicht zu dem gewünschten Ziel geführt haben, die wir indessen unter anderen Bedingungen fortzusetzen gedenken.

### Experimenteller Theil.

#### I. $\beta$ -Acetobromglucose, $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4Br.$

##### 1) Darstellung und Eigenschaften derselben.

5 g reiner, wasserfreier, fein gepulverter Traubenzucker, bei 100° getrocknet, werden mit 17 g Acetylchlorid (5 Mol.) in einem mit Glas-Kugeln beschickten langhalsigen Rundkolben digerirt, der mittels einer kleinen Turbine in Rotation gehalten und durch ein Chlorcalciumrohr vor Zutritt von Feuchtigkeit geschützt wird. Nach kurzer Zeit tritt bei Zimmertemperatur Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Man kühlte nun zweckmässig den Kolben mit Eiswasser und lässt denselben unter Lichtabschluss so lange rotieren, bis aller Traubenzucker gelöst ist, was nach etwa 6 Stunden der Fall ist.

Das syrupöse, schwach gelblich gefärbte Reactionsproduct wird dann in reinem Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Eis-

<sup>1)</sup> Will und Lenze, diese Berichte 31, 68 [1898].

wasser, dem etwas Bisulfit zugesetzt ist, darauf mit eiskalter überschüssiger Sodalösung und schliesslich wiederum mit Eiswasser geschüttelt und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Lässt man nun die abfiltrirte Aetherlösung im Vacuumexsiccator verdunsten, so scheidet sich die Acetobromglucose als schwach gelbliche Krystallmasse ab; dieselbe wird zwischen Filtrerpapier scharf ausgepresst. Die Menge dieses Bromderivats betrug 3.9 g. Zur völligen Reinigung wurde daselbe nochmals aus reinem, völlig trocknem Aether umkristallisiert, bis es den constant bleibenden Schmelzpunkt 88—89° zeigte. Die Ausbeute an diesem reinen Product betrug im besten Fall 2.9 g, also 58 pCt. vom Traubenzucker.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuumexsiccator über Aetzkali, Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Die Verbrennung wurde mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale ausgeführt. Das Brom wurde im ersten Falle nach Carius, im zweiten Falle durch Erwärmen der Substanz mit verdünnter Salpetersäure und überschüssigem Silbernitrat im offenen Gefäss bestimmt.

0.2123 Sbst.: 0.3153 CO<sub>2</sub>, 0.0912 H<sub>2</sub>O. — 0.1455 Sbst.: 0.0673 AgBr.  
— 0.1474 Sbst.: 0.0670 AgBr.

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>9</sub>Br. Ber. C 40.88, H 4.62, Br. 19.46.  
Gef. » 40.50, » 4.77, • 19.68, 19.34.

Die Acetobromglucose krystallisiert aus reinem trockuem Aether, in welchem sie sehr leicht löslich ist, in strahlig angeordneten, glänzenden, weissen Nadeln. Sie ist kaum löslich in Wasser. Von Aceton, Chloroform, Essigester und Benzol wird sie leicht aufgenommen. 1 g Substanz braucht etwa 20 ccm absoluten Alkohol zur Lösung bei Zimmertemperatur, in Methylalkohol löst sie sich leichter. Sie lässt sich aus hochsiedendem Ligroin umkristallisiren, in welchem sie in der Kälte nur wenig löslich ist.

Die Acetobromglucose ist stark rechtsdrehend. Eine Lösung von 2.339 Substanz in 20 g Chloroform hatte bei 19° das spec. Gewicht 1.481 und zeigte im 1-Decimeterrohr eine Rechtsdrehung von 30° 43'. Hieraus würde sich das specifische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^b = + 198^\circ 10'$  berechnen.

Beim Stehen mit Wasser, rascher beim Erwärmen, wird die Acetobromglucose unter Verseifung gelöst. Schon nach kurzem Stehen mit Wasser lässt sich die Bildung von Bromwasserstoff nachweisen. Fehling'sche Lösung wird beim Kochen sehr rasch reducirt. Man kann die Acetobromglucose in festem Zustande nicht lange aufbewahren. Beim Liegen an der Luft hält sie sich, wenn in flacher Schicht ausgebreitet, einige Zeit, bei Einwirkung von Sonnenlicht aber zersetzt sie sich allmählich, ebenso im geschlossenen Gefäss. Im Exsiccator über Aetznatron auf einer Schale ausgebreitet, hält sie sich länger,

am besten aber in trockner, absolut ätherischer Lösung bei Lichtabschluss.

Zur Prüfung, ob vielleicht in der Mutterlauge von der bei 89° schmelzenden Acetobromglucose ein Stereoisomeres enthalten sei, wurde das Filtrerpapier (oder die Thonscherben), zwischen welchen dasselbe ausgepresst worden war, mit reinem trocknem Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers im Exsiccator blieb ein flüssiger Rückstand, der nicht krystallisiiren wollte. Durch Lösen dieses Rückstandes in absolutem Methylalkohol hofften wir nach längerem Stehen vielleicht das  $\alpha$ -Methylglucosid zu erhalten. Indessen ist es uns nicht gelungen, die Bildung desselben zu constatiren. Ebenso wenig Erfolg hatte die Behandlung von Traubenzucker mit Acetyl bromid ohne Kühlung mit Eiswasser und Verlängerung der Einwirkungsdauer auf 24 Stunden. Das Reactionsproduct wurde ebenso behaupelt wie oben bei der Darstellung der  $\beta$ -Acetobromglucose angegeben wurde. Auch in diesem Falle krystallisierte zunächst — in schlechter Ausbeute — die  $\beta$ -Verbindung aus dem Aether aus, welche durch Aufstreichen auf Thonscherben von der Mutterlauge befreit wurde. Diese Thonscherben wurden mit kaltem absolutem Methylalkohol ausgezogen und diese Lösung mit Silbercarbonat geschüttelt. Selbst nach einwöchentlichem Stehen war die methylalkoholische Lösung noch nicht ganz bromfrei. Es liess sich so lediglich das vierfach acetylierte  $\beta$ -Methylglucosid, nicht aber das gesuchte  $\alpha$ -Derivat gewinnen.

## 2) Ueberführung in die Pentacetylglucose $C_6H_7O(O.C_2H_5O)_5$ , vom Schmelzpunkt 131°.

1 g Acetobromglucose wurde mit 25 ccm Eisessig und 0.8 g Silberacetat bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis eine Probe des Filtrats bromfrei war. Die von den Silbersalzen abfiltrirte Lösung wurde mit Wasser versetzt, mit Soda übersättigt und ausgeäthert. Der Aetherrückstand wurde wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden 0.5 g Pentacetylglucose vom Schmp. 130 — 131° gewonnen, der sich auch nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht mehr änderte.

0.1052 g Sbst.: 0.1882 CO<sub>2</sub>, 0.0581 H<sub>2</sub>O.

$C_{16}H_{29}O_{11}$ . Ber. C 49.23, H 5.64.

Gef. » 48.79, » 5.61.

Eine quantitative Verseifung ergab folgendes Resultat: 0.1690 g Sbst. erforderte nach sechsstündigem Kochen mit 50 ccm Zehntel-Normalschwefelsäure zur Neutralisation — unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator — 71.55 ccm Zehntel-Normalnatronlauge. Die Differenz von 21.55 ccm entspricht 0.1293 g oder 76.51 pCt. Essigsäure, während sich für Pentacetylglucose 76.92 pCt. berechnen.

3) Ueberföhrung in Phenolglucosid  $C_6H_7O(OH)_4 \cdot OC_6H_5$  und  
     in  $\beta$ -Naphtolglucosid  $C_6H_7O(OH)_4 \cdot OC_{10}H_7$ .

1 g Acetobromglucose wurde in 9 ccm Methylalkohol gelöst und mit 1 ccm einer Lösung von 1.88 g Phenol und 1.12 g Kalilauge in 8 ccm Methylalkohol versetzt. Allmählich schied sich Bromkalium aus, und es trat der Geruch von Essigsäuremethylester auf. Nach langem Stehen wurde die Lösung vom ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirt und im Vacuumexsiccatore eingedunstet. Der zähflüssige, harzige, gelb gefärbte Rückstand, der stark nach Phenol roch, wurde mit einigen Tropfen Wasser übergossen, in dem sich fast Alles löste, Kohlensäure eingeleitet, um etwa vorhandenes Phenolkalium zu zer setzen, und dann mit viel reinem Aether übergossen. Am Boden der Schale schied sich eine ölige Schicht ab, welche nach kurzem Kratzen mit dem Glasstab zu einer krystallinischen weissen Masse erstarrte. Zur Entfernung des nicht in Reaction getretenen Phenols wurde der Aether abgegossen und das nahezu feste Product wiederholt mit frischem Aether durchgeknetet. Schliesslich wurde die in Aether unlösliche Substanz mit wenig Wasser auf das Filter gebracht, scharf abgesaugt und wiederholt aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten schieden sich schöne, farblose, lange und feine, verfilzte Nadeln ab, welche nicht mehr nach Phenol rochen, Fehling'sche Lösung nicht reduciren und den Schmp. 172° des Phenolglucosids von Michael zeigten.

Zur weiteren Identificirung wurde 0.1 g dieses Productes längere Zeit mit 5 ccm Normalsalzsäure gekocht und die entstandenen Verseifungsproducte, das Phenol und der Traubenzucker, durch Ueberführung in das Tribromphenol und das Phenylglucosazon, sowie durch die Reduction Fehling'scher Lösung charakterisiert.

Das Phenolglucosid scheint in der wässrigen Lösung von Phenolkalium bedeutend leichter löslich zu sein als in reinem Wasser.

Zur Darstellung des  $\beta$ -Naphtolglucosids<sup>1)</sup> wurde eine Lösung von 4 g Acetobromglucose in 60 ccm absolutem Methylalkohol mit einer methylalkoholischen Lösung von 0.55 g Kalihydrat und 1.5 g  $\beta$ -Naphtol gemischt. Nach dreistündigem Erwärmen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade wurde vom ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirt und das Filtrat eingedampft.

Der Rückstand wurde mit Wasser und mit Aether gewaschen, dann aus Wasser und schliesslich aus Aethylalkohol umkrystallisiert. Es krystallisierten 0.33 g  $\beta$ -Naphtolglucosid in Nadeln aus, welche den Schmp. 186—187° zeigten und kochende Fehling'sche Lösung nicht reduciren.

<sup>1)</sup> Vergl. Hugh Ryan, Journ. Chem. Soc. 75, 1054 [1899].

Eine Probe wurde durch dreistündiges Erwärmen mit  $\frac{1}{2}$ -Normal-Schwefelsäure verseift. Der entstandene Tranbenzucker wurde mittels Fehling'scher Lösung nachgewiesen und das abgespaltene  $\beta$ -Naphtol durch den Krystallhabitus und den Schmp.  $122^{\circ}$  erkannt.

Ausser dem  $\beta$ -Naphtolglucosid hatte sich unter den oben angegebenen Bedingungen auch etwas  $\beta$ -Methylglucosid gebildet.

#### 4. Verhalten der Acetobromglucose gegen Methylalkohol; Bildung von $\beta$ -Methylglucosid, $C_6H_7O(OH)_4OCH_3$ .

1 Theil Acetobromglucose wurde, in der 15-fachen Menge reinen absoluten Methylalkohols gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Lösung nahm bald saure Reaction an. Nach 2–3-tätigem Stehen wurde die Lösung mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt und mit reinem Baryumcarbonat geschüttelt. Um das entstandene Brombaryum in das in absolutem Alkohol unlösliche Chlorbaryum überzuführen, wurde die vom überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirte, neutrale Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt, das Filtrat vom Halogensilber auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen und das alkoholische Extract mit reiner Thierkohle gekocht. Aus der eingegangten Lösung schieden sich schöne, farblose Krystalle ab, die sich als bromfrei erwiesen und unscharf gegen  $108^{\circ}$  schmolzen.

Nach mehrmaligem Umkristallisiren aus absolutem Alkohol oder besser aus sehr viel reinem heissem Essigester, in welch' Letzterem die Verbindung bedeutend schwerer löslich ist, stellte sich der Schmelzpunkt bei  $108-110^{\circ}$  ein, der sich auch nach weiterem Umkristallisiren aus Alkohol, Aceton oder Essigester nicht mehr änderte. Auffallender Weise sank der Schmelzpunkt auf  $104-105^{\circ}$  nach zweistündigem Erwärmen im Dampftrockenschrank.

Die Verbindung ist in Wasser leicht, in Aether kaum löslich. Aus Alkohol krystallisiert dieselbe in harten, glasglänzenden, tafelförmigen Krystallen, aus der 200-fachen Menge heissen reinen Essigesters in schillernden, farblosen Blättchen. Fehling'sche Lösung wird auch beim Kochen nicht reducirt. Als aber eine Probe der Verbindung dreiviertel Stunden im Wasserbad erwärmt und dann mit Natronlauge übersättigt wurde, trat beim Kochen mit Fehling'scher Lösung sofort Reduction derselben ein.

Zur Analyse wurde die aus Essigester umkristallisierte, aschenfreie Verbindung im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1960 g Sbst.: 0.2966 g  $CO_2$ . 0.1293 g  $H_2O$ .

$C_7H_{14}O_8 + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber. C 41.38, H 7.39.

Gef. » 41.27, » 7.33.

In Zusammensetzung, Krystallwassergehalt und in ihrem ganzen Verhalten stimmt also unsere Verbindung überein mit dem  $\beta$ -Methylglucosid von Alberda van Ekenstein<sup>1)</sup>. Sie ist ebenso wie dieses linksdrehend<sup>2)</sup>.

0.7193 g unserer Substanz, in 10 ccm Wasser bei 15° gelöst, drehte bei 15° im 1-dm-Rohr 2°21' nach links. Leider wurde aus Versehen die Bestimmung des specifischen Gewichts der Lösung unterlassen. Wir beabsichtigen, das specifische Drehungsvermögen des von uns aus Acetobromglucose und Methylalkohol erhaltenen Products nach Beschaffung neuen Materials noch nachträglich zu bestimmen.

Aus Acetochlorhydrose (sowohl wie auch aus der bei 134° schmelzenden Pentacetylglucose) hat E. Fischer<sup>3)</sup> durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die methylalkoholische Lösung das  $\alpha$ -Methylglucosid erhalten. Wahrscheinlich bildet sich auch in diesem Falle zunächst die  $\beta$ -Verbindung, welche aber, wie van Ekenstein (l. c.) gezeigt hat, schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die methylalkoholische Salzsäure allmählich in die isomere  $\alpha$ -Verbindung umgelagert wird.

##### 5. Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid, $C_8H_7O(O.C_2H_5O)_4.OCH_3$ .

8.4 g krystallisierte Acetobromglucose wurden in 126 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und mit 8.5 g trocknem, gepulvertem Silbercarbonat bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Anfangs entweicht viel Kohlensäure; wenn die Entwicklung derselben nachlässt — etwa nach einer Stunde —, bringt man die Stöpselflasche, in welcher sich die methylalkoholische Lösung der Acetobromglucose und das Silbercarbonat befinden, in eine Schüttelmaschine und setzt das Schütteln unter zeitweiligem Lüften des Stopfens so lange fort, bis eine Probe der Lösung sich als bromfrei erweist. Das war nach etwa 6 Stunden der Fall.

Jetzt wurde die Lösung vom gebildeten Bromsilber und dem überschüssigen Silbercarbonat abfiltrirt und der Niederschlag mit Aether gut ausgewaschen. Das methylalkoholische Filtrat, welches schwach sauer reagierte, wurde mit Wasser und mit einer geringen Menge reinen Baryumcarbonats versetzt, abfiltrirt, im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet und der Trocken-Rückstand mit Wasser und Aether geschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit Sodalösung und schliesslich mit Wasser ge-

<sup>1)</sup> Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 13, 183 [1894].

<sup>2)</sup> In der vortrefflichen Chemie der Zuckerarten von Lippmann ist in Folge von Verwechslung der Vorzeichen das  $\beta$ -Methylglucosid als rechtsdrehend aufgeführt (II. Auflage S. 229).

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2407 [1893].

waschen und mittelst geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine schön krystallisirte Substanz, welche Fehling'sche Lösung beim Kochen noch schwach reducirt. Nach wiederholtem Umkristallisiren aus möglichst wenig Methylalkohol zeigte die Substanz kein Reductionsvermögen mehr. Sie wurde nun noch aus hochsiedendem Ligroin umkristallisiert. Die Ausbeute an dieser reinen Verbindung, welche das bisher unbekannte Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid darstellt, betrug 3.75 g aus 8.4 g Acetobromglucose. Die Bildung von  $\beta$ -Methylglucosid neben der Tetracetylverbindung liess sich nicht nachweisen.

Das Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid sintert bei 102° und schmilzt bei 104—105°.

Die Substanz, welche sich als brom- und aschen-frei erwies, wurde zur Analyse im Vacuum-Exsiccator getrocknet. Zu den beiden Verbrennungen wurden Präparate von zwei verschiedenen Darstellungen benutzt.

0.1833 g Sbst.: 0.3348 g CO<sub>2</sub>, 0.1005 g H<sub>2</sub>O. — 0.1868 g Sbst.: 0.3400 g CO<sub>2</sub>, 0.1006 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> O <sub>19</sub> (Octacetyldiglucose)	Ber. C 49.56,	H 5.60.
C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub> (Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid)	» 49.72,	» 6.08.
	Gef. • 49.81, 49.64,	• 6.09, 5.98.

Da die Bildung einer Octacetyldiglucose aus der Acetobromglucose nach dem oben beschriebenen Verfahren durchaus nicht unmöglich erschien, und da ferner die Analyse in diesem Falle nicht entscheidend ist, so wurde zur Controlle zunächst eine kryoskopische Bestimmung in reinem Benzol ausgeführt.

1. 0.1502 g Sbst. in 20 g Benzol zeigten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.12°. — 2. 0.4654 g Sbst. in 20 g Benzol eine solche von 0.35°. — 3. 0.6951 g Sbst. in 20 g Benzol eine solche von 0.5°.

Das Mol.-Gew. M wurde also hiernach gefunden

I	II	III	
M	306	326	341.

Für Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub> berechnet sich M=362, für die Octacetyldiglucose C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>19</sub> M=678.

Sprachen schon die kryoskopischen Bestimmungen entschieden zu Gunsten des Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosids, so wurden die letzten Zweifel beseitigt durch die Verseifung mittelst Alkali, wodurch in der That das  $\beta$ -Methylglucosid erhalten wurde.

Die quantitative Verseifung wurde unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator ausgeführt.

1. 0.2313 g Sbst. wurden mit 120 ccm Zehntel-Normalnatronlauge versetzt. Die feingepulverte Substanz löste sich bei gewöhnlicher Temperatur schon nach wenigen Stunden klar auf. Nach eintägigem Stehen wurde titriert; es

wurden zur Neutralisation 94.1 ccm Zehntelnormalschwefelsäure verbraucht. Die Differenz entspricht also 25.9 ccm Zehntelnormalsäure.

2. 1.000 g Sbst., feingepulvert, mit 50 ccm Normalnatronlauge  $1\frac{3}{4}$  Tage lang stehen gelassen unter zeitweiligem Schütteln, war klar gelöst. Zur Neutralisation wurden 38.85 ccm Normalsalzsäure verbraucht. Die Differenz entspricht 11.15 ccm Normalsäure.

Tetracetyl-methylglucosid	Ber. Essigsäure	66.3.
Octacetylglucose	"	70.8.
Gef.	"	67.2, 66.9.

In beiden Fällen konnte das  $\beta$ -Methylglucosid gewonnen werden, bei Verseifungsversuch II 0.2 g, indem die neutralisierten und dann mit einer Spur Soda versetzten Lösungen auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und der Rückstand mit viel heißem Essigester extrahirt wurde. Beim Erkalten krystallisierten concentrisch gruppierte Blättchen aus vom Aussehen des  $\beta$ -Methylglucosids. Dieselben schmolzen lufttrocken unscharf bei  $110^\circ$ ; nach mehrständigem Trocknen bei  $100^\circ$  sank auch in diesem Fall der Schmelzpunkt auf  $104 - 106^\circ$ . Die Substanz zeigte Linksdrehung. Sie stimmt also im Schmelzpunkt, Krystallhabitus, Drehungsvermögen und im Verhalten gegen Lösungsmittel überein mit dem  $\beta$ -Methylglucosid.

Man darf also nach alledem das durch Einwirkung von Silbercarbonat auf die methylalkoholische Lösung der Acetobromglucose erhaltenen Product als das vierfach acetylierte  $\beta$ -Methylglucosid betrachten.

Das Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid besitzt ein grosses Krystallisiervermögen. In besonders schön ausgebildeten, glasglänzenden, derben Krystallen scheidet es sich aus Methylalkohol ab, in welchem es auch in der Kälte ziemlich leicht löslich ist.

Hr. Stephanowitsch hatte die Güte, diese Krystalle im hiesigen mineralogischen Institut zu messen. Hr. Prof. Groth theilte uns die folgenden Resultate dieser Messung mit:

$$m = 110, o = 121, q = 011, s = 021$$

» Rhombisch bisphenoidisch.

$$a : b : c = 0.7634 : 1 : 0.4638.$$

Combinationen:

$$m \{110\}, q \{011\}, s \{021\}, o \{121\}.$$

$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = *74^\circ 43'$$

$$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = *49^\circ 46'$$

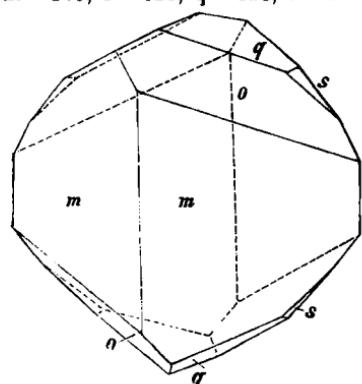
$$o : m = (121) : (110) = 45^\circ 33'$$

$$\text{ber. } 45^\circ 32'$$

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Ebene der optischen Axen (001).

Die Krystalle werden beim Pulvern im Achatmörser sehr stark elektrisch.



(Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid)

Das Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid ist in Aether, Benzol, Essigester, Aceton, Eisessig und Chloroform sehr leicht löslich, bedeutend weniger löslich in heissem, hochsiedendem Ligroin, aus welchem es beim Erkalten schön auskristallisiert. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, aus heissem Wasser kristallisiert es ebenfalls.

Das Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid ist linksdrehend.

2.8955 g Sbst. in 22.159 g Benzol drehten im 1 dm-Rohr  $2^0 25'$  nach links und zeigten ein spec. Gewicht = 0.905 bei  $15^{\circ}$ . Daraus berechnet sich das specifische Drehungsvermögen  $[\cdot\cdot]_D^5 = -23^0 6'$ .

Fehling'sche Lösung wird von Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid auch beim Kochen nicht reducirt.

Dieselbe Verbindung entstand auch, als wir in der Absicht, die Acetonitrose darzustellen, eine concentrirte wässrige Lösung von Silbernitrat auf die in Methylalkohol gelöste Acetobromglucose einwirken liessen.

1 g Acetobromglucose wurde in 8 ccm Methylalkohol kalt gelöst und dazu eine kalte Lösung von 0.5 g Silbernitrat in 8 ccm Methylalkohol und 2 ccm Wasser hinzugegeben und kräftig geschüttelt. Sofort fiel ein reichlicher Niederschlag von Bromsilber aus, von welchem abfiltrirt wurde. Das Filtrat enthielt keine bromhaltige Substanz mehr. Der Niederschlag wurde mit Aether ausgewaschen, das Filtrat mit Baryumcarbonat geschüttelt, um die frei gewordene Salpetersäure zu binden, wiederum filtrirt, im Vacuum-Exsiccator an der Luftpumpe bei Zimmertemperatur eingeengt, darauf mit Wasser versetzt und ausgeäther. Die vereinigten, ätherischen, mit Natriumsulfat getrockneten Lösungen hinterliessen beim Verdunsten 0.5 g schön kristallisierte, farblose Substanz. Dieselbe erwies sich beim Glühen mit Kalium als stickstofffrei. Da sie noch schwach Fehling'sche Lösung reducirete, so wurde sie aus wenig Methylalkohol umkristallisiert, bis sie kein Reduktionsvermögen mehr zeigte. Die Krystalle hatten ganz das Aussehen des Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosids. Nachdem dieselben schliesslich noch aus hochsiedendem Ligroin umkristallisiert waren, schmolz die Substanz bei  $104^{\circ}$  und denselben Schmelzpunkt zeigte auch eine Probe derselben, die zusammengemischt war mit Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid, welches mittels Silbercarbonat dargestellt war.

Hrn. Karl Bernhart verdanken wir die folgende Analyse, welche die Identität des aus Acetobromglucose, Silbernitrat und Methylalkohol erhaltenen Productes mit Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid bestätigt.

0.1988 g Sbst. (im Vacuumexsiccatore getrocknet): 0.3589 g CO<sub>2</sub>, 0.1107 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 49.72, H 6.08.

Gef. • 49.24, » 6.19.

Ferner erhielten wir Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid, als wir 0.5 g Acetobromglucose mit 0.1 g Pyridin und 10 ccm Methylalkohol vier

Stunden am Rückflusskühler im Wasserbad kochten. Beim Eindampfen der farblosen Lösung hinterblieb ein krystallinisch erstarrender Syrup. Derselbe wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser, darauf mit verdünnter Schwefelsäure und schliesslich wiederum mit Wasser ausgeschüttelt und mittels Natriumsulfat getrocknet. Der Aether hinterliess beim Eindampfen das Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 104—105° schmolz, die charakteristische Krystallform zeigte und Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirete.

Am leichtesten lässt sich das Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid gewinnen aus der jetzt so leicht zugänglich gewordenen Acetonitroglucose durch Erwärmen der methylalkoholischen Lösung mit Baryumcarbonat (s. später).

#### 6. Tetracetyl- $\alpha$ -Methylglucosid, $C_6H_7O(O\text{C}_3\text{H}_3\text{O})_4\cdot\text{OCH}_3$ .

Wir haben dasselbe dargestellt behufs Vergleichung mit der isomeren  $\beta$ -Verbindung. Das  $\alpha$ -Methylglucosid gewannen wir nach der vortrefflichen Vorschrift von E. Fischer<sup>1)</sup>.

4 g  $\alpha$ -Methylglucosid wurden eine Stunde lang mit 2 g wasserfreiem Natriumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid im kochenden Wasserbad erhitzt und darauf die Hauptmenge der gebildeten Essigsäure durch Eindampfen in einer Schale auf dem Wasserbade verjagt. Der Rückstand wurde in Eiswasser gegossen, welches mehrmals abgegossen und erneuert wird. Nach mehrstündigem Verweilen unter Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird das Reactionsproduct fest und krystallinisch. Dasselbe wird aufs Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem krystallisiertem Tetracetyl- $\alpha$ -Methylglucosid betrug 4.3 g. Dasselbe schmilzt bei 101°, reducirt nicht Fehling'sche Lösung und ist zum Unterschiede von dem isomeren  $\beta$ -Derivat rechtsdrehend.

Eine Lösung von 0.8092 g Sbst. in 14.2 g Benzol hatte bei 20° das. spec. Gewicht 0.893 und drehte im 1-dm-Rohr 80° 28' nach rechts. Hieraus würde sich berechnen das specifische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = + 175^{\circ} 35'$ .

Die quantitative Verseifung ergab die Anwesenheit von vier Acetylgruppen in dem von uns dargestellten Acetylirungsproduct des  $\alpha$ -Methylglucosids.

1 g Sbst. wurde fein zerrieben mit 50 ccm Normalnatronlauge bei gewöhnlicher Temperatur verseift. Nach zwei Tagen wurde die klare Lösung zurücktitriert unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator. Zur Neutralisation wurden 39 ccm Normal-Salzsäure verbraucht. Die Differenz von 11 ccm Normal-Säure entspricht 66 pCt. Essigsäure, während aus dem Tetracetyl-methylglucosid 66.30 pCt. Essigsäure abgespalten werden sollten.

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 28, 1159 [1895].

Die neutralisierte Lösung wurde durch eine Spur Soda alkalisch gemacht, zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Aceton ausgezogen, die Acetonlösung eingedampft und die zurückbleibende Substanz aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Es konnten so 0.25 g reines  $\alpha$ -Methylglucosid wiedergewonnen werden, welches in farblosen Nadeln vom Schmp. 165—166° krystallisierte.

7. Tetracetyl- $\beta$ -Aethylglucosid.  $C_6H_7O(O.C_2H_5O)_4 \cdot OC_2H_5$ ,  
und  $\beta$ -Aethylglucosid,  $C_6H_7O(OH)_4 \cdot OC_2H_5$ .

Schüttelt man die Lösung von Acetobromglucose in der 25-fachen Menge absoluten Aethylalkohols mit einem grossen Ueberschuss von trockenem Silbercarbonat bei gewöhnlicher Temperatur in einer Stöpselflasche längere Zeit, zunächst mit der Hand unter öfterem Lüften des Stopfens, später in einer Schüttelmaschine, bis kein Brom mehr in Lösung ist, so erhält man das schön krystallisierte Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid, welches in derselben Weise isolirt und gereinigt wird, wie es beim Methylderivat angegeben ist. Auch in diesem Falle entsteht gleichzeitig eine geringe Menge einer Fehling'sche Lösung beim Kochen reducirenden Substanz, welche beim Umkristallisiren des Reactionsproduktes aus kochendem absolutem Alkohol in der Mutterlauge bleibt. Das reine Tetracetyl- $\beta$ -Aethylglucosid reducirt nicht mehr Fehling'sche Lösung beim Kochen. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug etwa 70 pCt. von der angewandten Acetobromglucose.

Das Tetracetyl- $\beta$ -Aethylglucosid krystallisiert aus Alkohol in schönen farblosen Prismen, die bei 106—107° schmelzen. Zur Analyse wurde dasselbe noch aus hochsiedendem Ligroin umkristallisiert, aus welchem sich beim Erkalten verfilzte Nadeln abschieden. Dieselben wurden im Dampftrockenschrank getrocknet. Die Verbrennung wurde von Hrn. Karl Bernhart ausgeführt.

0.1785 g Sbst.: 0.3332 g  $CO_2$ , 0.1041 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{24}O_{10}$ . Ber. C 51.06, H 6.38.

Gef. » 50.91, » 6.38.

Das Tetracetyl- $\beta$ -Aethylglucosid verhält sich gegen Lösungsmittel ähnlich dem Methylderivat. Es ist ebenfalls linksdrehend.

1.6948 g Sbst. in 14.9978 g Benzol gelöst, drehte bei 16.5° im 1 dm-Rohr — 2° 28' nach links. Die Dichte der Lösung betrug 0.898. Daraus würde sich berechnen  $[\alpha]_D^{16.5} = -27^{\circ} 4'$ .

Wie aus dem weiter unten beschriebenen Versuch hervorgeht, bildet sich das Tetracetyl- $\beta$ -Aethylglucosid auch beim Erwärmen von Acetobromglucose mit absolutem Alkohol und Baryumcarbonat.

Wir haben uns vergeblich bemüht, das durch alkalische Verseifung entstehende  $\beta$ -Aethylglucosid in krystallisiertem Zustande zu erhalten.

3.4 g Tetracetyl- $\beta$ -äthylglucosid hatten sich schon nach sechsstündigem Schütteln in der Schüttelmaschine in 100 ccm Normal-Natronlauge klar gelöst. Die mit verdünnter Schwefelsäure und schliesslich mit Essigsäure neutralisierte Lösung wurde zur Trockne verdampft und die Salzmasse zunächst mit absolutem Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug wiederum zur Trockne gebracht und darauf mit kochendem Essigester ausgezogen, der aber beim Einengen lediglich ein farbloses syrupöses Product abschied.

Bei einem zweiten Versuch wurden 4.6 g Tetracetyl- $\beta$ -äthylglucosid mit einer Lösung von 16 g reinem Barythydrat in 300 ccm Wasser in einer Stöpselflasche etwa 20 Stunden in der Schüttelmaschine geschüttelt, die vollständig klare Lösung durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, das Filtrat vom kohlensauren Baryum zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das  $\beta$ -Aethylglucosid hinterblieb beim Eindampfen der alkoholischen Lösung als farbloser Syrup und konnte trotz wiederholten Aufnehmens mit heissem reinem Essigester, in welchem es schwer löslich ist, nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

0.2985 g syrupförmiges, aschenfreies  $\beta$ -Aethylglucosid in Wasser zu 7.5 g gelöst, drehten im 1-Decimeter-Rohr bei  $20^{\circ} 10' 18'$  nach links. Das spec. Gew. der Lösung betrug 1.01. Darnach würde das specifische Drehungsvermögen sein:

$$[\alpha]_D^{20} = -30^{\circ} 7'.$$

Indessen kann dieser Werth bei der syrupösen Beschaffenheit des  $\beta$ -Aethylglucosids keinen Anspruch auf Genauigkeit machen. Dasselbe ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Es reducirt nicht Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Dagegen trat reichliche Abscheidung von Kupferoxydul ein, als eine Probe, die einige Zeit mit Normalsalzsäure erwärmt worden war, mit Soda übersättigt und mit Fehling'scher Lösung aufgekocht wurde.

Die Zugehörigkeit zur Reihe der  $\beta$ -Glucoside documentirt sich auch in dem Verhalten unseres Aethylglucosids gegen Enzyme, indem dasselbe durch Emulsin leicht gespalten wird, während es gegen die Hefe-Enzyme sehr beständig ist.

1.4 g Aethylglucosid wurden in 14 ccm Wasser gelöst und mit 0.7 g Emulsin von E. Merck im geschlossenen Rohr im Brutschrank 24 Stunden auf  $37^{\circ}$  erwärmt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt, der gebildete Alkohol überdestillirt und durch wiederholte fractionirte Destillation angereichert. Derselbe wurde im Destillat nachgewiesen zum Theil durch die Ueberführung in Jodoform, zum anderen Theil durch die Bildung von Benzoësäureäthylester. Der filtrirte Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade stark eingeeengt und dann mit Alkohol versetzt. Das alkoholische Filtrat zeigte starke Rechtsdrehung und reducirt energisch Fehling'sche

Lösung beim Aufkochen. Der abgespaltene Traubenzucker wurde ausserdem noch in das Phenylglucosazon übergeführt, welches sich in reichlicher Menge ausschied und durch seinen Schmelzpunkt identifizirt wurde.

Durch einen Controllversuch mit demselben Emulsin, das mit derselben Menge Wasser ebenso lange auf 37° erhitzt wurde, vergewisserten wir uns, dass weder Traubenzucker noch Alkohol entstanden war. Die Wirksamkeit des angewandten Emulsins hatten wir durch einen Versuch mit Amygdalin erprobt.

Zu dem zweiten Versuch benutzten wir eine untergährige Hefe, welche wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. C. Lintner von der hiesigen Technischen Hochschule verdanken.

Diese Hefe von frischer Gärung entstammte der hiesigen Spatenbrauerei. Hr. Prof. Lintner hatte dieselbe sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, durch ein Gazesieb filtrirt und in dünner Schicht an der Luft getrocknet. 0.5 g  $\beta$ -Aethylglucosid wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 0.2 g dieser Hefe zwei Stunden im Brutschrank auf 40° — welche Temperatur nach den Versuchen von Lintner und Kröber<sup>1)</sup> das Optimum für die invertirende Wirkung der Hefen-Maltase darstellt — erwärmt. Die aufgekochte und filtrirte Lösung zeigte auch nicht das geringste Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Für die Wirksamkeit der betreffenden Hefe spricht der Umstand, dass 0.3 g  $\alpha$ -Methylglucosid<sup>2)</sup> genau unter denselben Bedingungen mit Hefe und Wasser erwärmt, Fehling'sche Lösung beim Aufkochen energisch reducirt.

### *II. Acetonitroglucose (Mononitrotetracetylglucose), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O(O.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>.O.NO<sub>2</sub>.*

Die prächtig krystallisierte »Acetonitrose« (Acetonitroglucose) hat Colley zuerst dargestellt. Er erhielt dieselbe in sehr wechselnden Ausbeuten durch Behandlung von seiner Acetochlorhydrosen mit eiskalter rauchender Salpetersäure. Manchmal betrug dieselbe 75 p.Ct. der Theorie, in anderen Fällen war dieselbe bedeutend schlechter oder gar gleich Null (Colley, Compt. rend. 76, 436 [1873]).

#### *1) Darstellung derselben aus Acetobromglucose.*

Wie schon oben erwähnt, hatten wir vergeblich versucht, die Acetobromglucose durch Umsetzung mit Silbernitrat in wässrig-methylalkoholischer Lösung in die Acetonitrose von Colley überzuführen. Statt dieser Verbindung erhielten wir das Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid. Ueberraschend leicht und glatt erfolgt aber die Verdrängung des

<sup>1)</sup> C. F. Lintner und E. Kröber, diese Berichte 28, 105C [1895].

<sup>2)</sup> Vergl. E. Fischer, diese Berichte 27, 2985 [1894].

Broms durch den Salpetersäurerest ( $\text{O}_2\text{NO}_2$ ) bei Behandlung der Acetobromglucose mit rauchender Salpetersäure in Chloroform.

Man löste 1.1 g Acetobromglucose in 5 ccm trockenem Chloroform und liess diese Lösung unter guter Kühlung einfließen in 20 ccm einer Mischung von gleichem Volumen Chloroform und rauchender Salpetersäure. Die Lösung färbte sich sofort rothbraun von freiem Brom. Nach 5 Minuten wurde die Lösung in Eiswasser gegossen, die Chloroformlösung im Scheidetrichter von der wässrigen Schicht getrennt, darauf successive mit einer Lösung von Natriumacetat, von Bisulfit, von Soda und schliesslich mit Wasser geschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und dann das Chloroform auf dem Wasserbad verjagt. Es hinterblieben 0.8 g Acetonitroglucose, welche aus viel heissem reinem Aether umkristallisiert wurde. Die in harten glänzenden Krystallen ausgeschiedene Verbindung erwies sich als bromfrei und schmolz bei 150—151°, während Colley den Schmelzpunkt seiner Acetonitrose aus Acetochlorhydose zu 145° angibt.

0.2786 g Sbst. (im Vacuum-Exsiccator getrocknet): 9.2 ccm N (18.8°, 719.5 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_{12}\text{N}$ . Ber. N 3.56. Gef. N 3.59.

## 2) Darstellung der Acetonitroglucose aus der Pentacetylglucose vom Schmelzpunkt 130—131°.

Da dieses Pentacetylterivat<sup>1)</sup>, welches man früher irrtümlicher Weise für eine Octacetylglucose hielt, sich nach dem Liebermann'schen Acetylierungsverfahren sehr leicht aus dem Traubenzucker gewinnen lässt, und da dasselbe vor der Acetobromglucose ausserdem noch den Vorzug sehr viel grösserer Haltbarkeit besitzt, so ist dasselbe als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Acetonitroglucose bei Weitem geeigneter als das genannte Bromderivat.

Die beste Ausbeute an der Pentacetylglucose vom Schmp. 131° erzielten wir nach folgendem Verfahren. Wir erwärmen 10 oder 20 g gepulverten, reinen, wasserfreien Traubenzuckers mit der Hälfte geschmolzenem gepulvertem Natriumacetat und 50 resp. 100 ccm Essigsäureanhydrid im Wasserbade. Zu Anfang muss gut umgeschüttelt werden, bis sich alles gelöst hat. Dann erhitzt man noch etwa 1½ Stunden im Wasserbade, giesst die schwach gelb gefärbte Reactionsmasse noch heiss in eine Schale, verjagt die Hauptmenge der gebildeten Essigsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade und übergiesst den Rückstand mit viel Wasser, welches ab und zu erneuert wird. Das anfangs harzig abgeschiedene Acetylierungsproduct wird durch das wiederholte Uebergießen und Durchkneten mit Wasser all-

<sup>1)</sup> Franchimont, diese Berichte 12, 1940 [1879] und Rec. trav. chim. des Pays-Bas 11, 106 [1892]; Herzfeld, diese Berichte 13, 266 [1880].

mählich fest und krystallinisch. Nach 12 - 24-stündigem Verweilen unter Wasser wird dasselbe wiederholt aus Sprit umkristallisiert, bis dasselbe den Schmp. 130—131° zeigt. Die Menge der so gewonnenen reinen Pentacetylglucose ist gewöhnlich noch etwas grösser als die des angewandten Traubenzuckers.

Zur Ueberführung in Acetonitroglucose wird diese Pentacetylglucose in Portionen von 2 g in 10 ccm trocknem Chloroform gelöst. Zu dieser gut mit Eis gekühlten Lösung lässt man eine eiskalte Lösung von 20 ccm rother rauchender Salpetersäure in 30 ccm Chloroform allmählich hinzufliessen. Nach einer halben Stunde wird das Reactionsgemisch in einen Schütteltrichter auf Eis gegossen und die Chloroformlösung abgehoben, darauf mit kalter überschüssiger Sodalösung und schliesslich wieder mit Eiswasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibende Rückstand erstarrt beim Verreiben mit einer geriugten Menge reinen Aethers zu einer krystallinischen Masse, welche durch Umkristallisiren aus viel siedendem reinem Aether gereinigt wird. Die Ausbeute an reiner Acetonitroglucose vom Schmp. 150—151° betrug meistens über 60 pCt. von der angewandten Pentacetylglucose.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, haben wir vergeblich versucht, in derselben Weise auch die bei 112° schmelzende Pentacetylglucos von Erwig und Koenigs<sup>1)</sup> in die zugehörige Acetonitroglucose überzuführen. Bei den verschiedenen Versuchen, bei welchen die Temperatur und die Dauer der Einwirkung des Salpetersäure-Chloroform-Gemisches variiert wurden, konnte lediglich unveränderte Pentacetylverbindung wiedergewonnen werden. Bei Unterlassen der Eiskühlung und bei längerer Dauer der Einwirkung scheut nur ein Theil der Pentacetylglucose verseift zu werden.

### 3. Eigenschaften und Verhalten der Acetonitroglucose.

Den Schmelzpunkt derselben fanden wir 5—6° höher liegend, »bei 150—151°« als Colley ihn für die von ihm entdeckte Acetonitrose angibt. Das Verhalten unserer Substanz gegen Lösungsmittel fanden wir übereinstimmend mit Colley's<sup>2)</sup> Beschreibung der Acetonitrose.

Die Acetonitroglucose krystallisiert am besten aus absolutem Aether, in welchem sie schwer löslich ist. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sie sich in glasglänzenden, derben, messbaren Prismen ab. Von Chloroform, Aceton, Benzol, Essigester wird sie leicht aufgenommen, schwieriger von Methyl- und Aethyl-Alkohol, sehr schwer von Ligroin, in Wasser ist sie kaum löslich.

<sup>1)</sup> Erwig und Koenigs, diese Berichte 22, 1464 [1889].

<sup>2)</sup> Colley, Comptes rendus 76, 436 [1873].

Aus ihren Lösungen in Benzol, Aceton und Essigester kann sie durch Aether oder Ligroin gefällt werden. Aus hochsiedendem Ligroin scheidet sich die Verbindung beim Erkalten in gefiederten Krystall-Aggregaten ab.

Die Acetonitroglucose ist rechtsdrehend. 1.000 g Sbst. in 19.2 ccm Chloroform gelöst, besass bei 18° das spec. Gewicht 1.477 und drehte im 1-dem-Rohr 10.55° nach rechts. Daraus würde sich das spezifische Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D^{18} = +149^{\circ} 19'$$

berechnen.

Die Acetonitroglucose reducirt beim Aufkochen energisch Fehling'sche Lösung. In Eisessig gelöst und mit einer Spur Brucin im Wasserbad erwärmt, giebt dieselbe — offenbar in Folge der Abspaltung von Salpetersäure — die bekannte Roth- bis Gelb-Färbung. Diese Probe ist im vorliegenden Falle bedeutend empfindlicher als der Nachweis von Stickstoff durch Erhitzen mit Kalium.

Bei den meisten, im Folgenden beschriebenen Umsetzungen der Acetonitroglucose haben wir uns daher dieser Brucin-Reaction bedient, um zu prüfen, ob noch unveränderte Acetonitroglucose vorhanden sei.

Die Ueberführung in das Phenolglucosid gelang zwar in der bei der Acetobromglucose geschilderten Weise. Indessen war die Ausbeute an diesem Glucosid, welches aus beissem Wasser umkristallisiert den richtigen Schmelzpunkt 171—172° zeigte, sehr schlecht, indem in Folge der ungenügenden Menge Alkohol sich ein beträchtlicher Thiel der Acetonitrose ausgeschieden und der Reaction entzogen hatte, während andererseits eine erhebliche Menge durch das alkoholische Kali vollständig verseift war. Wir wollen versuchen, ob sich bei stärkerer Verdünnung und allmählichem Zufliessen des alkoholischen Kalis zur alkoholischen Lösung des Phenols und der Acetonitroglucose eine bessere Ausbeute an Phenolglucosid erzielen lässt.

#### 4. Regenerirung der Pentacetylglucose vom Schmp. 131°.

0.4 g Acetonitroglucose wurden in 4 ccm Eisessig mit 0.2 g wasserfreiem Natriumacetat etwa vier Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Die anfangs ganz klare Lösung schied nach einiger Zeit glitzernde Krystalle vom Natriumnitrat ab, von welchen abfiltrirt wurde. Das farblose Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung zunächst mit Sodalösung und dann mit Wasser geschüttelt. Der nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibende Rückstand zeigte, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmp. 130—131° der Pentacetylglucose und blieb bei längerem Erwärmen mit Brucin und Eisessig farblos.

5. Die Ueberführung der Acetonitroglucose in das Tetra-acetyl- $\beta$ -Methylglucosid,

haben wir auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt, das eine Mal mittels Pyridin, das andere Mal mit Hülfe von Baryumcarbonat.

1 g Acetonitroglucose wurde etwa 24 Stdn. lang mit 0.23 g Pyridin und 25 ccm absolutem Methylalkohol im Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Es trat sehr bald Lösung des Glucosederivates ein, jedoch verschwand das Reductionsvermögen für Fehling'sche Lösung nicht ganz. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen, die Chloroformlösung successive mit verdünnter Schwefelsäure, Soda und Wasser geschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Es hinterblieb ein fester, nur mehr schwach reducirender Rückstand, welcher die Reaction mit Brucin nicht mehr gab und sich leicht in Aether löste. Nach dem Umkrystallisiren aus möglichst wenig absolutem Alkohol reducirete die Verbindung nicht mehr Fehling'sche Lösung beim Aufkochen und zeigte den Schmp. 104—105° des Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosids. Denselben Schmelzpunkt besass auch ein inniges Gemisch etwa gleicher Theile der aus Acetonitroglucose und der aus Acetobromglucose dargestellten Verbindung. Die Menge des aus der Acetonitroglucose mittels Pyridin und Methylalkohol gewonnenen Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosids belief sich auf 0.25 g. Bessere Ausbeute ergab die Behandlung mit Baryumcarbonat und Methylalkohol.

0.6 g Acetonitroglucose wurden in 15 ccm absolutem Methylalkohol mit 2 g fein gepulvertem, trocknem und reinem Baryumcarbonat unter häufigem Umschütteln etwa 10 Stdn. lang im Wasserbade auf etwa 60° erwärmt, bis eine zur Trockne gedampfte Probe die Reaction mit Brucin nicht mehr gab. Dann wurde von den Baryumsalzen abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand in Aether aufgenommen. Die mit Wasser gewaschene und mit Natriumsulfat getrocknete, ätherische Lösung hinterliess beim Eindampfen 0.5 g noch nicht ganz reines Tetracetyl- $\beta$ -Methylglycosid, welches noch schwach Fehling'sche Lösung reducirete. Nach Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurden 0.3 g des reinen Tetracetylglucosids gewonnen, welches bei 104—105° schmolz.

Durch die Einwirkung von Methylalkohol ohne Zusatz von Baryumcarbonat scheint die Acetonitroglucose analog der Acetobromglucose direct in  $\beta$ -Methylglycosid überzugehen, doch scheint die Umsetzung langsamer und nicht so glatt wie bei der Bromverbindung zu verlaufen.

*III. Acetonitrogalactose  $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4.O.NO_2$  (Mononitro-Tetracytgalactose).*

1. Darstellung, Eigenschaften und Verhalten der Acetonitrogalactose.

Nachdem ein Versuch, die bisher unbekannte Acetobromgalactose in krystallisirtem Zustand zu gewinnen, misslungen war, gingen wir zur Darstellung der Acetonitrogalactose ebenfalls von der Pentacetylverbindung aus, welche in der That bei Behandlung mit dem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Chloroform das gesuchte Nitroderivat lieferte.

Eine krystallisierte Pentacetylgalactose haben Erwig und Koenigs<sup>1)</sup> früher dargestellt. Zur Gewinnung derselben folgt man am Besten derselben Vorschrift, welche wir oben für die Darstellung der Pentacetylglucose angegeben haben. Die Ausbeute an reiner Pentacetylgalactose vom Schmp. 142° ist ungefähr gleich der Menge der angewandten Galactose.

Die Ueberführung der Pentacetylgalactose in die Acetonitrogalactose erfolgt genau in derselben Weise, wie es oben bei dem entsprechenden Derivat des Traubenzuckers beschrieben ist. Die Reinigung der Acetonitrogalactose geschieht ebenfalls wieder durch Umkrystallisiren aus reinem Aether. Sie schmilzt bei 93—94°. Die Ausbeute an reinem Nitroderivat beträgt etwa 60 pCt. von der angewandten Pentacetylgalactose.

Zur Analyse wurde die Acetonitrogalactose im Vacuum-Exsiccator getrocknet.

0.2036 g Sbst.: 0.8192 g CO<sub>2</sub>, 0.0883 g H<sub>2</sub>O. — 0.2154 g Sbst.: 6.6 ccm N (8°, 723 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>19</sub>N. Ber. C 42.75, H 4.84, N 3.56.  
Gef. » 42.76, » 4.82, » 3.52.

Die Acetonitrogalactose ist rechtsdrehend. Eine Lösung von 1.000 g Sbst. in 19 g Chloroform besass bei 20° das spec. Gewicht 1.475 und drehte im 1-dcm-Rohr 11° 18' nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = +153^{\circ} 13'.$$

Die Acetonitrogalactose krystallisiert aus Aether in glänzenden messbaren Krystallen. Sie ist in Aether, sowie in den meisten anderen Lösungsmitteln leichter löslich als das isomere Derivat des Traubenzuckers. Sie reducirt energisch Fehling'sche Lösung beim Aufkochen und färbt sich, in Eisessig mit einer Spur Brucin erwärmt, ebenfalls sehr bald roth.

Die Acetonitrogalactose, in 10 Theilen Eisessig mit dem halben Gewichtsteil wasserfreiem Natriumacetat einige Stunden im Wasser-

<sup>1)</sup> Erwig und Koenigs, diese Berichte 22, 2207 [1889].

bad erwärmt, schied Krystalle von Natriumnitrat ab und regenerirte die Pentacetylgalactose, welche in derselben Weise isolirt und gereinigt wurde, wie es oben für die Ueberführung der Acetonitrogalucose in die Pentacetylglucose angegeben ist. Die aus Alkohol umkrystallisierte Verbindung blieb beim Erwärmen mit Eisessig und Brucin farblos und zeigte den Schmelzpunkt 141—142° der Pentacetylgalactose.

2. Ueberführung der Acetonitrogalactose in Tetracetyl- $\beta$ -Methylgalactosid,  $C_6H_7O(O.C_2H_5O)_4.OCH_3$ , und in  $\beta$ -Methylgalactosid,  $C_6H_7O(OH)_4.OCH_3$ .

1 Gewichtsteil Acetonitrogalactose wird in 25 Vol. absolutem Methylalkohol gelöst und im rotirenden, langhalsigen Rundkolben, der mit Glaskugeln beschickt und mit Luftkühlrohr versehen ist, unter Zusatz von 4 Theilen trocknem, feingepulvertem, reinem Baryumcarbonat im Wasserbad auf 50—60° erwärmt, bis eine abfiltrirte Probe zur Trockne verdampft und darauf in Eisessig gelöst beim Erwärmen mit Brucin farblos bleibt. Ist dies der Fall, so wird die ganze Reactionsmasse filtrirt, das methylalkoholische Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Verjagen des Aethers bleibt das Tetracetyl- $\beta$ -Methylgalactosid als Krystallmasse zurück, welche aus wenig Alkohol umkrystallisiert wird, bis Fehling'sche Lösung beim Kochen nicht mehr reducirt wird. Die Ausbeute betrug etwa 60 pCt. von der angewandten Acetonitrogalactose.

Das Tetracetyl- $\beta$ -Methylgalactosid schmilzt bei 93—94°, besitzt also denselben Schmelzpunkt wie die Acetonitrogalactose, unterscheidet sich von dieser aber ausser durch die Zusammensetzung, durch die Linksdrehung und ferner durch ihre Indifferenz gegen Fehling'sche Lösung und gegen essigaure Bracin-Lösung.

Zur Analyse wurde die Verbindung im Vacuum-Exsiccator getrocknet.

0.1761 g Sbst.: 0.3194 g  $CO_2$ , 0.0971 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{22}O_{10}$ . Ber. C 49.72, H 6.08.

Gef. • 49.47, » 6.13.

Eine Lösung von 1.000 g Tetracetyl- $\beta$ -Methylgalactosid in 9 g Benzol besass bei 17° das spec. Gewicht 0.910 und drehte im 1-Decimeter-Rohr 2° 19' nach links.

$$[\alpha]_D^{\text{V}} = -25^{\circ} 28'$$

Durch Schütteln von Tetracetyl- $\beta$ -Methylgalactosid mit viel überschüssigem Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur trat allmählich Lösung ein. Nach eintägiger Einwirkung wurde die klare Lösung durch Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreit und das Filtrat

eingedampft. Der Rückstand wurde mit heissem Sprit extrahirt und die Lösung eingedampft. Die hinterbleibende Masse wurde mit kochendem absolutem Alkohol ausgezogen und filtrirt. Beim Erkalten krystallisierte das  $\beta$ -Methylgalactosid in feinen weissen Nadeln aus, welche bei 175—176° schmolzen.

Eine etwa zwanzigprozentige wässrige Lösung zeigte im 1-Dekimeter-Rohr keine deutlich wahrnehmbare Drehung. Ob in kalter, mit Borax gesättigter Lösung schwache Rechtsdrehung eintritt, haben wir einstweilen aus Mangel an Material noch nicht entscheiden können. Den Rest desselben haben wir zu einer Verbrennung und zu einem Spaltungs-Versuch mit Emulsin benutzt; wir glauben, dadurch die Identität unserer Verbindung mit dem  $\beta$ -Methylgalactosid<sup>1)</sup> hinreichend festgestellt zu haben. Die vacuumtrockne Verbindung wurde analysirt.

0.1558 g Sbst.: 0.2485 g CO<sub>2</sub>, 0.1024 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 43.30, H 7.22.

Gef. » 43.49, » 7.30.

Eine Lösung von 0.3 g unserer Verbindung wurde, in 3 ccm Wasser gelöst, mit 0.15 g Emulsin und 0.5 ccm Toluol 24 Stunden im Brutschrank auf 35° erwärmt. Darauf wurde etwa 5 Minuten lang gekocht, filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 3 ccm Wasser aufgenommen. Die Abspaltung von Galactose ging hervor aus der energischen Reduction Fehling'scher Lösung beim Aufkochen und ferner aus der Ueberführung in das Galactosazon, welches bei raschem Erhitzen gleichzeitig mit einem aus reiner Galactose dargestellten Präparat bei 192—193° unter Bräunung schmolz. Es sei noch erwähnt, dass bei einem genau ebenso durchgeföhrten Controll-Versuch mit Emulsin allein keine Fehling'sche Lösung reducirende Substanz gebildet worden war.

Die Synthese von Disacchariden mit Hülfe von Acetochlorhydrosen aus Traubenzucker, Fruchtzucker und Galactose ist schon von verschiedenen Forschern versucht worden. Dieselbe ist in allerjüngster Zeit von E. Fischer und E. F. Armstrong<sup>2)</sup> in einigen Fällen verwirklicht worden.

Nach einer Angabe von Colley und Vakowitsch<sup>3)</sup> soll sich ein Disaccharid bilden, welches möglicher Weise identisch sein könnte mit dem Rohrzucker<sup>4)</sup>, wenn man Acetochlorhydrose aus Trauben-

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 28, 1154 [1895].

<sup>2)</sup> E. Fischer und E. F. Armstrong, Synthese einiger neuer Disaccharide, Sitzungsber. der k. preuss. Akad. der Wissensch. 7. Feb. 1901 VII, 123.

<sup>3)</sup> Colley und Vakowitsch, Bull. Soc. chim. [2] 34, 826.

<sup>4)</sup> Die Hrn. Geh. Rath E. Fischer und Director E. von Lippmann (Halle), hatten die grosse Liebenswürdigkeit, mich aufmerksam zu machen auf eine Angabe von Marchlewski (Chemiker-Zeitung 1896, S. 455; Kra-

zucker einwirken lässt auf eine absolut alkoholische Lösung von Fruchtzucker bei Gegenwart von Baryumcarbonat.

Wir haben denselben Versuch mit reiner Acetobromglucose angestellt, indem wir dieselbe mit einer Lösung eines grossen Ueberschusses von krystallisiertem Fruchtzucker (aus Inulin) in absolutem Alkohol schüttelten. Sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie auch bei gelindem Erwärmen konnten wir nur die Bildung von Tetracetyl- $\beta$ -Aethylglucosid, z. B. 0.6 g aus 2.2 g des Bromderivates, nachweisen, neben geringen Mengen einer Fehling'sche Lösung reducirenden Substanz. Die Fructose schien garnicht in Reaction getreten zu sein.

Ebenso misslang ein Versuch, das Derivat einer Diglucose darzustellen durch Schütteln einer Lösung von Acetobromglucose in Methylalkohol mit Silbercarbonat und mit Traubenzucker, der in wenig Wasser gelöst war. Das einzige krystallisierte Reactionsprodukt, welches wir isoliren konnten, war das Tetracetyl- $\beta$ -Methylglucosid. Da die beiden Versuche nur in kleinem Maassstabe angestellt wurden, so wäre es immerhin möglich, dass außer den beiden Glucosiden in geringer Menge noch Derivate von Diglucosiden entstanden wären.

Ein dritter Versuch, bei welchem Alkohole als Lösungsmittel ausgeschlossen waren, verlief unter den angewandten Bedingungen resultatlos.

Nach 20-stündigem Kochen von 0.3 g Acetonitroglucose mit 0.2 g  $\alpha$ -Methylglucosid in reinem Essigester bei Gegenwart von Baryumcarbonat wurde ein sehr beträchtlicher Theil der beiden Traubenzucker-Derivate unverändert wiedergewonnen. Aus den Mutterlaugen konnten wir kein neues krystallisiertes Derivat isolieren. Indessen sollen die Versuche zur Synthese von Disacchariden mit Hülfe der Acetobromglucose und der beiden Acetonitrosen fortgesetzt werden.

München, den 18. März 1901.

---

kauer Akademie-Berichte 1896, S. 197), über die Synthese von Rohrzucker durch Behandlung von Acetochlorhydrosa mit Kalium-Fructosat in absolutem Alkohol. Näheres ist seit dieser kurzen Notiz über diese wichtige Synthese meines Wissens nicht mehr bekannt geworden. Koenigs.