

68. Emil Fischer†, Max Bergmann und Herbert Schotte:
Über das Glucal und seine Umwandlung in neue Stoffe
aus der Gruppe des Traubenzuckers¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. November 1919.)

Über die Struktur des Glucals²⁾, jenes merkwürdigen Reduktionsproduktes des Traubenzuckers, dessen Acetat bei der Einwirkung von Zink und Essigsäure auf Aceto-bromglucose entsteht, ist noch nichts Sichereres bekannt. Wohl verrät die leichte Addition zweier Atome Brom eine Doppelbindung, und die Grünfärbung von Fichtenholz weist auf den Furan-Ring hin. Eine Reihe anderer Reaktionen läßt das Glucal als einen Stoff von aldehyd-ähnlichen Eigenschaften erscheinen, die aber verschwinden, wenn man an die Doppelbindung 2 Atome Wasserstoff katalytisch anlagert. Berücksichtigt man dann noch, daß von den vorhandenen drei Hydroxylen eines eine Sonderstellung einnimmt, so versteht man, daß es nicht ganz leicht ist, die empirische Formel $C_6H_{10}O_4$ des Glucals zu einem Strukturbild aufzulösen, das sämtlichen Beobachtungen gerecht wird.

Alle in dieser Richtung unternommenen Versuche mußten aber mehr oder minder hypothetischen Charakter behalten, solange keinerlei Feststellungen gemacht waren über die Natur des Kohlenstoffgerüstes, das dem Glucal zugrunde liegt, und solange ferner die Lage der Doppelbindung im Molekül nicht experimentell ermittelt war.

Über diese beiden Fragen geben unsere neuen Versuche Aufschluß. Sie nehmen ihren Ausgang von dem schön krystallisierten Glucal-triacetat. Es addiert, wie schon früher mitgeteilt wurde, leicht zwei Atome Brom. Das entstehende Dibromid-Gemisch läßt sich nun durch eine Folge von mild verlaufenden Reaktionen, die etwas weiter unten genauer besprochen werden sollen, umwandeln in das Monobromhydrin einer Hexose, welches mit Phenylhydrazin unter Verlust des Broms in das altbekannte *d*-Glucose-phenylosazon übergeht. Hieraus ergibt sich die wohl bisher

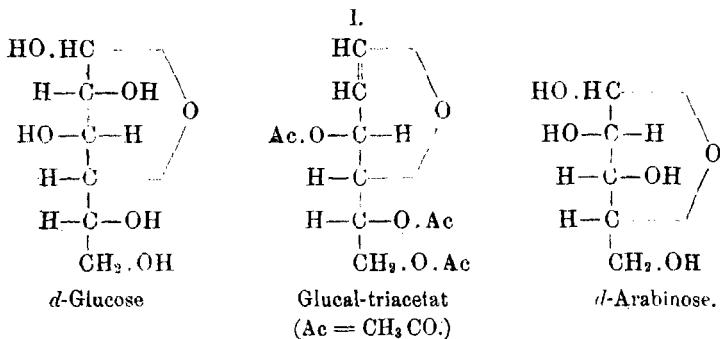
¹⁾ Die Versuche, welche dieser Mitteilung zugrunde liegen, waren beim Tode Fischers schon zum größeren Teil durchgeführt. Nachdem ich von Anfang an an der Entwicklung der Arbeit teilgenommen hatte, übernahm ich nach Fischers Ableben ihre Leitung und berichte nun mehr gemeinsam mit Hrn. Schotte über das Ergebnis. M. Bergmann.

²⁾ Emil Fischer, B. 47, 196 [1914]; vergl. auch E. Fischer und G. O. Curme jr., B. 47, 2047 [1914] und E. Fischer und K. v. Fodor, B. 47, 2057 [1914].

immer stillschweigend vorausgesetzte, aber keineswegs selbstverständliche Folgerung, daß das Glucal bzw. sein Triacetat noch die normale Kohlenstoffkette des Traubenzuckers enthält.

Die Glucosazon-Bildung zeigt ferner, daß im Glucal kein sauerstoff-freies, gesättigtes Kohlenstoffatom vorhanden ist. Damit scheidet auch die anfangs¹⁾ in Erwägung gezogene Glucal-Formel definitiv aus.

Als ungesättigte Verbindung reagiert das Triacetyl-glucal mit Ozon. Dabei wird ein Kohlenstoffatom abgesprengt, und es entstehen acetylhaltige Verbindungen der Fünf-Kohlenstoff-Reihe. Von ihnen könnten wir nach Entfernung der Acetyle am leichtesten eine Pentose in Form ihres Bromphenyl-hydrazons und Benzylphenyl-hydrazons charakterisieren. Es ist die *d*-Arabinose, und sie entsteht in ziemlich erheblicher Menge. Ihre Bildung zeigt, daß die Doppelbindung im Triacetyl-glucal zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatom der Kette liegt, wie es die folgende Formel I des Triacetats wiedergibt²⁾. Ihr sind die Formeln des Traubenzuckers und der *d*-Arabinose beigefügt, um zu zeigen, daß nach der neuen Glucalformel der Verlauf der Ozonisierung und der Übergang in Phenylglucosazon struktur- und raumchemisch recht durchsichtige Vorgänge sind.



Die Umwandlung des Glucal-acetats in Arabinose entspricht im Prinzip der gewohnten Aufspaltung von Doppelbindungen durch Ozon. In unserem Fall konnte man als erstes Abbauprodukt ein Arabinose-triacetat erwarten, dessen Untersuchung für gewisse Strukturfragen der Zuckerchemie von Interesse gewesen wäre. Sie mußte aber vorerst zurückgestellt werden. Dagegen wurde gelegentlich als weiteres Produkt der Ozon-Wirkung eine dreifach acetylierte Pentonsäure,

¹⁾ E. Fischer, B. 47, 199 [1914].

²⁾ Diese Formel wurde bereits früher als möglich in Betracht gezogen; vergl. Fischer, B. 47, 2048 Anm. [1914].

wahrscheinlich Arabonsäure, beobachtet. Sie wird im Versuchsteil beschrieben werden.

Allen bisher für das Glucal aufgestellten Formeln gemeinsam ist das Vorhandensein einer Sauerstoffbrücke zwischen zwei Kohlenstoffatomen. In dem oben abgedruckten Strukturbild I sind auf diese Weise die Kohlenstoffatome 1 und 4 verknüpft¹⁾. Die Berechtigung dieser Annahme liegt darin, daß sie das Glucal als Furan-Derivat erscheinen läßt, also eine Erklärung für die charakteristische Farbreaktion mit Fichtenholz gibt, daß sie ferner die beobachtete Sonderstellung einer Acetylgruppe im Triacetyl-glucal wiedergibt und den Eigenschaften des Dihydroproduktes, des Hydro-glucals²⁾, Rechnung trägt.

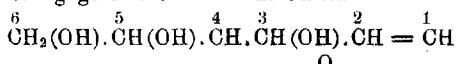
Unter milden Bedingungen aus Glucal entstanden, dürfte das Hydro-glucal noch dessen Oxydring enthalten. In der Tat sind von seinen 4 Sauerstoffatomen nur drei als Hydroxyle nachweisbar. Die Beständigkeit des Hydro-glucals gegen Salzsäure spricht nun überzeugend gegen die Anwesenheit eines Äthylen-oxyd- oder Trimethylen-oxyd-Ringes, so daß auch hier wieder das Hydro-furan als wahrscheinlichste Strukturgrundlage bleibt³⁾.

An welche Stelle des Glucal-Moleküls man den Tetramethylen-oxyd-Ring zu setzen hat, kann aber nicht zweifelhaft sein, wenn man an den zuvor erwähnten glatten Übergang des Glucal-acetats in ein Derivat des Traubenzuckers denkt und wenn man die anderen im Versuchsteil wiedergegebenen Beobachtungen berücksichtigt. Insbesondere weisen wir noch hin auf den am Schluß erbrachten Nachweis, daß bei der Glucal-Bildung das Kohlenstoffatom 6 nicht beteiligt ist.

Alle am Glucal und seinen Umsetzungsprodukten festgestellten Eigenschaften finden in obiger Formel I ihre hinreichende Unterlage. Selbst für das aldehydähnliche Verhalten des Glucals bietet sie eine Erklärung, wenn man annimmt, daß die Oxydbrücke, die sich einseitig auf ein ungesättigtes Kohlenstoffatom stützt, leicht geöffnet wird.

Nachdem jetzt die Strukturfrage beim Glucal zu einem gewissen Abschluß gekommen ist, kann man sich von der Bildung seines Triacetates aus Aceto-bromglucose das folgende Bild machen:

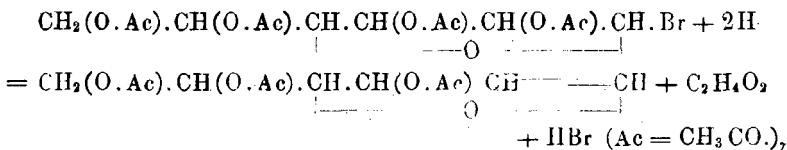
¹⁾ Die Bezifferung geschieht nach dem Schema



analog der Bezeichnung beim Traubenzucker durch E. Fischer und M. Bergmann, B. 51, 1764 Anm. [1919].

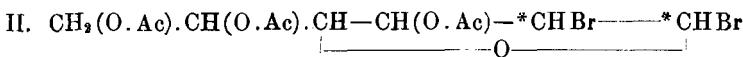
²⁾ B. 47, 198 [1914].

³⁾ Von der Annahme eines Ringsystems mit 5 Kohlenstoffatomen glauben wir aus anderen Gründen absehen zu dürfen.

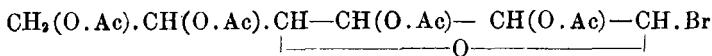


d. h. bei der reduktiven Abspaltung des Broms als Bromwasserstoff wird gleichzeitig am benachbarten Kohlenstoffatom der Oxacetylrest entfernt in Form von freier Essigsäure und zwischen beiden Kohlenstoffatomen eine Doppelbindung ausgebildet. Daß ein derartiger Verlauf der Reduktion nicht eine spezielle Eigentümlichkeit der Aceto-halogenzucker vorstellt, sondern auch in anderen Fällen bei acylierten Bromhydrinen vorkommt, haben H. Leuchs und H. Lemcke vor einigen Jahren gezeigt¹⁾). Überraschend bleibt aber, daß die Reduktion eines derartig komplizierten Systems, wie es die Aceto-bromglucose vorstellt, so glatt nach dem obigen Schema verläuft und zu einem Stoff von so eigenartiger Struktur und so merkwürdigen Eigenschaften führt.

Dem bei der Addition von Brom an Triacetyl-glucal entstehenden Dibromid²⁾) kann man jetzt mit großer Wahrscheinlichkeit die Struktur:

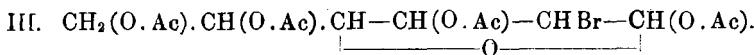


zuschreiben, deren nahe Verwandtschaft mit der üblichen Formel der Aceto-bromglucose:



ohne weiteres in die Augen fällt. Man könnte darum das Triacetyl-glucal-dibromid ebenso gut als Aceto-1.2-dibrom-glucose bezeichnen. Aus historischen Gründen und um Verwechselungen mit anderen Stoffen gleicher Zusammensetzung zu vermeiden, wird aber besser ausschließlich der erste Name gebraucht werden.

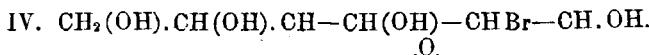
Eines der beiden Halogenatome des Dibromids ist leicht gegen andere Gruppen austauschbar, genau wie das Halogen der Aceto-halogenzucker. Wird das Dibromid zum Beispiel mit essigsaurem Silber bei Zimmertemperatur geschüttelt, so wird die Hälfte des Broms gegen Oxacetyl ausgetauscht, und es resultiert ein Präparat, das man als Tetracetyl-glucose-2-bromhydrin von folgender Strukturformel III auffassen darf:



¹⁾ B. 47, 2576/7 [1914].

²⁾ E. Fischer, B. 47, 197 und 201 [1914].

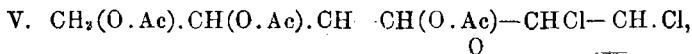
Durch Verseifung der vier Acetyle läßt sich daraus ein sirupöser, bromhaltiger Stoff gewinnen, der Fehlingsche Lösung reduziert und sich auch sonst ganz wie ein Zucker verhält. Er dürfte in der Hauptsache aus Glucose-2-bromhydrin (Formel (IV) bestehen:



Bei der üblichen Form der Osazoaprobe, Erhitzen der wäßrigen Lösung mit salzaurem Phenylhydrazin in Gegenwart von Natriumacetat, verliert er sein Brom und liefert Phenyl-*d*-glucosazon. Wie oben dargelegt wurde, betrachteten wir seine Bildung als Beweis dafür, daß die sechs Kohlenstoffatome im Triacetyl-glucal in unverzweigter Kette angeordnet sind. Sie bildet aber auch eine Stütze für die Richtigkeit der in den Formeln II—IV angenommenen Stellung des Broms.

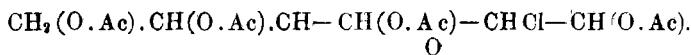
Bei der Bildung des Dibromids (Formel II) aus Triacetyl-glucal entstehen zwei neue asymmetrische Kohlenstoffatome, die in der Strukturformel durch * markiert sind. Nach der Theorie können also bei der Brom-Anlagerung neben einander vier Isomere entstehen, und das mag an der ölichen Beschaffenheit des Rohproduktes schuld sein. Für die eben geschilderte Beweisführung ist das ohne Belang. Denn wenn auch das aus dem rohen Dibromid erhaltene Glucose-2-bromhydrin-acetat (III.) und das freie Bromhydrin (IV.) selbst sicherlich Gemische von Stereoisomeren sind, so scheinen diese doch schließlich alle in das gewöhnliche Glucosazon überzugehen, an dem eine sehr befriedigende Ausbeute erzielt wurde.

Einmal ist es uns gelungen, das Dibromid in schönen Krystallen zu erhalten, die bei weiteren Versuchen als Impfmaterial verwendet werden konnten. Leider war das Präparat so wenig haltbar, daß auch die ganz reine Substanz in der heißen Jahreszeit verdarb, und spätere Krystallisationsversuche hatten keinen Erfolg mehr. Viel angenehmere Eigenschaften hat das entsprechende Chlorid, das Triacetyl-glucal-dichlorid:



das aus Glucal-triacetat und freiem Chlor entsteht. Wir konnten ohne besondere Mühe regelmäßig mit einer Ausbeute von 60 % ein schön krystallisiertes Präparat erhalten, das im allgemeinen einen recht einheitlichen Eindruck machte, aber beim Umkrystallisieren sein Drehsvermögen dauernd änderte. Das dürfte mit der leichten Beweglichkeit des Halogens am ersten Kohlenstoffatom zusammenhängen. Nach der Theorie kann das Dichlorid ebenfalls in vier stereoisomeren Formen entstehen. Wir haben aber darauf verzichtet, in den Mutterlaugen unseres krystallisierten Präparates nach Isomeren zu suchen.

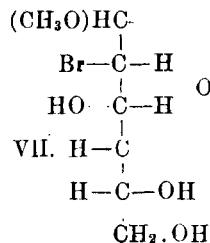
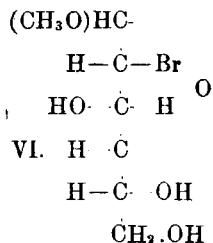
Das Dichlorid gibt bei der Behandlung mit Silberacetat ein Halogenatom ab und liefert ein Tetracetat, das folgende Formel haben dürfte:



Wir nennen den schön krystallisierten, beständigen Stoff **Tetra-acetyl-glucose-2-chlorhydrin**.

Die Halogenverbindungen des Glucals und die analogen Derivate anderer Zucker werden gewiß noch vielfach Anwendung bei synthetischen Arbeiten in der Zuckergruppe finden. Wir selbst haben schon mit ihrer Hilfe mehrere neue Stoffe bereitet, die wegen ihrer einfachen Beziehung zum Traubenzucker einiges Interesse beanspruchen dürfen.

Bei der Behandlung des Triacetyl-glucal-dibromids (Formel II) mit trockenem Methylalkohol in Gegenwart von Silbercarbonat wird z. B. das eine Brom gegen Methoxyl ausgetauscht, und wir konnten zwei krystallisierte Stoffe der gleichen Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{Br}$, aber von ganz verschiedenen Drehungsvermögen, isolieren. Ihre Isomerie schreiben wir der verschiedenen räumlichen Anordnung des Broms am Kohlenstoff 2 zu. Sie mögen vorerst als **Triacetyl-methylglucosid-2-bromhydrine** bezeichnet werden; und zwar soll das rechtsdrehende ($[\alpha]_D = +50^\circ$) als Form I von der linksdrehenden Form II ($[\alpha]_D = -92^\circ$) unterschieden werden, solange ihre räumlichen Beziehungen zu Glucose und Mannose nicht geklärt sind. Bei der Abspaltung der Acetylgruppen mit alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur erhält man die freien Glucoside, das **Methylglucosid-2-bromhydrin I** und das **Methylglucosid-2-bromhydrin II**, denen wir folgende Formeln VI und VII zuschreiben, die sich nur in der Stellung der Substituenten am Kohlenstoff 2 unterscheiden.



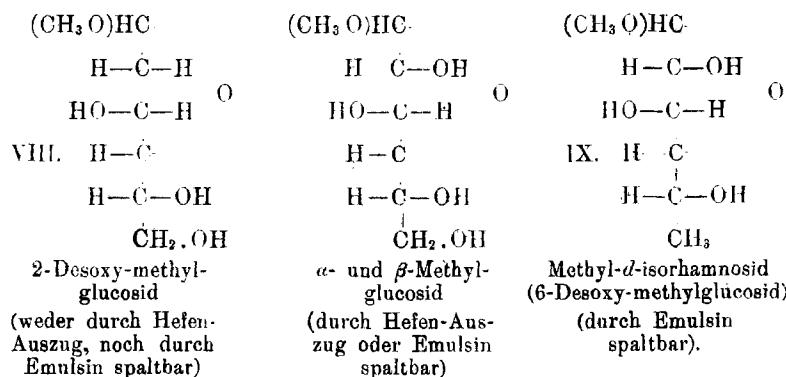
Methylglucosid-2-bromhydrin Form I und Form II.

Es muß aber vorerst unentschieden bleiben, wie die beiden Konfigurationsbilder unter die zwei Formen des Bromhydrins zu verteilen sind.

Beide Glucoside wurden in hübschen Krystallen erhalten. Von ihren Eigenschaften ist vor allem zu erwähnen, daß sie von den gewöhnlichen glucosid-spaltenden Fermenten nicht angegriffen werden¹⁾.

In bemerkenswerter Weise unterscheiden sich die beiden Glucoside in ihrem Verhalten gegen Säuren und Ammoniak. Form I wird selbst von konz. Salzsäure bei 100° kaum angegriffen. Dagegen wird das Isomere schon durch normale Säure in der Hitze ziemlich rasch gespalten in Methylalkohol und einen bromhaltigen Zucker, vermutlich Glucose-2-bromhydrin. Wir haben seine genauere Untersuchung noch aufgeschoben und einstweilen nur festgestellt, daß er leicht *d*-Glucose-phenylosazon liefert. Auch schon von heißer Fehlingscher Lösung wird Form II rasch hydrolysiert und reduziert sie darum stark. Gerade umgekehrt ist die Widerstandsfähigkeit der beiden Glucoside gegen Ammoniak. Während Bromhydrin-glucosid II auch bei recht energischer Behandlung mit starker Ammoniaklösung keine merkbaren Mengen Halogen abspaltet, verliert Form I ihr Brom unter diesen Umständen sehr viel leichter und geht dabei in eine Base über, von der sogleich noch ausführlicher zu sprechen sein wird.

Daß die Isomerie der beiden gebromten Glucoside an das Halogen geknüpft ist, wie es durch die Formeln VI und VII ausgedrückt wurde, zeigt sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung. Beide Bromhydrine gehen dabei in das gleiche, halogenfreie, stark linksdrehende Glucosid über, das als 2-Desoxy-methylglucosid (Formel VIII) aufzufassen ist.



Das Glucosid zeichnet sich durch leichte Spaltbarkeit aus; denn kurzes Erwärmen mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure genügt schon, um es größtentheils in eine Verbindung zu verwandeln, die Fehlingsche Lösung

¹⁾ Auch das isomere β -Methylglucosid-6-bromhydrin wird von Emulsin nicht angegriffen; vergl. E. Fischer, H. 107, 178 (1919).

kräftig reduziert und die von stärkerer Säure in der Wärme rasch zerstört wird. Wahrscheinlich handelt es sich um 2-Desoxy-glucose. Aus Materialmangel mußten wir die genauere Untersuchung dieses interessanten Stoffes noch verschieben. Einstweilen haben wir nur das Verhalten des 2-Desoxy-methylglucosids gegen die Fermente des Hefen-Extraktes und des Emulsins geprüft. Das Glucosid blieb ganz unangegriffen.

Diese Tatsache verdient umso mehr Beachtung, weil ein anderes Desoxy-methylglucosid, nämlich das β -Methyl-*d*-isorhamnosid verhältnismäßig leicht durch Emulsin gespalten wird¹⁾. Wir haben seine Formel (IX.) oben neben der des 2-Desoxy-methylglucosids abgedruckt und dazu noch die des α - und β -Methyl-glucosids gefügt, weil diese Zusammenstellung aufs neue die oft beobachtete Spezifität der Fermente beleuchtet. Noch lehrreicher wird der Vergleich werden, sobald festgestellt werden kann, ob unser neues Glucosid der α oder der β -Reihe angehört. Schon jetzt zeigt aber der negative Ausfall der Ferment-Versuche, daß das Hydroxyl am Kohlenstoffatom 2 bei der enzymatischen Spaltung des entsprechenden Methyl-glucosids eine wesentliche Rolle spielt. Voraussetzung für die Gültigkeit dieses Schlusses ist allerdings, daß das 2-Desoxy-methylglucosid in seinem Bau dem α - und β -Methyl-glucosid vergleichbar ist und nicht etwa eine andere Struktur, ähnlich wie etwa das γ -Methyl-glucosid, hat.

Wir haben ganz besonderen Grund, diesen Vorbehalt zu machen, denn neuere Beobachtungen, über die bald berichtet werden soll, haben gezeigt, daß man mit der Bildung von leicht spaltbaren Glucosiden nach Art des γ -Methyl-glucosids viel häufiger zu rechnen hat, als man bisher annahm.

Den Besitz von Methyl-glucosid halogenhydrinen haben wir zu Versuchen benutzt, sie in Aminoderivate des Traubenzuckers zu verwandeln. Wie schon erwähnt, gelang nur bei Form I des Bromhydrins (Formel VI oder VII) die Abspaltung des Halogens mittels Ammoniaks, und wir können jetzt hinzufügen, daß bei dieser Reaktion ohne allzu große Schwierigkeit eine Base der Formel $C_7H_{15}O_3N$ erhalten wurde.

Sie ist charakterisiert durch ihr salzaures und ihr bromwasserstoffsaures Salz, die beide leicht krystallisieren und ganz verschieden sind von den entsprechenden Abkömmlingen des Glucosamins aus Chitin²⁾. Bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin nehmen die Salze fünf Acetyle auf und bilden ein neutral reagieren-

¹⁾ E. Fischer und K. Zach, B. 45, 3761 [1912].

²⁾ J. C. Irvine, D. Mc. Nicoll und A. Hynd, Soc. 99, 250 [1911].

des Acetat, das im Gegensatz zur ursprünglichen Base unzersetzt flüchtig ist. Bemerkenswert ist auch die beträchtliche Löslichkeit des Acetats in Wasser. So weit sich beurteilen läßt, ist es verschieden von dem Tetracetyl-methyl-glucosamin, das M. L. Hamlin¹⁾ aus dem sogenannten Glucosamin-triacetat-bromhydrin bereitet hat. Deshalb wird die Base $C_7H_{15}O_3N$ im Folgenden als *Methyl-*epi*-glucosamin*²⁾ bezeichnet werden, ohne daß aber damit die Ansicht festgelegt werden soll, daß sie ein Epimeres des Methyl-glucosamins im Sinne des Nomenklatur-Prinzips von Votoček sei. Die bisher bei ähnlichen Reaktionen gemachten Erfahrungen lassen es vielmehr als nicht ausgeschlossen erscheinen, daß die erste Wirkung des Ammoniaks auf das Methyl-glucosid-2-bromhydrin in der Abspaltung von Bromwasserstoff besteht, wodurch das Kohlenstoffatom 2 äthylenoxydartig mit einem der anderen Kohlenstoffatome verbunden wird. Sekundär würde dann die eben gebildete Sauerstoffbrücke wieder durch weiteres Ammoniak gesprengt, wobei die Elemente der Base angelagert werden. Dann kann aber die Öffnung des Ringes auch auf die Art erfolgen, daß die Aminogruppe an ein anderes Kohlenstoffatom, z. B. in Stellung 3, und dafür ein Hydroxyl an Kohlenstoff 2 tritt.

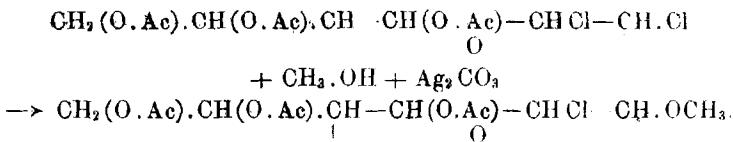
Von Säuren wird *Methyl-*epi*-glucosamin* nur sehr schwer gespalten. Es unterscheidet sich hierin nicht nur von dem Methylderivat des gewöhnlichen Glucosamins, sondern auch von dem isomeren 6-Amino-methylglucosid³⁾, das etwa den gewöhnlichen Glucosiden gleicht. α -Glucosidase und Emulsin greifen das *Methyl-*epi*-glucosamin* in Form seines salzauren Salzes nicht an, auch nicht, wenn man beim Optimum der Wasserstoff-ionen-Konzentration arbeitet.

Für die praktische Darstellung der Base kann man auch vom *Methylglucosid-2-chlorhydrin* ausgehen, das aus dem *Triacetyl-glucal-dichlorid* (Formel V), ganz analog wie die beiden *Bromhydrate*, entsteht:

¹⁾ Am. 33, 766 [1911].

²⁾ Prof. Fischer, der diesen Namen wählte, hat bei Gesprächen über diesen Gegenstand wiederholt zum Ausdruck gebracht, daß er seine früheren Bedenken (vergl. B. 45, 3762 Anm.) gegen die von Votoček (B. 44, 360 [1911] angeführte Bezeichnung »Epimeric« nicht aufrecht erhalten wolle, umso weniger als diese Bezeichnung inzwischen mehr und mehr in Aufnahme gekommen sei. Der Name *Methyl-*epi*-glucosamin* scheint jedoch nur als vorläufige Benennung gedacht gewesen zu sein; denn Prof. Fischer hat selbst gelegentlich Zweifel über die Struktur der zugrunde liegenden Zuckerbase geäußert.

³⁾ E. Fischer und K. Zach, B. 44, 132 [1911].



Da wir von krystallisiertem Dichlorid ausgingen, wurde das Chlorhydrin nur in einer Form beobachtet.

Gelegentlich haben wir auch das Verhalten des Triacetyl-glucals gegen starke Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung untersucht und nach manchen Mißerfolgen schließlich in ziemlich guter Ausbeute ein schön krystallisiertes, aber ziemlich unbeständiges Präparat erhalten von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Br}$, das als Glucal-hydrobromid-diacetat bezeichnet werden mag. Es bildet sich durch Anlagerung eines Moleküls Bromwasserstoff unter gleichzeitigem Verlust eines Acetyls. Es reduziert Fehlingsche Lösung stark, rötet aber nicht fuchsin-schweflige Säure. Von wäßrigen Mineralsäuren wird es rasch zersetzt. Sein Brom ist ziemlich fest gebunden. Die Fichtenspan-Reaktion des Glucals ist verschwunden, ebenso der ungesättigte Charakter. Über die Struktur der Substanz, die Mutarotation zeigt, können wir noch nichts Endgültiges sagen, doch haben wir die Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe durch Acetylierung festgestellt. Das dabei entstehende Triacetat ist erheblich beständiger und vor allem weniger empfindlich gegen starke Mineralsäuren. Wir nennen es Glucal-hydrobromid-triacetat.

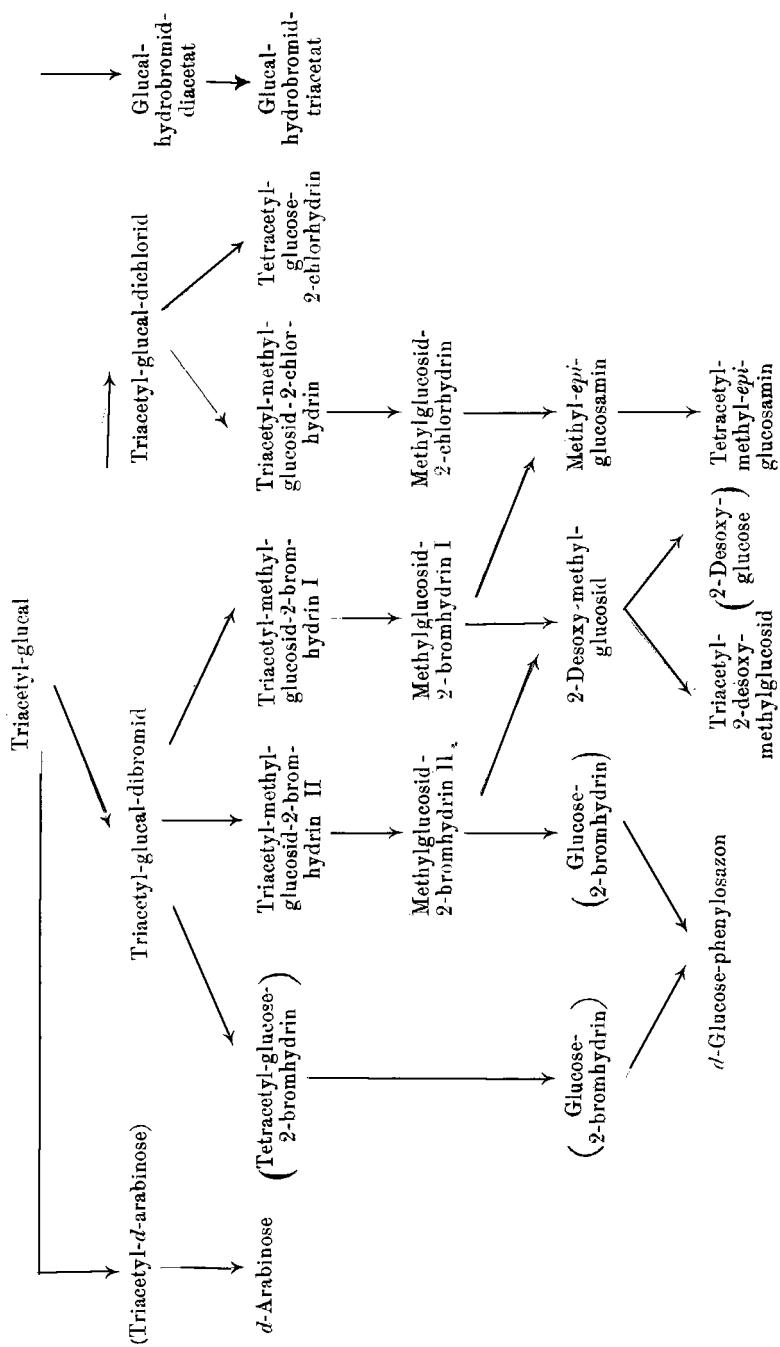
Bevor die meisten der voranstehend beschriebenen Versuche angestellt waren, bemühten wir uns, auf anderem Wege einen Einblick in den Prozeß der Bildung des Glucals und ähnlicher Stoffe zu bekommen. Durch Einwirkung von Zink und Essigsäure auf Acetodibromglucose¹⁾ wurde ein glucal-artiger Stoff der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Br}$ gewonnen, der als Diacetyl-glucal-6-bromhydrin aufzufassen ist. Man darf seine Bildung als Bestätigung der in den vorausgehenden Darlegungen enthaltenen Ansicht betrachten, daß das Kohlenstoffatom 6 bei der Glucal-Bildung keine wesentliche Rolle spielt.

Um den Überblick über die in dieser Arbeit mitgeteilten Umwandlungen des Triacetylglucals zu erleichtern, sind sie auf Seite 519 in Form einer Tabelle zusammengestellt.

Eine Reihe der hier beschriebenen Stoffe wurde in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Hr. Dr. H. Steinmetz hat im Institut von Hrn. Prof. P. von Groth ihre krystallographische Untersuchung ausgeführt. Beiden Herren möchten wir auch an dieser Stelle unsern

¹⁾ E. Fischer und E. F. Armstrong, B. 35, 833 (1902).

Zusammenstellung der neu beschriebenen Umwandlungen des Triacetyl-glucals.



(Substanzen, die noch nicht krystallisiert erhalten wurden, sind eingeklammert.)

verbindlichsten Dank für ihre liebenswürdige Hilfe aussprechen. Die Beobachtungen des Hrn. Dr. Steinmetz sind in dem Versuchsteil eingefügt. Es handelt sich um die folgenden Verbindungen:

Tetracetyl-glucose-2-chlorhydrin,
 Triacetyl-methylglucosid-2-bromhydrin, Form I,
 Triacetyl-methylglucosid-2-bromhydrin, Form II,
 Tetracetyl-methyl-*epi*-glucosamin,
 Triacetyl-2-desoxy-methylglucosid.

Versuche.

Verwandlung des Triacetyl-glucals in *d*-Arabinose.

Die Oxydation des Triacetyl-glucals mit Ozon verläuft in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch. Das Ende der Reaktion lässt sich leicht an einer Probe mit Brom erkennen, das nicht mehr entfärbt werden darf.

Durch eine Lösung von 10 g Triacetyl-glucal in 100 g Eisessig leitet man bei einer Anfangstemperatur von etwa 12° einen ziemlich raschen Sauerstoffstrom, der 4—5 % Ozon enthält. Die Temperatur steigt durch die Reaktion etwas, und nach ungefähr 2 Stunden ist der Prozeß beendet. Die Lösung wird dann unter stark verminderterem Druck aus einem Bade von 35—40° verdampft, der zurückbleibende Sirup mit 300 ccm Wasser versetzt und dann wiederholt mit insgesamt 500 ccm Äther ausgeschüttelt.

In der Ätherlösung befinden sich außer Essigsäure noch andere Stoffe von saurer Natur, darunter eine acetylierte Pentonsäure, von der am Schluß dieses Abschnittes noch die Rede sein wird. Um sie zu entfernen, schüttelt man kurze Zeit energisch mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat. Der beim Verdampfen des Äthers unter verminderterem Druck zurückbleibende Sirup, dessen Menge erheblich geringer ist als vor der Behandlung mit Bicarbonat, verwandelt sich beim Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator bald in ein lockeres stark hygrokopisches Pulver. Ausbeute etwa 5—6 g.

Das Rohprodukt enthält neben anderen Stoffen, die wir nicht näher untersucht haben, ziemlich viel Triacetyl-*d*-arabinose. Da sie aber nur geringe Neigung zur Krystallisation besitzt, haben wir auf die Isolierung des Acetats verzichtet und es direkt zur freien *d*-Arabinose verseift, die durch ihr Bromphenyl-hydrazon und Benzyl-phenyl-hydrazon identifiziert wurde.

Die Verseifung des rohen Acetats kann mit wenig Alkali in alkoholischer Lösung oder auch mit Bariumhydroxyd ausgeführt werden. Wir haben es aber vorgezogen, bei größeren Mengen die Acetyle mit ganz verdünnten Säuren zu entfernen.

Zu diesem Zweck wurden 5 g des Oxydationsproduktes mit 150 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure drei Stunden unter Rückfluß gekocht, dann etwas Tierkohle zugesetzt, filtriert und die goldgelb gefärbte Lösung unter verminderterem Druck auf 30 ccm eingeengt. Nun wurde die freie Mineralsäure mit essigsaurem Natrium abgestumpft, und eine Lösung von 3.5 g *p*-Bromphenyl-hydrazin in 7 ccm 50-proz. Essigsäure und 50 ccm Wasser zugesetzt. Nach einiger Zeit entstand ein rotbrauner, flockiger Niederschlag, von dem nach einer halben Stunde abfiltriert wurde. Im Filtrat begann bald die Abscheidung des *d*-Arabinose-*p*-bromphenylhydrazons in meist kugelförmigen Aggregaten. Sie war nach etwa 12 Stunden beendet. Die Ausbeute an Hydrazon betrug 1.75 g. Zur Analyse wurde das Hydrazon mehrfach aus 50-proz. Alkohol umkristallisiert.

0.1627 g Sbst. (im Hochvakuum bei 18° über P_2O_5 getr.): 12.5 ccm N (16° , 741 mm, 33 proz. KOH). — 0.1932 g Sbst.: 0.1150 g Ag Br.

$C_{11}H_{15}O_4N_2Br$ (319.06). Ber. N 8.78, Br 25.05.
Gef. > 8.75, > 25.33.

In Bezug auf Löslichkeit und Schmelzpunkt verhielt sich das Präparat ganz ähnlich dem Bromphenylhydrazon der *l*-Arabinose¹⁾), das zum Vergleich aus dem käuflichen Zucker dargestellt wurde. Dagegen trat bei einer Mischprobe beider Präparate, die zu einander im Verhältnis von Antipoden stehen, wie zu erwarten war, eine erhebliche Schmelzpunktsdepression ein; denn die Hauptmenge schmolz dann schon gegen 140° .

Auf eine ganz ähnliche Weise wurde das Benzyl-phenylhydrazon bereitet. Hierfür wurden wieder 5 g des amorphen Oxydationsproduktes mit Salzsäure verseift, die erhaltene Arabinose-Lösung im Vakuum auf etwa 10 ccm eingeengt und nach Zusatz von Natriumacetat mit der Lösung von $1\frac{1}{2}$ g Benzyl-phenyl-hydrazin in 30 ccm abs. Alkohol versetzt. Bald begann die Krystallisation und war nach 12-stündigem Stehen, zuletzt im Eisschrank, beendet. Nach zweimaliger Krystallisation aus der 70- bis 80-fachen Menge 75-proz. Methylalkohol wurden 1.5 g reines *d*-Arabinose-benzylphenylhydrazon in glänzenden, farblosen Krystallblättern erhalten.

0.1586 g Sbst. (bei 78° und 15 mm Druck über P_2O_5 getr.): 11.65 ccm N (16° , 757 mm).

$C_{18}H_{22}O_4N_2$ (330.29). Ber. N 8.48. Gef. N 8.55.

Drehungsvermögen einer 0.4-0.5-proz. Lösung des Analysenpräparates in trockenem Methylalkohol:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+0.12^\circ \times 9.5610}{2 \times 0.7981 \times 0.0505} = +14.2^\circ.$$

¹⁾ E. Fischer, B. 27, 2490 [1894].

Nochmals umkristallisiert:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+0.1170 \times 9.6925}{2 \times 0.7979 \times 0.0492} = +14.4^\circ.$$

Schmp. 175—176° (korrig. 177—178°). Genau bei der gleichen Temperatur schmolz ein aus *l*-Arabinose hergestelltes Vergleichspräparat. Auch sonst paßten die Eigenschaften genau zu der Beschreibung von W. A. van Ekenstein und C. A. Lobry de Bruyn, bis auf die Drehungsrichtung; denn das Benzyl-phenyl-hydrazon der *l*-Arabinose zeigt unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen $[\alpha]_D = -14.6^\circ$.

Wie schon erwähnt, entsteht bei der Behandlung des Triacetylglucals mit Ozon in beträchtlicher Menge eine Triacetyl-pentonsäure, welche das rohe Arabinose-acetat begleitet, wenn man es unterläßt, dessen ätherische Lösung mit Bicarbonat zu behandeln. Bei monatelangem Stehen eines solchen Präparates haben wir die Säure krystallinisch erhalten. Der anhaftende Sirup konnte durch mehrmaliges Verreiben mit ganz trockenem Äther entfernt werden. Das Produkt war dann nicht mehr hygrokopisch und nach einmaliger Krystallisation aus der 30-fachen Menge Benzol rein.

0.1553 g Sbst. (bei 78° und 10 mm Druck über P_2O_5 getr.): 0.2578 g CO_2 , 0.0715 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O_9$ (292.13). Ber. C 45.19, H 5.52.

Gef. » 45.27, » 5.15.

Drehungsvermögen des Analysenpräparates:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+2.04^\circ \times 2.2710}{1 \times 0.822 \times 0.2048} + 27.5^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Noch zweimal aus Benzol krystallisiert zeigte es:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+2.42^\circ \times 1.4148}{1 \times 0.822 \times 0.1530} + 27.23^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Die Säure krystallisiert in langen, manchmal gebogenen Nadeln oder auch in Prismen. Ihr Schmelzpunkt ist ziemlich unscharf. Schon bei 120° findet starke Sinterung statt, die weiterhin noch zunimmt; aber erst bei 127° ist alles zu einem zähen, schwach gelben Sirup geschmolzen. Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Essigäther und Chloroform, mäßig leicht in Wasser, schwer in Benzol und Äther und besonders in Petroläther. Geschmack und Reaktion der wäßrigen Lösung sind ausgesprochen sauer.

Verwandlung des Triacetyl-glucals in *d*-Glucose-phenylosazon.

Der theoretisch ziemlich verwickelte Vorgang läßt sich praktisch leicht auf folgende Weise durchführen:

Eine gut gekühlte Lösung von 5 g Triacetyl-glucal in 10 ccm Chloroform wird mit einer Mischung von 3 g Brom in 50 ccm Chloroform solange versetzt, bis die Flüssigkeit eine bleibende, schwach gelbe Färbung zeigt. Um die Hälfte des Broms gegen den Rest der Essigsäure auszutauschen, fügt man sofort 6—7 g feingepulvertes Silberacetat zu und schüttelt etwa 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur.

Eine abfiltrierte Probe darf dann beim Verdampfen des Chloroforms kein leicht abspaltbares Brom mehr enthalten. Die von den Silbersalzen abgesaugte Chloroformlösung wird nun unter verminderter Druck verdampft und der bleibende, farblose, zähe Sirup im Hochvakuum möglichst von dem Chloroform befreit. Ausbeute etwa 6.8 g.

Wie früher auseinandergesetzt, enthält dieses Präparat wahrscheinlich Tetracetyl-glucose-2-bromhydrin und zwar als Mischung stereoisomerer Formen.

Die Entfernung der Acetylgruppen wurde erst mit Bariumhydroxyd versucht. Dabei entsteht in der Tat ein Produkt, das bei geeigneter Behandlung Phenylglucosazon liefert. Die Ausbeute ist aber schlecht, weshalb auf eine genauere Schilderung des Versuches verzichtet wird.

Viel bessere Ausbeuten werden erzielt durch Verseifung mit heißer sehr verdünnter Salzsäure: Zu dem Zweck werden 5 g des eben erwähnten Sirups mit 200 ccm $1/20$ -n. Salzsäure 3 Stunden am Rückflußkübler gekocht, wobei schon im Laufe der ersten Stunde klare Lösung eintritt. Die Flüssigkeit ist zum Schluß schwach gelb gefärbt. Sie enthält jetzt allem Anschein nach ein Bromhydrin der Glucose.

Dieses kann als Sirup gewonnen werden, wenn man zunächst die Salzsäure durch vorsichtige Zugabe von Silbercarbonat und Schütteln entfernt, die filtrierte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entsilbert und das Filtrat vom Schwefelsilber unter geringem Druck aus einem Bade von etwa 40° eindampft. Wird der Rückstand zuletzt im Hochvakuum-Exsiccator aufbewahrt, so bleibt ein schwach gefärbter Sirup zurück. Ausbeute etwa 3 g. Er enthält viel Brom, das ziemlich fest gebunden ist und erst bei längerem Kochen mit Salpetersäure und Silbernitrat als Bromsilber gefällt wird. Der Sirup schmeckt stark bitter und färbt sich mit Alkali schon in der Kälte gelb, in der Wärme stark braun. Er reduziert die Fehlingsche Lösung in der Wärme stark und gibt mit Fuchsin-schwefliger Säure schon nach wenigen Minuten Rotfärbung.

Endlich wird er bei der üblichen Behandlung mit Phenylhydrazin rasch in Phenylglucosazon verwandelt.

Für die Ausführung der letzten Reaktion ist seine Isolierung übrigens gar nicht nötig. Man kann ebensogut die Lösung benutzen, die durch Kochen mit $\frac{1}{20}\text{-n}$. Salzsäure entsteht.

Ist man von 5 g des bromhaltigen Sirups, der durch die Behandlung des Triacetylglucal-dibromides mit Silberacetat entsteht, ausgegangen, so wird die salzaure Lösung direkt mit etwa 30 g kristallisiertem Natriumacetat und 10 g Phenylhydrazin-Hydrochlorid versetzt und kurze Zeit in der Kälte bis zur Lösung geschüttelt. Dabei entsteht ein amorpher Niederschlag, dessen Natur wir nicht festgestellt haben, und der nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden abgesaugt wird. Die Mutterlauge wird dann im siedenden Wasserbade etwa 3 Stunden erhitzt und nach dem Erkalten das reichlich ausgeschiedene Phenyl-*d*-glucosazon abfiltriert. Die Mutterlauge gibt bei weiterem Erhitzen eine zweite aber viel kleinere Menge. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 1.4 g.

Das Glucosazon wurde in der üblichen Weise nach dem Waschen mit Alkohol, wenig Aceton und Äther durch Umlösen aus heißem, verdünntem Alkohol gereinigt. Es schmolz bei raschem Erhitzen bei $210-213^\circ$.

0.1500 g Sbst. (bei 100° und 1 mm Druck über P_2O_5 getr.): 0.3324 g CO_2 , 0.0832 g H_2O . — 0.1251 g Sbst.: 16.9 ccm N (16° , 757 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$ (358.31). Ber. C 60.31, H 6.19, N 15.64.

Gef. » 60.44, » 6.21, » 15.72.

Das Präparat zeigte ferner eine Linksdrehung in Pyridin-Alkohol-Lösung, die den von Neuberg¹⁾ ermittelten Werten entsprach:

0.0400 g Analysensubstanz wurden unter gelinder Erwärmung in 0.8 ccm trocknem, über Bariumoxyd destilliertem Pyridin gelöst und 1.2 ccm käuflicher abs. Alkohol hinzugesetzt.

Die im 1-dm-Rohr abgelesenen Werte des Drehungsvermögens waren dann in je drei verschiedenen Versuchen folgende:

Vergleichspräparat	Osazon aus Glucal
— 1.44°	1.40°
— 1.50°	1.48°
— 1.46°	— 1.54°
Mittel — 1.47°	Mittel — 1.47°

Die Ausbeute an Phenyl-*d*-glucosazon ist ziemlich befriedigend, denn obige 1.4 g wurden gewonnen aus 3.7 g Triacetyl-glucal, die 2.45 g Traubenzucker entsprechen; da dieser bei der üblichen Ausführung der Osazonprobe etwa die gleiche Menge an Phenylglucosazon liefert, so würde der Übergang vom Triacetyl-glucal zum Glucosazon mit einer praktischen Ausbeute von nahezu 60 % verlaufen.

¹⁾ Neuberg, B. 32, 3384 [1899].

Dieses günstige Resultat wird offenbar nur dadurch ermöglicht, daß die verschiedenen stereoisomeren Formen aus dem Triacetylglucal-dibromid alle in das gleiche Phenylglucosazon übergehen können.

Triacetyl-glucal und Bromwasserstoff.

Wie in der Einleitung erwähnt ist, addiert das Triacetylglucal in essigsaurer Lösung 1 Mol. Bromwasserstoff, verliert aber gleichzeitig ein Acetyl und verwandelt sich in einen Körper $C_{10}H_{15}O_6Br$, den wir als

Glucal-hydrobromid-diacetat

auffassen.

Für seine Bereitung werden 10 g Triacetyl-glucal mit 60 g käuflicher, bei 0° gesättigter Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (Kahlbaum) übergossen, kurze Zeit bis zur völligen Lösung geschüttelt und 5— $5\frac{1}{2}$ Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Dabei tritt manchmal, aber nicht immer, eine dunkelviolette Färbung auf, über deren Ursache wir nichts sagen können.

Die Flüssigkeit wird nun mit 150 ccm Äther verdünnt, in 300 ccm Eiswasser gegossen und kräftig durchgeschüttelt. Nach Abheben des Äthers wird die wäßrige Schicht nochmals mit 150 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen enthalten viel Essigsäure und auch etwas Bromwasserstoff. Deshalb werden sie nach Waschen mit etwa 50 ccm Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat durch Schütteln mit Silberacetat vom Bromwasserstoff befreit. Der größte Teil der Essigsäure läßt sich nunmehr mit in wenig Wasser aufgeschlämmt Calciumcarbonat neutralisieren, doch ist sie erst nach 3-tägigem Stehen im Vakuum-Exsiccator vollkommen verschwunden.

Währenddessen erstarrt das rückständige Öl zu einer festen Kristallmasse. Die Rohausbeute beträgt 8.5 g, die, in etwa 13 ccm schwach erwärmten Benzol gelöst, durch die gleiche Menge Petroläther in feinen Nadeln wieder abgeschieden wird. Nunmehr beträgt die Ausbeute an dem schon ziemlich reinen, aber noch etwas gelb gefärbten Produkt 6 g oder 52 % der Theorie.

Zur völligen Reinigung wurde es noch 2—3-mal auf dieselbe Weise umkristallisiert und für die Analyse bei 55° und 1 mm Druck über P_2O_5 getrocknet.

0.1662 g Sbst : 0.2354 g CO_2 , 0.0742 g H_2O . 0.1880 g Sbst.: 0.1140 g AgBr.

$C_{10}H_{15}O_6Br$ (311.1). Ber. C 38.57, H 4.86, Br 25.69.

Gef. » 38.63, » 4.99, » 25.80.

Der Körper zeigt in verschiedenen Lösungsmitteln Mutarotation:

10 Minuten nach der Auflösung in Acetyltetrachlorid war

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+7.38^\circ \times 4.0999}{1 \times 1.600 \times 0.4073} = +46.4^\circ \text{ und nach 15 Stunden betrug}$$

$[\alpha]_D^{19} = +38.8^\circ$. Nochmals aus Benzol und Petroläther umgelöst: $[\alpha]_D^{17} = +46.9^\circ$ nach 8 Min. Endwert nach 15 Stunden: $[\alpha]_D^{17} = +39.0^\circ$.

In Chloroformlösung:

$[\alpha]_D^{16} = \frac{+7.24^\circ \times 3.3110}{1 \times 1.495 \times 0.3300} = +48.58^\circ$ nach 10 Minuten, und der Endwert $[\alpha]_D^{16} = +43.74^\circ$ war nach etwa 30 Stunden erreicht.

In abs. alkoholischer Lösung war nach 3 Minuten:

$[\alpha]_D^{17} = \frac{+3.37^\circ \times 1.9972}{1 \times 0.8314 \times 0.2029} = +39.9^\circ$. Der Endwert betrug nach 90 Stun-

$[\alpha]_D^{17} = +34.1^\circ$.

Wurde zu einer Lösung von etwa 0.2 g desselben Präparates in 1.9 ccm abs. Alkohol 0.3 ccm trocknes Pyridin hinzugefügt, so wurde die Konstanz des Drehungsvermögens bereits nach etwa drei Stunden erreicht:

$[\alpha]_D^{17} = \frac{+3.37^\circ \times 2.0014}{1 \times 0.8612 \times 0.1952} = +40.1^\circ$ nach 2 Minuten, und nach drei Stunden $[\alpha]_D^{17} = +33.70^\circ$.

Aus einer solchen Lösung ließ sich, auch nach Erreichung des Endwertes der Drehung, durch Verdunsten von Alkohol und Pyridin im Vakuum-Exsiccator das krystallisierte Präparat mit recht befriedigender Ausbeute zurückgewinnen. Es erwies sich in jeder Beziehung als unverändert und zeigte auch bei der optischen Untersuchung wieder Mutarotation mit den oben angegebenen Werten der Anfangs- und Enddrehung.

Das Glucal-hydrobromid-diacetat schmilzt bei 99–100° zu einem farblosen Sirup, der in der Kälte nicht wieder erstarrt. Bei längerem Erhitzen auf 100° färbt sich die geschmolzene Masse langsam unter schwacher Gasentwicklung dunkel, und bei höherer Temperatur verkohlt sie. Schon nach längerem Stehen bei einigermaßen hoher Zimmertemperatur verwandelt sich die Substanz, selbst wenn sie ganz rein ist, allmählich in eine schwarze Gallerte.

Der Körper löst sich in etwa 12 Tln. kochendem Wasser und fällt beim Erkalten zunächst als Öl wieder aus, krystallisiert aber langsam. Er reagiert gegen Lackmus fast neutral und schmeckt sehr bitter. Beim Kochen mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat tritt langsam Abscheidung von Bromsilber ein. Mit Alkalien erfolgt in der Wärme erst Gelb- und dann Braunfärbung. Heiße Fehlingsche Lösung wird stark reduziert. Von Mineralsäuren wird die Ver-

bindung rasch unter Braunfärbung und Abscheidung amorpher Flocken zersetzt.

Daß die Substanz noch eine freie Hydroxylgruppe enthält, zeigt die Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin, bei der noch eine dritte Acetylgruppe aufgenommen wird.

Glucal-hydrobromid-triacetat, $C_6H_9O_4(C_2H_3O)_3Br$.

2 g des eben beschriebenen Diacetats wurden in 1.7 ccm trockenem Pyridin gelöst und zu der abgekühlten Lösung 1.5 g (2%, Mol.) Essigsäure-anhydrid hinzugefügt. Nach etwa 24 Stunden wurde die schwach gefärbte Lösung in 20 ccm Eiswasser gegossen. Das anfangs austallende Öl erstarrte beim Verreiben bald. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 2 g.

Es wurde in 10 ccm warmem Alkohol gelöst. Auf Zusatz von wenig Wasser krystallisierten schöne Prismen. Beim Verdunsten der Mutterlauge ließen sich noch weitere Mengen gewinnen, so daß die Gesamtausbeute 1.7 g betrug, das sind nur 75 % der Theorie. Worauf die Verluste zurückzuführen sind, wurde nicht weiter untersucht.

0.1680 g Sbst. (bei 18° und 15 mm Druck über P_2O_5): 0.2516 g CO_2 , 0.0758 g H_2O . — 0.1945 g Sbst.: 0.1032 g $AgBr$.

$C_{12}H_{17}O_7Br$ (353.12). Ber. C 40.80, H 4.85, Br 22.63.

Gef. » 40.84, » 5.04, » 22.58.

Zur polarimetrischen Untersuchung diente das aus Alkohol umgelöste Analysenpräparat:

$$[\alpha]_D^{19} + 8.78^\circ \times 3.000 \quad + 54.34^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

$$1 \times 1.580 \times 0.3068$$

Nach nochmaliger Umkristallisation aus Alkohol war:

$$[\alpha]_D^{19} + 8.68^\circ \times 3.0178 \quad + 54.43^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

$$1 \times 1.580 \times 0.3046$$

Mutarotation wurde nicht beobachtet.

Die Verbindung schmilzt nicht ganz scharf von $82-85^\circ$ und erstarrt beim Abkühlen und Reiben wieder krystallinisch.

Von Alkohol wird sie namentlich in der Wärme leicht aufgenommen; ebenso von Äther, Aceton, Chloroform, Eisessig und Essigester, weniger von heißem Petroläther. Dagegen löst Wasser selbst in der Hitze nur sehr schwer. Die Substanz krystallisiert meist in Prismen.

Das Triacetat addiert kein Brom mehr und gibt die Fichtenspan-Reaktion nicht. Beim Erwärmen mit Alkali erfolgt erst Gelb-, dann Braunfärbung. Auch gegen Fehlingsche Lösung verhält es sich wie das Diacetat, ist aber im Gegensatz dazu fast geschmacklos. Das hängt vielleicht mit seiner geringen Löslichkeit in Wasser zusammen.

Triacetyl-glucal-dibromid, $C_6H_7O_4(C_2H_3O)_3Br_2$.

Wie schon in der ersten Mitteilung erwähnt, addiert das Triacetyl-glucal in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, sofort zwei Atome Brom, und beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein dickes, farbloses, leicht veränderliches Öl zurück.

Es ist ein Gemisch verschiedener Dibromide, von denen eins unter besonderen Bedingungen krystallisiert erhalten werden konnte. Das gelang, als eine Lösung von 10 g Triacetyl-glucal in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit einer Mischung von gleichen Teilen Brom und Tetrachlorkohlenstoff im Überschuß versetzt wurde.

Beim Verdampfen des Lösungsmittels unter verminderterem Druck aus einem Bade von 40° ging mit dem Tetrachlorkohlenstoff das überschüssige Brom fort, und es hinterblieb ein farbloser Sirup, der in Äther gelöst wurde. Nach Verdampfen dieser ätherischen Lösung schieden sich dann hübsche, meist zu Büscheln vereinigte, farblose Nadeln aus. Die Ausbeute schwankte, stieg aber bis zu 30 % der Theorie.

Solange Impfkristalle vorhanden waren, gelang es, das krystallisierte Dibromid regelmäßig wieder zu gewinnen. Aber leider sind bei einer mehrwöchentlichen Unterbrechung der Arbeit sämtliche Präparate verdorben, und seitdem ist die Krystallisation nicht mehr möglich gewesen.

Das krystallisierte Dibromid wurde zur Analyse aus Essigäther umkrystallisiert und im Hochvakuum bei Zimmertemperatur über P_2O_5 getrocknet.

0.1723 g Sbst.: 0.2108 g CO_2 , 0.0566 g H_2O . 0.2024 g Sbst.: 0.1762 g AgBr.

$C_{12}H_{16}O_7Br_2$ (432.03). Ber. C 33.35, H 3.73, Br 37.00.
Gef. » 33.37, » 3.68, » 37.05.

Trotz seiner schönen Eigenschaften ist das Präparat nicht einheitlich; denn wie später geschildert wird, wechselt sein Drehungsvermögen; zudem enthält es in verhältnismäßig kleinen Mengen einen Stoff, der viel schwerer löslich ist und nicht Nadeln, sondern kompaktere Krystalle bildet.

Der Hauptteil des Präparates besteht aus den erwähnten Nadeln und schmilzt bei $116-117^\circ$ (korrig. $117-118^\circ$). Es löst sich leicht in Benzol, Chloroform und warmem Aceton, erheblich schwerer in Äther, aus dem er aber leicht krystallisiert. Durch Petroläther wird das Dibromid aus allen eben erwähnten Lösungsmitteln abgeschieden.

Für die optische Untersuchung diente die Lösung in Acetylentetrachlorid. Sie ergab für Präparate, die den gleichen Schmelzpunkt zeigten, aber ver-

schieden oft aus verschiedenen Lösungsmitteln krystallisiert waren, abweichende Zahlen:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+ 2.76^\circ \times 3.087}{1 \times 0.3043 \times 1.608} = + 17.42^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Aus Aceton-Petroläther umkrystallisiert:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+ 1.38^\circ \times 2.9736}{1 \times 1.614 \times 0.3014} = + 8.45^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Nochmals aus Benzol-Petroläther krystallisiert:

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{+ 1.18^\circ \times 3.0814}{1 \times 1.617 \times 0.3092} = + 7.27^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Das Triacetal-glucal-dibromid ist sehr zersetzblich. Unreine Präparate verwandeln sich schon im Laufe von 24 Stunden in ein braunes, nach Essigsäure riechendes Öl. Aber auch die reinsten Präparate gehen beim längeren Aufbewahren zugrunde. Wie schon erwähnt, wurde auf diese Weise alles krystallisierte Material verloren.

Triacetyl-glucal-dichlorid, $C_6H_7O_4(C_2H_3O)_3Cl_2$.

Eine Lösung von 10 g Triacetyl-glucal in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird im Eis-Kochsalz-Gemisch abgekühlt und trocknes Chlor in geringem Überschuß eingeleitet. Verdampft man dann unter geringem Druck aus einem Bade von 35—40°, so bleibt ein farbloser Sirup, der rasch krystallisiert.

Er wird in 25 ccm warmem Äther gelöst, durch starke Abkühlung im Kältegemisch wieder zur Krystallisation gebracht, dann abgesaugt und abgepreßt. Ausbeute etwa 10 g. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Äther erhält man ein Präparat, das für alle weiteren Operationen genügend rein ist, und dessen Menge ungefähr 7.3 g oder 60 % der Theorie beträgt.

Für die Analyse wurde ein mehrfach aus Äther umgelöstes Präparat verwendet.

0.2000 g Sbst. (viermal umkrystallisiert, über Phosphorpentoxid und Natronkalk bei Zimmertemperatur und 10 mm Druck getrocknet): 0.1677 g $AgCl$.

$C_{12}H_{16}O_7Cl_2$ (348.11). Ber. Cl 20.67. Gef. Cl 20.74.

Das Präparat scheint trotz seines schönen Aussehens nicht einheitlich zu sein, sondern wie das Dibromid aus einem wechselnden Gemisch stereoisomerer Formen zu bestehen. Darauf deutet das Schwanken der Drehung, für deren Bestimmung die Lösung in Acetylentetrachlorid diente.

Das Analysenpräparat zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+ 28.25^\circ \times 3.8939}{1 \times 1.569 \times 4.038} = + 173.6^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Nach viermaligem Umkristallisieren war $[\alpha]_D^{17} = +179.4^\circ$, nach fünfmaligem Umlösen $+184.6^\circ$, und wahrscheinlich war damit das Ende noch nicht erreicht: denn ein anderes Präparat zeigte:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+30.52^\circ \times 3.1086}{1 \times 1.569 \times 0.3027} = +199.7^\circ \text{ (in Acetyltetrachlorid)}$$

Auch der Schmelzpunkt war nicht scharf. Er lag bei $92-94^\circ$, änderte sich aber beim Umkristallisieren nicht mehr. Die gleichen Erscheinungen wurden übrigens beim Dibromid auch beobachtet und sind nicht auffällig, da das am ersten Kohlenstoff stehende Halogenatom seine räumliche Stellung leicht ändern kann.

Das Dichlorid ist selbst in heißem Wasser nur sehr wenig löslich; es scheidet sich daraus beim Erkalten wieder ölig aus. Die wässrige Lösung reagiert sauer auf Kongorot und schmeckt stark bitter. Es löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, Tetrachlor-kohlenstoff, ebenso in warmem Äther und warmem Alkohol, aus denen es beim starken Abkühlen leicht krystallisiert.

In Petroläther ist es schwer löslich und wird dadurch aus den anderen Lösungsmitteln gefällt. Aus Äther krystallisiert es in der Regel in kleinen Nadeln, die warzenförmig verwachsen sind. Die Lösung des Dichlorids in Aceton oder Alkohol gibt beim Erwärmen mit Silbernitrat-Lösung rasch einen Niederschlag von Chlorsilber. Es reduziert auch die Fehlingsche Lösung in der Wärme stark.

Im Gegensatz zu dem leicht zersetzbaren Dibromid ist es ziemlich haltbar. Denn wir konnten es über Natronkalk und Phosphorpentoxyd viele Wochen aufbewahren, ohne daß eine merkliche Veränderung eintrat.

Tetracetyl-glucose-2-chlorhydrin, $C_6H_7O_5(C_2H_5O)_4Cl$.

Es wird aus dem eben beschriebenen Dichlorid erhalten, wenn man von seinen beiden Chloratomen eines mit Silberacetat umsetzt, und läßt sich im Gegensatz zum Tetracetyl-bromhydrin leicht in krystallisierter Form gewinnen.

8 g reines Triacetyl-glucal-dichlorid wurden in der 10 fachen Menge Eisessig gelöst und mit etwa 15 g fein gepulvertem Silberacetat unter häufigem Umschütteln solange auf 100° erhitzt, bis eine abfiltrierte Probe beim Erwärmen mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr gab. Das war nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden der Fall.

Nach Entfernung der Silberverbindungen wurde das Lösungsmittel unter stark verminderter Druck verjagt und der sirupöse Rückstand noch mehrmals mit Wasser abgedampft. Schließlich erstarnte er zum großen Teil und wurde dann gründlich mit Wasser verrieben und abgesaugt. Da die Krystallmasse aber noch mit viel Sirup vermischt war, wurde sie nun mit 35 ccm warmem Äther aufgenommen

und daraus wieder durch starkes Abkühlen abgeschieden. Die Ausbeute betrug 4.5 g oder 53 % der Theorie.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt noch dreimal aus etwa der vierfachen Menge Methylalkohol umgelöst und bei Zimmertemperatur im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet.

0.1616 g Sbst.: 0.2707 g CO_2 und 0.0800 g H_2O . — 0.1978 g Sbst.: 0.0772 g $AgCl$.

$C_{14}H_{19}O_9Cl$ (366.7). Ber. C 45.83, H 5.22, Cl 9.67.
Gef. » 45.68, » 5.54, » 9.65

Die optische Untersuchung des Analysenpräparates ergab:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+8.53^\circ \times 3.7076}{1 \times 1.552 \times 0.3984} = +51.2^\circ \text{ (in Acetyltetrachlorid).}$$

Nach nochmaliger Krystallisation aus Methylalkohol war:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+8.42^\circ \times 3.7541}{1 \times 1.554 \times 0.3972} = +51.1^\circ \text{ (in Acetyltetrachlorid).}$$

Das Tetracetyl-glucose-2-chlorhydrin schmilzt nach kurzem Sintern bei 110—111° ohne Zersetzung zu einem farblosen Sirup, der beim Abkühlen erst allmählich wieder erstarrt. Es reduziert die Fehlingsche Lösung in der Wärme sehr stark. Der Geschmack ist bitter.

In Äther, Methyl- und Äthylalkohol ist es in der Kälte mäßig, beim Erwärmen leichter löslich. In Aceton, Benzol, Essigester und Tetrachlorkohlenstoff löst es sich leicht und wird daraus durch Petroläther wieder krystallinisch abgeschieden. In heißem Wasser ist es sehr schwer löslich und fällt beim Abkühlen der nicht zu konzentrierten Lösung wieder krystallinisch aus. Die schönsten und flächenreichsten Krystalle wurden durch langsames Verdunsten der methylalkoholischen Lösung gewonnen.

Hr. Dr. Steinmetz hat sie gemessen und hat uns darüber Folgendes mitgeteilt:

• Monoklin-sphenoidisch; $a : b : c = 0.7786 : 1 : 0.7030$.

$$\beta = 117^\circ 53\frac{1}{2}'.$$

Das Präparat zeigte einige nach c {001} tafelige und nach der b-Achse verlängerte Krystalle, sowie eine Anzahl dicktafelfiger kleinerer Krystalle von c {001} vorherrschend.

m {110}, p {110}, ω {111}, π {111}, ϱ {101}.

Berechnet Beobachtet

$m : p = (110) : (1\bar{1}0) =$	$*69^\circ 04'$
$m : c = (110) : (001) =$	$*67^\circ 20'$
$\varrho : c = (101) : (001) =$	$*54^\circ 06'$
$m : \varrho = (110) : (101) = 68^\circ 40'$	$68^\circ 48'$
$\omega : c = (\bar{1}11) : (001) = 60^\circ 16'$	$60^\circ 22'$
$\omega : \omega = (\bar{1}11) : (\bar{1}11) = 64^\circ 28'$	$64^\circ 44'$

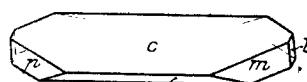


Fig. 1.

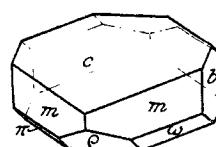


Fig. 2.

Die Krystalle waren stark angeätzt, ohne jedoch deutlich umrissene Ätzfiguren zu zeigen; doch zeigten übereinstimmend, drei Krystalle einen deutlichen Unterschied in der Oberflächenbeschaffenheit der Flächen (110) und (110), gegen (110) und 110; letztere gaben gute, fast glänzende Reflexe, erstere waren fast vollkommen matt; diese Erscheinung beweist den Mangel einer Symmetrieebene parallel {010} und die Zugehörigkeit zur sphenoidischen Klasse.

Nach {001} ist ziemlich vollkommene Spaltbarkeit vorhanden.

Die Ebene der optischen Achsen ist {010}«.

Wird das Tetraacetyl-glucose-2-chlorhydrin, wie es bei der Bromverbindung beschrieben ist, durch Kochen mit $1/20\text{-}n$. Salzsäure verseift und mit dem Verseifungsprodukt die Osazonprobe angestellt, so erhält man kein krystallisiertes Phenylglucosazon, sondern nur geringe Mengen eines braungefärbten Öles.

Triacetyl-methylglucosid-2-bromhydrin,
 $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3(\text{OCH}_3)\text{Br}.$

Für seine Bereitung wird am besten das rohe Dibromid benutzt, das beim Bromieren von Triacetyl-glucal entsteht und beim Verdampfen des Lösungsmittels als Sirup zurückbleibt.

Man löst diesen in der 10-fachen Menge trocknem Methylalkohol, gibt einen Überschuß von fein gepulvertem Silbercarbonat zu und schüttelt etwa 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur. Eine Probe der Lösung darf dann beim gelinden Erwärmen mit Silbernitrat kein Bromsilber mehr abscheiden. Wird die filtrierte methylalkoholische Lösung jetzt auf etwa $1/5$ eingeengt, so scheidet sich der größere Teil des Glucosides krystallinisch aus. Es wird abgesaugt. Die Mutterlauge gibt beim Abkühlen auf etwa -40° eine zweite Krystallisation, die aber zum größeren Teil aus einem anderen, leichter löslichen, nach links drehenden Glucosid besteht.

Die Ausbeute schwankte bei verschiedenen Versuchen. Gewöhnlich betrug sie 10—15 % der Theorie für die schwer lösliche Form, und für die leichter lösliche Form 6—8 % der Theorie, berechnet auf das angewandte Triacetyl-glucal. In günstigen Fällen stieg sie aber bis zu etwa 20 % für jede Form. Die wechselnde Ausbeute scheint verschiedene Ursachen zu haben. Unter anderem dürfte sie auch von der Beschaffenheit des verwendeten Silbercarbonats abhängen.

Das

Triacetyl-methylglucosid-2-bromhydrin I

ist leicht zu reinigen. Am schnellsten krystallisiert es aus Aceton, entweder beim Verdunsten oder bei vorsichtigem Zusatz von Petrol-

äther. Es scheidet sich dann in wasserklaren, kompakten, flächenreichen Krystallen aus, die leicht mehrere Millimeter Durchmesser haben.

Diese Krystalle dienten nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator auch für die Analyse.

0.1629 g Sbst.: 0.2444 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.2010 g Sbst.: 0.0979 g Ag Br.

C₁₃H₁₉O₈Br (383.14). Ber. C 40.74, H 5.00, Br 20.86.
Gef. » 40.92, » 5.17, » 20.73.

Schmp. 138° (korrig. 139°). Die Schmelze erstarrt beim Abkühlen wieder krystallinisch. Die Verbindung löst sich schwer in heißem Wasser und krystallisiert daraus beim Abkühlen in feinen Nadeln oder langgestreckten Blättern. In Äthylalkohol ist sie in der Wärme leicht, in der Kälte schwerer löslich. Auch von kaltem Äther und Petroläther wird sie sehr schwer aufgenommen. Dagegen löst sie sich leicht in Chloroform. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+8.82^\circ \times 3.6735}{1 \times 1.580 \times 0.4078} = +50.2^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Bei einem anderen Präparat war:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+6.88^\circ \times 4.6802}{1 \times 1.582 \times 0.4040} = +50.4^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Hr. Dr. Steinmetz berichtet über das Ergebnis der krystallographischen Untersuchung:

»Rhombisch-bisphenoidisch; a : b : c = 0.2602 : 1 : 0.2855.

Das vorliegende, aus Aceton krystallisierte Präparat bestand aus 2—5 mm großen Krystallen von gleichartiger Ausbildung zweier Prismen: m {110}, und q {011} mit dem Pinakoid b {010}. Infolge der Winkelähnlichkeit der Prismen m und q haben die Krystalle bei einigermaßen gleich großer Ausbildung jener beiden Prismen das Aussehen von tetragonalen Bipyramiden mit Basis; häufig überwiegt jedoch m etwas. Die m-Flächen sind meist gestreift; ihnen gesellen sich selten noch die Flächen von n {120} zu, die den theoretischen Werten nur schlecht entsprechen.

Berechnet:

Beobachtet:

m : b = (110) : (010) =	—	*75° 25'
n : b = (120) : (010) =	62° 30' 1/2'	63° 23' 64° 35'
q : b = (011) : (010) =	—	*74° 04'
q : m = (011) : (110) =	86° 02'	86° 02'
q : n = (011) : (120) =	82° 42'	82° 51'

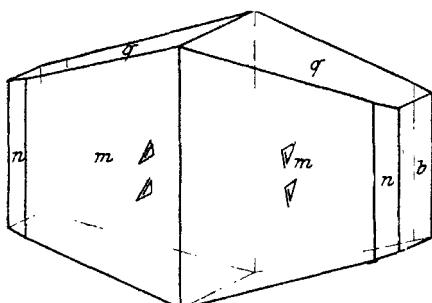


Fig. 3.

Das

Triacetyl-methylglucosid-2-bromhydrin II

ist in den meisten Lösungsmitteln leichter löslich als sein Isomeres. Deshalb bietet seine Reinigung größere Schwierigkeiten.

Wie schon gesagt, fällt es erst beim starken Abkühlen der Mutterlauge von Form I. mit den Resten dieses Glucosides aus. Zur Reinigung ist die fraktionierte Krystallisation aus Aceton und Petroläther am geeignetsten. Es krystallisiert beim langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in langen monoklinen Prismen, die häufig zentrisch verwachsen sind. Sie schmelzen bei 115–116° ohne Zersetzung und erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch. Schon geringe Mengen Verunreinigung bedingen eine starke Schmelzpunktsdepression.

0.1575 g Sbst.: (bei 55° und 10 mm Druck über P_2O_5 getr.): 0.2348 g CO_2 , 0.0726 g H_2O .

$C_{13}H_{19}O_8Br$ (383.14). Ber. C 40.74, H 5.00.

Gef. » 40.66, » 5.15.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{6.32^\circ \times 1.9926}{0.5 \times 1.583 \times 0.1730} = -92.0^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid);}$$

anderes Präparat:

$$[\alpha]_D^{11} = \frac{-7.09^\circ \times 1.660}{0.5 \times 1.584 \times 0.1615} = -92.0^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid);}$$

Das Glucosid schmeckt bitter und verhält sich auch sonst seinem Isomeren sehr ähnlich; so ist es in Methyl- und Äthylalkohol, sowie Aceton leicht löslich, schwer in Petroläther. Es reduziert die Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber nach vorheriger Behandlung mit alkoholischem Kali.

Hr. Dr. Steinmetz hat auch Krystalle der Form II gemessen mit folgendem Ergebnis:

»Monoklin-sphenoidisch; $a:b:c = 2.7028:1:1.6237$. $\beta = 99^\circ 52'$.

Nach {010} ist vollkommene, nach {100}, das nicht als Kry stallfläche auftritt, deutlich Spaltbarkeit vorhanden.

Die Ebene optischer Achsen ist {100}; auf Spaltungsplättchen parallel {010} ist das Interferenzbild der spitzen Bisektrix zu sehen, diese also parallel der b-Achse.

Die Ätzfiguren beweisen die Zugehörigkeit zur bisphenoidischen Klasse (vergl. Fig. 3).

Da die vorliegenden Krystalle zur Messung nicht geeignet waren, wurden sie aus Aceton umkristallisiert. Es entstanden nach der b-Achse prismatische Krystalle von $a\{100\}$, $c\{001\}$, $\omega\{101\}$, $m\{110\}$, $p\{110\}$, $\varrho\{111\}$. a und c sind ungefähr gleich groß entwickelt, ϱ ist selten und nur schmal ausgebildet. m und p treten immer gleichzeitig auf, ω nur am linken Ende. Damit ist die sphenoidische Symmetrie schon durch die Ausbildung festgestellt.

Ber.	Beob.
$m : a = (110) : (100) =$	— * $69^\circ 25'$
$\varrho : c = (100) : (001) =$	— * $80^\circ 08'$
$m : c = (110) : (001) =$	$86^\circ 33'$ $86^\circ 29'$
$\varrho : c = (101) : (001) =$	— * $38^\circ 25'$
$\varrho : m = (101) : (110) =$	$81^\circ 56'$ $82^\circ 00'$
$\omega : c = (111) : (001) =$	$62^\circ 16'$ $62^\circ 18'$
$\omega : \varrho = (111) : (101) =$	$56^\circ 07'$ $56^\circ 20'$
$\omega : a = (111) : (100) =$	$77^\circ 08'$ $77^\circ 03'$
$\omega : m = (111) : (110) =$	$45^\circ 40'$ $45^\circ 38'$

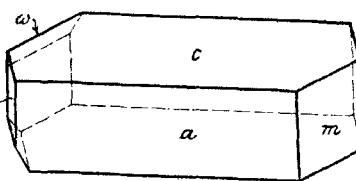


Fig. 4.

Nach $\{100\}$ sehr vollkommen, nach $\{001\}$ etwas weniger vollkommen spaltbar. Die Ebene der optischen Achsen ist $\{010\}$; auf $\{100\}$ ist das Achsenbild der spitzen Bisektrix zu sehen.«

Die beiden eben beschriebenen Glucosid-acetate werden durch methylalkoholisches Ammoniak in die freien Glucoside verwandelt.

Zur Darstellung von

Methylglucosid-2-bromhydrin I

wurde das Triacetat I in der 25-fachen Menge trockenem Methylalkohol warm gelöst, dann die Flüssigkeit rasch abgekühlt, und, bevor die Krystallisation begann, mit gasförmigem Ammoniak gesättigt, zuletzt bei 0° . Sie blieb dann 6—7 Stdn. bei 20° stehen. Als nunmehr das Lösungsmittel unter verminderterem Druck verdampft wurde, schied sich das Methylglucosid-2-bromhydrin I krystallinisch ab. Die Ausbeute war fast quantitativ und einmaliges Umkristallisieren aus heißem Essigester genügte zur völligen Reinigung.

0.1668 g Sbst. (bei 100° und 10 mm Druck über P_2O_5 getr.): 0.2005 g CO_2 , 0.0758 g H_2O . — 0.2000 g Sbst.: 0.1456 g Ag Br.

$C_7H_{13}O_5Br$ (257.1). Ber. C 32.68, H 5.10, Br 31.07.

Gef. » 32.78, » 5.09, » 30.85.

Die polarimetrische Untersuchung des Analysenpräparates ergab die folgenden Werte:

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{+0.06^\circ \times 2.0415}{1 \times 1.040 \times 0.2006} = +0.59^\circ \text{ (in Wasser);}$$

nach Umkristallisieren aus Alkohol:

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{+0.09^\circ \times 1.5547}{1 \times 1.041 \times 0.1547} = +0.87^\circ \text{ (in Wasser);}$$

Da die beobachteten Werte sehr niedrig sind, können die Bestimmungen keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen, und so erklärt sich die verhältnismäßig große Differenz zwischen beiden Werten. Eine dritte Bestimmung mit einem anderen Präparat im 2-dm-Rohr ergab:

$$[\alpha]_{D}^{16} = \frac{+0.15^{\circ} \times 3.7654}{2 \times 1.044 \times 0.3802} = +0.69^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

Das Methylglucosid-2-bromhydriin I schmilzt bei 179—180° (korrig. 181—182°) unter geringer Zersetzung. Es löst sich leicht in Wasser und reagiert auf Lackmus fast neutral. In Alkohol ist es in der Wärme leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. In Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther ist es sehr schwer oder fast gar nicht löslich.

Es reduziert die Fehlingsche Lösung nicht. Das Brom ist verhältnismäßig fest gebunden. Denn es wird durch Silbernitrat oder -acetat in kochender wässriger Lösung nicht abgespalten. Dagegen wirkt Alkali rasch bromentziehend.

Ähnlich wie die Form I des Triacetats, lässt sich auch die Form II leicht verseifen und man gelangt zu dem

Methylglucosid-2-bromhydriin II.

Die Verseifung wird gleichfalls mit methylalkoholischem Ammoniak in etwa 10-proz. Lösung ausgeführt, und die Aufarbeitung der Reaktionsflüssigkeit ist auch ähnlich wie bei Form I.

Man verjagt nämlich nach 7 Stdn. Ammoniak und Methylalkohol und kocht den bald krystallisierenden Sirup zur Entfernung des anhaftenden Acetamids mit etwas Essigäther aus. Ist man von einem Triacetat ausgegangen, das noch etwas von der Form I des Acetats enthielt, so ist auch dem freien Glucosid zunächst etwas von der isomeren Form I beigemischt. Er kann aber durch fraktionierte Krystallisation aus Essigäther unschwer davon befreit werden, weil die Beimengung darin leichter löslich ist.

0.1560 g! Sbst. (bei 80° und 10 mm Druck über P_2O_5 getr.): 0.1885 g CO_2 ¹.
 $C_7H_{13}O_5Br$ (257.1). Ber. C 32.68. Gef. C 32.95.

$$[\alpha]_{D}^{15} = \frac{-7.02^{\circ} \times 2.0290}{1 \times 1.040 \times 0.2148} = -63.8^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

Nach nochmaligem Umkrystallisieren war:

$$[\alpha]_{D}^{16} = \frac{-6.66^{\circ} \times 2.7592}{1 \times 1.044 \times 0.2757} = -63.8^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

¹ Die Wasserstoff-Bestimmung ging durch ein Mißgeschick verloren. Aus Materialmangel konnten wir sie mit unserem reinsten Präparat zunächst nicht wiederholen. Nachdem aber mehrfache Analysen von Präparaten, die noch eine geringe Menge der isomeren Form I des Glucosids enthielten, genau stimmende Zahlen ergeben hätten, kann die elementare Zusammensetzung der ganz reinen Verbindung nicht zweifelhaft sein. Wir werden aber trotzdem ihre Analyse nachholen, sobald wir wieder Material in Händen haben

Das Methylglucosid-2-bromhydrin II schmilzt bei ziemlich raschem Erhitzen unter Gasentwicklung und schwacher Bräunung bei 180—181° (korrig. 182—183°). Es löst sich in den meisten Solvenzien schwerer als Form I. Sehr leicht in Wasser; von Alkohol benötigt es etwa die 10-fache Menge. Recht schwer löst es sich in Aceton, so gut wie gar nicht in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Sein Geschmak ist schwach bitter.

Eine Besonderheit des Glucosids ist seine leichte Spaltbarkeit, die bewirkt, daß Fehlingsche Lösung schon nach ziemlich kurzem Kochen stark reduziert wird. Auch *n*-Salzsäure spaltet in der Hitze ziemlich rasch, während die isomere Form I durch *n*-Salzsäure gar nicht, durch konzentrierte nur zum geringen Teil und unter teilweise tiefergreifender Zersetzung angegriffen wird.

1.5 g Bromhydrin-glucosid II wurden mit 15 ccm *n*-Salzsäure etwa 3 Stdn. im Wasserbade erhitzt, wobei schwache Färbung auftrat. Die mit 25 ccm Wasser verdünnte Lösung wurde mit etwa 15 g kryst. Natriumacetat und 3 g salzaurem Phenylhydrazin versetzt und weitere 3 Stdn. erhitzt. Hierbei fiel ein Osazon mit einer Gesamtausbeute von 0.7 g in sehr schönen Nadeln aus. Es war nach der Reinigung bromfrei und erwies sich nach Drehungsvermögen und Schmelzpunkt als Phenyl-*d*-glucosazon.

Was die Bildung des Osazons aus dem bromhaltigen Zuckerkomplex betrifft, so sei auf frühere Bemerkungen hingewiesen.

Triacetyl-methylglucosid-2-chlorhydrin,
 $C_6H_7O_4(C_2H_3O)_3(OCH_3)Cl$,

entsteht aus dem Dichlorid so leicht, daß dessen Reinigung für die Darstellung des Glucosides unnötig ist.

Dementsprechend wird das aus 10 g Triacetyl-glucal bereitete rohe Dichlorid sofort in 10 ccm trocknem Methylalkohol gelöst und mit etwa 10 g sorgfältig zerriebenem Silbercarbonat 3—4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, bis eine filtrierte Probe der Flüssigkeit, mit Silbernitrat erwärmt, keinen Niederschlag mehr gibt.

Aus der warm filtrierten Lösung scheidet sich beim starken Abkübeln der größte Teil des Glucosids krystallinisch ab. Durch Verarbeiten der Mutterlauge wird noch eine weitere, aber viel kleinere Menge gewonnen. Die Gesamtausbeute an diesem Produkt beträgt 6 g oder 50 % der Theorie, berechnet auf das angewandte Triacetyl-glucal.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in etwa 35 ccm warmem Aceton gelöst und durch langsamem Zusatz von Petroläther wieder

abgeschieden. Die so erhaltenen dünnen, vielfach sternförmig verwachsenen Prismen schmelzen bei 149—150° (korrig. 150—151°) ohne Zersetzung, und dieser Schmelzpunkt ändert sich bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr.

Für die Analyse diente ein zweimal umkristallisiertes, an der Luft getrocknetes Präparat.

0.1987 g Sbst.: 0.0840 g AgCl.

$C_{13}H_{19}O_8Cl$ (338.69). Ber. Cl 10.48. Gef. Cl 10.46.

Dasselbe Präparat wurde zur polarimetrischen Untersuchung verwendet:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+ 6.83^\circ \times 3.6073}{1 \times 1.556 \times 0.3942} = + 40.2^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Nach Umlösen aus Aceton und Petroläther:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 6.73^\circ \times 3.0033}{1 \times 1.552 \times 0.3256} = + 40.0^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Das Triacetyl-methylglucosid-2-chlorhydrin löst sich recht schwer in heißem Wasser und krystallisiert daraus in dünnen Tafeln. Es reagiert auf Lackmus neutral. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in warmem Alkohol, ferner leicht in Chloroform und warmem Benzol, dagegen ziemlich schwer in Äther und recht schwer in Petroläther.

Ein isomeres Glucosid-acetat wurde nicht beobachtet.

Methylglucosid-2-chlorhydrin, $C_6H_{10}O_4(OCH_3)Cl$.

Eine Lösung von 10 g Triacetat in 200 ccm heißem Methylalkohol wird rasch abgekühlt und sofort bei 0° mit gasförmigem Ammoniak gesättigt. Erfolgt dabei Krystallisation des Triacetats, so genügt kurzes Schütteln, um es wieder in Lösung zu bringen. Die Lösung bleibt 6—7 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wird dann unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand in etwa 200 ccm heißem Essigäther gelöst. Aus der eingeengten Lösung scheidet sich beim Abkühlen auf 0° das Methylglucosid-2-chlorhydrin in feinen Nadeln ab. Ausbeute etwa 6 g oder 96 % der Theorie.

0.2017 g Sbst. (bei 100° und 0.5 mm Druck über P_2O_5 getr.): 0.1361 g AgCl.

$C_7H_{13}O_5Cl$ (212.59). Ber. Cl 16.68. Gef. Cl 16.70.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{- 1.27^\circ \times 2.0268}{1 \times 1.031 \times 0.2036} = - 12.27^\circ \text{ (in Wasser);}$$

nach Umkristallisieren aus Alkohol:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{- 1.33^\circ \times 2.1022}{1 \times 1.033 \times 0.2248} = - 12.05^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Trotz der schönen äußeren Eigenschaften besitzt das Präparat keinen scharfen Schmelzpunkt. Es erreicht im Capillarrohr gegen

159° und schmilzt bei 164°. Dabei findet allerdings geringe Bräunung und schwache Gasentwicklung statt. Trotzdem erstarrt die geschmolzene Masse beim Abkühlen auf 155° wieder größtenteils krystallinisch.

Es löst sich in Wasser leicht, und diese Lösung reagiert schwach sauer auf Lackmus, dagegen ziemlich schwer in kaltem Alkohol, woraus es in langen, büschelförmig angeordneten Nadeln krystallisiert. In wasserhaltigem Aceton löst es sich leicht, in trocknem erheblich schwerer; von heißem Essigäther braucht es ungefähr 15 Tle. In Äther, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff ist es sehr schwer löslich. Es reduziert die Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber nach vorherigem Kochen mit konz. Salzsäure.

Methyl-*epi*-glucosamin, $C_6H_{10}O_4(OCH_3).NH_2$.

Seine Salze entstehen aus dem zuvor beschriebenen Methylglucosid-2-bromhydrin I und dem Methylglucosid-2-chlorhydrin durch Ammoniak. Die Einwirkung erfolgt aber erst bei höherer Temperatur, am besten beim Erhitzen mit konz. wäßriger Ammoniaklösung auf 100°. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt selbst flüssiges Ammoniak kaum ein.

Der Versuch wurde zuerst mit dem Methylglucosid-2-bromhydrin ausgeführt und das bromwasserstoffsaure Salz der Base erhalten.

Für die praktische Ausführung wird das Methylglucosid-2-bromhydrin mit der 10-fachen Menge wäßrigem Ammoniak (25-proz.) etwa 4 Stunden auf 90—100° erhitzt und dann die schwach gelb gefärbte Lösung verdampft. Der Rückstand krystallisiert zum größten Teil und kann durch Lösen in heißem Alkohol und Abkühlen der eingegangenen Flüssigkeit umkrystallisiert werden. Ausbeute etwa 60 % der Theorie. In der Mutterlauge befinden sich, neben etwas unverändertem Ausgangsmaterial, noch leichter lösliche Stoffe, die nicht isoliert wurden.

Die Krystalle sind das Hydrobromid des Methyl-*epi*-glucosamins.

0.1379 g Sbst. (bei 100° und 10 mm Druck über P_2O_5 getr.) verbrauchten bei der Titration nach Mohr 5.04 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃. — 0.1750 g Sbst. entsprachen bei der Bestimmung nach Kjeldahl: 6.54 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

$C_7H_{15}O_5N \cdot HBr$ (274.1). Ber. N 5.11, Br 29.17.

Gef. » 5.24, » 29.29.

Zur polarimetrischen Untersuchung diente die wäßrige Lösung des analysierten Präparates:

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-12.49^0 \times 2.0505}{1 \times 1.042 \times 0.1991} = -123.5^0 \text{ (in Wasser).}$$

Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war:

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-12.40^0 \times 2.0980}{1 \times 1.042 \times 0.2017} = -123.8^0 \text{ (in Wasser).}$$

Das Salz krystallisiert in Nadeln. Es schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 215° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung. Es löst sich sehr leicht in Wasser, viel schwerer in Äthyl- und Methylalkohol und fast gar nicht in den übrigen organischen Solvenzien.

Das entsprechende Hydrochlorid kann leicht aus dem Hydrobromid durch Schütteln der wäßrigen Lösung mit Chlorsilber bereitet werden. Es bleibt beim Verdampfen der Lösung krystallinisch zurück und ist in den vorgenannten organischen Lösungsmitteln noch schwerer löslich als das Hydrobromid.

0.2137 g Sbst. (bei 100° und 10 mm Druck über P_2O_5 getr.): 0.1334 g AgCl.

$C_7H_{16}O_5NCl$ (229.64). Ber. Cl 15.44. Gef. Cl 15.44.

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-15.94^{\circ} \times 1.6212}{1 \times 1.036 \times 0.1703} = -146.5^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

Die Drehungswerte von Hydrobromid und Hydrochlorid stehen also ungefähr im umgekehrten Verhältnis wie die Molekulargewichte. Denn aus dem gefundenen Wert für das Hydrobromid würde sich für das Hydrochlorid unter dieser Voraussetzung $[\alpha]_D = -147.8^{\circ}$ berechnen, was ja ganz gut mit dem gefundenen Wert übereinstimmt.

Dasselbe Methyl-*epi*-glucosamin-Hydrochlorid wurde erhalten, als das Methyl-glucosid-2-chlorhydrin mit der 10-fachen Menge wäßrigem Ammoniak 12—15 Stunden auf 100° erhitzt wurde.

Bei einer Verarbeitung von 5 g reinem Chlor-glucosid konnten 5 g Methyl-*epi*-glucosamin-Hydrochlorid isoliert werden, also 58 % der Theorie. Aber aus der Mutterlauge wurden außerdem noch 2.2 g Ausgangsmaterial wiedergewonnen.

Daß das Produkt mit dem aus dem Hydrobromid gewonnenen identisch ist, ließ sich durch den Zersetzungspunkt (210 — 211°), durch die Bestimmung des Drehungsvermögens, die Analyse und Löslichkeit erweisen.

0.1677 g Sbst. (bei 100° und 10 mm Druck über P_2O_5 getr.): 7.30 ccm $\frac{1}{10}H_2SO_4$ (nach Kjeldahl).

$C_7H_{16}O_5NCl$ (229.64). Ber. N 6.10. Gef. N 6.10.

Ein zweimal aus Alkohol krystallisiertes Produkt gab bei der optischen Untersuchung:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-14.69^{\circ} \times 2.0762}{1 \times 1.035 \times 0.2010} = -146.6^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

Das entspricht fast genau dem Wert, der vorher für das Präparat aus dem Bromhydrin angegeben wurde.

Das Glucosid wird durch Emulsin und Hefe-Auszug nicht gespalten.

Das freie Methyl-*epi*-glucosamin läßt sich leicht durch Behandlung der Salze mit Silbercarbonat herstellen, konnte jedoch bisher nicht krystallisiert erhalten werden. Zu seiner Bereitung wurde die Lösung von 1 g salzaurem Salz in 10 ccm Wasser mit etwa 2 g Silbercarbonat, das allmählich zugegeben wurde, 1½ Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die vom Silberniederschlag abfiltrierte Flüssigkeit schied beim Einleiten von Schwefelwasserstoff noch erhebliche Mengen Schwefelsilber ab. Nach Absaugen über reine Tierkohle wurde die Lösung im Vakuum eingedampft und der rückständige Sirup zur vollständigen Entfernung des Wassers noch zweimal mit Alkohol eingedampft.

Der chlor- und schwefelfreie Sirup war in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Essigester dagegen schwer und so gut wie unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther usw.

Mit alkoholischer Salzsäure gibt die freie Base sofort eine kristallinische Verbindung, die in Krystallform und Zersetzungspunkt dem salzauren Salz vollkommen gleicht. Auch mit Eisessig geht sie eine kristallinische Verbindung ein, die in Wasser leicht löslich ist und sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Sie fällt beim Abkühlen der alkoholischen Lösung in lanzettförmigen Krystallen.

Der Sirup destilliert beim Erhitzen im Reagensglas nur spurenweise und zersetzt sich zum größten Teil unter Verkohlung. Er reduziert die Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber schwach nach Abrauchen mit konz. Salzsäure. Gegen heiße 33-proz. Kalilauge scheint er sehr beständig zu sein und färbt sich erst nach längerem Kochen gelb.

Tetracetyl-methyl-*epi*-glucosamin,
 $C_6H_7O_4(C_2H_5O)_3(NH.COCH_3)(OCH_3)$.

Wird das salzaure Salz des Methyl-*epi*-glucosamins mit frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid und trockenem Pyridin bei Zimmertemperatur übergossen, — wir wendeten von beiden je 6 g auf 1 g Salz an — so tritt nach kurzem Schütteln starke Selbsterwärmung auf, und der größte Teil des Salzes geht in Lösung. Der Rest löst sich bei weiterem, etwa 1-stündigem Schütteln gleichfalls. Man läßt über Nacht stehen, verdampft dann den Überschuß aus einem Bade von 70° unter verminderter Druck möglichst vollständig, nimmt den größtentheils kristallinischen Rückstand noch zweimal mit Alkohol auf und verdampft wieder. Schließlich wird er mit sehr wenig Wasser in einen Scheidetrichter übergeführt, mit gesättigter Bicarbonat-Lösung schwach alkalisch gemacht und mit der 25—30-fachen Menge Chloroform, bezogen auf die angewandte Substanz, ausgeschüttelt. Dabei

kommt das Chloroform in mehreren Portionen zur Anwendung. Nach Verdampfen der Chloroform-Auszüge wird der krystallinische Rückstand mit wenig Aceton aufgenommen und vorsichtig mit Petroläther gefällt. Die Ausbeute betrug 92 % der Theorie, war also fast quantitativ.

0.1611 g Sbst. (bei Zimmertemperatur und 15 mm Druck über P_2O_5 getr.): 0.2932 g CO_2 , 0.0924 g H_2O . — 0.2005 g Sbst. entsprachen 5.5 ccm H_2SO_4 (nach Kjeldahl).

$C_{15}H_{23}O_9N$ (361.27). Ber. C 49.85, H 6.42, N 3.88.
Gef. • 49.65, • 6.42, • 3.84.

Das Analysenpräparat zeigte:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-15.91^\circ \times 1.9792}{1 \times 1.454 \times 0.1820} = -119.0^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Nach nochmaliger Krystallisation aus Aceton und Petroläther war:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-15.64^\circ \times 2.1806}{1 \times 1.452 \times 0.1972} = -119.2^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Das Tetracetyl-methyl-*epi*-glucosamin schmilzt bei 188° ohne Zersetzung, destilliert bei höherer Temperatur und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch.

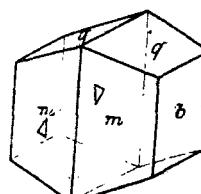
Es löst sich auffallenderweise zu etwa 8 % in kaltem Wasser. In Methyl- und Äthylalkohol, in Essigester und Isoamylacetat, sowie in Aceton und Chloroform ist es leicht löslich, weniger in Benzol, schwer in Äther und Petroläther, selbst beim Erwärmen. Durch rasche Fällung seiner Lösungen mit Petroläther kann man es in glänzenden, kleinen Blättchen erhalten. Größere und flächenreiche Krystalle wurden durch langsames Verdunstenlassen der Chloroform- oder Acetonlösung gewonnen. Sie dienten Hrn. Dr. Steinmetz für die krystallographische Untersuchung:

»Rhombisch-biphenoidisch; $a:b:c = 0.4279:1:0.3906$. Meist nach b {010} dicktafelige Krystalle, selten nach der a- oder c-Achse verlängert; Kombination überwiegend b {010}, m {110}, q {011}; selten kommt noch die undeutlich entwickelte Form n {120} dazu. Die Messungen sind nicht sehr genau infolge der vielfach gestörten Flächen von m {001} und der Streifung auf m {110}.

	Berechn.	Beob.
$m:b = (110):(010) =$	—	$*66^\circ 50'$
$q:b = (011):(010) =$		$*68^\circ 40'$
$m:q = (110):(011) = 81^\circ 46' \frac{1}{2}'$		$81^\circ 44'$
$n:b = (120):(010) = 49^\circ 27'$		$49^\circ 32'$

vollkommen spaltbar nach {010}.

Die Ebene der optischen Achsen ist {010}:
spitze Bisectrix ist die a-Achse.



Das Acetat reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Mit Silbernitrat gibt es in wäßriger Lösung keinen Niederschlag und in Benzol mit Salzsäuregas nur eine schwache Trübung. Das von M. L. Hamlin hergestellte Tetracetyl-methyl-glucosamin, das schon bei 105° schmilzt, scheint mit unserem Präparat nicht identisch zu sein. Zwar ist es ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich und in Äther schwer. Doch ist es nach den Angaben des Darstellers praktisch unlöslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Isoamylacetat, sowie in Kohlenwasserstoffen. Die Drehung und die Krystallform ist leider nicht angegeben.

2-Desoxy-methylglucosid, $C_6H_{11}O_4(OCH_3)$.

Aus den Methylglucosid-2-bromhydrinen lässt sich das Halogen durch Natrium-amalgam leicht entfernen, und es ist dabei ganz gleichgültig, ob man von Form I oder II des Bromhydrins ausgeht; denn in beiden Fällen erhält man das gleiche halogenfreie Produkt, das als 2-Desoxy-methylglucosid bezeichnet werden mag. Dagegen gibt das analoge Chlorhydrin bei der Behandlung mit Natrium-amalgam sein Halogen nur außerordentlich langsam ab.

Zur praktischen Durchführung der Reaktion wurde das Methylglucosid-2-bromhydrin in der 10-fachen Menge Wasser gelöst und unter ständiger Eiskühlung mit 2 $\frac{1}{2}$ -proz. Natrium-amalgam, das allmählich zugegeben wurde, anhaltend kräftig geschüttelt. Der Prozeß verlief am raschesten, wenn die Flüssigkeit durch öfteren Zusatz kleiner Mengen verd. Schwefelsäure stets schwach alkalisch gehalten wurde. Die Reaktion war dann nach etwa 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. beendet, und eine Probe der wäßrigen Flüssigkeit gab nach Versetzen mit Silbernitrat und Salpetersäure und Filtration beim Kochen keine Fällung von Halogensilber mehr. Von gutem Amalgam wurden auf 1 g Bromhydrin 40–60 g verbraucht.

Jetzt wurde vom Quecksilber abgegossen, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Silbersulfat geschüttelt, bis die Lösung bromfrei war. Das mit Schwefelwasserstoff entsilbierte Filtrat wurde im Vakuum vom Schwefelwasserstoff befreit, mit Natronlauge genau gegen Lackmus neutralisiert und unter geringem Druck eingedampft. Beim Auskochen des Rückstandes mit etwa der 8-fachen Menge Alkohol und abermaligem Verdampfen wurde das Glucosid als dünnflüssiger, etwas gelber Sirup erhalten. Da aber eine direkte Reinigung Schwierigkeiten bereitete, solange noch keine Impfkristalle vorhanden waren, wurde zunächst der Umweg über das Triacetat eingeschlagen.

Dementsprechend wurde das Rohprodukt nach dem Trocknen im Hochvakuum in der üblichen Weise mit einem kleinen Überschuß von Essigsäure-anhydrid und Pyridin bei Zimmertemperatur behandelt. Nach 6—10-stündigem Stehen wurde die schwach gelb gefärbte Lösung in die dreifache Menge Eiswasser gegossen. Das ölig ausfallende Acetat erstarrte bald. Seine Menge betrug etwa 60—65% der Theorie, berechnet auf den angewandten Bromkörper.

Zur Analyse wurde nochmals aus Alkohol krystallisiert und bei Zimmertemperatur und 15 mm Druck über P_2O_5 getrocknet.

0.1538 g Sbst.: 0.2884 g CO_2 , 0.0934 g H_2O .

$C_{13}H_{20}O_8$ (304.23). Ber. C 51.28, H 6.63.

Gef. » 51.14, » 6.80.

Dasselbe Präparat diente auch zur Bestimmung des Drehungsvermögens:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-4.820 \times 2.4672}{1 \times 1.544 \times 0.2554} = -30.16^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol war:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-4.730 \times 2.2376}{1 \times 1.5444 \times 0.2264} = -30.31^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Das Triacetyl-2-desoxy-methylglucosid erwacht bei 91°, schmilzt bei 96—97° ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten wieder kristallinisch. Eine im Reagensglas erhitzte Probe destillierte größtenteils unter geringer Dunkelfärbung; das Destillat erstarrte aber nur zum Teil wieder kristallinisch.

Das Acetat löst sich in Methyl- und Äthylalkohol in der Kälte ziemlich reichlich, in der Wärme leicht. Auch in warmem Petroläther löst es sich gut. Besonders leicht lösen Aceton, Benzol, Essigester und Chloroform, dagegen löst warmes Wasser nur sehr wenig. Gut ausgebildete Krystalle wurden durch freiwilliges Verdunsten der Chloroform- oder Acetonlösung erhalten.

Über das Ergebnis ihrer krystallographischen Untersuchung teilte Mr. Dr. Steinmetz Folgendes mit:

»Rhombisch - bisphenoidisch; $a:b:c = 0.4701:1:0.5636$. Die vorliegenden, etwas gelblich gefärbten Krystalle waren wegen sehr schlechter Flächenbildung nicht messbar; nach dem Umkristallisieren aus Benzol entstanden vollkommen farblose, tafelige Krystalle mit folgenden Formen: $b\{010\}$ vorherrschend, $a\{100\}$, $r\{101\}$, $n\{120\}$, $o\{111\}$, $\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $p\{1\bar{3}1\}$. Es bildete sich im wesentlichen die zwei Typen nebeneinander: dünne Tafeln nach $\{010\}$ mit o und ω in ziemlich gleicher Ausbildung, von r schmal abgestumpft; daneben noch $p\{1\bar{3}1\}$, ohne das andere Sphenoid $\{1\bar{3}1\}$, untergeordnet dazu $n\{120\}$ und $a\{100\}$ (Fig. 6); dickere Tafeln nach b zeigten nur das Sphenoid $o\{111\}$ und schmal $r\{101\}$ (Fig. 7).

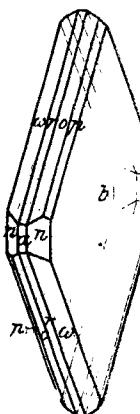


Fig. 6.

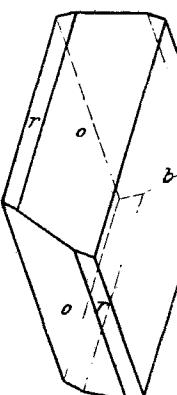


Fig. 7.

	Ber.	Beob.
a : r (100) : (101) =	—	*39° 50'
a : n = (100) : (120) =	43° 14'	43° 44'
n : r = (120) : (101) =	55° 59'	55° 40'
o : b = (111) : (010) =	—	70° 09'
o : a = (111) : (100) =	43° 45'	43° 35'
o : w = (111) : (111) =	74° 06'	74° 00'
o : n = (111) : (120) =	40° 38'	40° 42'
p : b = (131) : (010) =	42° 43'	42° 38'
p : a = (131) : (100) =	58° 36'	58° 12'
p : n = (131) : (120) =	28° 01'	28° 19'
Ziemlich vollkommen spaltbar nach b.		

Die Ebene der optischen Achsen ist wahrscheinlich $\{001\}$ mit a als spitzer Bissectrix. Zur ganz sicheren Feststellung wäre etwas mehr Material als

das vorhandene nötig, das nur stets kleine Fragmente von Krystallen erhalten ließ, die zwar zur vollständigen Flächenmessung ausreichten, für die optische Bestimmung jedoch nicht genügten.

Das freie Desoxy-methylglucosid wurde zum erstenmal in krystallisierter Form bei Verseifung des oben beschriebenen Triacetats mit methylalkoholischem Ammoniak erhalten. Mit Hilfe dieser Krystalle konnte die Substanz bei späteren Versuchen stets ohne den Umweg über das Triacetat rein gewonnen werden.

Wurde nämlich das sirupöse Rohprodukt, dessen Bereitung aus dem Bromhydrin im vorhergehenden Abschnitt geschildert ist, im Vakuum gut getrocknet und dann mit Impfkristallen verrieben, so erstarrte bald die Hauptmenge krystallinisch. Sie wurde erst mit wenig Aceton verrieben, um den sirupös verbliebenen Anteil zu entfernen, dann mit der 6—7-fachen Menge desselben Lösungsmittels unter Anwendung einer Kältemischung umkrystallisiert und nach dem Absaugen sofort im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute aus 8 g Bromkörper betrug dann aber nur 1.4 g, weil erhebliche Mengen in den Mutterlaugen verblieben. Sie ließen sich aber daraus großenteils abscheiden durch Überführung in die Acetylverbindung, von der noch 2.4 g erhalten wurden, so daß die Gesamtausbeute etwa 50% der Theorie entsprach.

Zur Analyse und zur optischen Bestimmung wurde das freie Glucosid noch dreimal aus Aceton krystallisiert und bei Zimmertemperatur im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 getrocknet.

0.1600 g Sbst.: 0.2780 g CO_2 , 0.1164 g H_2O .

$C_7H_{14}O_5$ (178.2). Ber. C 47.16, H 7.92.

Gef. • 47.89, • 8.14.

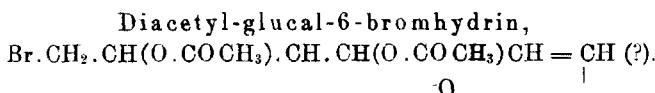
$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-4.70^\circ \times 1.9465}{1 \times 1.022 \times 0.1852} = 48.38^\circ \text{ (in Wasser);}$$

nach noch zweimaligem Umkristallisieren war:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-4.76^\circ \times 2.0072}{1 \times 1.022 \times 0.1938} = 48.22^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Das 2-Desoxy-methylglucosid schmilzt bei 121—122° (korrig. 122—123°) zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder kristallinisch erstarrt.

Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, viel schwerer in Essigester und so gut wie gar nicht in Chloroform und Petroläther. Es reduziert die Fehlingsche Lösung nicht, wird aber bereits durch kurzes Erwärmen mit $\frac{1}{10}\text{-n.}$ Salzsäure gespalten. Die Flüssigkeit reduziert dann 60—70 % der Menge Fehlingscher Lösung, die von der gleichen Menge Traubenzucker verbraucht werden würde.



Die Aceto-dibromglucose¹⁾ liefert bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure eine Verbindung, welche fast alle die Reaktionen zeigt, die als charakteristisch für glucal-artige Substanzen zu betrachten sind. Ihr dürfte darum die obige Formel zukommen. Weil wir aber dafür noch keine weiteren experimentellen Belege beigebracht haben, wurde der Formel vorerst noch ein Fragezeichen beigefügt.

10 g Aceto-dibromglucose werden in 400 ccm warmem Eisessig gelöst und zu der auf 22—24° abgekühlten Flüssigkeit 50 g Zinkstaub gegeben. Man schüttelt die Aufschämmung 2 Stdn. bei dieser Temperatur, bis der ätherische Auszug einer mit Wasser verdünnten Probe kein leicht abspaltbares Brom mehr enthält. Die verhältnismäßig großen Mengen von Eisessig und Zinkstaub sind notwendig, um das Dibromid in Lösung zu halten und damit die Reduktion in der angegebenen Zeit beendet wird. Nach beendeter Reduktion wird von den Zinkverbindungen abfiltriert und die Eisessiglösung aus einem Bade von nicht mehr als 35—40° im guten Vakuum verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser gefällt und ausgeäthert, die ätherischen Auszüge durch Schütteln mit Kaliumcarbonat neutralisiert, mit Wasser gewaschen und schließlich im Vakuum verdampft.

Es hinterbleibt ein Öl, dessen Hauptmenge beim Impfen rasch erstarrt. Zur Reinigung wird die von Öl durchgesetzte Krystallmasse

¹⁾ E. Fischer und E. F. Armstrong, B. 35, 833 [1902].

in 15 ccm Alkohol gelöst. Beim Abkühlen mit einer Kältemischung scheiden sich wieder große Mengen Krystalle ab, die auch bei Zimmer-temperatur nicht wieder in Lösung gehen, wenn man allmählich noch 20 ccm Wasser zusetzt. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt betrug 5 g oder 70% der Theorie.

Nach dreimaligem Umkristallisieren ist die Substanz rein und schmilzt dann nach vorherigem Sintern bei 44—45°. Will man sie in schönen Nadeln erhalten, so muß man mehr Alkohol zur Lösung verwenden und durch behutsamen Zusatz von Wasser wieder zur Krystallisation bringen.

Zur Analyse wurde bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet.
0.1611 g Sbst.: 0.2411 g CO₂, 0.0680 g H₂O. 0.1620 g Sbst.: 0.1026 g AgBr.

C₁₀H₁₃O₃Br (293.1). Ber. C 40.96, H 4.47, Br 27.27.

Gef. » 40.82, » 4.73, » 26.95.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-7.11^\circ \times 3.8853}{1 \times 1.589 \times 0.3989} = -43.02^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Bei nochmaliger Umkristallisation blieb das Drehungsvermögen unverändert.

Das Glucal-6-bromhydrin-diacetat ist im Gegensatz zur Aceto-di-bromglucose in Äther spielend leicht löslich. Schwer löst es sich in Wasser, von dem in der Hitze etwa 150 Tl. zur praktischen Lösung benötigt werden. Die Verbindung addiert in Chloroform Brom, reduziert nach alkalischer Verseifung Fehlingsche Lösung stark und gibt mit einem Fichtenspan eine schöne Grünfärbung. Dagegen bleibt die Färbung der fuchsin-schwefligen Säure auch bei längerer Einwirkung aus. Die Verbindung zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abspaltung von Essigsäure.

Hrn. Dr. Fritz Brauns sind wir für seine freundliche Hilfe zu bestem Dank verpflichtet.