

## 7. Emil Fischer und Charlotte Rund: Teilweise Acylierung der mehrwertigen Alkohole und Zucker. II.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1915.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß die Aceton-Verbindungen des Dulcits und Mannits sich leicht benzoylieren lassen, und daß durch nachherige Abspaltung der Acetongruppen partiell benzoylierte Dulcitate und Mannite erhalten werden. Wir haben das Verfahren verallgemeinert durch Übertragung auf den Erythrit und den Traubenzucker. Im Monoaceton-erythrit werden durch die Behandlung mit Chinolin und Benzoylchlorid oder *p*-Brom-benzoylchlorid leicht die beiden freien Hydroxyle acyliert, und es resultieren der schön krystallisierende Dibenzoyl-aceton-erythrit und der Di-(*p*-brom-benzoyl)-aceton-erythrit. Beide verlieren bei der Behandlung mit wäßriger Salzsäure in essigsaurer Lösung sehr leicht den Acetonrest; sie gehen dabei in ölige Substanzen über, die wir bisher nicht krystallisiert erhielten, die aber aller Wahrscheinlichkeit nach Dibenzoyl-erythrit bzw. Di-(*p*-brom-benzoyl)-erythrit sind. Wird die Abspaltung des Acetons aus dem Dibrom-benzoyl-aceton-erythrit in Eisessiglösung mit trockener Salzsäure ausgeführt, so findet namentlich bei längerem Stehen der Mischung eine weitere Reaktion statt. Das Produkt krystallisiert und hat die Eigenschaften eines Diacetyl-di-(brom-benzoyl)-erythrits. Eine damit isomere Substanz entsteht, wenn der unten erwähnte krystallisierte Diacetyl-erythrit mit *p*-Brom-benzoylchlorid und Chinolin behandelt wird. Wir unterscheiden die beiden Isomeren als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung.

Der Aceton-erythrit läßt sich ferner mit Essigsäureanhydrid und Pyridin ähnlich dem Traubenzucker acetylieren. Das Produkt ist zwar ölig, kann aber im Hochvakuum destilliert werden und hat die Zusammensetzung des Diacetyl-aceton-erythrits. Bei der Behandlung mit kalter, sehr verdünnter Salzsäure entsteht daraus der Diacetyl-erythrit, der ebenfalls im Hochvakuum destilliert. Das zähe Öl hat die Zusammensetzung des Diacetyl-erythrits, ist aber ein Gemisch, von Isomeren; denn bei längerem Stehen krystallisiert es teilweise, und die Krystalle haben auch genau die Zusammensetzung des Diacetyl-erythrits. Da der als Ausgangsmaterial dienende Monoaceton-erythrit zweifellos ein einheitlicher Körper ist, so beweist die Entstehung des Gemisches, daß entweder bei der Acetylierung oder bei der späteren Abspaltung des Acetons eine teilweise Isomerisierung stattfindet.

<sup>1)</sup> B. 48, 266 [1915].

Dieser Punkt bedarf einer näheren Untersuchung. Wir machen aber absichtlich auf diese Komplikation hier schon aufmerksam, damit vor-eilige Schlüsse über die Struktur der Acylverbindungen, die aus den Acetonkörpern entstehen, vermieden werden.

Besondere Aufmerksamkeit haben wir der partiellen Acylierung des Traubenzuckers gewidmet, weil derartige Produkte zweifels-ohne in der Natur, z. B. in der Gruppe der tanninartigen Gerbstoffe, vorkommen<sup>1)</sup>. • Durch Behandlung von Diaceton-glucose mit Chinolin und Benzoylchlorid hat schon Hr. von Fodor im hiesigen Institut ein Öl erhalten, das im Hochvakuum destilliert. Wir haben nun den Versuch mit *p*-Brom-benzoylchlorid ausgeführt und so die schön krystallisierende *p*-Brombenzoyl-diaceton-glucose erhalten. Diese läßt sich in essigsaurer Lösung mit Salzsäure hydrolysieren, und es entsteht ein amorpher Körper, den wir für Mono-*p*-brombenzoyl-glucose halten.

Wird die Monoaceton-glucose in derselben Weise benzoyliert, so entsteht die leicht krystallisierende Tribenzoyl-aceton-glucose. Durch Hydrolyse erhielten wir daraus die Tribenzoyl-glucose, die zwar selbst ein zähes Öl ist, aber mit Tetrachlorkohlenstoff eine hübsch krystallisierende Verbindung bildet. Sie reduziert ebenso wie die Monobrombenzoyl-glucose stark die Fehlingsche Lösung im Gegensatz zu den Acetonverbindungen, enthält also die aldehydartige Gruppe des Traubenzuckers. Im übrigen wollen wir mit unserer Ansicht über die Stellung der drei Benzoylgruppen zurückhalten, da die Struktur der Monoaceton-glucose noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt ist. Eine Tribenzoyl-glucose wurde von L. Kueny<sup>2)</sup> »in geringer Menge und in nahezu reinem Zustande« aus dem komplizierten Gemisch, das aus Glucose durch Benzoylchlorid und wäßriges Alkali entsteht, isoliert. Aber der Versuch ist nur einmal gelungen, und nach dem unsicheren Schmelzpunkt ist uns die Einheitlichkeit des Präparats recht zweifelhaft. Jedenfalls hat es mit unserer Tribenzoyl-glucose keine Ähnlichkeit.

Der oben erwähnte Monoaceton-erythrit war bisher unbekannt; denn bei der Behandlung des Erythrits mit trockenem Aceton und Salzsäure entsteht sofort das Diacetonderivat<sup>3)</sup>. Es genügt aber, dem Aceton 25% Wasser zuzusetzen, um bei der »Acetonylierung« eine reichliche Menge der Monoaceton-Verbindung zu erhalten.

Dieses modifizierte »Ketonylierungsverfahren« haben wir auch auf den Mannit übertragen. Schon bei Anwendung von trockenem Aceton

<sup>1)</sup> Vergl. auch die von F. B. Power und A. H. Salway im Pflanzenreich gefundene Dibenzoyl-glucoxylose (Soc. 105, 767 und 1062 [1914]).

<sup>2)</sup> H. 14, 345 [1890].

<sup>3)</sup> Speier, B. 28, 2531 [1895].

ist die Ausbeute an Triaceton-mannit<sup>1)</sup> keineswegs quantitativ; wahrscheinlich weil das durch die Reaktion gebildete Wasser hinderlich ist. Fügt man von vornherein Wasser hinzu, so wird verhältnismäßig mehr Mono- und Diaceton-mannit gebildet, die aber leider ziemlich schwer von einander zu trennen sind. Wir haben bei der Gelegenheit einen neuen Diaceton-mannit isoliert, der bei 123—124°, also etwa 85° höher schmilzt als der Körper, den Irvine und Paterson<sup>2)</sup> durch partielle Hydrolyse des Triaceton-mannits erhielten. Wir bezeichnen diese neue Verbindung vorläufig als  $\beta$ -Diaceton-mannit.

Die Darstellung der beiden Aceton-Derivate des Traubenzuckers nach dem Verfahren, das der eine von uns vor 20 Jahren auffand<sup>3)</sup>, ist recht unbequem. Auch die Verbesserung, die es durch Irvine und Scott<sup>4)</sup> erfuhr, hat die Schwierigkeit nur teilweise beseitigt. Wir haben uns deshalb bemüht, eine bessere Methode auszuarbeiten und sie in der Anwendung der  $\beta$ -Glucose gefunden: Im Gegensatz zur  $\alpha$ -Verbindung wird diese direkt von Aceton, das wenig Salzsäure enthält, gelöst, und es entsteht in recht guter Ausbeute die bekannte Diaceton-glucose. Diese läßt sich dann durch partielle Hydrolyse mit sehr verdünnter wäßriger Salzsäure in die ebenfalls bekannte Monoaceton-Verbindung verwandeln. Da die  $\beta$ -Glucose nach dem Verfahren von Behrend<sup>5)</sup> durch Umlösen von  $\alpha$ -Glucose aus Pyridin bequem bereitet werden kann, so sind jetzt auch Mono- und Diaceton-glucose leicht zugängliche Stoffe, die gewiß noch zu zahlreichen Synthesen von Glucose-Derivaten Verwendung finden werden.

Der auffallende Unterschied zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose im Verhalten gegen Aceton, das wenig Salzsäure enthält, läßt sich vielleicht auch bei anderen Synthesen, z. B. von Glucosiden und Disacchariden auf chemischem oder biochemischem Wege, verwerten. Ferner legt er die Vermutung nahe, daß die beiden Acetonkörper Derivate der  $\beta$ -Glucose sind.

#### Monoaceton-erythrit, $C_4H_8O_4(C_3H_6)$ .

Fein gepulverter und gesiebter inaktiver Erythrit (käuflisches Präparat) wird mit der sechzehnfachen Gewichtsmenge Aceton, das 25% Wasser und 1% Salzsäure enthält, geschüttelt. Im Laufe von etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde tritt Lösung ein. Die Flüssigkeit wird 17 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Zur Entfernung der Salzsäure schüttelt man nun mit überschüssigem Silbercarbonat, klärt, wenn

<sup>1)</sup> E. Fischer, B. 28, 1168 [1895].

<sup>2)</sup> Soc. 105, 908 [1914].

<sup>3)</sup> E. Fischer, B. 28, 1165, 2496 [1895].

<sup>4)</sup> Soc. 103, 569 [1913].

<sup>5)</sup> A. 353, 106 [1907].

nötig, das Filtrat mit Tierkohle und verdampft die Flüssigkeit im Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Hierbei geht der größere Teil des bei der Reaktion gebildeten Diaceton-erythrits in die Vorlage. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Um den noch vorhandenen Diaceton-erythrit völlig zu entfernen, wird die zerkleinerte Masse mit Petroläther ausgekocht und aus dem Rückstand der Monoaceton-erythrit mit viel heißem Äther ausgelaugt, wobei unveränderter Erythrit zurückbleibt. Wird die eingeeengte ätherische Lösung mit Petroläther versetzt, so scheidet sich der Monoaceton-erythrit zunächst als Öl ab, erstarrt aber beim starken Abkühlen bald krystallinisch. Die Ausbeute beträgt 50—55 % vom Gewicht des angewandten Erythrits, während 30—33 % von diesem zurückgewonnen werden. Das Übrige ist in Diaceton-erythrit verwandelt.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Äther und Petroläther umkrystallisiert und 2 Stunden bei 35° und 0.1 mm getrocknet, wobei schon geringe Sublimation stattfand.

0.1566 g Sbst.: 0.2960 g CO<sub>2</sub>, 0.1228 g H<sub>2</sub>O. — 0.1567 g Sbst.: 0.2974 g CO<sub>2</sub>, 0.1184 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (162.11). Ber. C 51.82, H 8.71.

Gef. » 51.55, 51.76, » 8.79, 8.46.

Der Monoaceton-erythrit bildet glänzende Blättchen, schmilzt nach geringem vorherigen Sintern bei 75—76° und destilliert bei höherer Temperatur. Er löst sich leicht in Wasser, Essigäther und warmem Benzol; etwas schwerer in Äther. In Petroläther ist er recht schwer löslich; ziemlich leicht wird er von kochendem Ligroin aufgenommen. Er schmeckt bitter, aber nicht so unangenehm wie der Diaceton-erythrit.

$\beta$ -Diaceton-mannit, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.

Den  $\alpha$ -Diaceton-mannit erhielten Irvine und Paterson bei der partiellen Hydrolyse des Triaceton-mannits. Wir beobachteten das neue Produkt bei der Behandlung des Mannits mit Aceton, das ca. 1.5 % Wasser und 1 % Salzsäure enthielt. Seine Menge ist ziemlich gering und deshalb die Isolierung umständlich. Ob er neben dem Irvineschen Körper, dessen Einheitlichkeit uns übrigens nicht ganz sicher zu sein scheint, bei der partiellen Hydrolyse des Triaceton-mannits entsteht, haben wir nicht geprüft.

100 g gesiebter Mannit werden mit 2 kg trockenem Aceton, dem 40 ccm rauchende wäßrige Salzsäure (D=1.19) zugesetzt sind, drei Stunden auf der Maschine geschüttelt, wobei fast klare Lösung eintritt. Ohne zu filtrieren, wird die Flüssigkeit mit gepulvertem Bleicarbonat neutralisiert, auf der Nutsche abgesaugt und nach Zusatz von etwas Silbercarbonat unter vermindertem Druck eingedampft. Der Zusatz des Silbersalzes hat den Zweck, etwaige Salzsäure, die durch Ionisierung von gebundenem Chlor entstehen

kann, zu binden. Der Rückstand wird in etwa 70 ccm heißem Alkohol gelöst, von den dunklen Silbersalzen abfiltriert und die Lösung mit viel Wasser versetzt. Dabei fällt der Triaceton-mannit ölig aus, erstarrt aber sofort kristallinisch (etwa 90 g). Er ist durch Umkristallisieren leicht zu reinigen. Das Filtrat wird unter Zusatz von etwas Silbercarbonat unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen. Dabei bleibt eine neue Menge Triaceton-mannit zurück. Er wird nach dem Erkalten abfiltriert und die Mutterlauge wiederum in derselben Weise verdampft. Man löst nun in etwa 90 ccm heißem Benzol und versetzt die filtrierte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung. Beim Abkühlen auf  $-20^{\circ}$  scheidet sich ein aus sehr feinen Nadelchen bestehender Niederschlag aus, der so voluminös ist, daß er einer Gelatine ähnelt. Er wird, soweit es geht, abgesaugt und dann scharf gepreßt. Der Preßrückstand, der teilweise noch ölig ist (etwa 40 g), wird nun in sehr wenig warmem Wasser gelöst. Bei  $0^{\circ}$  erfolgt die Abscheidung von sehr feinen Nadeln, die wieder die Flüssigkeit ganz erfüllen. Sie werden scharf abgepreßt, und das Umlösen aus wenig Wasser noch 1—2-mal wiederholt. Schließlich erhält man 2—3 g schöne lange Nadeln, die nach vorhergehendem Sintern bei  $123-124^{\circ}$  (korr.) schmelzen. Für die Analyse wurde bei  $56^{\circ}$  im Hochvakuum getrocknet.

0.0641 g Sbst.: 0.1295 g  $\text{CO}_2$ , 0.0482 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1613 g Sbst.: 0.3237 g  $\text{CO}_2$ , 0.1193 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6$  (262.18). Ber. C 54.92, H 8.46.

Gef. » 55.10, 54.73, » 8.41, 8.28.

Der  $\beta$ -Diaceton-mannit unterscheidet sich von der  $\alpha$ -Verbindung durch den viel höheren Schmelzpunkt, und von dem Triaceton-mannit durch die sehr viel größere Löslichkeit in Wasser. Er löst sich sehr leicht in warmem Wasser, schwerer in Wasser von  $0^{\circ}$ , er löst sich ferner leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, warmem Benzol, weniger leicht in Äther und heißem Ligroin. Das Drehungsvermögen der wäßrigen Lösung ist außerordentlich schwach. Bei 2.6% Gehalt war bei Anwendung des 2-dm-Rohrs eine Linksdrehung (etwa  $0.02^{\circ}$ ) eben wahrnehmbar. Die spezifische Drehung würde also weniger als  $-0.5^{\circ}$  sein. Zusatz von Borax hatte keinen wesentlichen Einfluß auf die Drehung. Auch hierdurch unterscheidet sich der  $\beta$ -Diaceton-mannit von der  $\alpha$ -Verbindung, die nach Irvine und Paterson in wäßriger Lösung  $[\alpha]_D^{20} = +19.31^{\circ}$  hat<sup>1)</sup>.

Die Menge der Substanz, die ursprünglich gebildet wird, ist sicherlich erheblich größer als die erhaltene Ausbeute, denn die umständliche Isolierung bringt große Verluste mit sich. Immerhin muß man sagen, daß er ein Nebenprodukt bildet, während die Hauptmenge aus Triaceton-mannit und den mehrfach erwähnten schlecht kristal-

<sup>1)</sup> Soc. 105, 907 [1914].

lisierenden Produkten besteht, die vielleicht den Diaceton-mannit von Irvine und Paterson enthalten.

#### Neue Darstellung der Diaceton-glucose, $C_6H_8O_6(C_2H_5)_2$ .

Fein gepulverte und gesiebte  $\beta$ -Glucose, die nach der Vorschrift von Behrend<sup>1)</sup> leicht zu erhalten ist, wird mit der zwanzigfachen Menge trockenem Aceton, das 1% Salzsäure enthält, 36 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Hauptmenge geht schon während der ersten 24 Stunden in Lösung. Ein kleiner Rest, der aus  $\alpha$ -Glucose zu bestehen scheint, ist auch zum Schluß ungelöst. Ohne diesen zu filtrieren, neutralisiert man die Lösung sofort durch Schütteln mit gefällttem Bleicarbonat. Das Filtrat gibt mit Silbernitrat in der Kälte keine sofortige Fällung, enthält aber etwas gebundenes Chlor, das beim Erwärmen ionisiert wird und deshalb beim Eindampfen der Flüssigkeit eine teilweise Zersetzung der Diaceton-glucose bewirkt. Um dies zu verhindern, versetzt man die filtrierte Flüssigkeit mit etwas Silbercarbonat und verdampft dann unter vermindertem Druck aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 50° steigen soll. Dabei wird das Silbersalz durch teilweise Reduktion geschwärzt.

Der Rückstand wird mit der 15–20-fachen Menge hochsiedendem Ligroin (110–120°) auf dem Wasserbade ausgelaugt. Aus dem heißen Filtrat fällt zuerst ein geringer flockiger Niederschlag, dann kommen die langen Nadeln der Diaceton-glucose, die stern- oder knollenförmig vereinigt sind. Um die Krystallisation zu vervollständigen, kühlt man zuletzt auf 0°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Ligroin beträgt die Ausbeute, die etwas schwankt, mindestens 75% von der angewandten Glucose oder 50% der Theorie. Das Verfahren ist also sehr viel bequemer und auch ergiebiger als das frühere.

Wie die optische Untersuchung zeigte, ist dieses Produkt noch nicht ganz rein, sondern enthält wahrscheinlich etwas Monoaceton-glucose, von der es aber leicht durch Natronlauge zu trennen ist. Man löst zu dem Zweck das Rohprodukt in etwa der 25-fachen Menge Wasser, wobei zu beachten ist, daß die Diaceton-glucose von kaltem Wasser leichter aufgenommen wird als von heißem. Versetzt man die so bereitete wäßrige Lösung in der Kälte mit ziemlich viel konzentrierter Natronlauge, so fällt ein farbloses Öl, das bald krystallinisch erstarrt. Die Masse wird abgesaugt, dann in kaltem Essigäther gelöst, der Essigäther im Vakuum verdampft und der Rückstand in kochendem Ligroin (Sdp. 90°) gelöst. Beim Erkalten krystallisiert sofort reine Diaceton-glucose. Die Ausbeute beträgt 75% des Rohmaterials, die Verarbeitung der Mutterlaugen gibt eine zweite Krystallisation. Zur Analyse wurde vier Stunden bei 78° und 0.5 mm getrocknet.

<sup>1)</sup> A. 353, 106 [1907].

0.1380 g Subst.: 0.2794 g CO<sub>2</sub>, 0.0950 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (260.16). Ber. C 55.35, H 7.75.

Gef. » 55.22, » 7.70.

Das Präparat schmolz bei 109—110° (110—111° korr.), nachdem einige Grade vorher Sinterung eingetreten war. Früher wurde der Schmp. 108° angegeben. Auch das Drehungsvermögen hatte fast denselben Wert, wie früher gefunden.

0.111 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung in Wasser 4.1498 g.  $d_4^{19} = 1$ . Drehung im 2-dm-Rohr für Natriumlicht 0.98° nach links. Mithin  $[\alpha]_D^{19} = -18.32^\circ$ .

Eine zweite Bestimmung gab  $[\alpha]_D = -18.45^\circ$ , während früher  $-18.5^\circ$  gefunden wurde.

Neue Darstellung der Monoaceton-glucose, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>).

50 g Diaceton-glucose, deren Reinigung durch Fällen mit Alkali hier überflüssig ist, werden in 800 ccm Wasser, die 0.4 g Salzsäure enthalten, unter Schütteln bei 50° gelöst und dann 1½—2 Stunden bei 50° gehalten, bis das Drehungsvermögen der Flüssigkeit im 1-dm-Rohr von  $-0.8^\circ$  bis  $-0.2^\circ$  zurückgegangen ist.

Man schüttelt nun mit Silbercarbonat, bis alle Salzsäure entfernt ist, verdampft die Lösung unter vermindertem Druck aus einem Bade, das nicht über 50° erhitzt ist, zur Trockne und laugt mit kochendem Essigäther aus. Die von der geringen Menge dunkler Silberverbindungen abfiltrierte Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen durch die Ausscheidung mikroskopischer, äußerst feiner, verfilzter Nadelchen. Die fast gelatinöse Masse wird abgenutscht und gepreßt. Ausbeute etwa 80 % der angewandten Diaceton-glucose. Das nochmals aus Essigäther umkrystallisierte Präparat ist für die Darstellung der meisten Derivate genügend rein. Zur völligen Reinigung wurde es 3—4-mal aus Essigäther umkrystallisiert und zeigte dann nur wenig andere Eigenschaft, als früher für die Aceton-glucose angegeben ist.

0.1529 g Subst.: 0.2768 g CO<sub>2</sub>, 0.1000 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (220.13). Ber. C 49.06, H 7.33.

Gef. » 49.37, » 7.32.

Schmp. 161—162.5° (korr.).

Für die optische Bestimmung diente die wäßrige Lösung:

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{3.6645 \times -2.08^\circ}{0.3156 \times 2 \times 1.0214} = -11.82^\circ.$$

Eine zweite Bestimmung ergab  $[\alpha]_D^{21} = -11.6^\circ$ .

Dibenzoyl-aceton-erythrit, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

5 g Monoaceton-erythrit werden mit 9.5 g (2.2 Mol.) Benzoylchlorid und 9 g Chinolin (2.3 Mol.) 6 Stunden auf 70° erhitzt. Die anfangs

klare Lösung trübt sich schon nach kurzer Zeit durch Ausscheidung von Krystallen und erstarrt allmählich zum größeren Teil. Man behandelt jetzt mit Wasser und Äther, wobei klare Lösung eintritt, trocknet die abgehobene ätherische Schicht mit Natriumsulfat und verdampft unter vermindertem Druck; das zurückbleibende, dunkelgelbe Öl krystallisiert beim Erkalten. Das Produkt wird aus 55–60 ccm heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist sehr gut.

Für die Analyse wurde mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert und bei 35° und 0.1 mm getrocknet.

0.1996 g Sbst.: 0.4985 g CO<sub>2</sub>, 0.1038 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (370.18). Ber. C 68.07, H 5.99.

Gef. » 68.12, » 5.83.

Die Substanz schmilzt bei 70° und läßt sich in kleiner Menge destillieren. Sie ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, woraus sie in hübschen mikroskopischen Prismen krystallisiert. In Petroläther ist sie recht beträchtlich löslich.

Statt Chinolin kann man auch bei obigem Verfahren Pyridin verwenden. Dann tritt gleich beim Anfang der Reaktion ziemlich starke Erwärmung ein.

Durch ein Gemisch von wäßriger Salzsäure und Eisessig wird die Acetonverbindung ziemlich rasch verändert, offenbar unter Abspaltung des Acetons und das Produkt ist höchstwahrscheinlich der Hauptmenge nach Dibenzoyl-erythrit. Aber es ist uns bisher nicht gelungen, das Öl zu krystallisieren und als einheitlichen Körper zu charakterisieren. Wir begnügen uns deshalb mit einer kurzen Beschreibung des Versuches:

3 g Dibenzoyl-aceton-erythrit wurden in 12 ccm Eisessig gelöst und mit 2 ccm wäßriger 5*n*-Salzsäure versetzt. Nachdem die klare Flüssigkeit 6 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde sie mit Wasser verdünnt, wobei ein farbloses Öl ausfiel, dann mit festem Kaliumbicarbonat neutralisiert, das Öl ausgeäthert und die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung verdampft. Das dicke Öl war in Wasser sehr schwer, aber in den meisten organischen Solvenzien leicht löslich.

Das Präparat ist sicher verschieden von dem krystallisierten Dibenzoyl-erythrit, den Einhorn und Hollandt<sup>1)</sup> neben Tribenzoyl-erythrit bei der Benzoylierung von Erythrit in Pyridinlösung erhielten.

<sup>1)</sup> A. 301, 101 [1898].



Di-(*p*-brom-benzoyl)-aceton-erythrit,  
 $C_4H_6O_4(C_3H_5)(CO.C_6H_4Br)_2$ .

5 g Monoaceton-erythrit werden mit 15 g *p*-Brom-benzoylchlorid (2.2 Mol.) und 9.1 g trockenem Chinolin (2.3 Mol.) 6 Stunden auf 70° erhitzt. Die anfangs klare Lösung ist zum Schluß in eine feste Masse verwandelt. Sie wird zur Lösung des Chinolin-hydrochlorides zweimal mit ziemlich viel kaltem Alkohol und zum Schluß mit Wasser verrieben. Den Rückstand löst man in warmem Benzol. Auf Zusatz von Petroläther erfolgt rasch Krystallisation. Die Ausbeute beträgt etwa 13—14.5 g oder 80—90 % der Theorie. Zur völligen Reinigung wird mehrmals aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert.

0.1628 g Sbst.: 0.2820 g CO<sub>2</sub>, 0.0584 g H<sub>2</sub>O. — 0.1591 g Sbst.: 0.2775 g CO<sub>2</sub>, 0.0528 g H<sub>2</sub>O. — 0.1640 g Sbst.: 0.2855 CO<sub>2</sub>, 0.0545 g H<sub>2</sub>O. — 0.1687 g Sbst.: 0.1211 g AgBr.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> (528.00). Ber. C 47.73, H 3.82, Br 30.27.  
 Gef. » 47.24, 47.57, 47.48, » 4.01, 3.71, 3.72, » 30.55.

Die Substanz schmilzt nach vorherigem Sintern bei 147—148° (korr.). Sie löst sich leicht in heißem Benzol, kochendem hochsiedendem Ligroin und Chloroform, etwas schwerer in heißem Alkohol, und krystallisiert aus den meisten Lösungsmitteln in mikroskopischen, feinen, biegsamen Nadeln. In kaltem Petroläther ist sie recht schwer, in Wasser so gut wie unlöslich.

Verwendet man bei der Darstellung an Stelle von Chinolin das Pyridin, so verläuft die Reaktion so heftig, daß es zweckmäßig ist, trocknes Chloroform als Verdünnungsmittel zuzugeben.

Bei der Behandlung mit Eisessig und wäßriger Salzsäure verhält sich die Substanz ebenso, wie der Dibenzoyl-aceton-erythrit. Es entsteht ein fast farbloses Öl, das in Petroläther schwer löslich ist und bisher nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

α-Diacetyl-di-(*p*-brom-benzoyl)-erythrit,  
 $C_4H_6O_4(CO.C_6H_4Br)_2(CO.CH_3)_2$ .

Wie in der Einleitung erwähnt ist, entsteht diese Verbindung aus dem Di-(brom-benzoyl)-aceton-erythrit durch lange Einwirkung von Salzsäure in Eisessiglösung, wobei als Zwischenprodukt der Di-(brom-benzoyl)-erythrit anzunehmen ist.

Man löst 3 g Di-(brom-benzoyl)-aceton-erythrit in 36 ccm heißem Eisessig, kühlt ab, bis eben Krystallisation erfolgt, und versetzt mit 30 ccm Eisessig, dem etwa 10 % gasförmige Salzsäure zugeführt sind. Die jetzt wieder klare Flüssigkeit bleibt 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Man versetzt nun mit Eiswasser, wobei ein weißes Öl ausfällt, neutralisiert mit Kaliumbicarbonat und extrahiert das Öl mit Äther. Die beim Verdampfen des Äthers bleibende zähe

Masse wird sofort in Alkohol gelöst und diese Lösung bis zur Trübung mit Wasser verdünnt. Beim längeren Stehen in der Kälte und öfteren Reiben erfolgt Krystallisation. Ausbeute etwa 1.8 g. Wenn den Krystallen Öl beigemischt ist, müssen sie abgepreßt werden.

Zur Analyse wurde noch mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0.1260 g Sbst.: 0.2137 g  $\text{CO}_2$ , 0.0392 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2023 g Sbst.: 0.1336 g AgBr.

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Br}_2$  (572.00). Ber. C 46.15, H 3.52, Br 27.94.

Gef. » 46.26, » 3.48, » 28.10.

Ob die Substanz ganz einheitlich war, können wir nicht sagen, da der Schmelzpunkt auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren nicht konstant war, sondern zwischen  $83^\circ$  und  $86^\circ$  lag. Sie löst sich leicht in Aceton, Essigäther, Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, Äther, wenig in Petroläther und fast garnicht in Wasser. Zum Beweis, daß sie vier Acylgruppen enthält, diente folgender Versuch:

0.5022 g wurden in 10 ccm alkoholischer Natronlauge, die 0.44 normal war, gelöst und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei ein starker Niederschlag von Natriumsalzen entstand, der sich beim späteren Verdünnen mit Wasser wieder vollständig löste. Zur Neutralisation des überschüssigen Alkalis waren 11.6 ccm  $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure nötig. Mithin waren für die Verseifung verbraucht: 3.24 *n*-Natronlauge, während für Di-(*p*-brom-benzoyl)-diacetyl-erythrit 3.51 ccm *n*-Natronlauge sich berechnen. Eine zweite Bestimmung mit 0.5072 g Substanz ergab 3.57 ccm *n*-Natronlauge statt der berechneten 3.55 ccm.

Zum Nachweis der Essigsäure wurde die neutrale Lösung nach Verjagen des Alkohols mit Schwefelsäure übersättigt, die ausgefällte Brombenzoesäure abfiltriert, das Filtrat abdestilliert und aus dem Destillat krystallisiertes Silberacetat bereitet (gef. 64.0% Ag, ber. 64.6% Ag).

Diacetyl-aceton-erythrit,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{COCH}_3)_2$ .

5 g Monoaceton-erythrit wurden mit 12.6 g Essigsäureanhydrid (4 Mol.) in 12.5 g trockenem Pyridin (5 Mol.) gelöst. Das Gemisch blieb 24 Stunden bei Zimmertemperatur, wobei es sich schwach gelblich färbte. Es wurde dann auf Eis gegossen, das abgeschiedene Öl ausgeäthert und die ätherische Lösung sorgfältig mit Wasser und Bicarbonat gewaschen, um alle Säure zu entfernen. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterließ beim Verdampfen ein farbloses Öl, das unter 0.2 mm Druck bei einer Temperatur des Bades von  $115$ — $120^\circ$  zum allergrößten Teile destillierte. Das dünnflüssige und sehr bitter schmeckende Öl besaß die Zusammensetzung des Diacetyl-aceton-erythrits.

0.1469 g Sbst.: 0.2885 g  $\text{CO}_2$ , 0.0945 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6$  (246.14). Ber. C 53.63, H 7.37.

Gef. » 53.56, » 7.20.

Das Öl ist in kaltem Wasser in ziemlich erheblicher Menge löslich; beim Erhitzen der gesättigten Lösung tritt wieder starke Trübung ein.

Wie in der Einleitung schon erwähnt, ist die Homogenität des Öles zweifelhaft; denn bei der Hydrolyse entsteht ein offenes Gemisch.

Diacetyl-erythrit,  $C_4H_8O_4(CO \cdot CH_3)_2$ .

5 g des vorhergehenden Acetonkörpers werden mit 50 ccm  $n/2$ -Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, wobei nach etwa 10 Minuten klare Lösung eintritt. Die Flüssigkeit bleibt dann eine Stunde stehen und wird nun durch Schütteln mit Silbercarbonat von der Salzsäure befreit. Die filtrierte Flüssigkeit enthält etwas Silber und wird deshalb mit Schwefelwasserstoff behandelt. Ist die wiederum filtrierte Lösung trüb oder gefärbt, so wird sie mit Tierkohle geschüttelt, wieder filtriert und unter vermindertem Druck verdampft. Das zurückbleibende farblose Öl läßt sich im Hochvakuum leicht destillieren. Unter 0.45 mm Druck ging es bei einer Temperatur des Bades von 158—165° über. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Öl ist in der Kälte zähflüssig und schmeckt viel weniger bitter als der Acetonkörper. Es hat ziemlich genau die Zusammensetzung des Diacetyl-erythrits.

0.1490 g Öl: 0.2526 g  $CO_2$ , 0.0917 g  $H_2O$ .

$C_8H_{14}O_6$  (206.11). Ber. C 46.58, H 6.85.

Gef. » 46.24, » 6.89.

Aber es ist ein Gemisch; denn bei längerem Stehen, nach etwa einer Woche, bilden sich Krystalle. Viel rascher erfolgt die Krystallisation beim Impfen. Aber ein erheblicher Teil bleibt dauernd sirupös. Man muß deshalb, wenn die Krystallisation nicht mehr fortschreitet, die Masse zwischen gehärtetem Fließpapier scharf pressen und erhält so ungefähr ein Drittel der ursprünglichen Menge in fester Form. Die Krystalle werden in warmem Äther gelöst; durch Zusatz von Petroläther erhält man schmale lange Prismen oder kürzere derbe Formen. Nach mehrmaligem Umlösen schmolzen sie bei 89—91°, nachdem kurz vorher Sinterung eingetreten war.

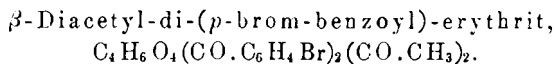
0.1768 g Sbst. (mehrere Stunden bei 35° und 0.5 mm getr.): 0.3023 g  $CO_2$ , 0.1095 g  $H_2O$ .

$C_8H_{14}O_6$  (206.11). Ber. C 46.58, H 6.85.

Gef. » 46.63, » 6.93.

Der krystallisierte Diacetyl-erythrit scheint ein ziemlich einheitliches Präparat zu sein. Er löst sich sehr leicht schon in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Äther, leichter in warmem und

in Essigäther. Er schmeckt schwach bitter und reagiert in wäßriger Lösung auf Lackmus neutral.



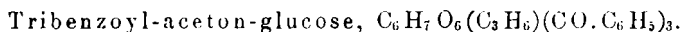
Er entsteht aus dem krystallisierten Diacetyl-erythrit.

1 g desselben wird mit 2.5 g *p*-Brom-benzoylchlorid und 2.8 g Chinolin sechs Stunden auf 65° erwärmt. Die Mischung scheidet bald salzsaures Chinolin ab und ist zum Schluß gelb gefärbt. Nach dem Erkalten wird die Masse 1—2-mal mit kaltem Alkohol verrieben, bis sie fast farblos ist, dann abfiltriert und aus heißem Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist recht gut.

0.1545 g Sbst.: 0.2616 g CO<sub>2</sub>, 0.0485 g H<sub>2</sub>O. — 0.1884 g Sbst. (im Hochvakuum getr.): 0.1240 g AgBr.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>Br<sub>2</sub> (572.00). Ber. C 46.15, H 3.52, Br 27.94.  
Gef. » 46.18, » 3.51, » 28.01.

Die Substanz schmilzt nicht ganz scharf bei 150—152° (korr.), also fast 70° höher als die isomere Verbindung. Sie ist dementsprechend auch etwas schwerer löslich. Sie löst sich leicht in Chloroform, wenig schwerer in Aceton und Essigäther, noch schwerer in Alkohol und nur sehr wenig in Petroläther.



Fügt man 5 g gepulverte Monoaceton-glucose zu einem Gemisch von 11.2 g Benzoylchlorid (3.5 Mol.) und 11 g trockenem Chinolin (3.75 Mol.), so lösen sie sich unter ziemlich starker Erwärmung und bald darauf beginnt die Abscheidung von Chinolin-hydrochlorid. Man erhitzt dann noch 7 Stunden auf etwa 65° und behandelt nach dem Erkalten die feste, z. T. gelbrote Masse mit etwa 50 ccm Wasser und 75 ccm Äther, wobei völlige Lösung eintritt. Aus dem Äther fällt öfters beim bloßen Stehen ein großer Teil der Substanz in hübschen Krystallen aus, deren Menge durch Zusatz von Petroläther noch vermehrt werden kann. Tritt diese Krystallisation nicht ein, so verfährt man folgendermaßen. Nachdem die abgetrennte wäßrige Schicht noch zweimal ausgeäthert ist, werden die vereinigten ätherischen Auszüge zur völligen Entfernung des Chinolins mit sehr verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und mit etwas Wasser gewaschen. Riecht die ätherische Lösung jetzt noch nach Benzoylchlorid, so wird sie mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumbicarbonat einige Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die abgehobene ätherische Lösung hinterläßt dann beim Verdampfen unter vermindertem Druck ein zähes gelbes Öl. Man löst in etwa 200 ccm kochendem Ligroin (Sdp. 90°), wobei eine geringe Menge eines bräunlichen Öles zurückbleibt. Beim Erkalten fällt in der Regel zunächst etwas Öl, und dann beginnt die Krystallisation von feinen farblosen Nadeln, die vielfach zu Knollen verwachsen sind. Die Krystalle lassen sich leicht von dem ölig bleibenden Anteil trennen. Manchmal erstarrt hinterher das Öl auch noch krystallinisch, im anderen

Falle wird es wieder gelöst. Die Ausbeute schwankt etwas, sie betrug im besten Falle, bei Verarbeitung der Mutterlaugen: 10 g oder 82.5% der Theorie.

Zur Analyse wurde noch dreimal aus Ligroin umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 56° getrocknet.

0.1520 g Sbst.: 0.3762 g CO<sub>2</sub>, 0.0691 g H<sub>2</sub>O. — 0.1406 g Sbst.: 0.3495 g CO<sub>2</sub>, 0.0679 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>9</sub> (532.22). Ber. C 67.64, H 5.30.

Gef. » 67.50, 67.79, » 5.09, 5.40.

0.2082 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff 4.6898 g,  $d_4^{23} = 1.569$ . Drehung im 1-dm-Rohr für Natriumlicht 6.40° nach links. Mit-hin  $[\alpha]_D^{23} = -91.87^\circ$ . Eine 2. Bestimmung ergab  $-91.95^\circ$ .

Die Substanz schmilzt bei 119—120° (korr.) und zersetzt sich bei höherer Temperatur zum größten Teil. Sie ist in den meisten organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther, leicht löslich, in Wasser nur äußerst schwer löslich. Die Lösung in stark verdünntem Alkohol reduziert die Fehlingsche Lösung nicht.

#### Tribenzoyl-glucose, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

Löst man 3 g Tribenzoyl-aceton-glucose in 36 ccm warmem Eisessig und gibt nach dem Abkühlen allmählich 18 ccm konzentrierte wäßrige Salzsäure (D = 1.19) zu, so scheidet sich zwar anfangs ein farbloses Öl ab, das aber beim Umschütteln jedesmal wieder in Lösung geht. Die von der kleinen Menge eines festen Körpers abfiltrierte Flüssigkeit bleibt eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur, wird dann mit ziemlich viel Eis und Wasser versetzt und das abgeschiedene Öl mehrmals ausgeäthert. Um die ätherische Lösung von Säuren zu befreien, wird sie mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt, dann noch mit etwas Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand ist ein farbloses, in der Kälte fest werdendes Öl, das in kaltem Wasser und Petroläther recht schwer, in Alkohol, Äther, Benzol und Essigäther sehr leicht löslich ist und nur einen schwachen, wenig charakteristischen Geschmack hat. Es wird mit warmem Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, beim Abkühlen trübt sich die Lösung, und es bilden sich bald in reichlicher Menge Nadeln oder Prismen. Sie sind eine Verbindung der Tribenzoyl-glucose mit Tetrachlorkohlenstoff. Zur Analyse wurde mehrmals in der gleichen Weise umkrystallisiert und im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die erhaltenen Zahlen stimmen leidlich auf die Verbindung von gleichen Molekülen der Komponenten; der Chlorgehalt war etwas zu hoch und im Kohlenstoff schwankten bei verschiedenen Analysen die Resultate bis zu 1.3% unter dem berechneten Wert.

0.1812 g Sbst.: 0.3421 g CO<sub>2</sub>, 0.0610 g H<sub>2</sub>O. — 0.1814 g Sbst.: 0.3354 g CO<sub>2</sub>, 0.0595 g H<sub>2</sub>O. — 0.1276 g Sbst.: 0.2416 g CO<sub>2</sub>, 0.0425 g H<sub>2</sub>O. — 0.1869 g Sbst.: 0.1721 g AgCl. — 0.1924 g Sbst.: 0.1791 g AgCl.

C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>O<sub>9</sub> + CCl<sub>4</sub> (646.03).

Ber. C 52.01,

H 3.74,

Cl 21.96.

Gef. » 51.49, 50.43, 51.64, » 3.77, 3.67, 3.73, » 22.78, 23.03.

Die Krystalle haben keinen scharfen Schmelzpunkt. Im Capillarrohr sintern sie stark von 65° an und schäumen über 80° auf; das hängt mit der Abspaltung des Tetrachlorkohlenstoffes zusammen. Dieser entweicht zum größten Teil im Hockvakuum bei 76—100°.

0.2070 g Sbst. verloren beim mehrstündigen Erhitzen 0.0500 g, mithin 24.15%, während 23.81% berechnet sind.

Der Versuch war aber insofern unbefriedigend, als das Produkt noch etwas Chlor enthielt, außerdem eine geringe Gelbfärbung und Sublimation stattgefunden hatte, mithin eine geringe tiefergehende Zersetzung eingetreten war.

Es ist uns bisher nicht gelungen, die Tribenzoyl-glucose aus anderen Lösungsmitteln krystallisiert zu erhalten. Löst man nämlich obige Krystalle in Äther, Alkohol, Aceton und läßt verdunsten, so bleibt immer nur ein zähes Öl zurück, das zweifellos Tribenzoyl-glucose ist; denn es reduziert stark die Fehlingsche Lösung und kann durch Umlösen mit Tetrachlorkohlenstoff wieder in obige Krystalle zurückverwandelt werden.

Die krystallisierte Verbindung mit Tetrachlorkohlenstoff ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, dagegen in kaltem Petroläther äußerst schwer löslich. Sie schmeckt bitter.

In alkoholischer Lösung dreht sie stark nach links und zeigt Mutarotation. 3 Min. nach Auffüllung des Lösungsmittels war:

$$[\alpha]_D^{20} = -\frac{4.24 \times 1.946}{0.136 \times 0.8064} = -75.24^\circ.$$

Nach 5 Min. war  $[\alpha]_D^{20} -76.12^\circ$ , nach 8 Min.  $-77^\circ$  nach 38 Min.  $-85^\circ$  nach 20 Stdn.  $-91.7^\circ$ .

Ein anderes Präparat gab 50 Min. nach der Auflösung  $[\alpha]_D^{20} -87.5^\circ$ .

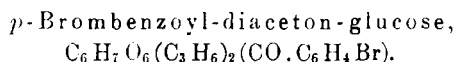
Im Gegensatz dazu drehte die Pentabenzoyl-glucose<sup>1)</sup> nach rechts  $[\alpha]_D^{20} +25.4^\circ$ .

Es gelingt leicht, die Tribenzoyl-glucose durch Aceton und etwas Salzsäure in die hübsch krystallisierende Tribenzoyl-aceton-glucose zurückzuverwandeln. Der Versuch wird an anderer Stelle ausführlich beschrieben.

Ferner haben wir ein krystallisiertes Semicarbazon auf folgende Weise erhalten:

<sup>1)</sup> E. Fischer und B. Helferich, A. 383, 88 [1911].

2.2 g krystallisierte Tribenzoyl-glucose +  $\text{CCl}_4$  wurde mit 0.4 g Kaliumacetat in etwa 14 ccm Alkohol gelöst und dazu eine Lösung von 0.45 g Semicarbazid-hydrochlorid in 3.5 ccm Wasser zugegeben. Die dabei entstehende Trübung verschwand größtenteils auf Zusatz von etwas mehr Alkohol, und die jetzt filtrierte Lösung blieb 5 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur. Auf Zusatz von viel Wasser fiel ein Öl aus, das aus verdünntem Alkohol beim längeren Stehen in der Kältemischung allmählich krystallisierte. Leider haben die Analysen keine scharfen Resultate ergeben (etwa 1% zu wenig Kohlenstoff und 0.5% zu wenig Stickstoff). Aber die Bildung der Substanz ist doch von Wert für die Beurteilung der Struktur der Tribenzoyl-glucose.



Erhitzt man 10 g Diaceton-glucose mit 9 g *p*-Brom-benzoylchlorid (etwas über 1 Mol.) und 12 g trockenem Chinolin auf 70°, so tritt klare Lösung ein. Diese bräunt sich allmählich und scheidet dann Krystalle von Chinolinhydrochlorid ab. Nach sechsstündigem Erhitzen wird die in der Kälte größtenteils feste Masse mit Wasser und Äther behandelt, die ätherische Lösung zur Entfernung des überschüssigen Chinolins mit stark verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, dann getrocknet und unter vermindertem Druck verdampft. Beim Aufnehmen des zähflüssigen Rückstandes mit warmem Petroläther bleibt eine geringe Menge einer rötlichen Substanz zurück. Die Petroläther-Lösung hinterläßt beim Verdunsten ein gelbbraunes Öl, das in der Kälte allmählich Krystalle abscheidet. Man löst es in etwa 60 ccm Alkohol und fügt Wasser bis zur Trübung hinzu. Beim längeren Stehen scheiden sich lange, häufig lanzettartig gebildete Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt bei Aufarbeitung der Mutterlauge ca. 14.5 g oder 85% der Theorie. Zur völligen Reinigung wurde aus Methylalkohol und Wasser umkrystallisiert und zur Analyse im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0.1603 g Sbst.: 0.3031 g  $\text{CO}_2$ , 0.0728 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1761 g Sbst.: 0.0745 g AgBr.

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{Br}$  (443.1). Ber. C 51.46, H 5.23, Br 18.04.  
 Gef. » 51.57, » 5.08, » 18.00.

Die Substanz sintert bei 78° und schmilzt bei 79—80°. Sie ist in Wasser nur sehr schwer, dagegen leicht löslich in Alkohol, Äther Essigäther. Sie krystallisiert meist in flachen, mikroskopischen Prismen und reduziert in verdünnter alkoholischer Lösung nicht die Fehlingsche Lösung.

0.1412 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in Aceton 1.3644 g.  $d_4^{19} = 0.8322$ . Drehung im 1-dm-Rohr für Natriumlicht 4.23° nach links. Mit hin  $[\alpha]_D^{19} = -49.12^\circ$ . Eine zweite Bestimmung ergab  $[\alpha]_D^{19} = -49.24^\circ$ . Geschmack schwach und wenig charakteristisch.

*p*-Brombenzoyl-glucose,  $C_6H_{11}O_6(CO \cdot C_6H_4Br)$ .

Die Acetonverbindung ist in Wasser so schwer löslich, daß sie von verdünnten Säuren auch in mäßiger Wärme zu langsam angegriffen wird. Für die Hydrolyse ist es deshalb nötig, ein Lösungsmittel anzuwenden. Hierzu eignet sich der Essigäther oder auch die 50-prozentige Essigsäure. Bei Anwendung des ersteren verfährt man folgendermaßen:

4 g *p*-Brombenzoyl-diaceton-glucose werden in 40 ccm Essigäther gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 20 ccm wäßriger Salzsäure ( $D = 1.19$ ) versetzt. Dabei entsteht eine klare Lösung. Sie wird 1 Stunde bei  $30^\circ$  aufgehoben, dann mit 30 ccm Wasser versetzt, wobei sie sich in zwei Schichten trennt, und nun sofort das Ganze durch Eintragen von fein gepulvertem Kaliumbicarbonat neutralisiert. Man hebt die Essigätherschicht ab, extrahiert die Salzlösung noch 1—2-mal mit Essigäther, um den Rest der Brombenzoyl-glucose herauszunehmen, und verdampft die vereinigten Essigätherauszüge unter stark vermindertem Druck aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über  $40^\circ$  steigen soll. Der Rückstand enthält noch ziemlich viele Kaliumverbindungen. Um diese zu entfernen, löst man in möglichst wenig warmem Wasser, versetzt nach dem Abkühlen mit 5 ccm 25-prozentiger Schwefelsäure und extrahiert die Monobrombenzoyl-glucose von neuem mit Essigäther. Die filtrierten Essigätherlösungen werden wiederum unter vermindertem Druck verdampft, bis der größere Teil der Brombenzoyl-glucose als wenig gefärbte feste, aber amorphe Masse ausgefallen ist. Sie wird von der etwas stärker gefärbten Mutterlauge durch Filtrieren getrennt und scharf gepreßt. Da uns bisher die Krystallisation nicht gelungen ist, so haben wir dieses Präparat nach sorgfältigem Trocknen bei  $56^\circ$  im Hochvakuum analysiert.

0.1585 g Sbst.: 0.2486 g  $CO_2$ , 0.0591 g  $H_2O$ . — 0.2010 g Sbst.: 0.1061 g AgBr. — 0.1836 g Sbst.: 0.2923 g  $CO_2$ , 0.0707 g  $H_2O$ . — 0.1973 g Sbst.: 0.0984 g AgBr. — 0.1684 g Sbst.: 0.2663 g  $CO_2$ , 0.0641 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{15}O_7Br$  (363.04).

Ber. C 42.97,

H 4.16,

Br 22.01.

Gef. » 42.78, 43.43, 43.13, » 4.17, 4.31, 4.26, » 22.46, 21.22.

Die Zahlen stimmen nicht genau, was bei der amorphen Beschaffenheit des Produkts nicht verwunderlich ist, aber sie lassen doch kaum einen Zweifel über die Zusammensetzung. Die Ausbeute ist befriedigend.

Will man die *p*-Brombenzoyl-diaceton-glucose in essigsaurer Lösung hydrolysieren, so empfiehlt sich folgendes Verfahren, bei dem man zwei Phasen des Prozesses unterscheiden kann.



1 g Acetonverbindung wird mit 10 cem eines Gemisches, das aus 9 Raumteilen 50-prozentiger Essigsäure und 1 Raumteil rauchender Salzsäure ( $D = 1.19$ ) hergestellt ist, übergossen. Man erhitzt nun in einem Bade von  $55^{\circ}$ , wobei sich die Substanz zum Teil löst, zum Teil ölig wird. Beim starken Schütteln geht auch das Öl rasch in Lösung und beim Abkühlen findet keine Abscheidung mehr statt. Die Flüssigkeit reduziert aber jetzt die Fehlingsche Lösung erst schwach. Sie enthält offenbar ein Zwischenprodukt der Hydrolyse, d. h. die Monoacetonverbindung, auf deren Isolierung wir aber verzichtet haben. Die Flüssigkeit wird jetzt 50 Minuten in einem Bade von  $50^{\circ}$  erwärmt. Sie reduziert dann sehr stark die Fehlingsche Lösung, etwa die siebenfache Menge. Man versetzt nun mit ziemlich viel Essigäther, neutralisiert mit fein gepulvertem Kaliumbicarbonat, hebt den Essigäther ab und extrahiert den Rückstand noch mehrmals mit Essigäther. Die vereinigten und filtrierten Auszüge werden mit 4 cem 2*n*-Schwefelsäure kräftig durchgeschüttelt, um alles im Essigäther gelöste Kali zu binden, dann wird der Essigäther abgehoben, filtriert und unter stark vermindertem Druck verdampft. Den fast farblosen Rückstand haben wir hier in nicht zu viel warmem Wasser gelöst, von einer geringen Menge Öl abfiltriert, dann die wäßrige Lösung zuerst bei  $40^{\circ}$  unter vermindertem Druck und schließlich im Vakuumexsiccator verdampft. Das Präparat wurde nach dem Trocknen im Hochvakuum bei  $56^{\circ}$  direkt analysiert.

0.1536 g Sbst.: 0.2446 g  $\text{CO}_2$ , 0.0549 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef. C 43.43, H 4.00.

Die *p*-Brombenzoyl-glucose ist in warmem Wasser leicht löslich und fällt aus der konzentrierten Lösung beim Abkühlen auf  $0^{\circ}$  als amorphe Masse aus. In Alkohol löst sie sich, besonders in der Wärme recht leicht, in Äther dagegen schwer, ebenso in heißem Benzol. In trockenem Essigäther ist sie ziemlich schwer löslich, leichter in feuchtem. Von Eisessig wird sie, zumal in gelinder Wärme, leicht gelöst und aus dieser Lösung, wenn sie nicht zu verdünnt ist, durch Äther amorph gefällt. Sie schmeckt außerordentlich bitter und reduziert stark die Fehlingsche Lösung. In wäßriger Lösung gibt sie mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat beim gelinden Erwärmen eine ölige Abscheidung. Durch Behandlung mit Aceton und Salzsäure läßt sie sich teilweise in die krystallisierte *p*-Brombenzoyldiaceton-glucose zurückverwandeln. Der Versuch ist für die Beurteilung der Struktur so wichtig, daß er ausführliche Beschreibung verdient.

0.5 g Brombenzoyl-glucose wurden in 50 cem trockenem Aceton, das 0.9% Salzsäure enthielt, unter Schütteln gelöst. Nachdem die Flüssigkeit 23 Stdn. gestanden hatte, wurde mit Silbercarbonat neutralisiert und das Aceton unter vermindertem Druck verdampft. Das zurückbleibende gelbe Öl löste sich leicht in warmem Alkohol. Die mit Wasser bis zur dauernden Trübung versetzte Lösung schied beim starken Abkühlen und Reiben feine Nadeln aus. Ausbeute 0.2 g oder  $\frac{1}{3}$  der theoretischen Menge. Die Nadeln schmolzen nach

mehrmaligem Umkrystallisieren bei 78—81° und zeigten  $[\alpha]_D^{20} = -48.42^\circ$ , waren also zweifellos *p*-Brombenzoyl-diaceton-glucose.

Eine merkwürdige Veränderung erfährt die Brombenzoyl-glucose beim Erhitzen auf 100°. Bei gewöhnlichem Druck wird das anfangs farblose Pulver langsam schwach gelbbraun. Nach  $\frac{5}{4}$  Stunden war der größere Teil in ein Produkt verwandelt, das in warmem Wasser sehr schwer löslich ist, darin zu einem Öl schmilzt und die Fehlingsche Lösung nur noch sehr schwach reduziert. Führt man dieselbe Operation im Hochvakuum aus, so bläht sich die Masse gleichzeitig auf und die Verbrennung eines solchen Präparates ergab, daß es ungefähr ein Molekül Wasser weniger enthält. Der Vorgang verdient sicherlich eine nähere Untersuchung.

Die Brombenzoyl-glucose dreht in methylalkoholischer Lösung nach rechts und zeigt Mutarotation. Wir führen folgenden Versuch an, bemerken aber, daß die Zahlen keinen großen Wert haben, da ja die Einheitlichkeit des amorphen Produktes durch nichts gewährleistet ist.

0.1546 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung in Methylalkohol 3.5432 g.  $d_4^{19} = 0.8121$ . Drehung im 1-dm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 14 Minuten nach dem Auffüllen des Lösungsmittels 0.95° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{19} + 26.8^\circ$ .

Nach 31 Minuten waren es + 27.4°, nach 64 Minuten + 28.8° und nach 14 Tagen + 44°.

Die Mutarotation beweist ebenfalls die Ähnlichkeit mit dem Traubenzucker und deutet auf das Vorhandensein von Isomeren, wodurch auch die Krystallisation des Präparates erschwert werden dürfte.

Im Gegensatz zu den vollständig acylierten Glucosen, z. B. den beiden Penta-acetaten oder Pentabenzoylen haben die Tribenzoyl-glucose und die Mono-(*p*-brombenzoyl)-glucose recht unbequeme Eigenschaften. Man muß deshalb darauf gefaßt sein, daß die Auffindung solcher Stoffe im Tier- und Pflanzenreich in der Regel mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft sein wird.