

60. Kurt Heß und Ernst Meßmer: Über die Synthese von Fettsäure-Derivaten der Zuckerarten¹⁾ (I.).

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe-Baden.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1920.)

Unlängst²⁾ wurde für die Konstitution der Cellulose eine Anschauung entwickelt, die für die Vereinigung der die Cellulose ausschließlich zusammensetzenden Glykose-Radikale zwei neue Prinzipien vorsieht. Einmal wurde für die Art der Glykose-Vereinigung ein strukturchemisch als »gerbstoffartig« charakterisiertes Gebilde wahrscheinlich gemacht, in dem z. B. die fünf³⁾ OH-Gruppen eines Glykose-Moleküls mit je einem andern Glykosemolekül veräthert sind, eine Anschauung, die zunächst die gleichartige Kondensationsfähigkeit sämtlicher Zucker-hydroxyle mit längeren Kohlenstoffketten zur Voraussetzung nahm. Wegen der analogen Konfiguration eines solchen Strukturprinzipes mit dem von Emil Fischer in den Gerbstoffen der Tannin-Klasse erkannten habe ich jenes kurz als »gerbstoffartig« bezeichnet. Andererseits wurde für das Zustandekommen der hochmolekularen Cellulose die Vereinigung der gerbstoffartigen Strukturelemente (Celluxose), die in mehr oder weniger einheitlicher Form in der Hydrat-cellulose vorliegt, eine Vereinigung durch Restaffinitäten⁴⁾ nach ganz bestimmten Regelmäßigkeiten angenommen. Als Ausdruck für die bestimmten Regelmäßigkeiten einer solchen Anordnung, die letzten Endes durch das biologische Wachstum begründet ist, wurde die Faserstruktur der Cellulose angesehen, so daß wir erst in der einzelnen Cellulosefaser ein vollständiges Molekül der Cellulose zu erblicken haben, genau wie nach unseren heutigen Vorstellungen im einzelnen Krystall die Begrenzung einer einzigen Molekel gegeben ist⁵⁾.

Inzwischen ist durch die Veröffentlichung der Arbeiten Scherrers das Laue-Diagramm der Cellulose bekanntgegeben worden⁶⁾, und

¹⁾ Die Mittel für die Ausführung der vorliegenden Arbeit wurden uns zum Teil von der Karlsruher Hochschulvereinigung zur Verfügung gestellt, wofür wir unseren besten Dank aussprechen.

²⁾ Z. El. Ch. **26**, 232 [1920].

³⁾ Die Möglichkeit einer geringeren Anzahl von substituierten OH-Gruppen haben wir zunächst zurückgestellt (vgl. I. c., 238).

⁴⁾ Inzwischen ist H. Wislicenus von rein kolloidchemischen Erwägungen ausgehend zu einer ähnlichen Auffassung gelangt: Kolloid-Z. **27**, 209 [1920].

⁵⁾ Vergl. P. Karrer: Über die Konstitution der Stärke, *Helv. chim. Act.* **3**, 60 [1920] und K. Heß, Erwiderung dazu *Helv. chim. Act.* **3**, 866 [1920].

⁶⁾ R. Zsigmondy: Kolloidchemie, verlegt bei O. Spamer, Leipzig 1920, S. 408; vergl. auch R. O. Herzog und W. Jancke, *B.* **53**, 2162 [1920].

damit der krystallartige Aufbau der Cellulose weitgehend sichergestellt, wofür bis zu einem gewissen Grade die schönen Arbeiten Ambronus über die Doppelbrechung der Cellulose bisher bereits gesprochen haben.

Durch die Entwicklung der Cellulose-Theorie sind wir zum ersten Mal von der Kettentheorie der hochmolekularen Naturstoffe abgewichen und fordern für den Aufbau der Cellulose, der Stärke sowie des Eiweißes (vergl. unten) einen kammartigen bzw. einen mehr oder weniger kugeligen Aufbau, wenn man die in unserer üblichen Schreibweise kammartigerscheinenden Formeln sterisch betrachtet (z. B. die Cellulose).

Mit der Cellulose-Theorie wird der Aufbau der Cellulose auch dem Konstitutionsprinzip der Fette näher gebracht, für die eine massierte Anhäufung der Fettsäure-Ketten durch die Vermittlung des Glycerins seit langem bewiesen ist.

Durch die Cellulose-Theorie ist uns das experimentelle Eindringen nach zwei Seiten gegeben: Der analytische Abbau der Cellulose nach den bereits mitgeteilten Gesichtspunkten, über den an anderer Stelle weiter berichtet wird, andererseits der Aufbau von Analogen der Cellulose. Die synthetischen Analogen konnten die Möglichkeit geben, Eigenschaften aufzufinden, die mit denen der Cellulose, wie Löslichkeit in Kupferoxyd-ammoniak, Quellbarkeit mit Neutralsalzen usw., in Zusammenhang stehen, kurz alle Vorteile bieten, die die Schaffung eines Modelles für das Studium eines komplizierten Naturstoffes bisher immer gehabt hat.

Wir möchten heute über den Aufbau einer Reihe von Analogen der Cellulose berichten, die vielleicht auch noch in anderer Hinsicht, wie wir sehen werden, Interesse beanspruchen dürfen.

Bei der Durcharbeitung der in Frage stehenden Gesichtspunkte mußte besonderer Wert auf eine mögliche Differenzierung der Kondensationsfähigkeit der fünf Hydroxylgruppen des Glykose-Moleküls gelegt werden. Zwar hat schon E. Fischer durch den Ausbau der Veresterung der Glykose mit aromatischen Oxy-säuren eine durchgehende Gleichartigkeit dieser Fähigkeit aller fünf Hydroxylgruppen der Glykose verwirklichen können, bei aliphatischen Ketten aber, zumal bei langgliedrigeren konnten die Verhältnisse total anders liegen.

Im Jahre 1879 hat Franchimont¹⁾ in der Anwendung von Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat ein Mittel gefunden, um die fünf Hydroxylgruppen der Glykose durch den Acetylrest zu substituieren. In der Folgezeit wurde durch den Ausbau der Reaktion, durch die Wahl anderer Zusatzmittel, wie Chlorzink²⁾, Pyridin³⁾ das

¹⁾ B. 12, 1940 [1879].

²⁾ E. Erwig und W. Koenigs, B. 22, 1464, 2209 [1889].

³⁾ R. Behrend und P. Roth, A. 331, 362 [1904].

Acetylierungsprodukt Franchimonts in die beiden möglichen (α und β) Formen geschieden, die bekanntlich für die konstitutionelle Aufklärung der Glykose einmal im Mittelpunkt des Interesses gestanden haben. Seitdem ist die Acetylierung auch auf viele andere Zuckergruppen übertragen, und eine für die Zuckerchemie wichtige Operation geworden. Eine Übertragung der Reaktion auf die nächst höhere homologe Propionsäure oder gar auf die höheren und höchsten Fettsäuren ist bisher nicht durchgeführt worden¹⁾. Während bekannt ist²⁾, daß sich Glykose mit den Acetylhalogeniden zu den Acetohalogenglykosen umsetzt, haben wir zunächst festgestellt, daß sich die Acetylierung außer durch die üblichen Verfahren mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Pyridin bzw. Chlorzink (α -Pentaacetyl-glykose) oder Natriumacetat (β -Pentaacetyl-glykose) auch durch Acetylchlorid bei -15° glatt bewerkstelligen läßt, wenn man bei Gegenwart von Pyridin arbeitet, wobei man beim Zusammengeben der Komponenten das Säurechlorid zweckmäßig durch Chloroform verdünnt. Dabei bildet sich die α -Form der Pentaacetyl-glykose.

Bei Gegenwart von Chinolin erhielten wir ein Anlagerungsprodukt von Chinolin an Pentaacetyl-glykose.

Nachdem die günstige Reaktionsfähigkeit des Essigsäurechlorides erprobt war, sind wir in der homologen Reihe emporgestiegen, und haben zunächst Propionsäurechlorid, Buttersäurechlorid, ϵ -Valeriansäurechlorid und Capronsäurechlorid zur Einwirkung gebracht. Die erhaltenen Reaktionsprodukte sind fünffach acylierte Ester der Glykose gewesen. Ester gleicher Zusammensetzung haben wir auch durch Übertragen der Reaktion von Behrend und Roth auf die Anhydride der homologen Fettsäuren erhalten. Hier verläuft die Reaktion milder. Man sollte annehmen, daß entsprechend der nachgewiesenen α -Form des durch Acetylchlorid erhaltenen Pentaacetylderivates wahrscheinlich in den andern Estern auch die α -Formen vorliegen. Wir werden weiter unten zeigen, daß diese Annahme durch Vergleich der Drehwerte der vorliegenden Verbindungen aus den Säureanhydriden für diese weitgehend gesichert ist. Die optische Untersuchung der aus den Säurechloriden bereiteten Präparate zeigten aber Drehwerte, die auf eine abweichende Struktur schließen lassen. Diese Drehwerte entsprechen nämlich auch nicht den schließlich von uns bereiteten β -Verbindungen, sodaß wir es hier vielleicht mit strukturisomeren Formen zu tun haben, die sich von einer andern als der

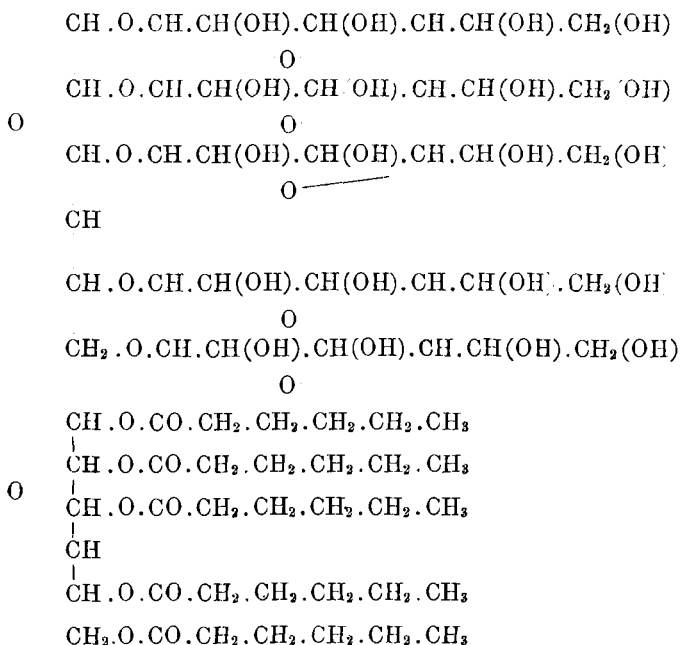
¹⁾ A. Colley, A. ch. [4] 21, 363 [1870]; B. 34, 3205 [1901].

²⁾ In neuester Zeit sind von S. Oden einige Ester von Phenol-glykosiden mit Fettsäuren bereitet worden (vgl. C. 1918, II 1034).

γ -oxydischen Form der Glykose ableiten. Die Frage wird von uns weiter geprüft.

Die neuen Ester sind bis zum Isovaleriansäure-ester ohne Zersetzung, bei 2—3 mm destillierbare, einheitlich übergehende, farblose Öle von dickflüssiger Konsistenz. Das Destillat des Isovaleriansäure-esters krystallisierte und schmolz bei ca. 43°. Die Pentacapronyl-glykose ließ sich bei 1—2 mm nicht mehr destillieren, sondern zersetzte sich unter Abspaltung eines Öles, vermutlich Capronsäure-anhydrid. Wir haben diesen Ester jedoch in einem Vakuum von 0.01 mm völlig unzersetzt destillieren können und auch analysenrein erhalten. Er krystallisierte bisher nicht.

Die Pentacapronyl-glykose besitzt bereits ein unserer vorläufigen Cellulose-Formel entsprechendes Grundskelett:



Der Vergleich gibt Veranlassung, auf den weiteren Aufbau analoger Verbindungen hinzuweisen, der in Angriff genommen wurde: die Synthese entsprechender Oxy-säure-Verbindungen, Glykolsäureester, Milchsäureester, Glycerinsäureester u. a., vor allem aber der Pentaglykonyl-glykose, ferner der Aufbau von Äthern des Glycerins und Glykols mit Glykose usw., worüber wir bald berichten werden. Zunächst möge die Synthese der höheren Fettsäureester wiedergegeben sein. Hier ist wegen ihres Interesses für die analoge Fettchemie die

Palmitinsäure, Stearinsäure und Oleinsäure vorerst studiert worden. Alle drei Säuren geben in Form ihrer Chloride mit Glykose sehr leicht die Pentaester. Im Falle der Palmitin- und Stearinsäure sind dies mikrokristalline, weiche, niedrig schmelzende Substanzen mit ausgesprochener leichter Löslichkeit in den fett-lösenden Medien, schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in heißem Alkohol, woraus die Substanzen beim Abkühlen in weißen Flocken mikrokristalliner Art ausfallen, schlecht netzbar mit Wasser. Durch Alkalien in wäßriger Lösung werden sie in der Wärme nur schwer wegen ihrer Unlöslichkeit verseift, dagegen leicht durch wäßrig-alkoholische Laugen, wobei Fehlingsche Lösung reduziert wird. Die Substanzen geben leicht kolloidale gelatinierende Lösungen in Alkohol und anderen Medien.

Der Ölsäure-ester ist ein Öl (nicht destillierbar), das wir auch in reinem Zustand erhalten haben. Seine Härtung durch Hydrierung behalten wir uns vor.

Durch die Bildung der Pentaester ist der Nachweis der leichten Kondensationsfähigkeit sämtlicher fünf Hydroxylgruppen des Glykose-Moleküls auch für längere Kohlenstoffketten geliefert.

Es muß auffallen, daß bisher unter den mehrwertigen Alkoholen nur das Glycerin für die Veresterung mit den natürlichen höheren Fettsäuren herangezogen wurde. Schon Ester des Erythrits sind nicht dargestellt worden, geschweige denn solche von den höherwertigen Alkoholen der Zuckerreihe. Zwar kennt man durch Berthelots Versuche¹⁾ die Reaktionsfähigkeit der Zuckerarten mit einigen niederen und höheren Fettsäuren, die beim Erhitzen mit Mannose, Glykose u. a. in Ester der Anhydrosucker übergehen. Die erhaltenen Produkte sind z. B. das sogenannte Mannitan-dipalmitat, das Mannitan-tetrastearat, das Distearat eines Anhydrids der *d*-Glykose usw. Die Konstitution dieser Stoffe ist aber unbekannt.

Es ist auffallend, daß wir bisher nur die Kenntnis von dem natürlichen Vorkommen der Fette des Glycerins übermittelt erhielten, und daß in der Natur nicht auch einmal ein höherwertiger Alkohol als das Glycerin oder gar die allerorten auftretende Glykose ihre Hydroxylgruppen zur Abbindung von Fettsäuren zur Verfügung stellt. Wir halten das gelegentliche natürliche Auftreten solcher Stoffe für durchaus möglich²⁾. Vielleicht sind ähnliche Körper auch schon

¹⁾ A. ch. [3] 47, 323; [3] 60, 96.

²⁾ Daß höhere Fettsäuren mit Kohlehydraten gepaart in der Natur vorkommen, haben in neuester Zeit T. C. Taylor und J. M. Nelson (Am. Soc. 42, 1726 [1920]) gezeigt, die nachweisen, daß die Palmitinsäure Stärke begleitet. Sie nehmen an, daß die Bindung mit der Stärke indirekt durch eine

gefunden worden, aber wegen ihrer glycerin-fettähnlichen Eigenschaften (vergl. Zusammenstellung S. 505) unter diese registriert worden. Eine Unterscheidung gibt sich auch in den analytischen Befunden ohne weiteres nicht zu erkennen. Es wäre vielleicht nützlich, in Zukunft darauf zu achten, ob natürliche Fette, unter den im experimentellen Teil besonders wiedergegebenen Bedingungen Fehlingsche Lösung angreifen, und im bejahenden Fall nach der Zucker-Komponente zu fahnden. Mit der Übertragung der Reaktion auf die mehrwertigen Alkohole der Zuckerreihe haben wir ebenfalls begonnen.

Wir haben zunächst auch noch andere Zuckerarten mit Stearinsäure verestert, und z. B. die Octastearylverbindung des Rohrzuckers dargestellt. Auch diese bildet sich überaus leicht und stellt trotz ihres hohen Molekulargewichtes eine bei 57° schmelzende Substanz dar. Wir haben zuletzt auch noch die Hendeka-palmityl-raffinose und Hendeka-stearyl-raffinose bereitet. Auch sie bilden sich glatt aus Palmitylchlorid bzw. Stearylchlorid und Raffinose. Diese Substanzen sind im frisch abgeschiedenen Zustande lockere Pulver, die sich durch Druck zu wachsartigen Massen kneten lassen. Wir haben mit ihnen einige der größtmolekularen organischen Verbindungen erhalten, die bisher synthetisch dargestellt und definierbar sind¹⁾. Auch diese Verbindungen vom Mol.-Gew. 3124 und 3434 schmelzen tief bei 43° (bzw. 54°) und 62° (vgl. Versuchs-Teil).

Es ist zu bemerken, daß der Schmelzpunkt der Palmitinsäure (62—63°) nahezu identisch ist mit dem Schmelzpunkt der Pentapalmityl-glykose: 65—67°; daß der Schmelzpunkt der Stearinsäure (69.2°) nahezu identisch ist mit dem Schmelzpunkt der Pentastearyl-glykose: 70—71°, ferner ähnlich dem der Octastearyl-saccharose: 57° und Hendekastearyl-raffinose: 63° ist, und daß der Schmelzpunkt der Hendekapalmityl-raffinose: 43° bzw. 54° ähnlich dem der obigen Palmitinsäure-ester ist. Für die Fette der Zucker-Reihe bestätigt sich also die bei den Fetten der Glycerin-Reihe bereits

ungesättigte Verbindung erfolgt. Es ist indessen auch an eine hier erörterte direkte Bindung nach Art der »Zuckerfette« zu denken. Es will mir nach oberflächlicher Prüfung auch scheinen, als ob die hier in Frage stehenden Bindungen von Kohlehydraten und höheren Fettsäuren eine Bedeutung für den Aufbau der Korksubstanz haben, wo zunächst die Vermutung nahe gelegt ist, daß die in Frage stehenden Fettsäuren unmittelbar an die Cellulose oder an einfache Kohlehydrate gebunden sind. Wir werden hierauf zurückkommen, wenn unsere in Angriff genommenen Versuche weiter fortgeschritten sind.

¹⁾ Durch Benutzung entsprechender Halogenfettsäuren werden sich Körper von noch erheblich höherem Molekulargewicht darstellen lassen.

zu beobachtende Gesetzmäßigkeit im Schmelzpunkt in Beziehung zum Schmelzpunkt der freien Fettsäuren. Trotz der Erhöhung des Molekulargewichtes hat eine Erhöhung des Schmelzpunktes der Fette des Glycerins kaum stattgefunden, trotz der ganz erheblichen Molekularvergrößerungen, wie sie unsern Zuckerfetten zu Grunde liegen, erfolgt auch hier eine Erhöhung des Schmelzpunktes des Zuckerfettes gegenüber dem der freien Fettsäuren nicht mehr.

| Mol. Gew. | | Mol.-Gew. | |
|----------------------------------|-----------------|---------------------------------|---------------|
| Palmitinsäure . . | 62.6° | Stearinsäure . . | 69.3° |
| Palmitinsäure-anhydrid . . . | 64° | Stearinsäure-anhydrid . . . | 72° |
| Palmiton . . . | 83° | Stearon . . . | 88° |
| Tripalmitin . . . | 65° | Tristearin . . . | 72° |
| Pentapalmityl-glykose | 1371.7 65—67° | Pentastearyl-glykose | 1511.9 70—71° |
| Octapalmityl-saccharose . . . | 2248.80 54—55° | Octastearyl-saccharose . . . | 2473.13 57° |
| Hendeka-palmityl-raffinose . . . | 43 | Hendeka-stearyl-raffinose . . . | 3434 63° |
| | 3124.9 bzw. 54° | | |

Wir können uns nicht des Eindrucks erwehren, daß die Anordnung der Fettsäure im Palmitinsäure-Krystall, die Anordnung im Stearinsäure-Krystall eine ähnliche ist, wie sie unsern Zuckerester-Molekülen durch die strukturechemische Anordnung zwangsläufig gegeben wurde, und daß es für die physikalischen Eigenschaften mehr oder weniger belanglos ist, ob die etwa parallel geschichteten Fettsäureketten nur durch die im Krystall wirkenden Restaffinitäten zusammengehalten werden, oder ob ein Querriegel durch strukturechemische Bindung der Paralell-Lagerung nicht hinderlich ist. Es scheint, als ob durch die beschriebene neue Körperklasse ein weiteres geeignetes Material für das Studium der hochmolekularen organischen Körper und für den Ausbau der Physik des festen Stoffes in der organischen Chemie zugänglich geworden ist.

In der möglich gewordenen Kombination von Kohlehydraten und Fettsäuren ist vielleicht auch für ernährungsphysiologische Studien ein nicht uninteressantes Material vorgelegt, dessen Untersuchung vielleicht veranlaßt werden sollte.

Von besonderem Interesse war für uns die Frage nach den Drehwerten der dargestellten Verbindungen. Eine eigentümliche Erscheinung der Cellulose ist ihre scheinbare Indifferenz gegen den polarisierten Lichtstrahl, die bei dem Aufbau aus den unsymmetrischen Dextrose-Resten wunder nehmen muß. Es tritt die Frage auf, ob es sich bei dieser Erscheinung um eine mathematische, intramolekulare Kompensation handelt, oder ob die Drehwerte der Cellu-

lose innerhalb der Fehlergrenze unsrer üblichen Methodik fallen. Wir sind damit beschäftigt, diese Frage zu prüfen, und behalten die Wiedergabe unsrer Ergebnisse der nächstfolgenden Mitteilung vor. Wir möchten hier in unserm synthetischen Zusammenhang das interessante Ergebnis hervorheben, daß die spezifischen Drehwerte der aus den Säureanhydriden bereiteten Präparate mit der Vergrößerung des Moleküls sinken und daß dieses Abklingen des spezifischen¹⁾ Drehvermögens mit dem ansteigenden Kohlenstoffgehalt anscheinend einer Gesetzmäßigkeit folgt. Wir geben im Nachfolgenden das Verhältnis der spezifischen Drehwerte in Chloroform zu den Molekulargewichten für die Pentaacyl-glykosen graphisch wieder. Die von Kreisen umgebenen Punkte entsprechen den durch Messung gefundenen Werten des spez. Drehvermögens; die durch Kreuze bezeichneten Punkte sollen die ungefähre Lage der voraussichtlichen Drehwerte der noch nicht dargestellten Reihenglieder andeuten.

Die Abnahme des Drehvermögens mit zunehmender Molekulargröße²⁾ gilt ebenso für die Fettsäureester der Di- und Tri-saccharide.

$$\text{Hendeka-acetyl-raffinose}^3), [\alpha]_D^{17} = +92.2^\circ.$$

$$\text{Hendeka-palmityl-raffinose}, [\alpha]_D^{16} = +4.15^\circ.$$

(bezw. +27.17° vgl. Versuchs-Teil.)

$$\text{Octaacetyl-saccharose}^4), [\alpha]_D^{16-17} = +38.36^\circ.$$

$$\text{Octapalmityl-saccharose}, [\alpha]_D^{16} = +17.12^\circ.$$

$$\text{Octastearyl-saccharose}, [\alpha]_D^{16} = +16.55^\circ.$$

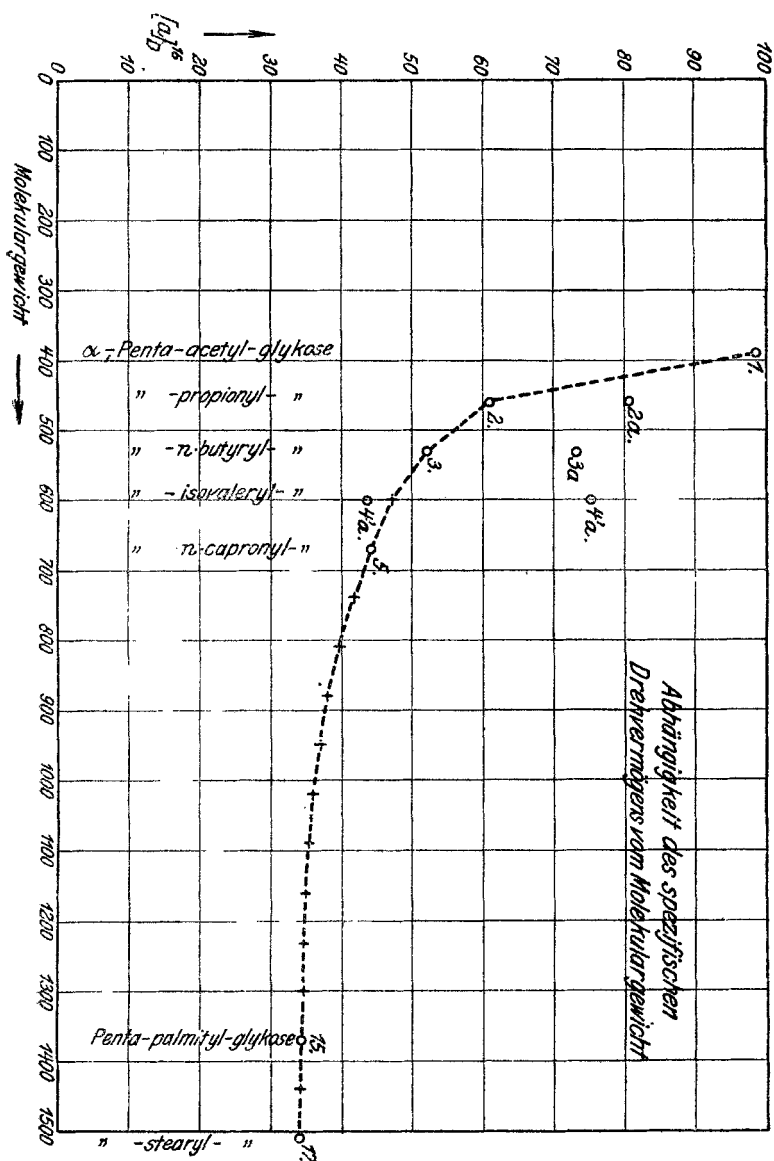
Aus diesen Regelmäßigkeiten ergibt sich eine Bestätigung unsrer oben vertretenen Ansicht, daß auch die nach der Säureanhydridmethode bereiteten höheren Homologen α -Derivate der Glykose sind entsprechend ihrer der α -Pentacetyl-glykose vollkommen analogen Bildungsweise.

¹⁾ Das molekulare Drehvermögen hat, wie der Kurve leicht zu entnehmen ist, für die flüssigen Glieder der Reihe die niedrigsten Werte: Minimum beim Pentapropionyl-Derivat.

²⁾ Man kann auch schon aus anderen bereits beschriebenen Beispielen eine Drehwertabnahme homologer Ester von ein- und mehrwertigen Alkoholen erkennen, so die von Frankland und Mac Gregor (Soc. 63, 524, 1417 [1893]) sowie die von Guye und Chavanne (C. r. 116, 1454) beschriebenen Fälle; vgl. auch Eykman, B. 24, 1278 [1891], über die Ester der Skikimsäure.

³⁾ Scheibler und Mittelmeier, B. 23, 1443 [1890]. Diese Bestimmung wurde allerdings in Alkohol ausgeführt, während wir immer die Drehwerte in Chloroform gemessen haben.

⁴⁾ Demole, B. 12, 1936 [1879]. Auch diese Bestimmung ist wahrscheinlich in Alkohol ausgeführt worden.



Eine solche regelmäßige Abnahme des Drehwertes wäre mit einer bei der Acylierung erfolgten verschiedenen sterischen Anordnung wohl kaum in Einklang zu bringen. Daß mit einer Umlagerung oder andersartigen Veränderung bei der Acylierung tatsächlich zu rechnen

ist, zeigen die Drehwerte einiger derjenigen Präparate, die wir über die Säurechloride dargestellt haben. Die den Punkten 2a, 3a, 4a unsrer Kurve entsprechenden Drehwerte gehören solchen Präparaten an, deren Analysenzahlen im übrigen auf Pentaester stimmen, und deren Drehwerte sich nach weiteren Destillationen nicht wesentlich ändern. Präparate verschiedener Herstellung zeigen dabei den identischen bzw. unwesentlich verschiedenen Drehwert. Ob solche höher drehenden Präparate der β -Reihe angehören, halten wir für äußerst unwahrscheinlich, denn es ist bekannt, daß die Derivate der β -Reihe erheblich niedrigere spez. Drehwerte zeigen als die der α -Reihe¹⁾. So hat Tanret²⁾ für die β -Acetoglykose $[\alpha]_D = 3.66^\circ$ gefunden. Wir fanden neuerdings $[\alpha]_D^{16} = \frac{0.73 \times 100}{1 \times \frac{1.292 \times 100}{5.6}} = 3.30^\circ$,

während die α -Verbindung den Drehwert $[\alpha]_D^{16} = \frac{4.535 \times 100}{1 \times \frac{1.143 \times 100}{2.5}} = 98.77^{03}$,

nach nochmaligem Umlösen aus Alkohol $[\alpha]_D^{16} = 99.02$ in Chloroform hat. Tanret hat $[\alpha]_D = +101.75$ ($c = 1:11$) angegeben. Ob in den erhaltenen anomalen Präparaten strukturisomere Verbindungen vorliegen, die sich von einer anderen als der γ -oxydischen Anordnung der Glykose ableiten, möge einstweilen dahingestellt bleiben.

Gilt die bei der α -Reihe beobachtete Abnahme auch in der β -Reihe, womit wir wahrscheinlich rechnen können, so ist leicht einzusehen, daß mit der Vergrößerung des Moleküls der Drehwert schnell sinkt, und zwar wohl bald innerhalb der Fehlergrenze der Beobachtung⁴⁾. Ob wir mit etwas ähnlichem bei der Cellulose zu rechnen haben oder nicht, die bekanntlich aus β -Glykose aufgebaut ist, hoffen wir bald zeigen zu können.

¹⁾ Außerdem ist bei der α -Pentaacetyl-glykose beobachtet worden, daß sich diese selbst beim Erhitzen bis zur beginnenden Verkohlung nicht in die β -Form verwandelt hatte. O. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten. 3. Aufl. 1. Bd., S. 456.

²⁾ Bl. [3] 13, 269 [1895], in Chloroform gedreht.

³⁾ Tanret (Bl. [3] 13, 271 [1895]) findet $[\alpha]_D = 101.75^\circ$

⁴⁾ Die Darstellung der s -Derivate aus Säure-anhydrid und Natriumsalz analog der Bildung der β -Acetyl-glykose behalten wir uns vor. Anm. bei der Korrektur: Bei dem Buttersäure-ester haben wir die Frage inzwischen geprüft: β -Pentabutyryl-glykose hat $[\alpha]_D^{16} = +18.51$, nach nochmaliger Destillation $[\alpha]_D^{16} = +18.68^\circ$. Der Drehwert liegt erheblich tiefer als der der α -Reihe $[\alpha]_D^{16} = +52.04^\circ$. Auch ist die Frage über das entsprechende anomale Präparat aus Säurechlorid dadurch zugunsten einer strukturisomeren Anordnung entschieden. Wir kommen bald hierauf zurück.

Wir haben schließlich auch die Vereinigungsmöglichkeit von Amino-säuren mit Zucker untersucht und sind dabei von dem Gedanken geleitet, daß die Aminosäure-Zuckerester für die Konstitution der natürlichen Eiweißarten Bedeutung besitzen können. Ich habe in meiner vorläufigen Mitteilung über die Konstitution der Cellulose gelegentlich der Erörterung über den Aufbau unsrer hochmolekularen Betriebs- und Reservestoffe auf die Unwahrscheinlichkeit der Vorstellung der ausschließlichen Kettenstruktur der Eiweißarten hingewiesen, worauf übrigens auch schon von anderer Seite aufmerksam gemacht worden ist¹⁾, und möchte meine Ansicht nunmehr etwas genauer präzisieren. Durch den beim Abbau der Eiweißarten oft²⁾ neben den Amino-säuren beobachteten Anteil kohlehydratischer Natur (Glykosamin) ist die Möglichkeit der Annahme gegeben, daß diese für den Aufbau der Eiweißarten ein Gerüst darstellen, an dem Polypeptid-Ketten durch Veresterung so angeheftet sind, daß wir wiederum Gebilde vor uns haben, die im Aufbau der hier erörterten Körperklasse ähneln. Die neue Vorstellung ermöglicht eine einfache Erklärung der hohen Molekulargewichte auch bei den Eiweißkörpern, ohne daß wir zur Annahme von Riesenketten gezwungen sind. Dabei tritt der Kohlehydrat-Rest bezüglich seiner Menge ganz erheblich hinter den stickstoffhaltigen Ketten zurück, was mit den bisherigen Beobachtungen übereinstimmt. Es ließen sich noch andre Begründungen einer solchen Annahme beibringen, deren Ausführung wir uns a. a. O. vorbehalten. Auch diese Frage wird zuerst an synthetischen Modellen zu studieren sein, und so haben wir einige Modelle dieser Art durch Vereinigung von Amino-säurechlorid mit Glykose aufgebaut. Es sei gestattet, hier die Verbindung zu beschreiben, die durch Vereinigung von Hippursäurechlorid mit Glykose erhalten wurde: die Penta-hippuryl-glykose. Die Mitteilung weiterer Ergebnisse a. a. O. behalten wir uns vor.

Versuche³⁾.

(Teilweise mitbearbeitet von Hrn. E. A. Kletzl.)

α -Pentaacetyl-glykose, durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Glykose bei Gegenwart von Pyridin.

1.8 g wasserfreie Glykose wurden in der Suspension mit 10 ccm Pyridin (über KOH destilliert) und 5 ccm Chloroform (über P_2O_5

¹⁾ Vergl. S. Edlbacher, H. 107, 52, 71 [1919].

²⁾ Vergl. die Arbeiten von Pavy, Hammarsten, Friedrich Müller u. a. Vergl. die Ausführungen in Cohnheims »Chemie der Eiweißkörper«, verlegt bei Vieweg, Braunschweig.

³⁾ Bei der Ausführung der Analysen sind wir von Frl. F. Lehme in dankenswerter Weise unterstützt worden.

destilliert) bei -10 bis -15° mit einer Auflösung von 4.3 g Acetylchlorid in 5 ccm Chloroform unter Umschütteln portionsweise (sehr kleine Portionen, am besten Tropftrichter) zusammengebracht und die Mischung zunächst 1—2 Stdn. in der Kältemischung belassen, dann allmählich auf Zimmertemperatur ($15-18^\circ$) gebracht. Nach 2—3 Tagen war dabei Lösung eingetreten. Die Lösung ist kaum gelblich verfärbt, sofern man vorsichtig gearbeitet hat. Es wird mit 30 ccm Wasser versetzt und bei Gegenwart von *n*-Schwefelsäure ausgeäthert. Ist das Pyridin aus der ätherischen Lösung sorgfältig entfernt, wird mit *n*-Natronlauge zur Entfernung von Essigsäure behandelt und schließlich mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Pottasche krystallisierte beim Eindunsten der ätherisch-chloroformigen Lösung das α -Pentaacetat sofort in den bekannten Krystallen aus. Robausbeute 3 g, das nach zweimaligem Umlösen aus abs. Alkohol den bekannten Schmp. $111-112^\circ$ zeigte. Mischschmelzpunkt mit einem nach Behrend und Roth aus Anhydrid bei Gegenwart von Pyridin bereiteten Präparat zeigte keine Depression.

Die Acetyl-Bestimmung läßt sich hier besonders einfach ausführen: 0.1618 g Sbst. wurden mit 25 ccm $\frac{1}{5}$ - H_2SO_4 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, danach wurden 35.7 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH verbraucht, d. i. für Essigsäure 10.7 ccm, während sich 10.4 ccm berechnen.

Arbeitet man unter den gleichen Bedingungen bei Gegenwart von Chinolin, so erhält man beim Abdunsten des gelblich verfärbten Äthers einen klaren, honiggelben Sirup, der bei Berührung mit Wasser zu einem krümeligen Pulver zerfällt. Das Produkt ist eine Molekülverbindung von Chinolin und α -Pentaacetyl-glykose, die durch warme, verd. Natronlauge Chinolin abspaltet. Im exsiccator-trocknen Zustand besitzt die Substanz $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

0.1028 g Sbst. verlieren 0.0021 g über P_2O_5 bei 2 mm Druck. 0.1019 g Sbst. verlieren 0.0017 g über P_2O_5 bei 2 mm Druck.

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{O}_{11}\text{N} + \frac{1}{2} \text{ aq.}$ Ber. H_2O 1.70.

Gef. » 2.04, 1.67.

0.1028 g wasserfreie Sbst.: 0.2167 g CO_2 , 0.0555 g H_2O . 0.1019 g wasserfreie Sbst.: 0.2143 g CO_2 , 0.0538 g H_2O . — 0.2661 g wasserfreie Sbst.: 7 ccm N (16° , 753 mm über 33-proz. KOH).

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{O}_{11}\text{N}$ (519.37). Ber. C 57.79, H 5.62, N 2.70.

Gef. » 57.51, 57.39, » 6.04, 5.91, » 3.05.

Pentapropionyl-iso-glykose, aus Propionylchlorid bei Gegenwart von Pyridin.

Unter den gleichen Bedingungen, wie vorstehend angegeben, wurden bei ca. -15° zusammengebracht: 1.8 g Glykose in 10 ccm Pyridin und 10 ccm Chloroform, 5.9 g (d. i. $5\frac{1}{2}$ Mol.) Propionylchlorid (reinst)

in 5 ccm Chloroform. Erst nach einigen Stunden wird langsam auf Zimmertemperatur gebracht und nach dem Verschwinden der Glykose nach 3 Tagen die nur wenig verfärbte Lösung wie oben aufgearbeitet. Der ölige, farblose Sirup krystallisierte nicht und ließ sich unzersetzt destillieren. Sdp. 193—195° (Ölbad 220—228°), Druck 1 mm. Das Destillat war ganz schwach gelblich verfärbt. Ausbeute 3.1 g.

0.1047 g Sbst.: 0.2090 g CO₂, 0.0671 g H₂O.

C₂₁H₃₂O₁₁ (460.37). Ber. C 54.76, H 7.01.

Gef. » 54.44, » 7.16.

0.3818 g Sbst zeigen in 25 ccm Chloroform Lösung¹⁾ bei 16° im 2-dm-Rohr eine Drehung von 2.47°. Lippichscher Halbschattenapparat, Na Licht²⁾.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{2.47 \times 100}{2 \times \frac{0.3818 \times 100}{25}} = + 80.87^\circ.$$

Wie sich aus dem Drehwert ergibt, ist das Präparat anomal, es besitzt wahrscheinlich eine andere als γ -oxydische Struktur (vergl. den theoretischen Teil). Die Darstellung aus dem Anhydrid führte zum normalen Derivat.

Das Öl reduziert beim Kochen in alkalischer Lösung Fehling'sche Lösung in kurzer Zeit.

α -Pentapropionyl-glykose, aus Propionsäure-anhydrid und Pyridin.

1.8 g Glykose wurden mit einer Mischung von 8.9 g Propionsäure-anhydrid und 10 g Pyridin ca. 5 Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, nach welcher Zeit die Glykose vollkommen verschwunden ist. Die farblose Lösung wurde im Vakuum weitgehende eingedunstet und nach Aufnahme mit 30 ccm *n.*-H₂SO₄ und 50 ccm Äther durchgeschüttelt. Nach dem vollständigen Entfernen des Pyridins wurde über Pottasche getrocknet und nach dem Abdunsten des Äthers der farblose Sirup im Vakuum destilliert. Sdp. 205° (Ölbad 235°), Druck 2 mm. Das Präparat ist wasserhell und zeigt nicht den gelben Stich, den die über das Säurechlorid hergestellten, mitunter trotz mehrfacher Destillation hartnäckig gelblich verbleibenden Präparate besitzen.

0.0976 g Sbst.: 0.1975 g CO₂, 0.0654 g H₂O. — 0.1040 g Sbst.: 0.2074 g CO₂, 0.0668 g H₂O.

C₂₁H₃₂O₁₁ (460.37). Ber. C 54.76, H 7.01.

Gef. » 55.26, 54.40, » 7.33, 7.19.

¹⁾ Sämtliche Drehwert-Bestimmungen sind in Chloroform-Lösung ausgeführt worden.

²⁾ Der optische Schwerpunkt unserer Lichtquelle lag bei $\lambda = 591.9 \mu\mu$ [$D = 589.25 \mu\mu$].

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{1.655 \times 100}{2 \times \frac{0.3388 \times 100}{25}} + 61.06^\circ.$$

Auch bei der Pentapropionyl-glykose lassen sich die Propionyl-Gruppen, in der für die Acetylverbindung beschriebenen Weise bequem bestimmen; 0.1586 g Sbst. wurden 2 Stdn. mit 25 ccm $\frac{1}{5}$ -H₂SO₄ am Rückfluß gekocht und verbrauchten dann 33.3 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH, d. i. für Propionsäure 8.3 ccm., während sich für 5 Propionylreste 8.59 ccm berechnen.

Pentabutyryl-iso-glykose, aus Buttersäurechlorid und Pyridin.

Wie oben werden 1.8 g Glykose in 15 ccm Pyridin und 10 ccm Chloroform mit 5.8 g Butyrylchlorid in 5 ccm Chloroform bei ca. —15° zusammengegeben. Nach 3 Tagen war die Glykose verschwunden. Auch die Pentabutyryl-glykose ist ein ohne Zersetzung destillierendes dickflüssiges Öl. Sdp. 240° (Ölbad 290°), Druck 4 mm; Sdp. 215—220° (Ölbad 245—260°) Druck 2 mm. Ausbeute 3.1 g. Eine andere Darstellung ergab 10 g aus 3.6 g Glykose. Um die Einheitlichkeit zu bestätigen, war das Präparat diesmal in mehrere Anteile durch Destillation zerlegt worden, die alle dieselbe Analysenzahl geben.

I. 0.1033 g Sbst.: 0.2225 g CO₂, 0.0774 g H₂O. — 0.0974 g Sbst.: 0.2110 g CO₂, 0.0727 g H₂O. — II. 0.1005 g Sbst.: 0.2164 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — III. 0.1005 g Sbst.: 0.2172 g CO₂, 0.0731 g H₂O.

C₂₆H₄₂O₁₁ (580.47). Ber. C 58.84, H 7.98.

Gef. » I. 58.76, 59.10, II. 58.71, III. 58.96.
» H 8.38, 8.29, 8.35, 8.14.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{4.455 \times 100}{2 \times \frac{0.7596 \times 100}{25}} = +73.31^\circ.$$

Andere Präparate, die zur Kontrolle bereitet waren, zeigten $[\alpha]_D^{16} = 76.89$; $[\alpha]_D^{16} = 73.66^\circ$. Die Präparate sind alle gelblich gefärbt. Auch hier ließ sich die Farbe durch Destillation nicht entfernen. Auch für dieses Präparat nehmen wir entsprechend dem Drehwert zunächst eine anomale Struktur an.

Acybestimmung: Die Bestimmung der Buttersäure-Gruppen läßt sich nicht in der vorbeschriebenen Weise durchführen, da beim Kochen der in verd. Schwefelsäure nur schwer löslichen Buttersäure-Verbindung nach mehrstündigem Kochen noch keine vollständige Verseifung eingetreten ist. Arbeitet man bei Gegenwart von Alkohol, so läuft man Gefahr durch Umesterung falsche Werte zu bekommen. Arbeitet man für die Bestimmung der Buttersäure-Gruppen in alkalischer Lösung, wobei schnell Verseifung erfolgt, so erhält man, wie selbstverständlich vorauszusehen ist, durch die entstehenden sauren Umwandlungsprodukte der Glykose zu hohe Werte für die verbrauchte Natronlauge.

Wir haben aber trotzdem die alkalische Verseifung bei dieser und auch den nachfolgend beschriebenen Substanzen für die Bestimmung der Acylgruppen durchführen können, wenn wir durch einen Parallelversuch unter möglichst gleichen Bedingungen die Menge der sauren Zersetzungsprodukte bestimmten, die aus der angewandten Menge Glykose-ester zugrunde liegenden Glykosemenge stammen, und für die Berechnung in Abzug brachten. Es ergaben sich dabei hinreichend genaue Werte, die erlaubten, zu entscheiden, ob die vollständig acylierten Abkömmlinge der Glykose vorliegen.

0.3744 g Sbst. wurden in 70 ccm abs. Alkohol und 28 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH 2 Stdn. am Rückfluß gekocht, und verbrauchten dabei 25.2 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH. (Phenolphthalein als Indicator.) 0.1127 g Glykose verbrauchen, unter denselben Bedingungen 7.2 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH, so daß sich für die Acylreste der angewandten Substanzmenge $25.2 - 8.12 = 17.08$ ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH ergeben, während sich 17.64 ccm für 5 Buttersäure-Reste berechnen.

0.3700 g Sbst. wurden in 27 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH und 70 ccm Alkohol 2 Stdn. am Rückfluß gekocht: Verbrauch 25.0 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH. 0.1256 g Glykose verbrauchten 8.2 ccm $\frac{1}{5}$ -H₂SO₄, so daß $25.0 - 8.2 = 16.8$ ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH für die Absättigung der Butyryl-Gruppen der angewandten Substanzmenge in Frage kommen, während sich 17.44 berechnen.

α -Pentabutryryl-glykose, aus Buttersäure-anhydrid und Pyridin.

1.8 g Glykose wurden in 15 ccm Pyridin mit 11.2 g Buttersäureanhydrid unter Eiskühlung zusammengebracht und bis zum Verschwinden der Glykose unter öfterem Umschütteln bei 15–18° belassen, was mehrere Tage erforderte. Nach dem Eindunsten der wasserhellen Lösung im Vakuum wurde in üblicher Weise gewaschen und aufgearbeitet. Sdp. 228–230°, Ölbad 260–275°, Druck 1.5 mm. Die Destillation erfolgte ohne jede Zersetzung. Im Kolben blieb kein Rückstand. Ausbeute 4.0 g. Die Substanz ist ein dickflüssiges, wasserklares, farbloses, nahezu geruchloses Öl.

0.1006 g Sbst.: 0.2179 g CO₂, 0.0747 g H₂O.

C₇₆H₄₂O₁₁ (530.47). Ber. C 58.84, H 7.98.

Gef. » 59.09, » 8.31.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{6.250 \times 100}{2 \times \frac{1.5012 \times 100}{25}} = +52.04^\circ.$$

Ein anderes ebenso bereitetes Präparat ergab den Drehwert $[\alpha]_D^{16} = +48.66^\circ$, nach nochmaliger Destillation 49.32°, nach nochmals wiederholter Destillation, wobei zwei Fraktionen aufgefangen wurden: für die erste Fraktion 49.89°, für die zweite Fraktion 49.55°

Im übrigen zeigt die Substanz die vorbeschriebenen Eigenschaften.

Penta-*i*-valeryl-iso-glykose, aus *i*-Valeriansäurechlorid
und Pyridin.

1.8 g Glykose in 10 ccm Pyridin und 10 ccm Chloroform bei ca. — 15° mit 6.5 g *i*-Valeriansäurechlorid in 10 ccm Chloroform zusammengebracht, ergeben nach der Aufarbeitung 4.3 g analysereinen Penta-ester. Sdp. 242°. Ölbad 270—280° bei 2 mm. Destillat war nahezu farblos und krystallisierte nach einiger Zeit vollständig zu einer bei ca. 43° schmelzenden, in langen Nadeln erstarrten Masse. Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln spielend löslich und konnte nur dadurch umkrystallisiert werden, daß eine alkoholische Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und abgekühlt wurde. Dabei haben wir mit Krystallen geimpft. Die zuerst als farbloses Öl sich abscheidende Substanz erstarrte bald krystallin. Weiche Krystallnadeln.

0.1032 g Sbst.: 0.2340 g CO₂, 0.0823 g H₂O.

C₃₁H₅₂O₁₁ (600.56). Ber. C 61.97, H 8.73.

Gef. » 61.86, » 8.92.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{6.785 \times 100}{2 \times \frac{1.128 \times 100}{25}} = + 75.19^\circ.$$

Auch diese Substanz besitzt augenscheinlich eine anomale Struktur.

Acylbestimmung: 0.2198 g Sbst. wurden mit 28 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH und 70 ccm Alkohol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann waren 13.3 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH verbraucht worden. Die der angewandten Menge Substanz zugrundeliegende Menge Glykose ist 0.0659 g, welche unter denselben Bedingungen 4.2 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH verbrauchen. Es ergeben sich also für die Valeriansäure 13.2 — 4.2 = 9.1 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH, während sich 9.15 ccm berechnen.

α-Penta-*i*-valeryl-glykose aus *i*-Valeriansäure-anhydrid.

1.8 g Glykose wurden in 10 ccm Pyridin suspendiert und mit 10.2 g *i*-Valeriansäure-anhydrid zusammengebracht, und bis zum vollständigen Verschwinden der Glykose bei Zimmertemperatur stehen gelassen, was mehrere Tage in Anspruch nahm. Die wasserklare Lösung wurde im Vakuum eingedunstet, in der bekannten Weise das Pyridin entfernt und aufgearbeitet. Das Präparat ging vollkommen einheitlich über. Sdp. 242°, Ölbad 280°, 3 mm Druck.¹⁾

0.1013 g Sbst.: 0.2300 g CO₂, 0.0805 g H₂O. — 0.0990 g Sbst.: 0.2252 g CO₂, 0.0787 g H₂O.

C₃₁H₅₂O₁₁ (600.58). Ber. C 61.97, H 8.73.

Gef. » 61.94, 62.05, » 8.89, 8.89.

¹⁾ Anm. bei der Korrektur: Inzwischen ist das Präparat auch krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt höher als der der isomeren Substanz. Wir kommen hierauf gelegentlich der Beschreibung des Esters aus *n*-Valeriansäure zurück, die wir uns bisher nicht beschaffen konnten.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{2.280 \times 100}{2 \times \frac{0.6525 \times 100}{25}} = +43.68^\circ.$$

α -Pentacapronyl-glykose, aus *n*-Capronsäurechlorid und Pyridin, sowie aus *n*-Capronsäure-anhydrid und Pyridin.

Es wurden in Reaktion gebracht 1.8 g Glykose in 20 ccm Pyridin und 10 ccm Chloroform bei ca. -15° mit 10 g (Theorie 6.72) *n*-Capronsäurechlorid und 10 ccm Chloroform. Wird die Säurechloridlösung in sehr kleinen Portionen zugegeben, so erhält man eine farblose Reaktionslösung, in der nach 3–4 tägigem Stehen bei $15-18^\circ$ die Glykose verschwunden ist. Nach dem Aufarbeiten, d. h. Aufnahme des Rückstandes nach dem Verdunsten von Chloroform und Pyridin mit Äther, wobei Pyridinchlorhydrat und Additionsprodukt von überschüssigem Säurechlorid an Pyridin zurückbleibt, erhält man einen farblosen Sirup, der sich in einem Vakuum von 1–2 mm nicht mehr unzersetzt destillieren läßt. Dagegen destillierte die Substanz unzersetzt im Hochvakuum von 0.01 mm. Dabei wurde ein Vorlauf abgefangen. Die Hauptmenge ging als schwach gelb gefärbtes, klares Öl über, das nach nochmaliger Destillation analysenrein war. Sdp. $240-245^\circ$, Ölbad $285-295^\circ$, Druck 0.01 mm.

0.1018 g Sbst.: 0.2392 g CO_2 , 0.0869 g H_2O . — 0.0935 g Sbst.: 0.2192 g CO_2 , 0.0777 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_{11}$ (670.68). Ber. C 64.44, H 9.32.
Gef. > 64.10, 63.95, > 9.54, 9.29.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{2.250 \times 100}{2 \times \frac{0.6352 \times 100}{25}} = +44.28^\circ.$$

Acylbestimmung: 0.3147 g Sbst. wurden in 70 ccm absol. Alkohol mit 28 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und hatten dann 17.7 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH verbraucht. Die der angewandten Substanz zugrundeliegende Menge Glykose verbrauchte unter denselben Verhältnissen 5.40 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH, so daß sich für die abgespaltene Menge Capronsäure 12.3 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH ergaben, während sich für 5 Capronsäure-Reste 11.73 ccm berechnen.

Die Verbindung reduziert beim Kochen der wäßrig alkoholischen Lösung mit Alkali Fehlingsche Lösung nach kurzer Zeit genau wie alle vorbeschriebenen Präparate.

Wir haben ebenso die Verbindung aus *n*-Capronsäure-anhydrid bereitet und das bei $240-245^\circ$ bei ca. 0.03 mm siedende Reaktionsprodukt erhalten, das analysenrein war. Der Drehwert war

$$[\alpha]_D^{16} = + \frac{1.42 \times 100}{2 \times \frac{0.3990 \times 100}{25}} = +44.48^\circ$$

also identisch mit dem Präparat aus dem Säurechlorid, sodaß es scheint, als ob das Präparat aus dem Säurechlorid nunmehr eine normale α -Struktur hat.

α -Pentapalmityl-glykose.

Die Suspension von 1.8 g Glykose in 20 ccm Pyridin wurde bei ca. -10° mit der Auflösung von 14 g Palmitinsäurechlorid in 20 ccm Chloroform zusammengebracht und zunächst einige Stunden bei dieser Temperatur belassen. Dabei hatten sich dicke krystallinische Massen wahrscheinlich des Additionsproduktes von Palmitylchlorid und Pyridin abgeschieden. Dann wurde allmählich auf Zimmertemperatur gebracht und die Auflösung der Krystallmassen durch Zusatz von 20 ccm Chloroform begünstigt. Zuletzt wurde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wobei vorübergehend vollkommene Lösung eintrat, bald aber die Abscheidung eines farblosen Öles am Boden des Gefäßes sich bemerkbar machte. Dieses vermehrte sich im Laufe der Zeit. Nach mehrstündigem Erwärmen wurde auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen, worauf über Nacht das Öl sowie noch reichliche Anteile aus der Lösung zu krystallinen Drusen erstarrten. Diese Massen stellen das Hauptreaktionsprodukt dar. Sie werden abfiltriert und aus Alkohol umgelöst. In heißem Alkohol ist die Substanz wesentlich leichter löslich als in kaltem, sie erscheint beim Abkühlen in schneeweißen Anhäufungen, die unter dem Mikroskop eine feine krystallartig verästelte Struktur besitzen. Es ist leicht möglich, durch schnelles Abkühlen einer heißen alkoholischen Auflösung gelatinöse Ausfällungen zu erhalten. Die nach dem Abnutschen erhaltene weiße Masse läßt sich über Schwefelsäure im Exsiccator leicht trocknen, und ist dann eine im Mörtel gut verreibbare, aber weiche Masse, die sich zusammendrücken läßt. Schmp. scharf bei $65-67^\circ$. Das Präparat ist einheitlich, wovon wir uns durch fraktioniertes Ausfällen aus heißer alkoholischer Lösung überzeugt haben. Die Ausbeute ist gut.

0.0998 g Sbst.: 0.2743 g CO_2 , 0.1080 g H_2O . — 0.1003 g Sbst.: 0.2760 g CO_2 , 0.1076 g H_2O .

$\text{C}_{86}\text{H}_{162}\text{O}_{11}$ (1871.73). Ber. C 75.27, H 11.92.
 \ Gef. > 75.04, 75.07, > 12.11, 12.00.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{16} = \frac{2.90 \times 100}{2 \times \frac{1.0586 \times 100}{25}} = +34.30^\circ.$$

Acylbestimmung: 0.3040 g Sbst. wurden in 100 ccm Alkohol mit 15 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann waren verbraucht 10.2 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH. Die der angewandten Substanz zugrundeliegende Glykose (0.03991 g, verbrauchen unter denselben Bedingungen 4.55 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH, so daß sich

für die Palmitinsäure ergeben 5.65 cem, während sich für 5 Palmitinsäure Gruppen 5.54 cem berechnen.

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung: Man muß dabei so verfahren, daß die Substanz in heißem Alkohol gelöst wird und mit einigen Tropfen 2-n. NaOH kurz aufgeköcht wird. Dann tritt bei Zusatz von Fehlingscher Lösung bei weiterem Aufsieden sofort Reduktion ein.

In der Mutterlauge, die nach dem Absaugen der Hauptmenge erhalten wurde, konnten nach Eindunsten im Vakuum, Aufnahme des Rückstandes in Äther, Waschen der ätherischen Lösung mit verd. Schwefelsäure, darauf mit verd. Natronlauge, wobei sich aber nur wenig Seife abschied, noch Anteile von Palmitinsäure-ester gewonnen werden, die aber, wie die Analysen zeigten, nicht einheitlich und möglicherweise Gemische von weniger palmitylierten Glykose-derivaten sind.

Die Löslichkeit der α -Pentapalmityl-glykose ist weitgehend parallel derjenigen des Tripalmitins, d. h. spielend löslich in Äther, Petrol-äther, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in Alkohol und Wasser. Die Substanz ist vollkommen geschmacklos.

Es ist gewiß noch nicht bewiesen, ob die Verbindung die α -Form besitzt, da die analoge Bereitung aus Säureanhydrid wohl nicht ohne weiteres durchführbar sein dürfte. Immerhin spricht aus unserer Kurve eine gewisse Berechtigung für die Annahme der α -Form dieses und der beiden nachfolgend beschriebenen Ester.

α -Pentastearyl-glykose.

0.9 g Glykose wurden in 30 cem Chloroform und 10 cem Pyridin suspendiert, und dazu bei ca. -10° eine Auflösung von 10.5 g reinem Stearinsäurechlorid in 10 cem Chloroform portionenweise gegeben. Auch hier haben sich reichliche Mengen krystallinischer Massen abgeschieden, wahrscheinlich auch das Additionsprodukt von Säurechlorid an Pyridin, so daß die Lösung nahezu erstarrt ist. Es ist kaum Verfärbung eingetreten. Man beobachtet aber beim Erhöhen der Temperatur auf $15-18^{\circ}$, daß an der Begrenzung Glykose mit den Krystallausscheidungen Gelbfärbung eintritt, was wohl als die beginnende Umsetzung des Säurechlorides mit der Glykose gedeutet werden kann. Wir bringen auf ein gelinde siedendes Wasserbad, wobei dieselben Erscheinungen auftreten, die oben beschrieben sind. Nach 6-stündigem Erhitzen trat beim Abkühlen krystallinische Abscheidung ein, die sich beim Einstellen in Eis vermehrte: kugelige, strahlige Aggregate. Auch hier konnte nach dem Abnutschen aus viel Alkohol umgelöst werden, wobei ebenfalls schneeweiße, flockige,

scheinbar krystallinische Massen erhalten wurden. Ausbeute 4.5 g. Schmp. 70—71°, konstant auch nach weiterem Umlösen.

Vor der Analyse wurde bei 3 mm und 56° getrocknet.

0.0923 g Sbst.: 0.2576 g CO₂, 0.1034 g H₂O. — 0.0937 g Sbst.: 0.2612 g CO₂, 0.1026 g H₂O.

C₉₆H₁₈₂O₁₁. Ber. C 76.22, H 12.14.

Gef. » 76.04, 76.05, » 12.55, 12.25.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{3690 \times 100}{2 \times \frac{1.5160 \times 100}{25}} = +34.17^\circ.$$

Acylbestimmung: 0.4274 g Sbst. wurden mit 15 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH und 100 ccm Alkohol 4 Std. unter Rückfluß gekocht. Es waren dann 12.5 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH verbraucht worden. Die der angewandten Menge Substanz zugrundeliegende Zuckermenge 0.05093 verbrauchten 5.8 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH, so daß sich für die freiwerdende Stearinsäure 6.7 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH ergeben, während sich 7.07 ccm berechnen.

Die Löslichkeiten sind ähnliche wie bei der Palmitinverbindung. Die Substanz ist geschmacklos. Fehlingsche Lösung wird unter den oben beschriebenen Bedingungen reduziert.

β -Monostearyl-tetraacetyl-glykose.

Wir haben die Substanz glatt und bequem durch Einwirkung von stearinsaurem Silber auf Acetobrom-glykose in Xylollösung erhalten können, und so ist eine Möglichkeit gegeben, um zu den gemischten Fettsäurederivaten der Zuckerarten zu gelangen. 1.05 g Acetobrom-glykose wurden in 20 ccm Xylol mit 0.95 g stearinsaurem Silber auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wobei die Umsetzung schnell erfolgte. Die Xylollösung wird im Vakuum eingedunstet, der Rückstand mit Äther aufgenommen und durch Schütteln mit verd. Natronlauge etwas Stearinsäure entfernt. Der ätherische Rückstand wurde beim Verreiben mit etwas Ligroin krystallinisch und schmolz scharf bei 78°. Nach dem Umlösen aus einer konzentrierten Äther-Petroläther-Lösung krystallisierte die Substanz in kleinen Rosetten, wobei sich der Schmelzpunkt nicht änderte.

0.0947 g Sbst.: 0.2177 g CO₂, 0.0775 g H₂O.

C₃₂H₅₄O₁₁ (614.59). Ber. C 62.51, H 8.86.

Gef. » 62.71, » 9.15.

Da die Verbindung aus der β -Acetobrom-glykose bereitet wurde, wird sie höchstwahrscheinlich der β -Reihe angehören.

α -Pentaoleyl-glykose.

Es wurden wie oben zusammengegeben: 1.8 g Glykose in 20 ccm Pyridin und 10 ccm Chloroform einerseits, sowie 15.1 g Ölsäure—

chlorid in 10 ccm Chloroform. Bei 15–18° schied sich dann eine farblose, ölige Schicht am Boden ab. Nach Zugabe von 10 ccm Chloroform und Erwärmen wurde auf dem Wasserbade mehrere Stunden am Rückfluß gelinde erwärmt. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes befand sich nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur in der Chloroform-Lösung, die nach der Abtrennung von dem am Boden liegenden Öl im Vakuum eingedunstet wird. Es wird dann nach Aufnahme mit Wasser und Äther mit verdünnter Schwefelsäure das Pyridin vollkommen entfernt. Hierbei entstand eine lästige Emulsion, die durch Kochsalz Zusatz gelindert wird. Danach wird mit verd. Natronlauge gewaschen und die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet. Während des Trocknens schieden sich Anteile von Natriumoleat ab. Die letzten Anteile von Oleat wurden durch Aufnahme des Äther-Rückstandes in Petroläther zur Abscheidung gebracht. Vor der Analyse wurde das nach dem Abdunsten des Petroläthers erhaltene Präparat (Ausbeute 7 g) mehrere Male mit heißem absolutem Alkohol gewaschen, und dabei der vom Alkohol aufgenommene Anteil verworfen. Auf diese Weise erhielten wir das Ölsäure-Derivat analysenrein. Es stellte ein etwas bräunlich verfärbtes, verhältnismäßig dünnflüssiges Öl dar, das Fehlingsche Lösung in der angegebenen Weise stark reduzierte, und das sich im Vakuum von 1–2 mm nicht destillieren ließ.

Vor der Analyse wurde bei 100° und 3 mm getrocknet.

0.1022 g Sbst.: 0.2871 g CO₂, 0.1078 g H₂O. — 0.0944 g Sbst : 0.2660 g CO₂, 0.0957 g H₂O.

C₉₆H₁₇₂O₁₁ (1501.37). Ber. C 76.74, H 11.55.

Gef. » 76.64, 76.87, » 11.80, 11.34.

Das Präparat zeigte die Drehung:

$$[\alpha]_D^{16} + \frac{1.36 \times 100}{1 \times \frac{0.4944 \times 100}{10}} = + 27.51^\circ.$$

Acylbestimmung: 0.3859 g Sbst. in 50 ccm Alkohol mit 10 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, verbrauchten 9.7 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH. Die der angewandten Substanzmenge zugrundeliegende Menge Glykose, 0.0463 g, verbrauchten unter denselben Bedingungen 2.96 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH, so daß sich für die Ölsäure-Neutralisation 6.74 ccm ergeben, während sich für 5 Mol. Oleinsäure 6.43 berechnen.

Die Substanz zeigt die bekannten Löslichkeitseigenschaften der ungesättigten Fette.

Octapalmityl-saccharose.

Zu einer Suspension von 1.8 g Rohrzucker in 15 ccm Pyridin und 10 ccm Chloroform wurden 12 g Palmitinsäurechlorid in 15 ccm

Chloroform gegeben, und unter öfterem Umschütteln zunächst 1 Stde. in Eis-Kochsalz-Mischung stehen gelassen und dann bei Zimmertemperatur die Reaktionsmasse sich selber überlassen. Dabei trat völliges Verschwinden des krystallisierten Anteiles und Trennung in zwei Schichten ein. Nach 2-tägigem Stehen wurde 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt und dann aufgearbeitet. Durch Zusatz von Äther wurde Pyridin-Chlorhydrat und unverändertes Säurechlorid in Form des Additionsproduktes an Pyridin zur Ausfällung gebracht, die ätherische Lösung mit verd. Säure und dann mit Alkali in bekannter Weise behandelt und schließlich die stark eingeeengte Lösung mit Alkohol bei Eiskühlung gefällt. Das Zuckerfett schied sich als körnige weiche Masse ab. Vor der Analyse wurde in Petroläther aufgenommen, worin spielend Lösung erfolgt, und mit Alkohol gefällt. Das schneeweiße Präparat hatte den Schmp 54–55°. Ausbeute 5–6 g.

0.0938 g Subst.: 0.2559 g CO₂, 0.0983 g H₂O. — 0.0979 g Subst.: 0.2673 g CO₂, 0.1018 g H₂O.

C₁₁₀H₂₆₂O₁₉ (2248.80). Ber. C 74.74, H 11.74.
Gef. » 74.43, 74.49, » 11.72, 11.64.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{16} = \frac{1.257 \times 100}{2 \times \frac{0.9179 \times 100}{25}} = + 17.12^{\circ}.$$

Octastearyl-saccharose.

1.8 g Rohrzucker wurde in Suspension in 15 ccm Pyridin und 7 ccm Chloroform mit 17 g Stearinsäurechlorid in 20 ccm Chloroform unter Kühlung wie oben zusammengebracht. Unter Abscheidung von unlöslichen Anteilen erfolgte mäßige Reaktion. Nach 20 Min. wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich wie in den oben beschriebenen Fällen zwei Schichten einstellten. Nach 4-stündigem Erwärmen, nach dem sich die Schichtung nicht weiter änderte, wurde abgekühlt. Es trat krystallinisch-strahliges Erstarren der schwereren Schicht ein. Nach Zusatz von Alkohol und Durchkneten wird abgenutscht und die fast farblose Masse in Chloroform gelöst, worin sie spielend löslich ist. Die Chloroform-Lösung wird mit so viel Alkohol versetzt, daß beim Aufsieden klare Lösung erfolgt (3–4-fache Volumen Alkohol). Die Substanz erscheint beim Abkühlen in Form von regelmäßigen Massen, die unter dem Mikroskop als kugelige Körner erscheinen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure Schmp. 57°. Ausbeute 14 g.

0.0837 g Subst.: 0.2331 g CO₂, 0.0902 g H₂O. — 0.0928 g Subst.: 0.2574 g CO₂, 0.1008 g H₂O.

C₁₅₆H₂₉₄O₁₉ (2473.13). Ber. C 75.73, H 11.98.
Gef. » 75.97, 75.67, » 12.06, 12.15.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{2.589 \times 100}{2 \times \frac{1.9560 \times 100}{25}} = + 16.55^\circ.$$

Auch die Löslichkeiten dieses Körpers gehen parallel der Löslichkeit der vorbeschriebenen und der Glycerinfette. Fehlingsche Lösung wird nach alkalischer Verseifung und darauffolgender Inversion durch Säuren reduziert.

Hendeka-palmityl-raffinose.

Zu der Suspension von 0.5623 g wasserfreier Raffinose¹⁾ in 20 ccm Pyridin und 10 ccm Chloroform wurde bei Eis-Kochsalz-Kühlung die Auflösung von 30.2 g Palmitinsäurechlorid in 20 ccm Chloroform gegeben. Dabei trat zunächst die Abscheidung eines dicken krystallinischen Niederschlages ein, vermutlich des Additionsproduktes von Palmitinsäurechlorid an Pyridin, der im Laufe der Zeit bei öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur in Lösung geht, während auch die Raffinose verschwindet. Die Auflösung wird durch Erwärmen auf dem gelinde siedenden Wasserbade beschleunigt. Bald scheidet sich am Boden ein farbloses Öl ab, die darüber stehende Chloroform-Lösung färbt sich etwas dunkel. Das Reaktionsprodukt befindet sich in der Chloroform-Lösung, während die farblose Schicht im wesentlichen aus Pyridin, Pyridin-Chlorhydrat, sowie wahrscheinlich auch aus etwas nicht in Reaktion getretenem Additionsprodukt von Säurechlorid an Pyridin besteht. Die Chloroform-Schicht wird eingedunstet, der Rückstand mit Äther aufgenommen, die ausfallenden Krystalle, Pyridin-Chlorhydrat usw., abfiltriert, die Äther-Lösung mit verd. Schwefelsäure gewaschen, wobei die auftretende Emulsion durch Kochsalz beseitigt wird. Dann wird mit verd. Natronlauge gründlich durchgewaschen, wobei die auftretende Emulsion leicht durch Natriumacetat beseitigt wird. Beim Trocknen der ätherischen Lösung scheidet sich noch etwas Seife ab, von der abfiltriert wird. Die stark eingeeengte ätherische Lösung wird schließlich mit Alkohol¹⁾ gefällt. Das anfänglich ölig ausgefallene Produkt erstarrte über Nacht zu einer festen, gelblich gefärbten, fettartigen Masse. Es gelang nicht, die gelbliche Farbe durch Klärung mit Tierkohle oder Fullererde zu entfernen. Vor der Analyse wurde in Petroläther gelöst und nach Zusatz von Äther durch Alkohol die Substanz zur Abscheidung gebracht. Schmp. 43°, bei beginnendem Weichwerden bei 39° Ausbeute 12.6 g. Die Substanz hat einen fettartigen Geschmack und schmilzt auf der Zunge. Sie ist sehr weich, und läßt sich durch Druck zu wachsartigen Massen pressen. In Petroläther

¹⁾ Das Ausgangsmaterial war durch Krystallwasser-Bestimmung, Schmelzpunkt und Drehwert identifiziert worden.

vom Sdp. 30–50° löst sich die Substanz nicht so leicht auf wie die Analogen der Glykose und Saccharose. Immerhin ist sie aber darin weitgehend löslich.

0.1023 g Sbst.: 0.2780 g CO₂, 0.1097 g H₂O. — 0.0970 g Sbst.: 0.2639 g CO₂, 0.1016 g H₂O.

C₁₉₄H₃₆₂O₁₇ (3124.90). Ber. C 74.50, H 11.68.
Gef. » 74.14, 74.22, » 11.73, 11.72.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{0.085 \times 100}{0.5 \times \frac{1.024 \times 100}{25}} = +4.15^{\circ}.$$

Hendeka-stearyl-raffinose.

0.5681 g wasserfreie Raffinose in 15 ccm Pyridin und 10 ccm Chloroform werden mit einer Auflösung von 33.3 g Stearinsäurechlorid in 20 ccm Chloroform zusammengegeben und, wie im vorbeschriebenen Beispiel angegeben, weiter verarbeitet. Dabei war bei Zimmertemperatur gearbeitet worden. Das Reaktionsprodukt war fast farblos und war ebenfalls durch Fällen der canadol-ätherischen Lösung mit Alkohol vor der Analyse gereinigt worden. Schmp. 63°.

Wir haben außerdem die Bereitung des Esters nach anfänglichem Kühlen ausschließlich bei Zimmertemperatur vorgenommen und dabei die interessante Beobachtung gemacht, daß dann ein Präparat erhalten wurde, das einen isomeren, wesentlich höher drehenden Ester enthielt. Wir werden darüber bald im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Raffinose berichten. Die gefundenen Drehwerte bei Zimmertemperatur bereiteter Präparate waren: $[\alpha]_D^{16} = +27.17$ ($c = 2.392$ in Chloroform) $[\alpha]_D^{16} = +10.02$ ($c = 2.494$). Der Schmelzpunkt des bei 27.17° drehenden Präparates lag bei 47°. Die Zusammensetzung der Präparate war dieselbe.

Pentahippuryl-glykose.

Hyppursäurechlorid haben wir uns nach der vorzüglichen Vorschrift von E. Fischer¹⁾ dargestellt und 6.3 g davon in 20 ccm Chloroform, wobei keine vollständige Lösung erreicht wird, mit der Suspension von 1.16 g Glykose in 10 ccm Pyridin und 9 ccm Chloroform unter den angegebenen Bedingungen zusammengebracht. Dabei trat rötliche Verfärbung ein. Nach 4-stündigem Stehen bei –15° wurde 1–2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, und dann die bräunlich verfärbte Lösung, in der die Glykose bis auf wenige Anteile verschwunden war, im Vakuum bei 35° vom Chloroform befreit.

¹⁾ B. 38, 612 [1905].

Der Rückstand wird mit verd. Schwefelsäure und Äther mehrmals durchgeschüttelt, wobei ein Teil in den Äther ging, die Hauptmenge aber sich als schmierige, etwas gelblich gefärbte, unlösliche Masse an den Wandungen des Schütteltrichters absetzte. Diese wurde wiederholt mit Wasser und verd. Alkali gewaschen, und zuletzt in Alkohol, worin spielend Lösung erfolgt, aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Alkohols im Vakuum über Schwefelsäure wurde der etwas rötlich braun verfärbte Sirup (Ausbeute 5.9 g) noch zweimal in absolutem Alkohol aufgenommen, und mit nicht zuviel Äther gefällt, so daß immer noch ein bestimmter Anteil in Lösung blieb. Wird nunmehr der zähe, wenig rötlich verfärbte Sirup mit Wasser verrieben, so zerfällt er sofort in ein gelbliches Pulver, das sich als analysenrein erweist. In exsiccator-trocknem Zustand besitzt die Verbindung 2 Moleküle Krystallwasser, das sie bei der letzten Behandlung mit Wasser aufgenommen hat.

0.1009 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.2223 g CO_2 , 0.0419 g H_2O . — 0.1021 g Sbst.: 0.2255 g CO_2 , 0.0425 g H_2O . — 0.1272 g Sbst.: 7.7 ccm N (19° , 759 mm, üb. 33-proz. KOH). — 0.1060 g Sbst.: 6.3 ccm N (19° , 760 mm, üb. 33-proz. KOH).

$\text{C}_{51}\text{H}_{47}\text{O}_{16}\text{N}_5 + 2\text{aq.}$ (1020.71).

Ber. C 60.03, H 4.54, N 6.87.

Gef. » 60.11, 60.25, » 4.64, 4.66, » 6.97, 6.81.

0.1069 g Sbst. verlieren bei 78° und 2–3 mm 0.0040 g. — 0.1046 g Sbst. verlieren bei 78° u. 2–3 mm 0.0035 g.

Ber. 2 Mol. H_2O 3.53. Gef. 2 Mol. H_2O 3.74, 3.35.

0.1030 g Sbst. (wasserfrei): 0.2339 g CO_2 , 0.0444 g H_2O . — 0.1086 g Sbst.: 0.2482 g CO_2 , 0.0485 g H_2O . — 0.1029 g Sbst.: 6.3 ccm N (19° , 756 mm, üb. 33-proz. KOH). — 0.1011 g Sbst.: 6.4 ccm N (19° , 756 mm, üb. 33-proz. KOH).

$\text{C}_{51}\text{H}_{47}\text{O}_{16}\text{N}_5$ (984.68). Ber. C 62.18, H 4.71, N 7.11.

Gef. » 61.95, 62.35, » 4.82, 5.00, » 7.02, 7.26.

Das Präparat zeigte den Drehwert $[\alpha]_D^{16} = +9.8^\circ$. Da die Lösung in der Durchsicht des Rohres rot verfärbt war, so gilt der Drehwert nur annäherungsweise.