

steht zu hoffen, dass man auf diesem Wege zu bis jetzt noch unbekannten hydroaromatischen Carbodimimiden,  $R.N:C:C.R$ , und Guanidinen,  $\begin{array}{c} \text{NH.R} \\ | \\ \text{C:N.R} \\ | \\ \text{NH.R} \end{array}$ , gelangen wird. Versuche nach dieser Richtung sollen demnächst in Angriff genommen werden.

**123. Emil Fischer und E. Frankland Armstrong:**  
**Ueber die isomeren Acetohalogen-Derivate der Zucker und die**  
**Synthese der Glucoside.**

(II. Mittheilung<sup>1)</sup>.)

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Die Einwirkung der wasserfreien flüssigen Salzsäure auf die beiden isomeren Pentacetylglucosen, welche zur Entdeckung der  $\alpha$ -Acetochlorglucose und zu einer bequemen Darstellung der  $\beta$ -Verbindung führte, findet viel rascher statt als wir früher angenommen haben. Sobald die Lösung der Acetylglucose eingetreten, ist auch die Reaction beendet, und dazu bedarf es bei Zimmertemperatur nur  $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. Diese Beobachtung ist wichtig für die Bereitung der Bromverbindungen, denn wie schon in der ersten Mittheilung kurz erwähnt wurde, geht die Wirkung des Bromwasserstoffs über die Bildung der Acetobromglucose hinaus, und es entsteht ein schwer lösliches bromreicheres Product. Für die Darstellung der einfachen Acetobromglucose ist deshalb die Behandlung mit flüssigem Bromwasserstoff auf  $1\frac{1}{2}$  Stdn. zu beschränken.

Dauert dieselbe 20 Stunden wie früher angegeben, so hat man schon ein Gemisch des einfachen und des complicirten Bromkörpers, und nach 8-tägiger Einwirkung des Bromwasserstoffs ist die erste Bromverbindung fast vollständig verschwunden. Der hochschmelzende Bromkörper hat die Zusammensetzung  $C_{12}H_{16}O_7Br_2$  und entsteht aus der Acetobromglucose in derselben Weise wie diese aus der Pentacetylglucose, d. h. durch Ablösung von einem Molekül Essigsäure, an dessen Stelle ein Bromatom tritt, entsprechend der Gleichung:



Wir nennen die neue Verbindung vorläufig Acetodibromglucose. In ihr sind die beiden Bromatome verschieden gebunden, denn eines davon wird ebenso leicht abgelöst, wie in der einfachen Acetobromglucose. Schüttelt man zum Beispiel die feingepulverte Substanz mit

<sup>1)</sup> I. Mittheilung diese Berichte 34, 2885 [1901].

Methylalkohol und Silbercarbonat, so entsteht ebenfalls ein Methylglucosid, welches die Formel  $C_6H_7Br(C_2H_3O_2)_3O\cdot OCH_3$  hat. Daselbe scheint ein Derivat des Tetracetylmethylglucosids zu sein, in welchem ein Essigsäurerest durch Brom ersetzt ist.

Diese Versuche wurden bisher nur in der  $\beta$ -Reihe durchgeführt. Wir haben uns aber durch qualitative Versuche überzeugt, dass auch die  $\alpha$ -Pentacetylglucose ein ähnliches hochschmelzendes Bromderivat liefert.

Mit dem verbesserten Verfahren haben wir auch die Acetohalogen-Verbindungen der Galactose ausführlich untersucht, und es gelang uns ohne Schwierigkeit, die bisher unbekannte  $\beta$ -Acetobromgalactose krystallisiert zu erhalten. Die entsprechende  $\beta$ -Acetochlorgalactose, die wir in der ersten Mittheilung beschrieben haben, unterscheidet sich von einem Producte, welches Skraup und Kremann<sup>1)</sup> aus der Pentacetylverbindung nach einem etwas anderen Verfahren darstellten, durch eine kleine Differenz im Schmelzpunkt. Durch directen Vergleich beider Präparate haben wir festgestellt, dass sie identisch sind, und dass die verschiedenen Beobachtungen über den Schmelzpunkt nur durch die Art der Krystallisation, also sehr wahrscheinlich durch Dimorphie, verursacht waren.

Von aromatischen Galactosiden war bisher nur die Combination mit  $\alpha$ -Naphtol<sup>2)</sup> bekannt, während die Versuche, das einfache Phenolgalactosid herzustellen, fehlgeschlagen sind. Mit Hülfe der reinen Acetochlorgalactose ist uns die Bereitung dieses Galactosids gelungen.

Das in der ersten Mittheilung beschriebene Heptacetylmethyl- $\Xi$ altosid ist inzwischen von Königs und Knorr<sup>3)</sup> auf anderem Wege erhalten worden. An der Identität beider Producte ist kaum zu zweifeln, da die daraus entstehenden Maltoside sich ganz gleich gegen Enzyme verhalten. Auf die kleine Differenz im Schmelzpunkt werden wir später zurückkommen.

Schliesslich haben wir den Milchzucker noch in den Kreis der Untersuchung gezogen und sein Octacetyl derivat mit flüssiger Salzsäure behandelt. Dabei wurden zum ersten Mal zwei isomere Heptacetylchlorlactosen erhalten. Die eine hat denselben Schmelzpunkt, wie das von Skraup und Bodart<sup>4)</sup> angekündigte, auf anderem Wege aus Milchzucker erhaltene Product und ist wahrscheinlich damit identisch; die zweite schmilzt  $60^{\circ}$  niedriger, hat aber nahezu dasselbe

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie XXII, 375 [1901].

<sup>2)</sup> Ryan u. Mills, Journ. Chem. Soc. 79, 704 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 4343 [1901].

<sup>4)</sup> Skraup und Bodart, Chemiker-Zeitung 1901, 1039.

Drehungsvermögen. Welcher Art die Isomerie hier ist, bleibt noch festzustellen.

Die glatte Wechselwirkung zwischen den trocknen Halogenwasserstoffsäuren und den acetylirten Zuckern hat uns veranlasst, den Hexacetylmannit ebenfalls der Behandlung mit flüssiger Salzsäure zu unterwerfen. Dabei entstehen verschiedene Producte, von denen wir eines, welches besonders leicht krystallisiert, analysirt haben. Es ist ein Tetracetylmannitdichlorhydrin von der Formel  $C_6 H_8 (C_2 H_3 O_2)_4 Cl_2$ , und entsteht aus der Hexacetylverbindung in der Weise, dass zwei Essigsäurereste abgelöst und durch Halogen ersetzt werden.

Es verdient bemerkt zu werden, dass der Mannit selbst unter den gleichen Bedingungen nicht verändert wird und es scheint allgemein die Estergruppe leichter als das Hydroxyl von dem flüssigen Halogenwasserstoff angegriffen zu werden.

#### Darstellung der Aceto-halogen-glucosen.

Wie oben erwähnt, geht die Wechselwirkung zwischen dem flüssigen Halogenwasserstoff und der Pentacetylglucose sehr rasch vor sich und ist beendet, sobald völlige Lösung eingetreten ist. Bei der früher angegebenen Menge des Halogenwasserstoffs erreicht man dieses Ziel gewöhnlich in zwei Stunden. Die Operation kann also dann unterbrochen werden. Bei den Chlorverbindungen bedeutet diese Abänderung nur eine Zeitersparniss, da das Product auch nach vielen Stunden dasselbe bleibt. Ganz anders steht es mit dem Bromwasserstoff, dessen Wirkung bei längerer Dauer weiter geht. Wir verfahren deshalb zur Darstellung der Acetobromglucosen und analoger Verbindungen folgendermaassen: 10 g Acetylverbindung werden in der früher beschriebenen Weise mit etwa 10—15 ccm möglichst reinem Bromwasserstoff im Rohr eingeschlossen. Die Säure war stets aus Brom und rothem Phosphor bereitet, durch Ueberleiten über Phosphor von Brom befreit und mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Wird das Rohr aus dem Kältebad herausgenommen und bei Zimmertemperatur liegend aufgehoben, so ist in der Regel nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden klare Lösung eingetreten. Das Rohr wird jetzt nach dem Abkühlen in flüssiger Luft geöffnet.

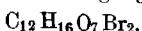
Da bei dem directen Eintauchen in flüssige Luft das Rohr wegen zu plötzlicher Abkühlung Schaden erleiden kann, so empfiehlt es sich, nach einer Beobachtung, welche Hr. Slimmer im hiesigen Laboratorium bei ähnlichen Versuchen machte, das Einschmelzrohr zunächst in ein weites leeres Reagensrohr einzustellen und dann in die flüssige Luft einzuführen. Das äussere Rohr wirkt so als Schutzmantel, und es findet die Kühlung des Einschmelzrohres so allmählich statt, dass jede Gefahr des Springens ausgeschlossen ist.

Nach dem Verdampfen des Bromwasserstoffs bleibt dann in der Regel ein ganz schwach gelb gefärbter Syrup zurück, welcher bei den beiden Glucosederivaten bald krystallinisch wird. Man löst sofort in Aether, schüttelt dreimal mit Wasser, zum letzten Mal unter Zusatz von wenig Bicarbonat, trocknet dann den Aether mit Chlorcalcium, verdampft und krystallisiert den festen Rückstand aus Petroläther.

$\beta$ -Aceto-dibrom-glucose.

Wie zuvor erwähnt, entsteht dieselbe durch weitere Einwirkung des flüssigen Bromwasserstoffs auf die Acetobromglucose, und ist dieser regelmässig beigemengt, wenn die Wechselwirkung zwischen Pentacetylglucose und Bromwasserstoff länger als einige Stunden gedauert hat. Handelt es um die alleinige Darstellung der Dibromverbindung, so werden 10 g der  $\beta$ -Pentacetylglucose mit 10—15 ccm flüssigem Bromwasserstoff in geschlossenem Rohr zusammengebracht und die nach etwa 1½ Stunden entstehende klare Lösung 8 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Längere Dauer der Einwirkung verringert die Ausbeute. Das Rohr wird dann in der früher beschriebenen Weise geöffnet und der Bromwasserstoff verdampft, wobei ein krystallinischer Rückstand bleibt, welcher mit Aether gewaschen und über Aetzkali im Vacuum getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt etwa 8 g. Das Product wird aus warmen Essigester umkrystallisiert. Für die Analyse wurde das Präparat nochmals aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin umkrystallisiert und bei 105° scharf getrocknet.

0.2015 g Sbst.: 0.2482 g CO<sub>2</sub>, 0.067 g H<sub>2</sub>O. — 0.2059 g Sbst.: 0.2543 g CO<sub>2</sub>, 0.0701 g H<sub>2</sub>O. — 0.2029 g Sbst.: 0.1739 g AgBr. — 0.3258 g Sbst.: 0.2763 g AgBr. — 0.2009 g Sbst.: 0.2480 g CO<sub>2</sub>, 0.0665 g H<sub>2</sub>O. — 0.3580 g Sbst.: 0.3096 g Ag Br.



Ber. C 33.33, H 3.70, Br. 37.03.  
Gef. » 33.60, 33.68, 33.66, » 3.69, 3.78, 3.67, » 36.29, 36.22, 36.80.

Der Schmelzpunkt liegt bei 173° (corr. 176.5°). Die Verbindung ist in Alkohol, Essigester und Benzol in der Kälte schwer, beim Erwärmen aber leicht löslich. Noch leichter löst sie sich in Chloroform und Aceton. Schwerer löslich ist sie in kaltem Aether, aber beim Kochen geht sie zum Theil in Lösung und krystallisiert beim Erkalten in kleinen Nadeln wieder aus. In Petroläther ist sie auch in der Hitze recht schwer löslich und in Wasser fast unlöslich. Besonders schön krystallisiert die Verbindung ebenfalls in kleinen Nadeln aus der Lösung in warmem Chloroform, wenn diese mit Petroläther versetzt wird.

Im Gegensatz zu der einfachen Acetobromglucose reducirt die Dibromverbindung Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nur schwach. Wir glaubten deshalb anfangs, dass sie eine ganz andere

Structur habe. Da aber durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren eine stark reducirende Flüssigkeit entsteht und da ferner bei der Behandlung mit Methylalkohol und Silbercarbonat, das eine Brom äusserst leicht durch Methoxyl ersetzt wird, so muss man annehmen, dass dieses Halogen gerade so gebunden ist, wie in der einfachen Acetobromglucose. Das auffallende Verhalten gegen Fehling'sche Lösung ist vielleicht nur dadurch bedingt, dass das zweite Brom wahrscheinlich in der  $\alpha$ -Stellung zur ursprünglichen Aldehydgruppe des Traubenzuckers sich befindet, und dass bei seiner Ablösung durch Alkali sofort eine Umlagerung zu einem saccharinähnlichen Product eintritt.

#### Triacetyl-methylglucosid-bromhydrin.

5 g Acetodibromglucose wurden mit 50 ccm Methylalkohol und 3 g Silbercarbonat bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis eine filtrirte Probe mit Silbernitrat in gelinder Wärme kein Bromsilber mehr gab. Die filtrirte Flüssigkeit wurde eingedampft und der kristallinische Rückstand aus stark verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 4.2 g oder 95 pCt. der Theorie. Für die Analyse war das Präparat bei 105° getrocknet.

0.2047 g Sbst.: 0.3061 g CO<sub>2</sub>, 0.0928 g H<sub>2</sub>O. — 0.2040 g Sbst.: 0.1003 g Ag Br. — 0.3690 g Sbst.: 0.1798 g Ag Br.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>8</sub>Br. Ber. C 40.73, H 4.96, Br 20.89.

Gef. » 40.78, » 5.03, » 20.89, 20.74.

Die Verbindung schmilzt bei 125—126° (corr. 126—127°). Sie reducirt die Fehling'sche Lösung nicht, liefert aber beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren eine stark reducirende Flüssigkeit. Sie löst sich leicht in der Kälte in Benzol, Chloroform und Essigester, etwas schwerer in Alkohol und Aether und bedeutend schwerer in Petroläther. In kochendem Wasser ist sie auch löslich und kristallisiert beim Erkalten wieder in langen schönen Nadeln aus.

#### $\beta$ -Aceto-chlor-galactose.

Im Folge der Angabe von Skraup<sup>1)</sup>, dass die Acetochlorgalactose, welche aus Pentacetylgalactose mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid entsteht, 8° höher schmelze als unsere Verbindung, haben wir unser Präparat nochmals dargestellt und mit dem Product, welches nach Skraup und Kremann bereitet war, direct verglichen. Wir konnten dabei keine Verschiedenheit entdecken. Als Rohproduct aus Petroläther umkristallisiert, schmolzen beide Präparate bei 75—76° und gaben bei der Behandlung mit Methylalkohol und Silbercarbonat das gleiche Tetracetylmethylgalactosid vom Schmp.

<sup>1)</sup> Skraup und Kremann, Monatshefte für Chem. 22, 375 [1901].

93—94°. Durch Umkristallisiren aus Aether, den Skraup und Kreemann zur Krystallisation anwandten, stieg der Schmelzpunkt ebenfalls bei beiden Präparaten auf 82—83°, und da auch die so erhaltenen langen Prismen ganz anders aussahen als die aus Petroläther ausschließenden, kleinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln, so lag die Vermuthung nahe, dass es sich hier um Dimorphie handele. Wir haben deshalb die Prismen vom Schmp. 82° wieder in Petroläther gelöst und die Flüssigkeit mit einer Spur des niedrigschmelzenden Präparates geimpft; wir erhielten jetzt in der That eine Krystallisation, welche den Schmp. 77—78° zeigte, und bei nochmaliger Wiederholung dieser Operation ging der Schmelzpunkt auf 76—77° zurück. Die Differenz zwischen unseren Beobachtungen und denen von Skraup und Kreemann ist damit genügend aufgeklärt.

#### $\beta$ -Aceto-brom-galactose.

Sie wurde ebenso wie das Glucosederivat aus der bei 142° schmelzenden Pentacetylgalactose<sup>1)</sup> bereitet. Aus Petroläther kristallisiert die Verbindung in hübsch ausgebildeten, kleinen Prismen, welche bei 82—83° schmelzen. Die Ausbeute ist auch hier nahezu quantitativ.

0.2446 g Sbst.: 0.1110 g AgBr.

$C_{14}H_{19}O_9Br$ . Ber. Br 19.46. Gef. Br 19.31.

Eine Lösung von 1.067 g Sbst. in 9.7206 g Benzol, mithin 9.89-prozentig, vom spec. Gewicht 0.91 drehte Natriumlicht bei 20° im 2 dm-Rohr 42.55° nach rechts.

Mithin  $[\alpha]_D^{20} = + 236.4^\circ$ .

#### Tetracetyl- $\beta$ -phenolgalactosid.

Die Darstellung ist ganz analog der des Tetracetylphenolglucosids. 5 g  $\beta$ -Acetochlorgalactose wurden in 100 ccm absolutem Aether gelöst und nach Zusatz von 1.2 g trocknem und gepulvertem Kaliumphenolat bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach 3 Stunden wurde die gleiche Menge Kaliumphenolat und nach weiteren 3 Stunden die dritte Portion desselben zugesetzt. Nach 20-stündigem Schütteln war die Lösung frei von Chlorverbindung. Sie wurde filtrirt, mit 2 ccm Eisessig versetzt, von ausgeschiedenem Kaliumacetat abermals filtrirt und verdunstet. Es hinterblieb ein dicker Syrup, welcher unter Wasser bald erstarrte. Das Product wurde aus warmem, 50-prozentigem

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit haben wir die bisher unbekannte specifische Drehung der Pentacetylgalactose in Benzollösung bestimmt.

1.19 g Sbst. in 16.081 g Benzol, mithin 6.89-prozentig, vom spec. Gewicht 0.892, drehte das Natriumlicht bei 20° im dm-Rohr 0.92° nach rechts.

Mithin  $[\alpha]_D^{20} = + 7.48^\circ$ .

Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug dann 2.8 g oder 48 pCt. der Theorie. Für die Analyse diente ein bei 100° getrocknetes Präparat.

0.1860 g Sbst.: 0.3843 g CO<sub>2</sub>, 0.0934 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{20}H_{24}O_{10}$ . Ber. C 56.60, H 5.66.  
 Gef. » 56.35, » 5.58.

0.9687 g Substanz, in 12.0006 g Benzol gelöst, mithin 7.47-proc., spec. Gewicht 0.894, drehte das Natriumlicht bei 20° im 2 dm-Rohr 3.44° nach links.

$$\text{Mithin } [\alpha]_D^{20} = -25.77^{\circ}.$$

Schmelzpunkt 123—124° (corr.).

Die Verbindung kristallisiert aus verdünntem Alkohol oder noch besser beim Verdunsten der Benzollösung in farblosen, verhältnismässig dicken Prismen und ist, abgesehen von der etwas grösseren Löslichkeit in Alkohol, dem entsprechenden Glucose-Derivat sehr ähnlich.

#### $\beta$ -Phenolgalactosid.

Die Verseifung der Acetylverbindung geschah in der gleichen Weise, wie bei dem Glucose-Derivat. Die Ausbeute betrug auch hier 90 pCt. der Theorie. Das Product wurde aus wenig warmem Wasser umkristallisiert und für die Analyse bei 100° getrocknet.

0.2011 g Sbst.: 0.4141 g CO<sub>2</sub>, 0.1163 H<sub>2</sub>O.  
 $C_{12}H_{16}O_6$ . Ber. C 56.25, H 6.25.  
 Gef. » 56.15. » 6.42.

Schmp. 139—141° (corr.). Eine wässrige Lösung von 4.45 pCt. Gehalt und 1.01 spec. Gew. drehte das Natriumlicht bei 20° im 2 dm-Rohr 3.58° nach links

$$\text{Mithin } [\alpha]_D^{20} = -39.83^{\circ}.$$

Wir machen darauf aufmerksam, dass die Differenz zwischen der spezifischen Drehung der Galactose und diesem Galactosid eben so gross ist, wie zwischen Glucose und  $\beta$ -Phenolglucosid.

Glucose . . . + 52.6°	Galactose . . . + 81.5°.
$\beta$ -Phenolglucosid — 71.0°	Phenolgalactosid — 39.83°.

Das Phenolgalactosid kristallisiert in langen, farblosen, federartig gruppirten Nadeln und ist in Wasser leichter löslich als das Phenolglucosid.

Dass die Verbindung der  $\beta$ -Reihe angehört, ergiebt sich aus dem Verhalten gegen Enzyme. Von Hefenauszug wird sie nicht verändert, dagegen durch Emulsin, ähnlich den  $\beta$ -Glucosiden, hydrolysirt. Für den Versuch diente eine Lösung von 0.5 g Galactosid in 20 ccm Wasser, welche mit 0.3 g Emulsin und 1 ccm Toluol versetzt und 40 Stunden bei 35° gehalten wurde. Die Lösung roch dann nach

Phenol, reducire stark und gab ein Osazon, welches die Eigenschaften des Galactosazons besass.

### Heptacetyl-chlor-maltose.

Die gleich zu erwähnenden Beobachtungen beim Octacetylmilchzucker brachten uns auf die Vermuthung, dass die früher beschriebene Heptacetylchlor-maltose auch kein einheitliches Product sei. Wir haben sie deshalb von neuem dargestellt, der fractionirten Krystallisation aus Ligroin (Sdp. 90—100°) unterworfen und die einzelnen Fractionen durch Schmelzpunkt und Bestimmung des Drehungsvermögen mit einander verglichen.

Da sich aber hierbei kein Unterschied gezeigt hat, so ist das von uns beschriebene Präparat aller Wahrscheinlichkeit nach ein einheitliches Individuum. Den Schmelzpunkt fanden wir nach vielem Umkrystallisiren 2° höher als früher angegeben, d. h. bei 66—68°. Die optische Untersuchung ergab für zwei weit von einander getrennte Krystallisationen Werthe, deren Unterschied innerhalb der Versuchsfehler liegt.

1. Fraction. 0.5075 g Sbst. in 4.9613 g Benzol, mithin 9.28-proc., spec. Gewicht 0.90, drehte das Natriumlicht bei 20° im 1 dm-Rohr 14.84° nach rechts. Mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = +177.7^{\circ}$$

5. Fraction. 0.4971 g Sbst. in 5.8794 g Benzol, mithin 7.8-proc., spec. Gewicht 0.896, drehte das Natriumlicht bei 20° im 1 dm-Rohr 12.29° nach rechts. Mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = +176.0^{\circ}$$

### $\beta$ -Heptacetyl-methylmaltosid.

Königs und Knorr fanden den Schmelzpunkt des Präparates, welches sie aus Acetonitromaltose darstellten, 7° höher als unsere Angabe. Wir haben deshalb unser Präparat aus der Acetochlor-maltose von neuem dargestellt und konnten allerdings durch wiederholtes Umkrystallisiren den Schmelzpunkt auf 125—126° bringen, während eine Probe des Productes aus der Nitroverbindung, welche Hr. Königs uns zur Verfügung stellte, am selben Thermometer, entsprechend der Angabe von Königs und Knorr, den Schmelzpunkt 128—129° zeigte. Unserem Präparat scheint also hartnäckig ein Fremdkörper anzuhafsten, der den Schmelzpunkt herabdrückt. Dass aber seine Menge nur ganz gering sein kann, beweist die Bestimmung der spezifischen Drehung.

Eine Lösung von 1.0487 g Sbst. in 9.9858 g Benzol, mithin 9.5-proc., spec. Gewicht 0.90, drehte das Natriumlicht bei 20° im 2 dm-Rohr 10.27° nach rechts.

Mithin  $[\alpha]_D^{20} = + 60.06^\circ$ ,

während Königs und Knorr für  $c = 5$  pCt.

$[\alpha]_D^{20} = + 60.77^\circ$

angeben.

Die Ausbeute an Heptacetyl-methylmaltosid war bei Anwendung gereinigter Chlorverbindung fast quantitativ, und das gereinigte Product gab folgende Zahlen.

0.2047 g Sbst.: 0.3729 g CO<sub>2</sub>, 0.1051 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>O<sub>18</sub>. Ber. C 49.85, H 5.84.

Gef. » 49.67, » 5.70.

### Die beiden Heptacetyl-chlor-lactosen.

Als Ausgangsmaterial diente der Octacetyl-milchzucker, welcher nach der Vorschrift von Schmoeger<sup>1)</sup> dargestellt war. Wie Letzterer schon angiebt, geht der von Herzfeld beobachtete Schmp. 87° beim Umkristallisiren aus Alkohol und Chloroform auf 95—100°. Wir haben ihn durch Umkristallisiren aus Benzol auf 106° steigern können. Bringt man dieses Schwanken des Schmelzpunktes in Verbindung mit unserer Beobachtung, dass durch Behandlung mit Salzsäure aus diesem Product zwei isomere Acetochlorlactosen entstehen, so kann man sich der Vermuthung nicht verschliessen, dass der Octacetyl-milchzucker, trotz seines schönen Aussehens, ein Gemisch von zwei Isomeren sei. Allerdings müssen wir bekennen, dass uns die Zerlegung des Präparates in zwei Bestandtheile bisher nicht gelungen ist.

Werden 10 g Octacetyl-milchzucker mit 10—15 ccm flüssiger Salzsäure in geschlossenem Rohr behandelt, so tritt schon nach ca. 2 Stunden klare Lösung ein, und nach dem Verdunsten der Salzsäure bleibt ein Syrup zurück, der zum Unterschied von den Acetochlor-glucosen in Aether schwer löslich ist. Er wurde deshalb in wenig Chloroform gelöst, diese Lösung stark mit Aether verdünnt, dann mehrmals mit kaltem Wasser und zum Schluss mit einer Bicarbonatlösung gewaschen. Concentriert man jetzt die Aether-Chloroform-Lösung im Vacuum und versetzt mit viel Ligroin, so fällt die rohe Acetochlorlactose als farblose amorphe Masse aus.

Das Product besteht aus zwei Isomeren, deren Trennung durch Krystallisation recht mühsam ist. Man kocht zunächst mit Ligroin (Sdp. 90—110°) aus, wobei die niedrig schmelzende Modification in Lösung geht und beim Erkalten in schlecht ausgebildeten prismatischen Krystallen ausfällt. Durch wiederholte Krystallisation aus Ligroin erhielten wir schliesslich ein Präparat, dessen Schmelzpunkt 57—59°, zwar nicht ganz scharf, war, aber auch bei weiterer Um-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1452 [1892].

lösung sich nicht mehr änderte. Ob das Präparat allerdings ganz einheitlich ist, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen; dass es aber die Zusammensetzung einer Heptacetylchlorlactose hat, zeigt die gut stimmende Analyse.

0.1901 g Sbst.: 0.3326 g CO<sub>2</sub>, 0.0927 g H<sub>2</sub>O. — 0.3007 g Sbst.: 0.0647 g AgCl.

C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>O<sub>17</sub>Cl. Ber. C 47.70, H 5.35, Cl 5.42.  
Gef. » 47.71, » 5.43, » 5.32.

Für die optische Bestimmung diente eine Lösung in Benzol.

0.6987 g in 10.6176 g Benzol, gleich 6.17-proc., spec. Gewicht 0.892, drehte das Natriumlicht bei 20° im 2 dm-Rohr 8.39° nach rechts  
mithin  $[\alpha]_D^{20} = + 76.2^{\circ}$ .

Die Substanz löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Essigester und Chloroform, dagegen ziemlich schwer in heissem Ligroin. In Wasser ist sie sehr schwer löslich, reducirt aber die Fehling'sche Flüssigkeit beim Erwärmen sehr stark.

Der in Ligroin unlösliche Theil der rohen Acetochlorlactose, welcher an Menge überwiegt, wurde in warmem Essigester gelöst und die Flüssigkeit nach Zusatz von Ligroin der Krystallisation überlassen. Die ziemlich schlecht ausgebildeten, mikroskopischen Prismen schmolzen zunächst unscharf bei 115—120°. Bei wiederholter Kry stallisation stieg der Schmelzpunkt auf 118—120°.

0.2110 g Sbst.: 0.3688 g CO<sub>2</sub>, 0.1025 g H<sub>2</sub>O. — 0.3190 g Sbst.: 0.0694 g AgCl.

C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>O<sub>17</sub>Cl. Ber. C 47.70, H 5.35, Cl 5.42.  
Gef. » 47.66, » 5.39, » 5.38.

Eine Lösung von 0.6124 g Sbst. in 12.3672 g Benzol, gleich 4.72-proc., spec. Gewicht 0.89, drehte das Natriumlicht bei 20° in 2dm-Rohr 6.17° nach rechts.

Mithin  $[\alpha]_D^{20} = + 73.5^{\circ}$ .

Das Drehungsvermögen ist also auffallender Weise nahezu das gleiche wie dasjenige der niedrig schmelzenden Form.

Die Bildung eines Acetochlormilchzuckers durch Einwirkung von Salzsäure in einer Suspension von Milchzucker in Essigsäureanhydrid haben schon Skraup und Bodart<sup>1)</sup> im vorigen Jahr angekündigt und nach einem kurzen Referat, welches die Chemikerzeitung brachte, schmilzt dieser Körper bei 120°. Es scheint demnach, dass er identisch mit unserer hochschmelzenden Form ist.

Tetracetyl-mannit-dichlorhydrin, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.

Die Wechselwirkung zwischen Hexacetylmannit und der flüssigen Salzsäure geht bei gewöhnlicher Temperatur so langsam von statthen,

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 22, 384 [1901].

dass die Umwandlung erst nach 5—6 Tagen vollständig ist. Wie schon erwähnt, entsteht dabei als Hauptproduct eine in Aether leicht lösliche Masse, welche nur langsam krystallisiert. Viel schönere Eigenschaften hat das nebenher gebildete Tetracetylmannitdichlorhydrin, welches wegen seiner geringen Löslichkeit in der Regel schon aus der flüssigen Salzsäure herauskrystallisiert. Die Ausbeute ist verhältnissmässig gering und schwankt mit der Menge der Salzsäure. Das beste Resultat (25 pCt. der Theorie) gab folgendes Verfahren.

10 g feingepulverter, ganz reiner Hexacetylmannit wurden im Rohre mit ungefähr 5 ccm flüssiger Salzsäure zusammengebracht, so dass die Mischung einen dicken Brei bildete. Sie blieb 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Ohne dass Lösung eintrat, fand allmählich die Verwandlung der Hexacetylverbindung in das Dichlorhydrin statt. Nach dem Oeffnen des Rohrs und Verdunsten der Salzsäure wurde der zum Theil krystallinische Rückstand mit ziemlich viel Aether ausgelaugt, wobei das Chlorhydrin als farbloses krystallinisches Pulver zurückblieb. Einmaliges Umkristallisiren aus kochendem Essigester genügte zur vollständigen Reinigung.

Für die Analyse wurde das Präparat bei 105° getrocknet.

0.1905 g Sbst.: 0.3048 g CO<sub>2</sub>, 0.0908 g H<sub>2</sub>O. — 0.3955 g Sbst.: 0.2863 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 43.41, H 5.17, Cl 18.35.  
Gef. » 43.63, » 5.29, » 17.92.

Die Substanz schmilzt scharf bei 210° (corr. 214°) und destillirt bei höherer Temperatur grösstentheils unverändert.

In Wasser ist sie so gut wie unlöslich; auch von Alkohol und Aether wird sie nur schwer aufgenommen. In Essigester, Chloroform, Benzol ist sie noch ziemlich schwer löslich; zum Beispiel verlangt sie von kochendem Essigester ungefähr 85 Theile.

Wird die Menge der Salzsäure in obigem Versuche vergrössert, so verringert sich die Ausbeute. Sie betrug nur 15 pCt., als die Menge der Salzsäure doppelt so gross, und nur 7 pCt., als die 5-fache Menge Salzsäure angewandt war. Mit Bromwasserstoff endlich wurde kein derartiges, schwer lösliches Product erhalten.