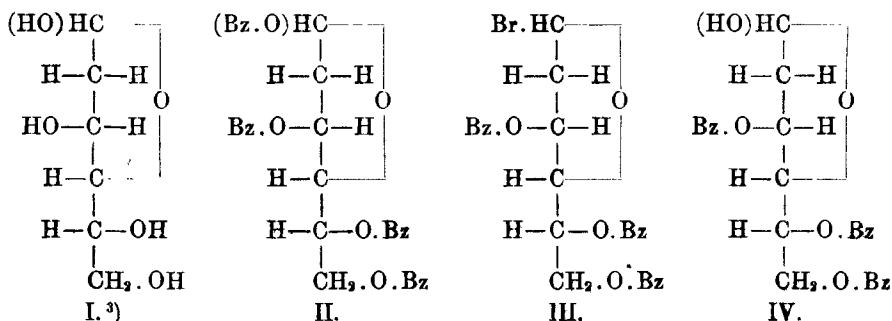


**147. Max Bergmann, Herbert Schotte und Wolfgang Leschinsky:
Über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten und
ihre Umwandlungen, V.: Über 2-Desoxy-glucose (Glucodesose) (II.).**

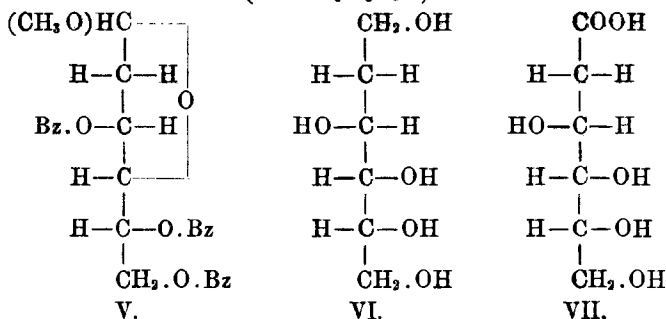
[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Leder-Forschung, Dresden.]

(Eingegangen am 28. Februar 1923.)

Die 2-Desoxy-glucose (I)¹⁾ verdient als Prototyp der 2-Desoxy-zucker (Desosen) ein etwas eingehenderes Studium. Wir beschreiben im Folgenden einige ihrer Abkömmlinge. Ihr Tetrabenzoat (II) gibt mit Eisessig-Bromwasserstoff eine Benzo-brom-verbindung (III), die nach Art anderer Acylo-halogen-zucker mit Wasser und Silbercarbonat unter Ersatz des Halogens Tribenzoyl-glucose (IV) liefert. Mit Methylalkohol in Gegenwart geeigneter säure-bindender Mittel entsteht aus der Bromverbindung das Tribenzoat eines Methyl-glucodesosids (V). Das zugrunde liegende acylfreie Desosid ist das gleiche, das Fischer, Bergmann und Schotte²⁾ früher aus Triacetyl-methylglucosid-2-bromhydrin erhalten hatten.



(Bz = C₆H₅.CO)



¹⁾ Erste Mitteilung: B. 55, 158 [1922]. Dort wurden leider zwei sinnentstellende Druckfehler übersehen. Auf S. 170 Zeile 8 von unten muß es heißen: »Schon nach 5 Min. entsprach das Reduktionsvermögen von 1 ccm der Versuchsflüssigkeit 10 ccm Fehlingscher Lösung oder einer Spaltung....« und auf S. 171 Zeile 9 von oben muß es heißen: »entspricht das Reduktionsvermögen von 1 ccm Versuchsflüssigkeit 7 ccm Fehlingscher Lösung....«

²⁾ B. 53, 515, 543 [1920].

³⁾ Für diese und die folgenden Formeln ist wegen der Struktur der Sauerstoff-Brücke an den Vorbehalt B. 55, 1403 [1922] zu erinnern; vergl. auch B. 54, 1364 Anm. 1.

Die Reduktion der Desose mit Natrium-amalgam gab den hübsch krystallisierenden 2-Desoxy-sorbit (2-Desoxy-mannit) (VI), der eine Diaceton-Verbindung zu bilden vermag. Andererseits liefert die Oxydation des Aldehyds die 2-Desoxy-gluconsäure (2-Desoxy-mannonsäure) (VII), die als freie Säure und durch ihr ziemlich schwer lösliches Bariumsalz charakterisiert werden konnte. Daß diese Umwandlungsprodukte nicht mehr die besonderen Eigentümlichkeiten der Desosen zeigen, die Empfindlichkeit gegen Säuren und die Fichtenspan-Reaktion, kann nicht weiter verwundern.

In der ersten Mitteilung haben wir schon berichtet, daß wir Desoxy-glucose in zwei krystallisierenden Modifikationen erhalten haben, die sich durch ihre stark verschiedene Drehung in Pyridin-Lösung ($[\alpha]_D = +15^\circ$ und $+85$ bis $+112^\circ$) unterscheiden. Wir nennen die niedriger drehende Form, um die Analogie mit den krystallisierten Traubenzucker-Formen zum Ausdruck zu bringen⁴⁾, β -Glucodesose, die höherdrehende vorerst α -Glucodesose. Allerdings dürfte die letztere als Gleichgewichtsform in sterischer und optischer Beziehung nicht einheitlich sein. In wäßriger Lösung ist das Drehungsvermögen beider Formen ganz gleich und liegt bei $[\alpha]_D = +46.6^\circ$, ohne daß Mutarotation zu beobachten wäre. Scheinbar verläuft die Umlagerung und Einstellung des Gleichgewichts in wäßriger Lösung so rasch, daß sie schon während der Auflösung der Substanz für die optische Untersuchung zu Ende geht und im Polarimeter nicht mehr zur Beobachtung kommt. Aus einer solchen wäßrigen Lösung lassen sich dann durch Eindampfen und Impfen nach Belieben Krystalle der einen oder anderen Form erhalten, deren Drehung in Pyridin verschieden ist. Freilich muß man dafür sorgen, daß nicht Impfkristalle aus der Atmosphäre der Arbeitsräume störend dazwischen kommen.

Die beschleunigende Wirkung des Wassers kommt deutlich zum Ausdruck, wenn man das optische Verhalten der β -Desose einmal in reinem Pyridin, das andere Mal in wäßrigem 95-proz. Pyridin verfolgt. Während bei Wasser-Ausschluß die spez. Anfangsdrehung von 15° im Laufe von 3 Stdn. auf 36° steigt und erst nach 26 Stdn. den Gleichgewichtspunkt erreicht, ist sie bei Gegenwart des Wassers in der gleichen Zeit (3 Stdn.) schon auf fast den doppelten Betrag (65°) gestiegen und in reinem Wasser verläuft sie so rasch, daß sie gar nicht erst zur Beobachtung kommt. Man findet sofort den Gleichgewichtswert, gleichgültig ob man von der α - oder β -Form ausgeht. Wie beim Traubenzucker selber hat man also den Fall, daß die Mutarotation in Wasser rascher verläuft als in Pyridin; nur ist das Tempo bei der Glucodesose im ganzen ein viel rascheres in Übereinstimmung damit, daß sie auch bei der Glucosidierung dem Traubenzucker gegenüber bevorzugt erscheint.

Auffallenderweise wird die Mutarotation der Desoxy-glucose in Pyridin-Lösung durch Methylalkohol sehr viel stärker beschleunigt als durch Zusatz der äquivalenten Wassermenge anstelle des Alkohols. Beim Traubenzucker ist dagegen ein Zusatz von Wasser zur Pyridin-Lösung wirksamer als ein solcher von Methylalkohol.

⁴⁾ Damit kommt auch zum Ausdruck, daß die Beziehungen zwischen β -Glucodesose und β -Desoxy-methylglucosid (B. 53, 515 [1920]) und zwischen α -Glucodesose und dem α -Desoxy-methylglucosid (B. 55, 160 [1922]) im Prinzip ähnliche sein dürften wie zwischen den α - und β -Formen des Traubenzuckers und den α - und β -Methylglucosiden.

Wie man die fördernde Wirkung von Wasser, Methylalkohol und ähnlichen Stoffen zu beurteilen hat, darüber läßt sich heute Abschließendes noch nicht sagen. Wir sind aber geneigt, diesen Stoffen auch in strukturechemischer Hinsicht eine Beteiligung am Ablauf der Mutarotation einzuräumen. Wir nehmen an, daß diese Mittel zunächst an die Sauerstoff-Brücke des Zuckers gebunden werden, wie wir die große Verbindungsfähigkeit vieler Zuckerderivate für Wasser, Säuren, Halogene, Pyridin, ihr Bestreben zur Assoziation usw. für die meisten Fälle mit der Additionstendenz des Brücken-Sauerstoffs in Zusammenhang bringen; dieses gleicht hierin ganz dem Sauerstoff der einfachen Äther. Die kristallisierten Hydrate der Zucker sind ebenfalls solche Additionsverbindungen, nicht Aldehyd-Hydrate der acyclischen Zuckerform, sonst müßte ihr optisches Verhalten verschieden sein von dem der wasserfreien, cyclisch gebauten Zucker.

In der früheren Mitteilung haben wir schon das natürliche Vorkommen der 2-Desoxy-zucker besprochen und als Beispiel die Digitoxose von Kiliani angeführt. Ergänzend ist noch auf die Cymarose hinzuweisen, welche A. Windaus und L. Hermanns⁵⁾ aus dem Herzgift Cymarin (aus *Apocynum cannabinum*) erhalten haben. Die Cymarose hat die Formel $C_7H_{14}O_4$, ist also um CH_2 reicher als die Digitoxose, mit der sie nach Windaus die charakteristischen Farbenreaktionen teilt. Nach Windaus scheint es sich um den Methyläther der Digitoxose oder eines ähnlichen Desoxy-zuckers zu handeln.

Nachdem das natürliche Vorkommen der 2-Desoxy-zucker zweifellos feststeht und ihre nahen Beziehungen zu den Glucalen experimentell festgelegt wurden, ist das Auffinden glucal-ähnlicher Stoffe in der Natur in greifbare Nähe gerückt.

Wir sind jetzt damit beschäftigt, eine Reihe anderer natürlicher Zucker und Zuckerderivate in Abkömmlinge des Glucals und anderer ungesättigter Zucker überzuführen, um Einblick in ihre Struktur zu gewinnen. Dabei leistet uns die Ozon-Spaltung wertvolle Dienste. Interessanterweise spaltet Ozon zwar die ungesättigte Kohlenstoff-Bindung auf, läßt aber in vielen Fällen die Sauerstoff-Brücke intakt; z. B. hat Hr. A. Hirsch aus einem Trimethyl-glucal, bei dem die Lage der Doppelbindung ungewiß war, mit Ozon den Monoformylester einer Trimethyl-arabiose erhalten. Damit ist die Doppelbindung festgelegt als zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 befindlich. Der entstandene Formylrest entstammt dem Kohlenstoffatom 1 des Glucals, das beim Ozonisieren von den übrigen fünf Kohlenstoffatomen losgerissen worden, aber durch die Sauerstoff-Brücke noch mit dem Komplex in Verbindung geblieben ist. Wir erwarten von der Verknüpfung der Glucal- und der Ozon-Methode wertvolle Ergebnisse für die Strukturermittlung im Gebiet der Zuckerarten.

Beschreibung der Versuche.

Tetrabenzoyl-glucodesose (II).

Wir verfahren im wesentlichen nach der früheren, kurzen Beschreibung⁶⁾, nur daß wir jetzt als Ausgangsmaterial die hochdrehende α -Form der Glucodesose benutzten. Dadurch gelang uns die Gewinnung eines einheitlichen, scharf bei 148–149° (korr.) schmelzenden Präparates. Bei der Verwendung von β -Desose hatten wir früher Produkte von richtiger elementarer Zusammensetzung, aber sehr unscharfem Schmp. (136–145°) erhalten, die offenbar Gemische stereoisomerer Formen waren.

⁵⁾ B. 48, 979 [1915]. ⁶⁾ B. 55, 172 [1922].

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+1.33^\circ \times 3.1155}{1 \times 0.2980 \times 1.5525} = +8.96^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Bei einem anderen Präparat war $[\alpha]_D = +8.03^\circ$.

Leicht löslich in Pyridin, warmem Aceton und Chloroform, sehr schwer dagegen in Alkohol, auch in der Wärme, praktisch unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Darum greifen wäßrige Alkalien und Säuren auch in der Hitze schwer an. Erst nach Spaltung mit alkoholischem Alkali ist Reduktion von Fehlingscher Lösung zu beobachten. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte ohne Verfärbung. Auf Zusatz eines Tropfens Wasser tritt eine intensive himbeerrote Färbung auf, die sich einige Zeit hält, um dann langsam in ein schmutziges Schwarz überzugehen. Bei freier Desose tritt die dunkle Färbung sofort ein.

Benzo-brom-glucodesose (III).

2g Tetrabenzoat in 5ccm warmem Eisessig gelöst und nach dem Abkühlen mit etwa der 10-fachen Menge (15ccm) Bromwasserstoff-Eisessig (Kahlbaum) versetzt, geben nach wenigen Minuten eine starke Krystallisation des Bromderivats. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. wird die ganze Masse mit viel Petroläther mehrfach dekantiert, abgesaugt und mit dem gleichen Mittel nachgewaschen.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+8.86^\circ \times 3.2285}{1 \times 1.567 \times 0.1446} = +118.9^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Nach Umkrystallisation aus Chloroform-Petroläther war $[\alpha]_D^{16} = +121.4^\circ$. Die Ablesung war wegen schwacher Färbung der Lösung mit einem kleinen Fehler behaftet.

$C_{27}H_{23}O_7Br$ (539.1). Ber. C 60.11, H 4.30, Br 14.82.

Gef. » 60.08, » 4.73, » 14.74, 15.02, 14.81.

Beim raschen Erhitzen schmilzt die Verbindung scharf bei 139° (korr.) zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die sich weiterhin ganz zersetzt. Sie löst sich sehr leicht in Chloroform, Aceton, Pyridin und Essigester, gut in Eisessig, warmem Äthyl- und Methylalkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Siedendes Wasser, Äther und 50-proz. Essigsäure lösen kaum. Aus Chloroform erhält man mit Petroläther zunächst lange Nadeln, die sich bald spontan in breite, häufig sechseckige Tafeln umwandeln. An der Laboratoriumsluft ist die Benzo-brom-desose nur beschränkte Zeit haltbar.

Tribenzoyl-glucodesose (IV).

Sie entsteht aus der vorhergehenden Bromverbindung durch Austausch des Halogens gegen Hydroxyl beim Schütteln mit Silbercarbonat in feuchtem Aceton. Das Filtrat vom Bromsilber wird unter vermindertem Druck verdampft. Die zurückbleibende blasige, stark elektrische Masse krystallisiert gewöhnlich nach einigen Tagen. Umlösen aus Essigäther mit Petroläther. Ausbeute 88% d. Th.

$C_{27}H_{24}O_8$ (476.3). Ber. C 68.07, H 5.08.

Gef. » 67.91, » 5.13.

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+3.10^\circ \times 3.1980}{1 \times 1.55 \times 0.1666} = +38.39^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Dieselbe Tribenzoyl-desose erhält man auch durch Behandlung des Brom-benzoats mit Zinkstaub in 85-proz. Essigsäure. Eine ungesättigte

Verbindung scheint dabei nur in geringer Menge als Nebenprodukt zu entstehen. Lange Nadeln vom Schmp. 123° (korr.). Aceton löst spielend, Chloroform, Methylalkohol, Essigester und Äther recht gut, desgleichen warmer Alkohol, Pyridin, Benzol, Eisessig, dagegen so gut wie gar nicht Ligroin, Petroläther und heißes Wasser.

Das Tribenzoat reduziert Fehlingsche Lösung, zeigt aber nicht die Fichtenspan-Reaktion. Gegen Säuren scheint es verhältnismäßig beständig zu sein. Sehr viel empfindlicher ist die Verbindung gegen Alkali, denn sie verfärbt sich beim Erhitzen mit verd. wäßriger Natronlauge sehr rasch und zersetzt sich dann weitgehend unter Dunkelbraun- bis Schwarzfärbung, obwohl sie sich nur sehr wenig löst. Konz. Schwefelsäure gibt auf Wasser-Zusatz dieselbe himbeerrote Färbung wie das Tetrabenzoat.

Tribenzoyl-methyl-glucodesosid (V).

Für die Gewinnung dieses acylierten Desosids lösten wir 3g Benzobromverbindung in 30ccm trockenem Methylalkohol, versetzten mit überschüssigem trockenem Silbercarbonat und schüttelten ungefähr 1 Sde., bis eine Probe der Lösung keinen Niederschlag mehr mit Silbernitrat gab. Die filtrierte Flüssigkeit wurde dann bei Zimmertemperatur unter vermindertem Druck möglichst weit eingeeengt, wobei sehr bald die Krystallisation einsetzte. Ausbeute über 2g oder 75% d. Th. Zur Reinigung wurde mehrmals aus Methylalkohol auf die gleiche Weise krystallisiert.

Ber. C 68.55, H 5.35.

Gef. » 68.43, » 5.43.

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-4.59^\circ \times 1.8899}{1 \times 1.554 \times 0.1627} = -34.31^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Schmp. 88°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Äther, Aceton, Pyridin und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Äthylalkohol, noch schwerer in Petroläther und Ligroin, kaum in Wasser. Die Fichtenspan-Reaktion verläuft negativ, die mit konz. Schwefelsäure positiv. Der Geschmack ist schwach und erinnert an Kreide.

Um das Tribenzoat mit den bekannten 2-Desoxy-methylglucosiden⁷⁾ strukturell zu vergleichen, haben wir die Benzoylgruppen durch methylalkoholisches Ammoniak als Benzamid entfernt und den schlecht krystallisierenden Restkomplex sofort nach der Pyridin-Methode acetyliert. Das Acetat schmolz bei 96—97° und zeigte $(\alpha)_D = -30.3^\circ$ (in Acetylentetrachlorid). Das sind ganz die Konstanten des Triacetats des β , 2-Desoxy-methylglucosids. Vom isomeren α -Methyl-glucodesosid ist die Acetylverbindung zwar nicht bekannt, doch kann kein Zweifel sein, daß sie wie das Desosid selbst stark nach rechts dreht.

2-Desoxy-sorbit (2-Desoxy-mannit) (VI).

Er entsteht bei der Reduktion der Glucodesose in möglichst neutral gehaltener, wäßriger Lösung mit etwa der 12-fachen Menge Natrium-amalgam. Man trennt nach dem Eindampfen vom Natriumsulfat mittels Alkohols, aus dem wetzstein-artige Prismen in einer Ausbeute von 80% d. Th. erhalten werden. Reinigung durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Abscheidung mit Äther.

⁷⁾ B. 53, 515, 543 [1920]; 54, 160, 169 [1921].

$C_6H_{14}O_5$ (166.14). Ber. C 43.36, H 8.49.

Gef. » 43.25, » 8.45.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+1.47^\circ \times 2.1464}{1 \times 1.026 \times 0.1970} = +15.61^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Der Desoxy-sorbit erweicht gegen 104° und schmilzt bei $105\text{--}106^\circ$ zu einem trüben, von Bläschen durchsetzten Sirup, der sich gegen 190° langsam dunkel färbt. Aus Alkohol mit Äther abgeschieden, bildet er zunächst tafelförmige Krystalle, die sich aber innerhalb 20 Stdn. allmählich in Nadeln umwandeln. Wasser, Alkohol, 50-proz. Essigsäure und Methylalkohol nehmen spielend auf, leicht auch Pyridin und Eisessig, Aceton schwerer, sehr schwer Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Petroläther, Chloroform und Ligroin. Als Alkohol ist der Desoxy-sorbit gegen Mineralsäuren erheblich beständiger als die zuvor beschriebenen aldehydischen Verbindungen. Die charakteristischen Reaktionen der Desoxy-zucker versagen.

Di-aceton-Verbindung: Während es bisher nicht glückte, die Glucodesose zu acetonisieren, da in dem sauren Medium sofort Zersetzung des empfindlichen Desoxyzuckers eintritt, gelingt die Verbindung mit Aceton leicht beim Desoxy-sorbit. Mit einer Lösung von 0.25% Salzsäure in Aceton wurde auf die übliche Weise eine sirupöse Di-aceton-Verbindung erhalten, die unter 1 mm bei $120\text{--}125^\circ$ Badtemperatur destillierte. Ausbeute 70% d. Th.

$C_{12}H_{22}O_5$ (246.24). Ber. C 58.98, H 9.22.

Gef. » 58.98, » 9.05.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+2.08^\circ \times 2.8485}{1 \times 1.56 \times 0.3429} = +11.08^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Von Alkohol, Aceton, Benzol und Äther wird die Di-aceton-Verbindung spielend aufgenommen, leicht auch von Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, kaum aber von kaltem Wasser. Der Geschmack ist intensiv bitter und widerlich unangenehm.

Glucodesonsäure (VII).

Wäßrige Glucodesose-Lösung verbraucht bei Zimmertemperatur ziemlich rasch 1 Mol. Brom. Wir lösten 3 g Glucodesose in 300 ccm gesättigter Bromlösung, vertrieben nach 24 Stdn. das unverbrauchte Halogen durch einen Luftstrom und entfernten den gebildeten Bromwasserstoff mit Silbercarbonat. Dann wurde mit Schwefelwasserstoff entsilbert, nach kurzem Erwärmen mit Tierkohle filtriert und sofort etwas eingeeengt. Die Desonsäure gewannen wir aus der Lösung, die ziemlich viel Nebenprodukt enthielt, über das Bariumsalz. Wir verkochten dafür mit reinem gefällten Bariumcarbonat bis zur neutralen Reaktion gegen Lackmus. Aus der heiß vom Carbonat abfiltrierten Lösung schied sich dann beim Abkühlen das Bariumsalz in hübschen langen Prismen ab. Die Ausbeute betrug nur 26.5% d. Th.

0.1699 g lufttrockne Subst. verloren bei 76° und 0.5 mm 0.0117 g H_2O . — 0.1639 g Subst.: 0.0113 g H_2O .

$(C_6H_{11}O_6)_2Ba + H_2O$ (531.58). Ber. H_2O 6.78. Gef. H_2O 6.88, 6.89.

0.1503 g getr. Subst.: 0.0707 g $BaSO_4$.

$(C_6H_{11}O_6)_2Ba$ (495.55). Ber. Ba 27.72. Gef. Ba 27.68.

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+0.30^\circ \times 5.0648}{2 \times 1.0098 \times 0.0563} = +13.37^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Das Salz löst sich schwer in Wasser, so gut wie gar nicht in den gebräuchlichen organischen Solvenzien, etwas leichter in warmem Eisessig und besser noch in 50-proz. Essigsäure. Zur Umwandlung in die freie

Säure wurde das Salz mit der berechneten Menge *n*-Schwefelsäure in der Siedehitze zersetzt und das Filtrat vom Bariumsulfat bis zur starken Krystallisation eingeeengt. Die Säure schmilzt bei geringem Sintern bei 146—147° (korr.). Dabei setzt, sobald die Substanz klar geschmolzen ist, eine stürmische Gasentwicklung ein, offenbar infolge Wasser-Abspaltung und Lacton-Bildung. Die erkaltete Schmelze erstarrt beim Reiben.

0.1055 g Subst. (bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet): 0.1533 g CO₂, 0.0647 g H₂O.

C₆H₁₂O₆ (180.096). Ber. C 40.02, H 6.72.
Gef. » 39.64, » 6.86.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+0.25^\circ \times 0.4267}{1 \times 1.020 \times 0.0243} = +4.30^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Das Drehungsvermögen stieg langsam an und blieb nach etwa 24 Stdn. konstant bei $[\alpha]_D = +10.85^\circ$.

Wird die Säure im Hochvakuum bei 100° getrocknet, verliert sie langsam an Gewicht und schmilzt. Da der Sirup bereits bei dieser Temperatur etwas zu sublimieren scheint, wurde eine Gewichtskonstanz auch nach 5-tägigem Trocknen nicht erreicht.

0.0932 g Subst.: 0.1531 g CO₂, 0.0518 g H₂O.

C₆H₁₀O₅ (162.08). Ber. C 44.44, H 6.22.
Gef. » 44.77, » 6.22.

Danach scheint das Lacton der Desonsäure vorzuliegen. Zu weiteren Untersuchungen reichte das vorhandene Material nicht mehr aus.

α-Glucodesose.

Wir haben früher angegeben, daß die damals beschriebene Form der Glucodesose in Pyridin-Lösung eine spez. Drehung von etwa +15° zeigt, daß diese aber bei Zimmertemperatur langsam, in der Hitze rasch aufwärts nach 92—103° ansteigt. Dies Verhalten benutzt man zur praktischen Darstellung der α-Form. Man erhitzt z. B. 2 g β-Desose mit 12 ccm Pyridin unter anfänglichem Umschütteln 10 Min. auf 100°, wobei rasch Lösung eintritt, läßt nach dem Abkühlen noch 12 Stdn. stehen und fügt dann wasserfreien Äther bis zur Trübung hinzu. Nach mehreren Stunden oder Tagen tritt, besonders beim Reiben, Krystallisation ein, die durch allmählichen Äther-Zusatz vervollständigt wird. Manchmal ist es notwendig, nach dem ersten Äther-Zusatz von gelbbraunen Produkten abzufiltrieren. Dann ist die weitere Abscheidung farblos und bildet mikroskopische, harte Krystalle. Die Ausbeute ist ziemlich gut. Das Präparat enthält nach kurzem Trocknen an der Luft oder im Exsiccator kein Krystall-Pyridin. (Ber. C 43.88, H 7.37. Gef. C 43.82, H 7.79.)

Hat man erst Krystalle, so wird die Bereitung der α-Form wesentlich einfacher. Man braucht nämlich nur die β-Form in Wasser zu lösen, stark einzuengen und mit α-Form zu impfen, um alles in α-Desose überzuführen. Dabei müssen aber Krystalle der β-Form sorgfältig ausgeschlossen werden, die aus der Luft des Arbeitsraumes oder von der Kleidung des Experimentators leicht in den Sirup hineingelangen können. Sonst erhält man β-Form oder ein krystallisiertes Gemisch beider Formen.

Man hat es also bei genügender Vorsicht in der Hand, aus sirupöser, wasser-haltiger Glucodesose durch Impfen nach Belieben α- oder β-Desose zu gewinnen. Trotzdem ist in wäßriger Lösung keine Mutarotation zu beobachten, und beide Formen zeigen gleiche Drehungswerte.

β -Form in Wasser 5 Min. nach der Auflösung:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+4.56^\circ \times 2.2097}{1 \times 1.028 \times 0.2104} = +46.59^\circ. \text{ Andere Präparate gaben } 46.60^\circ \text{ und } 46.69^\circ.$$

5 Min. nach der Auflösung in Pyridin:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0.30^\circ \times 4.9774}{2 \times 0.97902 \times 0.10145} = +15.03^\circ.$$

Nach 24-stündigem Stehen bei 20° $[\alpha]_D^{20} = +90.21^\circ$.

α -Form in Wasser 5 Min. nach der Auflösung:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+2.20^\circ \times 0.9902}{0.5 \times 1.027 \times 0.912} = +46.52^\circ.$$

In Pyridin 5 Min. nach der Auflösung:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+1.37^\circ \times 2.3489}{1 \times 0.97902 \times 0.0364} = +90.11^\circ.$$

Der Ablauf der Mutarotation in Pyridin wird durch Zusatz von etwas Wasser stark beschleunigt und noch mehr durch Methylalkohol, wie folgende kurze Tabelle zeigt:

Drehung von β -Glucodesose in Pyridin-Gemischen.

Drehung	Nach 10 Min.	Nach 70 Min.	Nach 130 Min.	Nach 190 Min.	Nach 26 Stdn.
In reinem Pyridin	ca. +15.3°	+19.2°	+32.2°	+36.0°	+98.0°
In Pyridin + 5 % Wasser	ca. +16.9°	+31.9°	+55.6°	+64.8°	+83.7°
In Pyridin + 5 % Methylalkohol .	ca. +14.0°	+52.9°	+68.7°	+77.9°	+85.1°

Bezüglich der Einwirkung des Methylalkohols ist zu sagen, daß sie nicht zu nachweisbaren Mengen von glucosidartigen Stoffen führt. Auf der andern Seite zeigt die Überlegenheit des Alkohols über Wasser, daß für den Ablauf der Mutarotation nicht eine Steigerung von Wasserstoff- oder Hydroxyl-Ionen allein maßgebend sein kann. Löst man erst in Wasser, dampft unter Ausschluß von Impfkernen bei 9 mm ab und löst dann in Pyridin, so liegt die spez. Drehung gleich über 90°. Offenbar entspricht der Endpunkt der Drehung in wäßriger Lösung (+46.6°) etwa der Pyridin-Enddrehung dem Wesen nach oder mit andern Worten, der Endzustand der Dose, der sich in der Beendigung der Mutarotation zu erkennen gibt, muß in Wasser und in Pyridin ein recht ähnlicher sein. Die Glucodesose, die sich aus solchen Lösungen abscheiden läßt und die wir vorerst α -Form genannt haben, dürfte nach allem keine sterisch einheitliche Verbindung, sondern wahrscheinlich ein Gemisch sein, das noch gewisse Mengen β -Form enthält.