

2. Nachweis zweier konjugierter Doppelbindungen in diesem durch Hydrierung mit Natrium und Alkohol zum Dihydro-sesquiterpen.

3. Nachweis von vier Doppelbindungen durch völlige Hydrierung zum Octohydro-sesquiterpen.

4. Nachweis eines Paraffins.

5. Nachweis eines Sesquiterpen-alkohols, $C_{15}H_{26}O$, der tertiärer Natur ist, zwei konjugierte Doppelbindungen hat und zur Ringschließung neigt.

Breslau, Techn. Hochschule, Anfang Dezember 1913.

**512. Emil Fischer und Rudolf Oetker:
Über einige Acylderivate der Glucose und Mannose.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1913.)

Durch die Erkenntnis, daß die Gerbstoffe der Tanninklasse acylartige Verbindungen der Glucose mit Gallussäure und ähnlichen Phenol-carbonsäuren sind, haben die Verbindungen der Zucker mit aromatischen Säuren an Interesse gewonnen.

E. Fischer und K. Freudenberg haben bereits nach der allgemeinen Methode, welche den Aufbau der Galloyl-glucose ermöglichte, auch die Benzoylverbindung der Glucose durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Chinolin in Chloroformlösung dargestellt und hierbei aus α -Glucose ein neues Pentabenzozat von $[\alpha]_D^{25} = + 107.6$ (in Chloroform) erhalten¹⁾.

Noch leichter als die Benzoylierung geht die Ciunamoylierung nach demselben Verfahren vonstatten, und wir haben sie deshalb nicht allein auf die α - und β -Glucose, sondern auch auf die Mannose und den Mannit angewandt.

Der Vollständigkeit halber wurden ferner noch das Penta-benzozat und das Pentaacetat der Mannose, letzteres nach dem Verfahren von Behrend²⁾ mit Essigsäureanhydrid und Pyridin, dargestellt.

Es verdient bemerkt zu werden, daß die Derivate der Mannose von uns bisher nur in einer Form erhalten wurden. Da sie alle drei aus der krystallisierten Mannose hergestellt wurden und wie diese nach links drehen, so ist es wahrscheinlich, daß sie alle drei dieselbe Konfiguration wie der krystallisierte Zucker haben. Die Entdeckung der stereoisomeren Formen sowohl beim Zucker wie bei den Acylderivaten wird wohl nur eine Frage der Zeit sein.

¹⁾ B. 45, 2725 [1912].

²⁾ A. 331, 362 [1904].

Wir haben dann ferner noch die Verbindung der Glucose mit Kaffeesäure ganz nach dem Muster der Pentagalloyl-glucose dargestellt. Dazu waren das Dicarbomethoxyderivat der Kaffeesäure und sein Chlorid nötig, die sich nach bekannten Methoden leicht bereiten ließen. Die Verbindung der Glucose mit Dicarbomethoxykaffeesäure bezeichnen wir als Penta-(3.4-dicarbomethoxy-dioxycinnamoyl)-glucose. Durch gelinde Behandlung mit Alkali können sämtliche Carbomethoxygruppen abgespalten werden, und es entsteht ein in Wasser fast unlöslicher, in Alkalien leicht löslicher Stoff, den man nach der Bildung als Penta-(3.4-dioxy-cinnamoyl)-glucose auffassen kann. Aber leider haben die Analysen verschiedener Präparate keine zu dieser Formel scharf stimmenden Zahlen gegeben.

Hexacinnamoyl-mannit, $C_6H_8O_6(C_9H_7O)_6$.

2.7 g sehr fein gepulverter und getrockneter Mannit werden mit einer auf 0° abgekühlten Mischung von 20 g Zimtsäurechlorid (8 Mol.), 16 g Chinolin (8½ Mol.) und 80 ccm trocknem Chloroform übergossen und einige Tage auf der Maschine geschüttelt, bis klare Lösung erfolgt. Nachdem die braune Flüssigkeit dann noch zwei Tage bei Zimmertemperatur gestanden hat, wird sie zur Entfernung des Chinolins 2—3-mal mit verdünnter, etwa 10-prozentiger Schwefelsäure ausgeschüttelt, danach mit Wasser gewaschen, schließlich mit Methylalkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt, und die Mischung unter Umrühren in etwa 800 ccm gekühlten Methylalkohol eingegossen. Dabei fällt eine fast farblose, amorphe Masse, die nach starkem Abkühlen der Flüssigkeit abgesaugt und mit kaltem Methylalkohol gewaschen wird. Ausbeute ungefähr 14 g. Aus etwa der 3-fachen Menge heißem Essigäther krystallisiert die Substanz in büschelförmig angeordneten Prismen oder Nadeln. Zur Analyse war sie noch dreimal in dieser Weise umkristallisiert (10 g) und bei 78° und 15 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1323 g Sbst.: 0.3633 g CO_2 , 0.0632 g H_2O .

$C_{60}H_{50}O_{12}$ (962.4). Ber. C 74.81, H 5.24.

Gef. » 74.89, » 5.35.

0.4756 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in Chloroform 5.8311 g. $d_4^{21} = 1.4568$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 21° für Natriumlicht 1.54° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{21} = + 12.96^\circ$ (in Chloroform).

0.1360 g Sbst. Gesamtgewicht der Chloroform-Lösung 1.7982 g. $d_4^{20} = 1.458$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.45° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 13.15^\circ$ (in Chloroform).

Die Substanz beginnt im Capillarrohr bei 94° zu sintern und ist bei 99—100° zu einem klaren zählflüssigen Öl geschmolzen. Sie löst

sich sehr leicht in kaltem Chloroform, Aceton, leicht in Essigäther und Benzol, viel schwerer in Alkohol und fast gar nicht in Wasser.

α -Pentacinnamoyl-glucose, $C_6H_7O_6(C_9H_7O)_5$.

3.6 g sehr fein zerriebene, gesiebte und getrocknete α -Glucose werden mit einem durch Eis gekühlten Gemisch von 19.1 g frisch im Vakuum destillierten Zimtsäurechlorid (5.75 Mol.), 15 g trocknem Chinolin (5.75 Mol.) und 75 ccm trocknem Chloroform übergossen und bei Zimmertemperatur geschüttelt. Ist die Glucose sehr fein zerkleinert, so tritt schon im Laufe von einer Stunde fast völlige Lösung ein. Das Schütteln wird noch 1½ Stunden fortgesetzt, wobei eine hellgelbe Lösung entsteht. Nur in einem einzigen Falle war aus bisher unbekannten Gründen der Inhalt der Flasche durch Abscheidung des festen Reaktionsproduktes breiartig geworden. Die Flüssigkeit wird nun mit wenig Methylalkohol bis zur beginnenden Fällung versetzt und die Mischung in dünnem Strahl unter Umrühren in 200 ccm Methylalkohol eingegossen. Dabei fällt das Reaktionsprodukt in fast farblosen Flocken. Es wird nach einigem Stehen in Kältemischung abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen. Ausbeute 13.7 g.

Man löst in ungefähr der 60-fachen Menge siedendem Essigäther. Beim Abkühlen kristallisieren farblose, meist sternförmig angeordnete, mikroskopische Nadeln. Für die Analyse wurde nochmals auf dieselbe Art umkristallisiert und bei 100° und 15—20 mm Druck getrocknet.

0.1476 g Sbst.: 0.3990 g CO_2 , 0.0687 g H_2O .

$C_{51}H_{42}O_{11}$ (830.34). Ber. C 73.70, H 5.10.

Gef. » 73.72, » 5.21.

0.0943 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in Chloroform 3.3836 g. $d_4^{20} = 1.465$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 8.09° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 198.1^\circ$ (in Chloroform).

0.1019 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 3.7216 g. $d_4^{20} = 1.465$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 18° und Natriumlicht 7.99° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{18} = + 199.2^\circ$ (in Chloroform). Eine 3. Bestimmung gab + 198.8°.

Die Substanz schmilzt im Capillarrohr nach geringem Sintern bei 225—226° (korrig.). Sie ist äußerst schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in Eisessig, Aceton und Essigäther, noch leichter in Benzol und Chloroform.

β -Pentacinnamoyl-glucose.

Die Mengen von fein gepulverter und getrockneter β -Glucose, Zimtsäurechlorid, Chinolin und Chloroform waren dieselben wie im vorhergehenden Falle. Um aber eine Umlagerung der β -Glucose in die α -Form möglichst zu vermeiden,

haben wir das flüssige Gemisch stark abgekühlt auf den Zucker gegossen und das Ganze in einer Mischung von Eis und Salz 8 Stunden unter öfterem Umschütteln aufbewahrt. Dabei ging der allergrößte Teil des Zuckers in Lösung. Die Flüssigkeit blieb noch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und war dann vollkommen klar. Zur Entfernung des Chinolins wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen, und die Chloroform-Lösung mit dem doppelten Volumen Methylalkohol versetzt. Bei 12-stündigem Stehen im Eisschrank fiel der größte Teil des Reaktionsproduktes als undeutlich krystallinische Masse. Ausbeute ungefähr 14 g. Zur Reinigung löst man in heißem Chloroform und fügt zu dieser Lösung etwa das sechsfache Volumen heißen Methylalkohol, wobei sehr bald Krystallisation erfolgt. Man läßt auf Zimmertemperatur abkühlen und filtriert. Die Krystallisation muß einmal wiederholt werden, bevor Drehung und Schmelzpunkt konstant sind. Zur Analyse war unter 15—20 mm Druck bei 78° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1260 g Sbst.: 0.3404 g CO₂, 0.0584 g H₂O.

C₅H₄₂O₁₁ (830.34). Ber. C 73.70, H 5.10.

Gef. » 73.68, » 5.19.

0.2030 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in Chloroform 4.5723 g. d₄²⁰ = 1.455. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 0.23° nach links. Mithin [α]_D²⁰ = — 3.6° (in Chloroform).

0.1005 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 2.3020 g. d₄²⁰ = 1.455. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 0.23° nach links. Mithin [α]_D²⁰ = — 3.6° (in Chloroform).

Die β -Pentacinnamoyl-glucose schmilzt bei 191—192° (korrig.). Sie bildet mikroskopische, lange, schmale Blättchen, die meist sternförmig angeordnet sind, und hat ähnliche Löslichkeit wie die α -Verbindung.

Pentacinnamoyl-mannose.

Krystallisierte, sehr fein gepulverte und scharf getrocknete Mannose wurde mit denselben Mengen von Zimtsäurechlorid, Chinolin und Chloroform wie bei der Glucose übergossen und bei Zimmertemperatur bis zur völligen Lösung (8 Stunden) geschüttelt. Die Flüssigkeit blieb noch zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen, wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, und die abgehobene Chloroform-Lösung in das achtfache Volumen kalten Methylalkohols eingegossen. Dabei fiel eine amorphe, schwach gelbe Masse. Ausbeute ca. 15 g. Nach dem Trocknen im Exsiccator wurde sie in wenig heißem Benzol gelöst. Impft man mit Krystallchen, so scheidet sich im Laufe einiger Tage ein Brei sehr feiner Nadeln ab. Die ersten, später zum Impfen benutzten Krystallchen erhielten wir durch längeres Stehen einer Lösung in Benzol-Toluol. Die abgesaugten Nadeln wurden zur Analyse nochmals in wenig trocknem thiophen-

freiem Benzol gelöst und diese Lösung nach dem Impfen acht Tage im Eisschrank aufbewahrt, dann die Krystalle abgesaugt, zuerst mit wenig kaltem Benzol, später mit einer Mischung von Benzol und Petroläther gewaschen. Diese Krystalle sind eine Verbindung der Pentacinnamoyl-mannose mit 1 Mol. Benzol, wie die Analyse des bei 18° im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Produkts zeigt.

0.1512 g Sbst.: 0.4170 g CO₂, 0.0722 g H₂O. — 0.1504 g Sbst: 0.4151 g CO₂, 0.0715 g H₂O.

C₅H₄₂O₁₁ + C₆H₆ (908.38). Ber. C 75.30, H 5.33.
Gef. » 75.22, 75.27, » 5.34, 5.32.

Das Benzol entweicht bei 78° unter 12—15 mm Druck langsam.

0.1898 g krystallisierte Substanz verloren beim 11-ständigen Erhitzen auf 78° unter 12 mm 0.0168 g.

0.2363 g verloren beim 10-ständigen Erhitzen unter 12 mm Druck auf 100° 0.0205 g, wobei die Substanz schmolz.

C₅H₄₂O₁₁ + C₆H₆. Ber. Benzol 8.59. Gef. Benzol 8.85, 8.68.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.1648 g Sbst.: 0.4443 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

C₅H₄₂O₁₁ (830.34). Ber. C 73.70, H 5.10.
Gef. » 73.53. » 5.15.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung der Krystalle in Benzol.

0.2054 g benzol-haltiger Substanz. Gesamtgewicht der Lösung 2.0593 g. d₄²⁰ = 0.8991. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 8.19° nach links. Mithin für Pentacinnamoyl-mannose + Benzol [α]_D²⁰ = — 91.3° (in Benzol) oder für Pentacinnamoyl-mannose allein [α]_D²⁰ = — 99.9°.

Eine zweite Bestimmung mit einem andren Präparat ergab bei derselben Konzentration [α]_D²⁰ = — 91.66° für benzol-haltige Substanz und [α]_D²⁰ = — 100.3° für benzolfreie.

Die benzol-haltige krystallisierte Substanz schmilzt gegen 108—112° nach Sintern von 100° an. Die Pentacinnamoyl-mannose krystallisiert aus Benzol in sehr feinen, zu pilzmycel-artigen Gebilden vereinigten Nadeln. Sie ist sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und warmem Benzol, ziemlich schwer in Äther, noch schwerer in Alkohol und fast gar nicht in Wasser.

Pentabenzoyle-mannose, C₆H₇O₆(C₇H₅O)₅.

4 g sorgfältig gepulverte und getrocknete, krystallisierte Mannose werden mit einer auf 0° gekühlten Mischung von 60 ccm trocknem Chloroform, 18.7 g Benzoylchlorid (6 Mol.) und 20 g trocknem Chinolin übergossen und auf der Maschine geschüttelt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Nachdem die rote Flüssigkeit dann noch 24 Stunden gestanden hat, wird sie zur Entfernung des Chinolins mehrmals mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, schließlich

mit Wasser gewaschen, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und unter verminderterem Druck eingedampft, bis alles Chloroform verjagt ist. Löst man das zurückbleibende rötliche Öl, das bald erstarrt, in heißem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten und Reiben lange, meist sternförmig verwachsene Nadeln ab, welche nach dem Abkühlen durch Kältemischung die Flüssigkeit breitartig erfüllen. Ausbeute 14 g. Zur Analyse wurde noch 2-mal aus heißem Alkohol umkristallisiert und bei 15 mm und 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1513 g Sbst.: 0.3887 g CO₂, 0.0616 g H₂O.

C₄₁H₂₂O₁₁ (700.26). Ber. C 70.26, H 4.61.

Gef. » 70.07, » 4.56.

0.2824 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in Chloroform 3.1650 g. d₄²⁰ = 1.462. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 10.49° nach links. Mithin [α]_D²⁰ = -80.44° (in Chloroform).

0.2790 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 3.0584 g. d₄²⁰ = 1.462. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 10.77° nach links. Mithin [α]_D²⁰ = -80.7° (in Chloroform).

Die Substanz schmilzt bei 161—161.5° (korrig.) nach geringem Sintern. Sie löst sich sehr leicht in Chloroform, Aceton und Essigäther, schwerer in Äther, ziemlich schwer in Alkohol und nur sehr wenig in kaltem Ligroin und Wasser.

Pentaacetyl-mannose, C₆H₇O₆(C₂H₃O)₅.

Zu ihrer Darstellung dient das Verfahren, das Behrend für die Glucose empfohlen hat. 10 g sorgfältig getrocknete und gepulverte krystallisierte Mannose werden mit einem auf 0° abgekühlten Gemisch von 67 g trocknem Pyridin und 50 g Essigsäure-anhydrid übergossen und bei 0° einige Stunden bis zur völligen Lösung geschüttelt. Die fast farblose Flüssigkeit bleibt noch 2 Tage im Eisschrank und wird dann in 250 ccm Eiswasser gegossen. Dabei scheidet sich ein dickes Öl ab, das beim Verreiben mit dem Wasser krystallinisch erstarrt. Es wird aus wenig heißem, 96-prozentigem Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug nach 3-maligem Umlösen 13.5 g oder 62% der Theorie. Zur Analyse wurde bei 78° unter 15—20 mm getrocknet.

0.1660 g Sbst.: 0.2990 g CO₂, 0.0858 g H₂O.

C₁₆H₂₂O₁₁ (390.18). Ber. C 49.21, H 5.68.

Gef. » 49.12, » 5.78.

0.2877 g Sbst. Gesamtgewicht der Chloroform-Lösung 3.0167. d₄¹⁸ = 1.466. Drehung im 1 dm-Rohr bei 18° für Natriumlicht 3.47° nach links. Mithin [α]_D¹⁸ = -24.8° (in Chloroform).

0.2775 g Sbst. Gesamtgewicht 3.4408. d₄²⁰ = 1.47. Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 2.95° nach links. Mithin [α]_D²⁰ = -24.9°.

Die Pentaacetyl-mannose schmilzt nach sehr geringem Sintern bei 117.5° (corr.). Sie löst sich sehr leicht in Chloroform, Essigäther, Aceton, Benzol und heißem Alkohol, ziemlich schwer in heißem Ligroin und heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser und fast garnicht in kaltem Petroläther. Sie schmeckt stark bitter. Aus Alkohol krystallisiert sie in kurzen, derben, aus heißem Ligroin in länglichen, meist verwachsenen, flachen Formen. Sie reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen stark und gleicht im allgemeinen den beiden Pentaacetyl-glucosen.

Löst man die Acetylverbindung in wenig Eisessig, vermischt mit der 4-fachen Menge käuflichem, bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff und gießt nach 1-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur in Eiswasser, so fällt ein Öl aus, das sich mit Chloroform leicht aufnehmen lässt. Es entspricht wahrscheinlich der Aceto-bromglucose, wurde aber noch nicht krystallisiert erhalten¹⁾.

Dicarbomethoxy-kaffeesäure,
(CH₃OOC.O)₂C₆H₃.CH:CH.COOH.

Die angewandte Kaffeesäure war synthetisch nach Tiemann und Nagai hergestellt²⁾. 20 g werden in einer Wasserstoff-Atmosphäre durch 167 ccm 2-n. Natronlauge (3 Mol) gelöst, auf -5° abgekühlt, und durch einen Tropftrichter in mehreren Portionen unter kräftigem Schütteln 23 g chlorkohlensaures Methyl (2.2 Mol) im Laufe von 30—40 Minuten zugefügt. Die Temperatur steigt dabei vorübergehend, wird aber durch die fortdauernde starke Kühlung rasch wieder erniedrigt. Um die Reaktion ganz sicher zu Ende zu führen, haben wir schließlich zur stark abgekühlten Flüssigkeit nochmals 42 ccm 2-n. Natronlauge und 8 g chlorkohlensaures Methyl zugefügt und 15 Minuten bei -5° geschüttelt. Dann wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die breiartige Masse mit Wasser verdünnt, der farblose Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, abgepreßt, dann in 150 ccm warmem Aceton gelöst, die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit mit Tierkohle behandelt und nach dem Filtrieren mit 400 ccm Wasser von 60° versetzt. Beim Erkalten krystallisierte die Dicarbomethoxy-kaffeesäure in gebogenen Nadeln, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllen. Nochmals in derselben Weise umkrystallisiert, war sie

¹⁾ Dagegen ist es auf die gleiche Art ohne Mühe gelungen, eine krystallisierte Aceto-bromrhamnose, C₁₂H₁₇O₇Br, zu gewinnen, die gegen 70° schmilzt und stark nach links dreht. Sie wird z. Zt. im hiesigen Institut für verschiedene Synthesen verwendet.

E. F.

²⁾ B. 11, 656 [1878].

analysenrein. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 30 g oder 91 % der Theorie.

0.1009 g Sbst. (bei 78° und 15 mm getrocknet): 0.1953 g CO₂, 0.0383 g H₂O.
 $C_{13}H_{12}O_8$ (296.10). Ber. C 52.68, H 4.09.
 Gef. » 52.79, » 4.25.

Die Säure schmilzt bei 145—146° (korrig.) und etwa 20° höher tritt Gasentwicklung ein. Sie löst sich sehr leicht in heißem, viel schwerer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Aceton, Essigäther, Eisessig, heißem Benzol und Chloroform, viel weniger in Äther.

Dicarbomethoxy-kaffeesäurechlorid,
 $(CH_3OOCO)_2C_6H_5CH:CH.CO.Cl$.

59 g trockne Säure werden mit 120 ccm trockenem Chloroform übergossen und nach Zusatz von 50 g zerriebenem Phosphorpentachlorid (1 1/4 Mol) auf etwa 50° erwärmt. Unter Salzsäure-Entwicklung gehen Säure und Pentachlorid allmählich in Lösung. Diese wird bei 15—20 mm Druck und 50—60° verdampft und der Rückstand in warmem, trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich das Chlorid in glänzenden Nadeln ab, die rasch abgesaugt und abgepreßt werden. Sie wurden zur völligen Reinigung nochmals aus warmem Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Ausbeute an ganz reinem Chlorid 45 g oder 72 % der Theorie.

0.1524 g Sbst. (bei 78° und 15 mm getrocknet): 0.2762 g CO₂, 0.0489 g H₂O. — 0.1943 g Sbst. (nach Carius): 0.0905 g Chlorsilber.

$C_{13}H_{11}O_7Cl$ (314.55) Ber. C 49.59, H 3.53, Cl 11.27.
 Gef. » 49.43, » 3.59, » 11.52.

Das Chlorid schmilzt bei 108.5—109.5° (korrig.). Außer von Tetrachlorkohlenstoff wird es auch von heißem Chloroform und Benzol leicht, von heißem Ligroin schwerer gelöst. Durch Wasser wird es selbst in der Wärme nur langsam angegriffen. Mit Alkohol und Methylalkohol gibt es sehr leicht die entsprechenden Ester.

Dicarbomethoxy-kaffeesäure-äthylester, $C_{13}H_{11}O_7.CO_2H_5$.

Löst man das Chlorid in der 2 1/2-fachen Menge heißem, absolutem Alkohol, so scheidet sich der Ester beim Abkühlen in farblosen, vielfach sternförmig angeordneten, flachen Nadeln oder Prismen ab, die beim starken Abkühlen die Flüssigkeit breiartig erfüllen. Ausbeute 85 % der Theorie. Zur Analyse war nochmals aus heißem Ligroin umkristallisiert und bei 78° und 20 mm getrocknet.

0.1591 g Sbst.: 0.3250 g CO₂, 0.0707 g H₂O.

$C_{15}H_{16}O_8$ (324.13). Ber. C 55.53, H 4.98.
 Gef. » 55.71, » 4.97.

Der Ester schmilzt bei 98° (korr.). Er ist in Aceton, Benzol, Essigäther sehr leicht, in Alkohol und Äther schwerer löslich.

Der entsprechende Methylester wurde auf die gleiche Weise gewonnen. Er war für die Analyse ebenfalls aus heißem Ligroin umkristallisiert und bei 78° und 20 mm getrocknet.

0.1511 g Sbst.: 0.3014 g CO₂, 0.0647 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₈ (310.11). Ber. C 54.18, H 4.55.

Gef. » 54.40, » 4.79.

Er schmilzt bei 95—96.5° (korr.), krystallisiert aus heißem Ligroin in farblosen, meist büschelförmig vereinigten und ziemlich langen Spießen. Auch in der Löslichkeit gleicht er dem Äthylester.

Penta-(3,4-dicarbomethoxy-dioxycinnamoyl)-glucose,
C₆H₇O₆(C₁₃H₁₁O₇)₅.

0.9 g fein zerriebene, gebeutelte und scharf getrocknete α -Glucose wurden mit einer Lösung von 10 g reinem Dicarbomethoxy-kaffeesäurechlorid (6.5 Mol.) in 27 ccm trockenem, reinem Chloroform, der 6.5 g Chinolin zugefügt war, übergossen und etwa 20 Stunden geschüttelt, bis völlige Lösung eingetreten war. Die Flüssigkeit wurde dann mit der gleichen Menge Chloroform verdünnt, um sie optisch untersuchen zu können, und blieb noch 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dabei war das anfängliche Drehungsvermögen im 1/2-dm-Rohr von + 5.91° nur auf + 5.63° zurückgegangen. Man konnte deshalb aunehmen, daß die Reaktion beendet sei. Zur Entfernung des Chinolins wurde nun die Chloroform-Lösung mehrmals mit 10-prozentiger Schwefelsäure ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, dann mit Methylalkohol bis zur beginnenden Trübung verdünnt und unter Umrühren in dünnem Strahl in 250 ccm eiskalten Methylalkohol eingegossen. Dabei fiel eine farblose, amorphe Masse. Sie wurde abgesaugt, dreimal in Chloroform gelöst und durch Eingießen in Methylalkohol wieder gefällt. Die Ausbeute betrug schließlich 4.9 g oder 62 % der Theorie.

0.1384 g Sbst. (bei 56° unter 15—20 mm getrocknet): 0.2751 g CO₂, 0.0502 g H₂O.

C₇₁H₆₂O₄₁ (1570.50). Ber. C 54.25, H 3.98.

Gef. » 54.22, » 4.06.

Da die Tetra-(dicarbomethoxy-dioxycinnamoyl)-glucose fast die gleichen Werte (C 53.85, H 4.06) verlangt, so ist die Analyse für die Formel nicht entscheidend. Aus Analogiegründen darf man aber schließen, daß es sich auch im vorliegenden Falle vorzugsweise um die Pentaacylverbindung handelt.

Für die optische Bestimmung diente die Chloroform-Lösung. 0.1958 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.9184 g, d₄²⁰ = 1.492 Drehung im 1-dm-Rohr bei

20° für Natriumlicht 17.77° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 116.7^\circ$ (in Chloroform).

0.2169 g Sbst. (andre Darstellung). Gesamtgewicht der Lösung 2.0514 g. $d_4^{20} = 1.492$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 17.84° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 113.1^\circ$ (in Chloroform).

Bestimmungen von andren Präparaten ergaben auch stärkere Abweichungen, z. B. $[\alpha]_D^{20} = + 108.2^\circ$, $+ 111.4^\circ$, $+ 120.6^\circ$.

Das ist nicht auffallend, da es sich um eine amorphe Substanz handelt, und da nach früherer Darlegung¹⁾ bei dieser Synthese wohl immer Gemische von Derivaten der α - und β -Glucose entstehen.

Das Präparat, welches für obige Analyse diente, fing gegen 80° an zu sintern und schmolz bei höherer Temperatur langsam zu einer farblosen, zähen Flüssigkeit. Beim Reiben wurde es stark elektrisch. Es löste sich leicht in Chloroform, Aceton, Essigäther, fast gar nicht in Äther, kaltem Alkohol und Ligroin.

Verseifung der Carbomethoxyverbindung.

Penta-(3.4-dioxy-cinnamoyl)-glucose (?).

6.28 g ($\frac{4}{1000}$ Mol.) gereinigte Penta-(3.4-dicarbomethoxy-dioxy-cinnamoyl)-glucose werden in einer Flasche, durch die ein Wasserstoffstrom hindurchgeht, in 32 ccm Aceton gelöst und durch Eiswasser gekühlt. Dann lässt man aus einem Tropftrichter 44 ccm 2-n. Natronlauge ($\frac{88}{1000}$ Mol.) unter Umschütteln langsam zufließen, wobei durch Kühlung die Temperatur der Lösung unter 20° gehalten wird. Durch die Natronlauge wird die anfangs farblose Lösung orangefarbt und scheidet nach wenigen Minuten Natriumcarbonat ab. Man gibt deshalb noch 30 ccm Wasser zu, wobei klare Lösung eintritt, und hält die Flüssigkeit unter zeitweisem Umschütteln noch $\frac{1}{2}$ Stunde bei 20°, während dauernd ein Wasserstoffstrom durch das Gefäß geht. Schließlich fügt man 20 ccm 5-n. Salzsäure zu, wobei Kohlensäure entweicht, die Farbe der Lösung von orangefarbt in hellgelb umschlägt und eine goldgelbe, harzige Masse ausfällt. Um die Fällung zu vervollständigen, verdünnt man noch mit dem doppelten Volumen kalten Wassers und röhrt um, bis der Niederschlag zusammengeballt ist, und die wässrige Lösung sich ohne Verlust abgießen lässt. Die feste Masse wird mehrmals mit warmem Wasser durchgeknetet, um alle anorganischen Substanzen und Aceton zu entfernen. In der Kälte lässt sie sich leicht zerreiben. Eine Probe davon haben wir ohne weitere Reinigung erst im Exsiccator und dann bei 134° und 1 mm Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

¹⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 2710 [1912].

0.1308 g Sbst.: 0.2922 g CO₂, 0.0502 g H₂O.

C₅₁H₄₂O₂₁ (990.34). Ber. C 61.80, H 4.27.

Gef. • 60.93, • 4.30.

Da im Koblenstoff noch eine erhebliche Differenz vorhanden war, so haben wir das Präparat, das keine Neigung zur Krystallisation zeigte, in warmem Essigäther gelöst und in der Kälte fraktioniert mit Chloroform gefällt. Die erste, dunkelgelb gefärbte Partie wurde entfernt. Die späteren Fraktionen waren hellgelb. Sie wurden erst im Exsiccator und dann bei 109° und 1 mm getrocknet und gaben folgende Zahlen:

0.1422 g Sbst.: 0.3197 g CO₂, 0.0528 g H₂O.

C₅₁H₄₂O₂₁ (990.34). Ber. C 61.80, H 4.27.

Gef. • 61.32, • 4.16.

Die gefundenen Zahlen weichen noch immer im Kohlenstoff ziemlich von den berechneten ab und nähern sich dem Werte, der für die Tetra-(3,4-dioxy-cinnamoyl)-glucose paßt (C = 60.85 %, H = 4.38 %). Wir müssen es deshalb unentschieden lassen, ob das Präparat vorzugsweise Penta- oder Tetraacylverbindung ist, da eine Garantie für die Reinheit ohnehin bei solchen amorphen Substanzen nicht gegeben ist.

Für die optische Bestimmung diente die alkoholische Lösung des gereinigten und analysierten Präparates. Wegen der gelben Farbe war sie nur in dünner Schicht durchsichtig.

0.1944 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.9257 g. Drehung im 1/2-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 2.41° nach rechts. $d_4^{20} = 0.833$. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 57.4^\circ$ (in Alkohol).

0.1085 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.0509 g. $d_4^{20} = 0.833$. Drehung im 1/2-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 2.37° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 55.0^\circ$ (in Alkohol).

Wir bemerken übrigens auch hier ausdrücklich, daß die Einheitlichkeit des Präparates in stereochemischer Beziehung keineswegs garantiert und sogar ziemlich unwahrscheinlich ist.

Die Substanz hat keinen bestimmten Schmelzpunkt. Im Capillarrohr rasch erhitzt, blättert sie sich gegen 180° stark auf, nach vorherigem Sintern und Farbvertiefung. Sie löst sich sehr leicht in Aceton und Essigäther und dann sukzessive schwerer in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin. In Wasser ist sie selbst in der Wärme so schwer löslich, daß das Verhalten gegen Leimlösung schwer zu prüfen war. Offenbar aus demselben Grunde ist sie so gut wie geschmacklos. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid stark grün gefärbt. Die alkoholische Lösung gibt mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat sofort einen hübsch aussehenden,

aber amorphen, schwach gelben Niederschlag. Ferner erzeugt sie in einer alkoholischen Brucin-Lösung einen amorphen Niederschlag, der sich in der Wärme löst und beim Erkalten wieder ausfällt.

In diesen Eigenschaften sowie in der geringen Löslichkeit in Wasser gleicht sie dem Glucose-Derivat der Pyrogallol-carbonsäure¹⁾.

513. H. Ley und F. Werner: Salz- und Komplexsalz-Bildung bei Imidverbindungen.

(10. Mitteilung über innere Komplexsalze.)²⁾

[Mitteilung aus den Chem. Instituten d. Universitäten Leipzig u. Münster i. W.]
(Eingegangen am 11. Dezember 1913.)

Die in der vorliegenden Arbeit niedergelegten Versuche bringen einen Beitrag zur Chemie der Salz- und Komplexsalz-Bildung der Imidverbindungen, Stoffen, denen die Atomgruppierung I zukommt und die sich von den Säure-imiden II dadurch ableiten, daß die Alkyle (oder Aryle) resp. die Sauerstoffatome durch Amido- resp. Imino-



gruppen ersetzt werden. Die sukzessive Einführung genannter Gruppen wird wohl am besten durch das folgende Schema veranschaulicht:

$\text{R} \cdot \text{C} : \text{O}$	$\text{R} \cdot \text{C} : \text{O}$	$\text{R} \cdot \text{C} : \text{NH}$
NH	NH	NH
$\text{R} \cdot \text{C} : \text{O}$	$\text{R} \cdot \text{C} : \text{NH}$	$\text{R} \cdot \text{C} : \text{NH}$
Säureimid	Imino-säureimid	Bi-amidid
$\text{R} \cdot \text{C} : \text{O}$	$\text{R} \cdot \text{C} : \text{O}$	$\text{R} \cdot \text{C} : \text{NH}$
I. NH	a) NH	V. NH
$\text{NH}_2 \cdot \text{C} : \text{O}$	$\text{NH}_2 \cdot \text{C} : \text{NH}$	$\text{R} \cdot \text{C} : \text{NH}$
Acyl-harnstoff	Acyl-guanidin	Amidyl-harnstoff
$\text{NH}_2 \cdot \text{C} : \text{O}$	$\text{NH}_2 \cdot \text{C} : \text{O}$	$\text{NH}_2 \cdot \text{C} : \text{NH}$
II. NH	VI. NH	IX. NH
$\text{NH}_2 \cdot \text{C} : \text{O}$	$\text{NH}_2 \cdot \text{C} : \text{NH}$	$\text{NH}_2 \cdot \text{C} : \text{NH}$
Biuret	Guanyl-harnstoff	Biguanid

¹⁾ B. 46, 2397 [1913].

²⁾ Die früheren Mitteilungen über den gleichen Gegenstand: Z. El. Ch. 10, 954; B. 40, 697, 2950 [1907]; Z. a. Ch. 56, 401; B. 42, 354, 3894 [1909]; 45, 372, 377 [1912]; 46, 751 [1913].