

bei Anwesenheit von 2 ccm CuSO_4 -Lösung (Cu-Gehalt = 0.0126 g) und 0.5 g Seignettesalz, mit α -Benzildioxim gefällt, 0.1064 g Ni-Benzildioxim = 0.0116 g Ni, welcher Wert genau mit dem berechneten übereinstimmt. Bei Gegenwart größerer Cu-Mengen ist eine Cu-Ni-Trennung nach dieser Methode aber nicht durchführbar, auch nicht in schwach essigsaurer Lösung. Die Resultate für Nickel werden nämlich dann immer zu hoch, da Kupfer mit ausfällt.

Zusammenfassend läßt sich demnach sagen, daß der Nickel-Nachweis und die Bestimmung und Abtrennung kleiner Mengen von Nickel mit α -Benzildioxim, zu dessen Herstellung jetzt ein bequemes und nicht kostspieliges Verfahren vorliegt, durchaus zu empfehlen ist.

Bopfingen i. W., den 26. März 1917.

106. Emil Fischer und Max Bergmann:

Weitere Synthesen von Glucosiden mittels Acetobromglucose und Chinolin. Derivate von Menthol und Resorcin¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. April 1917.)

Wie kürzlich gezeigt wurde, entstehen beim Erhitzen von Acetobromglucose, Phenol und Chinolin in annähernd gleicher Menge die Tetracetylverbindungen des bekannten β -Phenolglucosids und der früher vergeblich gesuchten α -Verbindung. Wie damals schon bemerkt wurde, läßt sich das Verfahren auch übertragen auf die hydroaromatischen Alkohole, zum Beispiel das Menthol, und es ist dadurch gelungen, das bisher unbekannte α -Mentholglucosid auf recht einfache Weise darzustellen. Die nähere Untersuchung des Vorganges hat gezeigt, daß neben den Tetracetylverbindungen der beiden isomeren Glucoside auch ihre Triacetylderivate entstehen, die sich durch passende Krystallisation im reinen Zustand abscheiden lassen. Bei ihrer Bildung muß eine Abspaltung von Acetyl aus der Acetobromglucose stattfinden, obschon mit möglichst wasserfreien Materialien gearbeitet wird. Das erklärt sich durch die allgemein sehr leichte Spaltung solcher Acetate. Selbstverständlich kann diese sekundäre Reaktion auch weiter gehen bis zur Bildung von Di- und Monoacetaten der entsprechenden Glucoside, und wir glauben nicht fehlzugehen in der Annahme, daß derartige Körper in den nicht krystallisierbaren Nebenprodukten des Prozesses enthalten

¹⁾ Vergl. E. Fischer und Lukas v. Mechel, B. 49, 2813 [1916].

sind. Eine ähnliche Beobachtung wurde schon früher bei der Synthese der Glucoside von Resorcin und Phloroglucin durch Einwirkung von Acetobromglucose auf die alkalische Lösung der beiden Phenole gemacht, aber damals nicht näher verfolgt¹⁾. Da dadurch erhebliche Verluste entstehen können, so haben wir es im allgemeinen Interesse der Glucosid-Synthese für nötig gehalten, ein Verfahren zu finden, durch das dieser Schaden wieder ausgeglichen wird. Das gelingt durch Reacetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid. Bei den Mentholderivaten beschränkt sich dieser Vorgang auf den Zuckerrest, bei dem Resorcinderivat nimmt auch die eine, noch freie Phenolgruppe daran teil. So entstehen dann aus den Gemischen der verschiedenen Acetylkörper wieder einheitliche Produkte, die sich leichter und mit besserer Ausbeute isolieren lassen.

α - und β -Mentholglucosid zeigen das charakteristische Verhalten der beiden Klassen gegen Hefenenzyme und Emulsin oder, wie man jetzt gewöhnlich sagt, gegen α - und β -Glucosidase. Auch in der Hydrolysierbarkeit gegen verdünnte Salzsäure besteht ein Unterschied im selben Sinne wie beim α - und β -Methylglucosid, nur ist er quantitativ sehr viel geringer.

Für das α -Mentholglucosid konnten wir eine so einfache Darstellungsmethode ausarbeiten, daß es von allen künstlichen Glucosiden der aromatischen und hydroaromatischen Reihe am leichtesten zu bereiten ist, und daß man es deshalb wahrscheinlich öfters für physiologische Zwecke verwenden wird.

Wir zweifeln nicht daran, daß unsere Erfahrungen beim Menthol, wenn nötig mit kleinen Abänderungen, ohne Schwierigkeit auf die Glucoside des Borneols²⁾ und ähnlicher hydroaromatischer Alkohole übertragen werden können.

Weniger günstig sind unsere Versuche mit dem Resorcin ausgefallen; denn unsere Hoffnung, durch die Chinolin-Methode das noch unbekannte α -Resorcinglucosid zu gewinnen, hat sich nicht erfüllt. Dagegen konnten wir die Ausbeute an β -Resorcinglucosid erheblich dadurch steigern, daß wir das bei der Synthese resultierende Gemisch von Acetylverbindungen der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin unterwarfen. Dabei entsteht eine Pentacetylverbindung des β -Resorcinglucosids, die sich verhältnismäßig leicht isolieren läßt. Die Ausbeute

¹⁾ E. Fischer und H. Strauß, B. 45, 2468 [1912].

²⁾ Das β -Borneolglucosid ist schon von E. Fischer und K. Raske (B. 42, 1472 [1909]) und später nochmals von Hämäläinen (C. 1913, I, 1925) beschrieben worden.

stieg durch diesen Kunstgriff auf 25—30 % vom Gewicht der Acetobromglucose, während sie bei den alten Versuchen nur 6—8 % betrug.

Einwirkung von Acetobromglucose auf *l*-Menthol in Gegenwart von Chinolin. Tetracetylverbindungen des α - und β -*l*-Menthol-*d*-glucosids.

Erwärmt man 50 g Acetobromglucose mit 110 g *l*-Menthol und 20 g Chinolin im Ölbad, so daß die Temperatur der klaren Mischung 100—105° beträgt, so färbt sie sich rasch gelb und weiterhin rotbraun. Nach etwa 2 Stunden gießt man die noch warme, zähe Masse auf etwa 500 ccm Eiswasser, bringt nach Zusatz von Äther durch kräftiges Schütteln in Lösung, wäscht die ätherische Schicht zweimal mit 500 ccm *n*-Schwefelsäure, dann mit Bicarbonatlösung und mit Wasser und verdampft schließlich den Äther unter vermindertem Druck. Im Hochvakuum läßt sich leicht das vorhandene Wasser und bei 0.2—0.3 mm Druck und einer Badtemperatur von etwa 100° der allergrößte Teil des unverbrauchten Menthols entfernen. Der zähflüssige, klare, rotbraune Rückstand besteht hauptsächlich aus einem Gemenge von Tetracetylverbindungen und acetylärmern Derivaten des α - und β -Mentholglucosids. Um letztere wieder vollständig zu acetylieren, haben wir das Rohprodukt in 100 ccm Pyridin gelöst, in der Kälte mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann wurde in Eiswasser gegossen, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, die ätherische Schicht durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure vom Pyridin, und mit Bicarbonatlösung von der Essigsäure befreit und nach Waschen mit Wasser verdampft. Es hinterblieb wiederum eine rotbraune, zähflüssige Masse. Als sie in 200 ccm warmem Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen mit etwa 150 ccm Wasser bis zur eben beginnenden Trübung versetzt wurde, begann bald die Krystallisation von langen, flachen, glänzenden Nadeln des Tetracetyl- β -mentholglucosids, die sich rasch vermehrten. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Das Rohprodukt war noch klebrig. Durch zweimaliges Krystallisieren aus 60—70-prozentigem Alkohol wurde es völlig krystallinisch und farblos. Ausbeute an diesem fast reinen Präparat 15.7 g.

Zur Analyse wurde nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1589 g Sbst.: 0.3455 g CO₂, 0.1133 g H₂O.

C₂₄H₃₈O₁₀ (486.3). Ber. C 59.22, H 7.87.

Gef. » 59.30, » 7.98.

Zur Ergänzung der früheren Angaben¹⁾ haben wir jetzt auch das Drehungsvermögen in Benzollösung und die Menge des Acetyls durch Abspaltung mit Baryt bestimmt.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-5.40^\circ \times 1.8048}{1 \times 0.8989 \times 0.1642} = -66.0^\circ \text{ (in Benzol).}$$

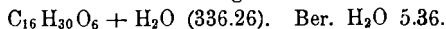
Nach abermaligem Umkrystallisieren aus 50-prozentigem Alkohol war

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-5.62^\circ \times 1.7668}{1 \times 0.9000 \times 0.1662} = -66.38^\circ.$$

1.0590 g wurden, wie später bei der Triacetylverbindung ausführlich geschildert ist, in verdünnter alkoholischer Lösung mit titriertem Barytwasser verseift und der überschüssige Baryt zurücktitriert. Verbraucht waren 42.7 ccm $\frac{n}{s}$ -Barytlösung, während für 4 Acetyl 43.6 ccm sich berechnen. Schmp. 131—132° (korr.), nachdem 1° vorher Sinterung eingetreten ist. Er stimmt fast genau überein mit dem früher beobachteten Wert (130°).

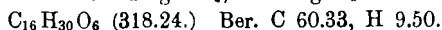
β -Menthol-glucosid. Es wurde nach der früher angegebenen Vorschrift¹⁾ aus dem Acetylkörper dargestellt. Dabei ist es vorteilhaft, die alkoholische Lösung des Acetylkörpers und die wäßrige Lösung des Bariumhydroxyds bei 60° zu mischen. Die Verseifung geht dann rasch vonstatten. Die Ausbeute betrug wie früher 87 % der Theorie. Das lufttrockne Glucosid enthält, wie bekannt, 1 Mol. Krystallwasser. Aber die frühere Angabe, daß dieses bei 56° und 15 mm noch nicht entweiche, haben wir nicht bestätigt gefunden. Infolgedessen ist auch eine kleine Korrektur bei dem Drehungsvermögen des Glucosids nötig.

0.2404 g Sbst. verloren bei 56° und 15 mm 0.0127 g. — 0.1605 g eines anderen Präparates verloren 0.0084 g.



Gef. > 5.28, 5.23.

0.1863 g getr. Sbst: 0.4112 g CO₂, 0.1598 g H₂O.



Gef. > 60.20, • 9.60.

Die wasserfreie Substanz ergab bei der optischen Untersuchung in alkoholischer Lösung

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-6.34^\circ \times 1.6931}{1 \times 0.8150 \times 0.1407} = -93.6^\circ.$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-6.10^\circ \times 1.6444}{1 \times 0.8157 \times 0.1312} = -93.7^\circ.$$

Das lufttrockne Glucosid beginnt im Capillarrohr beim raschen Erhitzen gegen 65° zu sintern und schmilzt bei 75—76° zu einer von Bläschen durchsetzten Masse. Das wasserfreie Glucosid zeigte keinen bestimmten Schmelzpunkt.

Tetracetyl- α -mentholglucosid. Es befindet sich in der Mutterlauge, welche nach der Krystallisation der rohen β -Verbin-

¹⁾ E. Fischer und K. Raske, B. 42, 1470 [1909].

dung bleibt, und kann durch Eintragen eines Impfkristalles¹⁾ zur Abscheidung gebracht werden. Die Krystallisation dauert stundenlang und wird durch allmählichen Zusatz von Wasser vervollständigt. Ausbeute 12.6 g. Die Krystalle sind in der Regel flächenreich, oft mit vorwiegendem Prisma.

Zur Analyse wurde zweimal aus Petroläther umkrystallisiert, wobei mikroskopische, sternförmig angeordnete Prismen entstanden.

0.1515 g Subst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.3287 g CO₂, 0.1065 g H₂O.

C₂₄H₃₈O₁₀ (486.3). Ber. C 59.22, H 7.87.

Gef. » 59.17, » 7.87.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+6.45^\circ \times 1.8284}{1 \times 0.8953 \times 0.1395} = +94.4^\circ \text{ (in Benzol).}$$

Nach nochmaliger Krystallisation aus Petroläther war

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+7.04^\circ \times 1.7844}{1 \times 0.8971 \times 0.1476} = +94.9^\circ \text{ (in Benzol).}$$

Die Substanz schmilzt im Capillarrohr nach geringem Sintern bei 82–83°. Sie löst sich leicht in Aceton, Essigäther, Äther, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und warmem Petroläther und sehr schwer in heißem Wasser.

Die gesamte Ausbeute an den beiden isomeren Tetracetyl-mentholglucosiden betrug 28.3 g, mithin 48 % der Theorie. In den Mutterlaugen sind aber noch erhebliche Mengen enthalten. Wie später gezeigt wird, läßt sich daraus durch Verseifung mit Alkali und Krystallisation aus verdünntem Alkohol das besonders schwer lösliche α -Mentholglucosid gewinnen, und wir haben bei einem quantitativ durchgeführten Versuch so noch 10.4 g lufttrocknes α -Mentholglucosid oder 25.4 % der Theorie auf ursprüngliche 50 g Acetobromglucose erhalten. Die Gesamtausbeute an Glucosiden und ihren Acetylderivaten betrug also 73 % der Theorie, berechnet auf die Acetobromglucose.

Triacetyl- β -mentholglucosid, C₁₀H₁₈O.C₆H₅O₅ (C₂H₅O)₃. Wie schon erwähnt, entstehen bei der Umsetzung von Acetobromglucose mit Menthol in Gegenwart von Chinolin neben den eben beschriebenen beiden Tetracetylverbindungen auch acetylärmere Substanzen, und davon haben sich ohne besondere Mühe die Triacetylverbindungen des α - und des β -Mentholglucosids isolieren lassen.

50 g Acetobromglucose wurden in der angegebenen Weise mit 150 g Menthol und 20 ccm Chinolin umgesetzt und vom Chinolin und überschüssigen Menthol befreit. Der schließlich erhaltene zähe Rück-

¹⁾ Die ersten Krystalle wurden aus der unten beschriebenen Triacetylverbindung gewonnen.

stand wurde nun sofort in 200 ccm Alkohol gelöst, mit etwa 150 ccm Wasser versetzt und nach mehrstündigem Stehen vom abgeschiedenen Tetracetyl- β -mentholglucosid abgesaugt. Nach Umlösen aus verdünntem Alkohol betrug seine Menge 9 g. Die wäßrig-alkoholische Mutterlauge wurde unter vermindertem Druck möglichst weit verdampft, dann zweimal in nicht zu wenig absolutem Alkohol gelöst und wieder verdampft, um Wasser möglichst zu entfernen. Der zähe rotbraune Rückstand ging beim Erwärmen mit 150 ccm Petroläther völlig in Lösung, aber gleichzeitig begann die Abscheidung kaum gefärbter mikroskopischer Nadelchen, die sich beim Aufbewahren im Eisschrank noch vermehrten. Ihre Menge betrug 6–7 g, war aber manchmal auch größer, wenn neben dem β -Derivat auch schon ein Teil des Isomeren mit ausfiel. Auf jeden Fall konnte die β -Verbindung rein erhalten werden durch Lösen in der zehnfachen Menge warmen Tetrachlorkohlenstoffs und starke Kühlung. Sie bildet zentrisch vereinigte kaum gefärbte Nadelchen und schmilzt im Capillarrohr bei 143° (korr.) zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 146° ganz klar wird. Sie löst sich leicht in Chloroform und Aceton, schwerer in Essigäther, Alkohol und besonders Benzol, nur sehr schwer in Wasser und kaltem Petroläther.

0.1647 g Subst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.3576 g CO₂, 0.1204 g H₂O.

C₂₂H₃₆O₉ (444.29). Ber. C 59.42, H 8.17.

Gef. » 59.22, » 8.18.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-1.28^\circ \times 2.7880}{2 \times 0.8905 \times 0.1589} = -12.61^\circ \text{ (in Benzol).}$$

Nach nochmaligem Umlösen aus Tetrachlorkohlenstoff

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-1.23^\circ \times 3.2688}{2 \times 0.8903 \times 0.1774} = -12.73^\circ.$$

Da die Elementaranalyse wegen der geringen Differenzen im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zwischen der Formel einer Tetracetyl- und Triacetylverbindung nicht entscheiden kann, so haben wir die Zahl der Acetylgruppen auch hier alkalimetrisch bestimmt.

Eine Lösung von 1.0204 g Substanz in 25 ccm warmem absolutem Alkohol wurde mit 100 ccm ebenfalls warmem $\frac{1}{5}$ -Barytwasser versetzt und die klare Mischung 7 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Dann wurde mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure bis zur Entfärbung des zugesetzten Phenolphthaleins zurücktitriert. Dazu waren nötig 132.94 ccm Salzsäure; demnach waren verbraucht 33.53 ccm $\frac{1}{5}$ -Baryt, während sich für 3 Acetylgruppen 34.45 ccm berechnen.

Ferner haben wir die Verbindung durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in das zuvor beschriebene Tetracetylderivat verwandelt.

0.5 g Triacetyl- β -mentholglucosid wurden in 0.5 g Pyridin gelöst und 0.5 g Essigsäureanhydrid zugegeben. Die etwas braun gefärbte Flüssigkeit

wurde noch 24 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann in Eiswasser gegossen. Das ungelöste Öl begann sofort zu krystallisieren und war nach kurzem mechanischen Durcharbeiten völlig erstarrt. Ausbeute 0.51 g. Schmp. 131–132° (korr.) nach vorherigem Sintern.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-2.69^\circ \times 1.0353}{0.5 \times 0.899 \times 0.0946} = -65.5^\circ \text{ (in Benzol).}$$

Diese Zahlen stimmen recht genau mit den Konstanten des Tetracetyl- β -mentholglucosids überein.

Endlich wurde die Triacetylverbindung noch in derselben Weise wie das Tetracetylderivat durch Verseifen mit Bariumhydroxyd in das freie β -Mentholglucosid übergeführt. Die Ausbeute war hier ebenso gut. Das Glucosid wurde durch Bestimmung des Krystallwassers, Elementaranalyse und optische Untersuchung identifiziert. Die letzte gab für das bei 56° und 15 mm getrocknete Präparat

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-6.19^\circ \times 2.8681}{1 \times 0.8157 \times 0.2314} = -94.1^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Das lufttrockne Glucosid begann bei 65° zu sintern und schmolz gegen 75–76° zu einer von Bläschen durchsetzten Masse.

Triacetyl- α -mentholglucosid, $C_{16}H_{19}O \cdot C_6H_5O_5(C_2H_5O)_3$. Es ist enthalten in der petrolätherischen Mutterlauge, die nach dem Ausrystallisieren des Triacetyl- β -mentholglucosids bleibt, und wird daraus, manchmal noch vermengt mit dem Isomeren, durch Zugabe von mehr Petroläther und Aufbewahren im Eisschrank in hübschen Krystallen erhalten. Die Reinigung gelingt durch Lösen in der zehnfachen Menge warmen 50-prozentigen Alkohols und mehrstündiges Aufbewahren bei 20°, während bei 0° auch der isomere Körper ausfällt. Das Triacetyl- α -mentholglucosid krystallisiert in großen, zentrisch angeordneten flachen Prismen. Ausbeute an reiner Substanz 5–6 g.

0.1475 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.3211 g CO_2 , 0.1107 g H_2O . — 0.1391 g Sbst.: 0.3029 g CO_2 , 0.0988 g H_2O .

$C_{22}H_{36}O_9$ (444.29). Ber. C 59.42, H 8.17.

Gef. » 59.37, 59.39, » 8.40, 7.95.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+8.68^\circ \times 1.7737}{1 \times 0.8990 \times 0.1592} = +107.6^\circ \text{ (in Benzol).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+9.24^\circ \times 1.7252}{1 \times 0.9038 \times 0.1641} = +107.5^\circ.$$

1.0085 g verbrauchten bei der Verseifung in warmer wäßrig-alkoholischer Lösung 33.9 ccm $\frac{1}{3}$ -Barytwasser, während für 3 Acetylgruppen 34.05 ccm berechnet sind.

Die Substanz schmilzt im Capillarrohr bei 99–100°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigäther, Aceton und

Benzol, dagegen nur sehr schwer selbst in heißem Wasser. Von warmem Petroläther wird sie in recht erheblicher Menge aufgenommen und krystallisiert aus der nicht zu verdünnten Lösung beim Abkühlen zum allergrößten Teil in zentrisch angeordneten, flachen, dünnen Prismen.

Verwandlung in die Tetracetylverbindung: 0.2 g Triacetyl- α -mentholglucosid wurden mit 0.2 ccm Pyridin und 0.2 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und die rasch entstehende, klare, farblose Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Jetzt wurde in Eiswasser gegossen, die ausgeschiedene farblose, zähe Masse nochmals mit frischem Wasser verrieben und dann aus 3 ccm absolutem Alkohol durch allmählichen Zusatz der gleichen Menge Wasser krystallisiert. Ausbeute sehr gut. Schmp. $82-83^{\circ}$ und $[\alpha]_D^{20} = +94.80^{\circ}$ (in Benzol).

Die petrolätherische Mutterlauge, welche nach Abscheidung des Triacetyl- α -mentholglucosids verblieben war, enthielt noch große Mengen von Acetylabbkömmlingen der beiden Mentholglucoside, deren Trennung schwierig ist. Aus Bequemlichkeit haben wir sie in der später beschriebenen Weise auf das α -Mentholglucosid verarbeitet und dabei 15 g lufttrocknes Präparat erhalten. Die Gesamtausbeute betrug auch bei diesem Versuch 70—75 % der Theorie.

α -l-Menthol-d-glucosid.

Es entsteht aus den verschiedenen, zuvor erwähnten Acetylverbindungen durch Verseifung mit Alkali in wäßrig-alkoholischer Lösung, und seine Isolierung ist wegen der geringen Löslichkeit in Wasser recht einfach. Es genügt deshalb, nur die Darstellung aus der Tetracetylverbindung zu schildern.

10 g werden in 50 ccm warmem Alkohol gelöst und mit 125 ccm ebenfalls warmer 2-n. Kalilauge versetzt. Eine vorübergehende Trübung verschwindet beim Umschütteln sofort wieder. Man hält das Gemisch noch einige Minuten bei etwa 60° und verdünnt dann mit Wasser. Sofort erfüllt sich die Flüssigkeit mit einem Brei großer, glitzernder Krystallblätter, die nach kurzem Stehen abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen werden. Ausbeute annähernd quantitativ. Das Präparat ist schon recht rein. Zur Analyse wurde nochmals in Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt.

Die lufttrockne Substanz enthält ebenso wie das Isomere 1 Mol. Wasser:

0.2680 g Sbst. verloren bei 100° und 1 mm über Phosphorpentoxyd 0.0145 g an Gewicht. — 0.1813 g Sbst. verloren 0.0095 g. — 0.2022 g eines anderen Präparates verloren 0.0108 g.

$C_{16}H_{30}O_6 + H_2O$ (336.26). Ber. H_2O 5.36. Gef. H_2O 5.41, 5.24, 5.34.

0.1571 g getr. Sbst.: 0.3466 g CO₂, 0.1325 g H₂O. — 0.1632 g Sbst.: 0.3606 g CO₂, 0.1385 g H₂O.

C₁₆H₃₀O₆ (318.24). Ber. C 60.33, H 9.50.
Gef. » 60.17, 60.26, » 9.44, 9.50.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+ 4.19^\circ \times 2.0203}{1 \times 0.8145 \times 0.1631} = + 63.7^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Ein Präparat, das aus der Triacetylverbindung gewonnen war, gab ebenfalls wasserfrei angewandt,

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+ 2.32^\circ \times 1.1638}{0.5 \times 0.8160 \times 0.1031} = + 64.2^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Aus den alkoholischen Lösungen der angegebenen Konzentration scheiden sich manchmal nach ziemlich kurzer Zeit Krystalle ab, wodurch eine Mutarotation vorgetäuscht werden kann.

Das trockne α -Menthoglucosid schmilzt im Capillarrohr bei 159—160° (korr.), nachdem wenige Grad vorher schwache Sinterung eingetreten ist. Aus wäßriger Lösung krystallisiert es in großen, dünnen, viereckigen Blättern. Es löst sich in ziemlich erheblicher Menge in kochendem, dagegen recht schwer in kaltem Wasser, denn es krystallisiert noch aus einer warm bereiteten Lösung in 2000 Tln. Wasser beim Erkalten ziemlich rasch. Das getrocknete Glucosid löst sich auch leicht in kaltem Alkohol, aber, wie oben schon erwähnt, entstehen in dieser Lösung, wenn sie nicht zu verdünnt ist, nach einiger Zeit wieder glänzende, flächenreiche Krystalle, die an der Luft verwittern und deren Zusammensetzung noch nicht sicher festgestellt ist. In warmem Essigäther und Aceton löst es sich ziemlich leicht und krystallisiert beim Erkalten der nicht zu verdünnten Lösung zum größten Teil in hübschen, millimeterlangen Prismen wieder aus. Viel schwerer löst es sich in warmem Benzol und warmem Äther und fast gar nicht in Petroläther.

Vereinfachte Darstellung des α -Menthol-glucosids.

Infolge seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser läßt sich das Glucosid sehr leicht ohne Isolierung der Zwischenprodukte darstellen. Darauf beruht die nachfolgende Vorschrift:

25 g Acetobromglucose, 50 g Menthol und 10 g Chinolin werden 2 Stunden auf 100° erhitzt, dann die Masse mit Äther und Wasser aufgenommen und die ätherische Schicht nach einander mit verdünnter Schwefelsäure und Bicarbonat gewaschen. Man verdampft nun den Äther und verjagt das überschüssige Menthol durch Wasserdampf. Das zurückbleibende braunrote Öl läßt sich nach dem Erkalten leicht vom Wasser trennen. Es wird in 60 ccm warmem Alkohol gelöst, bei etwa 60° mit 150 ccm 2-n-Kalilauge versetzt und die klare Flüssigkeit

sigkeit noch 10 Minuten bei derselben Temperatur gehalten. Beim Verdünnen mit Wasser beginnt sofort die Krystallisation des α -Mentholglucosids. Man kühlt etwa 1 Stunde auf 0° und filtriert die aus glitzernden, viereckigen, ziemlich großen aber dünnen Platten bestehende Masse. Ausbeute etwa 10 g oder 50 % der Theorie. Zur völligen Reinigung des wenig gefärbten Präparats genügt einmalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol.

Hiernach ist das α -*l*-Menthol-*d*-glucosid von allen synthetisch erhaltenen Glucosiden der aromatischen und hydroaromatischen Reihe am leichtesten zugänglich.

Hydrolyse der beiden Menthol-glucoside durch Salzsäure. Wegen der geringen Löslichkeit der Glucoside in Wasser wurde ihre Lösung in einem Gemisch von Eisessig und $\frac{1}{2}$ -Salzsäure benutzt.

0.3263 g wasserfreies α -Mentholglucosid (entspr. 0.1847 g Glucose) wurden mit 10 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Eisessig und $\frac{1}{2}$ -Salzsäure in ein Rohr eingeschlossen und in ein großes Bad lebhaft siedenden Wassers eingetaucht. Bei starkem Schütteln trat sofort klare Lösung ein. Nach genau 30 Minuten wurde sie möglichst rasch in Eiswasser gekühlt, die Säuren unter guter Kühlung vorsichtig mit Kalilauge abgestumpft und nun das Reduktionsvermögen der Flüssigkeit mit Fehlingscher Lösung bestimmt. 1 ccm der ursprünglichen Flüssigkeit reduzierte 1.36 ccm Fehling (entspr. 0.0646 g Glucose).

Mithin hydrolysiert etwa 35 % des Glucosids.

0.3235 g wasserfreies β -Mentholglucosid mit 10 ccm des obigen Säuregemisches genau in der gleichen Weise behandelt. 1 ccm reduzierte dann 1.75 ccm Fehlingsche Lösung.

Mithin hydrolysiert etwa 45 % des Glucosids.

Wie man sieht, ist die Geschwindigkeit der Reaktion hier nur wenig verschieden, aber qualitativ ist der Unterschied der gleiche wie bei den beiden Methylglucosiden, wo auch die β -Verbindung rascher hydrolysiert wird als das Isomere. Dagegen ist bei den Phenolglucosiden das Verhältnis umgekehrt¹⁾.

Verhalten der beiden Menthol-glucoside gegen Emulsin und Bierhefen-Extrakt. Wie schon bekannt, wird das β -Mentholglucosid durch Emulsin ziemlich leicht hydrolysiert²⁾. Bei der α -Verbindung ist der Versuch wegen der geringen Löslichkeit in Wasser etwas schwerer auszuführen.

¹⁾ E. Fischer und L. v. Mechel, B. 49, 2818 [1916].

²⁾ B. 42, 1471 [1909].

Wir haben deshalb 0.2 g in 500 ccm heißem Wasser gelöst, rasch auf 30° abgekühlt, dann mit 0.1 g eines wirksamen Emulsin-Präparates versetzt, 20 Stdn. im Brutraum aufbewahrt und nun die aufgekochte und filtrierte Lösung im Vakuum stark konzentriert. Die Prüfung mit Fehlingscher Lösung ergab, daß keine Hydrolyse eingetreten war, denn die ganz schwache Reduktion war nicht größer als bei einem Kontrollversuch, der mit demselben Emulsin in der gleichen Weise ohne Glucosid angestellt war.

Für die Versuche mit Hefenauszug haben wir bei dem β -Menthoglucosid eine Lösung von 0.25 g in 30 ccm Wasser mit 3 ccm des Hefenauszugs, der nach der jüngst gegebenen Vorschrift¹⁾ bereitet war, und einigen Tropfen Toluol versetzt und 20 Stdn. bei 32° gehalten. Durch Fehlingsche Lösung war dann keine Bildung von Zucker nachweisbar.

Beim α -Menthoglucosid wurden 0.25 g in 600 ccm heißem Wasser gelöst, rasch auf 30° abgekühlt, ebenfalls mit 3 ccm des Hefenauszugs und einigen Tropfen Toluol versetzt und auch 20 Stdn. bei 32° aufbewahrt. Die Lösung wurde dann aufgekocht, filtriert und im Vakuum stark konzentriert, wobei Menthol wegging. Das Reduktionsvermögen der Lösung entsprach schließlich 80 % der Zuckermenge, die bei vollständiger Hydrolyse des Glucosids hätte entstehen müssen.

Neue Darstellung des Resorcin-*d*-glucosids²⁾.

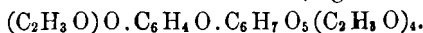
10 g Acetobromglucose, 25 g trocknes, gepulvertes und gesiebtes Resorcin und 4 g trocknes Chinolin wurden möglichst innig gemischt und im lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt. Dabei schmolz das Gemisch bald zu einer homogenen Masse, die sich erst gelb und später rotbraun färbte. Nach 1 Stunde wurde sie abgekühlt, durch Schütteln mit 150 ccm *n*-Schwefelsäure und 70 ccm Chloroform in Lösung gebracht, nach dem Ablassen des Chloroforms die saure Flüssigkeit nochmals mit Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten Auszüge zweimal mit 50 ccm Wasser gewaschen. Nach möglichst vollständigem Verdampfen des Lösungsmittels blieb eine hellgelbbraune, zähe Masse. Zur Umwandlung in die Pentacetylverbindung wurde sie mit einem Gemisch von 15 ccm trockenem Pyridin und der gleichen Menge Essigsäureanhydrid übergossen, durch kurzes Schütteln gelöst, nach 24 Stdn in Eiswasser gegossen, das ausfallende Öl ausgeäthert und die ätherische Lösung durch Schütteln mit Schwefelsäure und Kaliumbicarbonatlösung von Pyridin und Essigsäureanhydrid möglichst befreit. Beim Verdampfen des Äthers blieb wiederum ein zäher, rotbrauner Rückstand. Seine Lösung in 15 ccm warmem Alkohol begann beim Erkalten besonders nach dem Impfen bald farblose Nadeln oder Prismen auszuscheiden, deren Menge nach mehrtägigem Stehen 2.5—3.0 g betrug.

¹⁾ B. 49, 2820 [1916].

²⁾ Vergl. E. Fischer und H. Strauß, B. 45, 2467 [1912].

Zu ihrer Reinigung genügt ein- bis zweimalige Krystallisation aus Alkohol.

Pentacetat des Resorcin- β -glucosids,



0.1512 g Subst. (bei 78° und 11 mm getr.): 0.3025 g CO_2 , 0.0739 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ (482.21). Ber. C 54.75, H 5.44.

Gef. » 54.57, » 5.47.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = \frac{-2.59^\circ \times 1.8828}{1 \times 0.895 \times 0.1360} = -40.1^\circ \text{ (in Benzol)}.$$

Es schmilzt bei 118—119° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit und bildet meist lange, zentrisch vereinigte Nadeln oder Prismen. Es löst sich sehr leicht in Aceton, Essigäther, Chloroform, warmem Alkohol, auch leicht in Benzol, viel schwerer in warmem Äther und nur recht schwer in warmem Petroläther. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt es und wird in geringer Menge aufgenommen; beim Abkühlen der Lösung entsteht eine milchige Trübung, die sich schnell in feine Nadelchen verwandelt.

Für die Verwandlung in das Resorcinglucosid diente die Vorschrift, welche früher für das Gemisch der niedrigeren Acetylverbindungen gegeben wurde. Nur die Menge des Baryts war etwas größer.

0.1527 g Subst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.2953 g CO_2 , 0.0825 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$ (272.13). Ber. C 52.92, H 5.93.

Gef. » 52.74, » 6.05.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{-2.55^\circ \times 0.8825}{0.5 \times 1.021 \times 0.0629} = -70.1^\circ \text{ (in Wasser)}.$$

Das entspricht, ebenso wie der Schmelzpunkt, den früher gefundenen Werten.

107. C. Paal: Über kolloidale Metalle der Platingruppe.

IV.¹⁾ Über kolloidales Iridium.

[Mitteilung aus den Laboratorien für angew. Chemie der Universitäten Erlangen und Leipzig].

(Eingegangen am 27. März 1917.)

In der ersten Mitteilung über kolloidale Metalle der Platingruppe hatte ich in Gemeinschaft mit C. Amberger über die Darstellung der Adhäsionsverbindungen von kolloidalem Platin, Palladium und Iridium²⁾ mit protalbinsaurem und lysalbinsaurem

¹⁾ Vorhergehende Mitteilungen: I: B. 37, 124 [1904]; II: B. 38, 1398 [1905]; III: B. 40, 1392 [1907].

²⁾ l. c. S. 137.