

kühler $1\frac{1}{2}$ Stdn. zuerst mit kleiner, dann mit stärkerer Flamme ohne Rückflußkühler erhitzt, bis der Kolbeninhalt klar geworden war. Die Bestimmung des Ammoniaks geschah dann in üblicher Weise.

Prozentuale Ausbeute an Nitril.

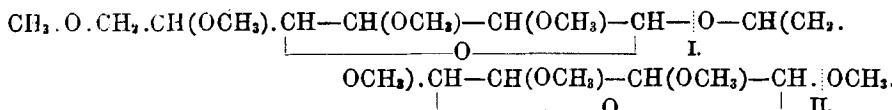
	gewöhnl. Versuch	mit CuCN	mit Belichtung
Propylbromid . . .	80.76	86.12	88.66
	81.33	86.50	89.10
Isobutylbromid . . .	42.27	45.82	55.25
	42.56	45.77	54.87
Benzylchlorid . . .	70.40	72.54	75.76
	70.15	73.01	76.12

323. Hans Heinrich Schlubach und Karl Moog:
Über die Spaltung des methylierten Milchzuckers.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 21. Juli 1923.)

Die Spaltung des vollständig methylierten Milchzuckers, des Heptamethyl- β -methylactosids, ist von W. N. Haworth und G. C. Leitch¹⁾ beschrieben worden. Durch Hydrolyse des methylierten Milchzuckers mit 5-proz. wäßriger Salzsäure erhielten sie als Spaltstücke die 2.3.5.6-Tetramethyl-galaktose und die 2.3.6-Trimethyl-glucose. Sie erwähnen, daß wahrscheinlich die Spaltung in zwei Stufen verläuft, und daß zuerst die Disaccharid- (I), dann die Methylglucosid-Bindung (II) gespalten wird, haben jedoch nicht den Versuch gemacht, den Prozeß bei dieser ersten Stufe festzuhalten.



Durch vorsichtige Leitung der Hydrolyse gelang es uns, das Zwischenprodukt, das nach alleiniger Lösung der Disaccharid-Bindung (I) zu erwarten war, das 2.3.6-Trimethyl- β -methylglucosid, in schön kry stallisierter Form zu fassen. Die quantitative Verfolgung der Spaltungs geschwindigkeiten des Heptamethyl- β -methylactosids und des 2.3.6-Tri methyl- β -methylglucosids ermöglichte es uns, die günstigsten Bedingungen für die Gewinnung des neuen Methylglucosids festzustellen. Hierbei bedienten wir uns der von R. Willstätter und G. Schudel²⁾ ausgearbeiteten Methode der Zucker-Bestimmung, nachdem durch eine Reihe von Vorversuchen ihre Anwendbarkeit auf den vorliegenden Fall festgestellt war. Wenn trotzdem die Ausbeuten schwankende und nicht immer befriedigende waren, so ist dies auf die gleichen unbekannten Umstände zurückzuführen, wie sie auch von J. C. Irvine und E. L. Hirst³⁾ bemerkt worden sind.

Wir haben deshalb ein anderes Verfahren zur Darstellung des 2.3.6-Trimethyl- β -methylglucosids ausgearbeitet, das uns schließlich bis zu 52% Ausbeute lieferte. Wir führten die Spaltung und gleichzeitige

¹⁾ Soc. 113, 188 [1918].

²⁾ B. 51, 780 [1918].

³⁾ Soc. 121, 1215 [1922].

Methylierung der frei werdenden 2.3.5.6-Tetramethyl-galaktose durch Erhitzen des Heptamethyl- β -methylgalaktosids mit 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure im Autoklaven durch, wie es in ähnlicher Weise von J. C. Irvine und E. L. Hirst⁴⁾ bei der Spaltung der methylierten Baumwoll-Cellulose angewandt wurde.

Unter den gewählten Bedingungen findet eine wesentliche Isomerisation des ebenfalls frei werdenden 2.3.6-Trimethyl- β -methylglucosids zu dem entsprechenden α -Glucosid nicht statt, so daß ein Gemisch aus α - und β -Trimethyl-methylgalaktosid und dem 2.3.6-Trimethyl- β -methylglucosid gebildet wird. Da dieses wegen der sehr nahe liegenden Siedepunkte durch Destillation nicht in seine Komponenten zerlegt werden konnte, wurde es mit Benzoylchlorid und Pyridin behandelt und dadurch das Glucosid in das 2.3.6-Trimethyl-5-benzoyl- β -methylglucosid übergeführt. Da diese Verbindung etwa 40° höher als die Tetramethyl-methylgalaktoside siedet, war nunmehr eine Trennung durch Destillation leicht möglich. Aus der Benzoylverbindung konnte mittels alkoholischen Kalis das Glucosid quantitativ regeneriert werden. Eine Isomerisation findet hierbei ebensowenig wie bei der Benzoylierung statt.

Das nach beiden Verfahren gewonnene 2.3.6-Trimethyl- β -methylglucosid krystallisiert aus Petroläther in schönen, langen Nadeln und zeigt folgende Konstanten: Sdp. 81° (0.04 mm), Schmp. 60.5°, $n_D^{20} = 1.4548$ (überschmolzen), $[\alpha]_D^{16} = -34.60^\circ$ bei $c = 0.9908$. Seine Konstitution wurde durch Analyse und Abbau zur 2.3.6-Trimethyl-glucose sichergestellt.

Das neue Glucosid ist als erstes krystallisiertes Derivat der 2.3.6-Tri-methyl-glucose von Interesse, nachdem letztere durch die Untersuchungen J. C. Irvines und seiner Schüler⁵⁾ nicht nur für die Konstitutionsaufklärung des Milchzuckers, sondern auch der Polysaccharide Cellulose, Stärke und Glykogen grundlegend geworden ist.

Auch die andere Komponente der Spaltung, die 2.3.5.6-Tetramethyl-galaktose, welche bisher nur als Sirup erhalten war⁶⁾, konnte aus dem Tetramethyl- β -methylgalaktosid in schön krystallisierter Form erhalten werden. Ihre Konstanten sind die folgenden: Sdp. 96° (0.01 mm), Schmp. 71.5—72°, $n_D^{20} = 1.4622$ (überschmolzen), $[\alpha]_D^{17} = +142.0^\circ \rightarrow 118.0^\circ$ (im Gleichgewicht). Wie die Rechtsdrehung und fallende Mutarotation zeigt, liegt die α -Form vor. Von den für die Konstitutionsaufklärung der Di- und Polysaccharide grundlegenden methylierten Hexosen konnte damit ein weiteres Glied in krystallisierter Form erhalten werden.

Beschreibung der Versuche.

Methylierung des Milchzuckers.

Der Milchzucker wurde in ähnlicher Weise, wie W. N. Haworth und G. C. Leitch es angeben, vormethyliert. Die vollständige Methylierung zum Heptamethyl- β -methylgalaktosid wurde durch zweimalige Nachbehandlung mit Dimethylsulfat und Natronlauge erzielt. Das in einer Ausbeute von maximal 96% erhaltene Rohprodukt ging bei der Destillation größtenteils bei 148—155° (0.08 mm) über, erstarrte sofort und zeigte $n_D^{20} = 1.4642—1.4680$. Aus Petroläther umkrystallisiert, zeigte es schließlich

⁴⁾ Soc. 123, 518 [1923].

⁵⁾ Zusammenfassender Vortrag, Soc. 123, 907 [1923]. ⁶⁾ Soc. 85, 1072 [1904].

folgende Konstanten. Schmp. 81.5—82° (Haworth und Leitch: 77—82°), $n_D^{20} = 1.4642$ (Haworth und Leitch: 1.4675), $[\alpha]_D^{17} = -1.62^\circ$ in Wasser bei $c = 0.924$ (Haworth und Leitch: +5.19° bei $c = 0.771$).

Spaltung des Heptamethyl- β -methyl lactosids.

a) Mit wässriger Salzsäure: Um einen Überblick über die verschiedenen Spaltungsgeschwindigkeiten der Disaccharid- und Methylglucosid-Bindung zu erhalten, wurde der Verlauf der Hydrolyse des Heptamethyl- β -methyl lactosids und einer durch Vorversuche erhaltenen Probe von 2.3.6-Trimethyl- β -methylglucosid quantitativ verfolgt. Eine ganz exakte Bestimmung des optimalen Punktes erschien von vornherein ausgeschlossen, weil es nicht möglich ist, die Abspaltung der endständigen Methylgruppe des Heptamethyl- β -methyl lactosids vorzunehmen, ohne dabei gleichzeitig die Disaccharid-Bindung in Mitleidenschaft zu ziehen. Die Anwendbarkeit der Methode von R. Willstätter und G. Schudel für den vorliegenden Fall wurde durch eine Reihe von Vorversuchen ermittelt.

Zuerst wurde festgestellt, daß der abgespaltene Methylalkohol in einer angewandten Verdünnung bis 3% ohne Einfluß ist:

64.0 mg Methylalkohol verbrauchten in 20' 0.05 ccm n_{10}^{17} -Jod. — 64.0 mg Methylalkohol verbrauchten in 18 h 0.00 ccm n_{10}^{17} -Jod.

Ferner wurde am Beispiel der 2.3.5.6-Tetramethyl-galaktose gezeigt, daß methylierte Hexosen mit freier Aldehydgruppe sich ebenso glatt titrieren lassen wie die freien Zucker selbst. Allerdings erhielten wir erst befriedigende Ergebnisse, als wir von ganz reiner kristallisierte Tetramethyl-galaktose ausgingen (III und IV).

I. 67.1 mg verbrauchten in 15' 3.38 ccm n_{10}^{17} -Jod = 59.48%. — II. 67.1 mg verbrauchten in 15 h 3.42 ccm n_{10}^{17} -Jod = 60.02%. — III. 110.8 mg verbrauchten in 15' 9.26 ccm n_{10}^{17} -Jod = 98.72%. — IV. 110.8 mg verbrauchten in 15' 9.30 ccm n_{10}^{17} -Jod = 99.17%.

J. C. Irvine und A. Cameron⁷⁾ haben gegen Fehlingsche Lösung bei nichtkrystallisierter Tetramethyl-galaktose nur etwa 20% des Reduktionswertes erhalten.

Endlich wurde die Spaltung des β -Methylglucosids verfolgt, um die Brauchbarkeit für die Messung der Spaltungsgeschwindigkeiten festzustellen.

0.5252 g β -Methylglucosid + $\frac{1}{2}$ H₂O wurden in 100 ccm n_{10}^{17} -Salzsäure auf 75° \pm 0.1° gehalten und je 10 ccm = 9.70 ccm bei 15° herauspipettiert.

t'	0	20	40	67	90	129	167	257	400	460
n_{10}^{17} -J	1.58	2.52	3.46	3.91	4.45	4.70	4.90	4.95	4.95	
% Spaltung	31.9	51.0	69.9	79.0	89.9	94.9	99.2	100.0	100.0	

Aus den Daten berechnet sich für α im Mittel 0.0177.

Spaltung des Heptamethyl- β -methyl lactosids.

0.5729 g wurden in 100 ccm 5-proz. Salzsäure im Thermostaten bei 70° \pm 0.75° gehalten und je 5 ccm = 28.64 mg herauspipettiert. Berechneter Verbrauch an n_{10}^{17} -Jodlösung 2.46 ccm.

Stunden	n_{10}^{17} -J	% Spaltung	Stunden	n_{10}^{17} -J	% Spaltung
0	0	0	3.5	0.93	75.9
0.4	0.03	2.4	4.5	1.17	95.0
0.5	0.10	8.2	6.5	1.43	116.7
1.0	0.29	23.7	10.3	1.71	139.5
1.5	0.55	44.9	24	2.26	184.5
1.9	0.31	25.3	30	2.37	193.5
2.2	0.68	55.5	51	2.73	222.8
2.5	0.78	64.5	72	2.44	199.2
3.0	0.82	66.9			

⁷⁾ Soc. 85, 1077 [1904].

Spaltung des Trimethyl- β -methylglucosids.

0.5989 g wurden in 100 ccm 5-proz. Salzsäure im Thermostaten bei $70^\circ \pm 0.75^\circ$ gehalten und je 5 ccm = 29.9 mg herauspipettiert. Berechneter Verbrauch 2.54 ccm n_{10} -Jodlösung.

Stunden	$n_{10} \cdot J$	% Spaltung	Stunden	$n_{10} \cdot J$	% Spaltung
0	0	0	34.0	2.30	90.4
0.5	0	0	48	2.44	96.2
1.0	0.15	5.9	51	2.49	98.0
1.65	0.17	6.7	56	2.50	98.4
3.0	0.38	14.3	57	2.50	98.4
7.3	0.87	34.3	72	2.52	99.2
25.5	2.00	78.7	75.5	2.52	99.2
27.2	2.10	82.7	120	2.55	100.0

Hieraus berechnet sich für α im Mittel 0.001559.

Aus diesen Messungen geht deutlich der große Unterschied in der Geschwindigkeit der Aufspaltung der beiden Bindungen hervor. Während z. B. von dem Lactosid nach 3 Stdn. etwa 66.9 % gespalten sind, sind in der gleichen Zeit nur 14.3 % des Glucosids hydrolysiert. Der große Einfluß der Methylierung geht wiederum aus dem Umstand hervor, daß das einfache β -Methylglucosid in dieser Zeit schon im Betrage von etwa 95 % allerdings bei 75° gespalten ist.

Auf Grund der Vorversuche wurde eine große Reihe von Spaltungen bei Temperaturen zwischen 70° und 80° , Salzsäure-Konzentrationen von 0.3, 4, 5, 5.3 und 7 % und einer Einwirkungsdauer von $1\frac{1}{4}$ —7 Stdn. durchgeführt. Die Abtrennung der Tetramethyl-galaktose geschah nach den Angaben von W. N. Haworth und G. C. Leitch als Anilid. Wie aber bereits von J. C. Irvine und E. L. Hirst⁸⁾ festgestellt wurde, ist die Bildung des Anilids keineswegs eine quantitative und von unbekannten Faktoren stark abhängig. Infolge der Verunreinigung mit Tetramethylgalaktose waren daher die Ausbeuten des im Vorlauf enthaltenen 2.3.6-Trimethyl- β -methylglucosids sehr wechselnd und betrugen 20—40 %.

Als Beispiel wird die Durchführung eines Versuches angeführt: 27 g Heptamethyl- β -methyllactosid wurden $2\frac{1}{4}$ Stdn. mit 5.2 % Salzsäure auf 80° erwärmt, die Tetramethylgalaktose als Anilid abgetrennt (14.8 g = 50 %) und das zurückbleibende Öl destilliert:

$$\begin{array}{llll} \text{I. } 118-130^\circ 0.4-0.6 \text{ mm} & 6.5 \text{ g} = 55 \% & n_D = 1.4583. \\ \text{II. } 130^\circ 0.6 \text{ mm} & \dots & 2.5 \rightarrow = 14.9 \rightarrow & \rightarrow = 1.4629. \\ \text{III. } 135^\circ 0.6 \text{ mm} & \dots & 0.1 \rightarrow = 0.7 \rightarrow & \rightarrow = 1.4640. \end{array}$$

I reduzierte Fehlingsche Lösung nicht und erstarrte bald. Im Gegensatz zu den Angaben von W. N. Haworth und G. C. Leitch konnte auch bei 70° die Spaltung durchgeführt werden, allerdings war dann 7—8-stündigiges Erhitzen erforderlich. Für das mehrfach aus Alkohol umkristallisierte Anilid wurde der Schmp. 202° (J. C. Irvine und D. Mc Nicoll: 1929) gefunden. Löslichkeit in 96-proz. Alkohol: 78° 1:34, 15° 1:150.

b) Mit methylalkoholischer Salzsäure (mitbearbeitet von Hrn. Helmut Firgau): 52.4 g Heptamethyl- β -methyllactosid wurden in 600 ccm 1-proz. Salzsäure enthaltendem Methylalkohol gelöst und 48 Stdn. im Autoklaven auf 100° erhitzt. Es wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, der Methylalkohol abgedampft, in Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Bis auf einen geringen Rückstand ging alles bei $89-114^\circ$ (0.04—0.06 mm) über. Ausbeute 50.6 g = 90.1 %.

⁸⁾ Soc. 121, 1213 [1922].

Zur Trennung wurden 38.0 g des Gemisches ($\frac{9}{100}$ Mol.) mit 13.8 g Pyridin ($\frac{12}{100}$ Mol.) und 17.0 g Benzoylchlorid ($\frac{11}{100}$ Mol.) vermischt und das Gemisch 4 Stdn. bei 80° aufbewahrt. Darauf wurde mit viel Äther versetzt, abfiltriert, zur Entfernung von überschüssigem Benzoylchlorid 12 Stdn. mit Bariumcarbonat und wenig Wasser geschüttelt, schließlich nach Verjagen des Äthers noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt und im Vakuum zur Trockne gebracht. Der in Äther aufgenommene Rückstand war halogenfrei.

I.	88—95° _{0.07—0.088} mm	19 g = 97 %	Tetramethyl-methylgalaktosid	$n_D^{20} = 1.4615$
II.	95—131° _{0.088—0.05} mm	2.1 » = 10 »	»	$n_D^{20} = 1.4850$
III.	131—134° _{0.05—0.027} mm	10.4 » = 39.1 »	Trimethyl-benzoyl-	$n_D^{20} = 1.5150$
IV.	134° _{0.027} mm	12.5 » = 47.0 »	methylglucosid	$n_D^{20} = 1.5060$

Wie Siedepunkt und Brechungsindex zeigen, enthielt Fr. II bereits erhebliche Mengen der Benzoylverbindung. Die Ausbeute an Tetramethyl-methylgalaktosid war demnach eine quantitative, diejenige an Benzoylverbindung (III u. IV) mindestens 86 %.

Zur Abspaltung der Benzoylgruppe wurden 15 g der Benzoylverbindung ($\frac{44}{100}$ Mol.) mit der Lösung von 4 g Natrium ($\frac{174}{100}$ Mol.) in 250 ccm Alkohol 6 Stdn. auf der Maschine unter Zugabe von Glasperlen geschüttelt, vom ausgeschiedenen Natriumbenzoat abfiltriert, mit Salzsäure neutralisiert, bei 40° im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen und destilliert:

I.	93—94° _{0.01—0.05} mm	3.5	27.8 %	$n_D^{20} = 1.4572$
II.	94—95° _{0.04—0.05} mm	3.2	25.4 »	$n_D^{20} = 1.4577$
III.	Rückstand . .	1.7	14.0 »	$n_D^{20} = 1.4582$

Alle drei Frakturen erstarrten.

Das nach Verfahren a) und b) gewonnene Produkt zeigte nach Aufpressen auf Ton und mehrfachem Umkristallisieren aus niedrig-siedendem Petroläther die eingangs angeführten Konstanten. Das Glucosid ist sehr leicht löslich in Wasser und allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Es reduziert auch beim Kochen Fehlingsche Lösung nicht.

0.1504 g Sbst.: 0.2816 g CO₂, 0.1147 g H₂O. — 0.2401 g Sbst.: 0.9601 g AgJ.
C₁₀H₂₀O₆. Ber. C 50.82, H 8.53, O.CH₃ 52.55. Gef. C 51.08, H 8.53, O.CH₃ 52.84.

Abbau des 2.3.6-Trimethyl- β -methylglucosids zur 2.3.6-Trimethyl-glucose.

2.5 g Methylglucosid wurden mit 100 ccm 8-proz. Salzsäure 30' in siedendem Wasser erwärmt, mit der berechneten Menge Bariumcarbonat neutralisiert und bei 40° im Vakuum zur Trockne gebracht. Der in Äther aufgenommene Rückstand ging bei 138—150° (0.04 mm) über und erstarrte sofort. Beim Umkristallisieren aus Äther zeigte der Schmelzpunkt die von J. C. Irvine⁹⁾ beobachtete charakteristische Veränderung und ging schließlich von 110° auf 91.5° konstant hinunter; $n_D = 1.4745$.

2.3.-Trimethyl-5-benzoyl- β -methylglucosid.

3 g Trimethyl-methylglucosid wurden in 1.6 g Pyridin gelöst, 2.5 g Benzoylchlorid hinzugegeben und 6 Stdn. bei 80° stehen gelassen. Nach Verdünnen mit viel Äther und Abfiltrieren des Pyridin-Chlorhydrates wurden 20 ccm Wasser und 7 g Bariumcarbonat zugesetzt, der Äther abdestilliert und noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, um den Rest des Benzoylchlorids zu entfernen. Der Rückstand wurde mit Äther ausgesogen, mit verd. Salzsäure und Sodalösung durchgeschüttelt und nach Trocknung destilliert.

⁹⁾ Soc. 121, 1216 [1922].

$$\text{Sdp.}_{0.08} \text{ 184--135}^\circ, \quad n_D^{20} = 1.5020--1.5028.$$

0.1147 g Sbst.: 0.2514 g CO₂, 0.0709 g H₂O. — 0.7533 g Sbst., 10 h mit alkohol. Kali auf dem Wasserbad erwärmt, verbrauchten 22.19 ccm n_{10}^{20} -KOH.

C₁₇H₃₄O₇. Ber. C 59.98, H 7.12, C₆H₅.CO 31.60. Gef. C 59.80, H 6.91, C₆H₅.CO 31.66.
 $[\alpha]_D^{18} = -23.87^\circ$ in 50-proz. Alkohol bei c = 0.5654.

Die Verbindung ist im Gegensatz zu fast allen übrigen methylierten Zuckern schwer löslich in Wasser.

2.3.6-Trimethyl-5-acetyl- β -methylglucosid.

3.0 g Glucosid wurden in 5.1 g Pyridin gelöst, 2.6 g Essigsäure-anhydrid zugegeben, 4 Stdn. bei 80° stehen gelassen, in Eiswasser gegossen, nach 12-stündigem Stehen 5-mal mit Äther ausgezogen, die ätherischen Auszüge mit verd. Schwefelsäure und Bicarbonat-Lösung durchgeschüttelt, getrocknet und destilliert. Ausbeute 95.8%.

I.	84° _{0.34} mm	0.8 g	22.5 %	$n_D = 1.4470$.
II.	106° _{0.055} mm	1.7 »	47.9 »	» = 1.4478.
III.	106—108° _{0.055} mm	0.9 »	25.4 »	» = 1.4474.

0.1328 g Sbst.: 0.2497 g CO₂, 0.0921 g H₂O. — 0.1429 g Sbst.: 0.2689 g CO₂, 0.0996 g H₂O. — 0.3065 g Sbst. verbrauchten 11.0 ccm n_{10}^{20} -NaOH.

C₁₂H₂₂O₇. Ber. C 51.76, H 7.97, CH₃.CO 15.45.
Gef. » 51.30, 51.34, » 7.76, 7.80, » 15.52.

$[\alpha]_D^{26} = -14.17^\circ$ in Wasser bei c = 1.2352 (Fr. I.).

2.3.5.6-Tetramethyl- β -methylgalaktosid.

50 g Galaktose + 1H₂O ($\frac{1}{4}$ Mol.) wurden in 100 g warmem Wasser gelöst, abgekühlt und bei 25—30° 200 ccm Dimethylsulfat (2 Mol.) und 35 ccm ca. 50-proz. Natronlauge ($\frac{1}{2}$ Mol.) innerhalb 3 Stdn. tropfenweise unter lebhaftem Umrühren zugegeben. Die Lösung reduzierte dann nicht mehr. Unter langsamer Temperatursteigerung auf 70° wurde weiter 35 ccm Natronlauge ($\frac{1}{2}$ Mol.) zugegeben und 4—5 Stdn. auf 70° gehalten. Nun wurde im Vakuum möglichst eingeengt, von etwas ausgeschiedenem Natriumsulfat abfiltriert, dann bei 70° innerhalb 3 Stdn. weiter 200 ccm Dimethylsulfat (1 Mol.) und 140 ccm Natronlauge (2 Mol.) zugegeben, schließl. 1/2 Stde. auf 98° erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde mit Chloroform erschöpfend ausgezogen. Rohausbeute 60.1 g = 95%.

I.	92° _{0.035} mm	27.1 g	42.9 %	$n_D^{20} = 1.4480$.
II.	92—95° _{0.07} mm	27.0 »	42.7 »	» = 1.4512.
III.	95° _{0.07} mm	5.8 »	9.2 »	» = 1.4562.
IV.	Rückstand	0.2 »	0.3 »	—

II.—IV. = 33 g wurden nochmals mit 1.5 Mol. Dimethylsulfat und 3 Mol. Natronlauge behandelt. Rohausbeute 32.5 g.

I.	87° _{0.035} mm	11.5 g	18.2 %	$n_D^{20} = 1.4453$.
II.	86° _{0.020} mm	10.8 »	17.1 »	» = 1.4465.
III.	88° _{0.080} mm	8.0 »	12.6 »	» = 1.4470.
IV.	90° _{0.030} mm	2.0 »	3.2 »	» = 1.4505.

Ausbeute an reinem Produkt 57.4 g = 90.8%.

Nach dem Abpressen auf Ton und mehrfachem Umkristallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther feine Nadeln, leicht löslich in Wasser und allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, auch beim Kochen Fehlingsche Lösung nicht reduzierend.

Schmp. 48—48.5° (J. C. Irvine und A. Cameron, Soc. 85, 1073 [1904]: 44—45°),
 Sdp. 0.035 87°, $n_D^{20} = 1.4420$ (überschmolzen).

$[\alpha]_D^{20} = +19.59^\circ$ in Wasser bei $c = 0.9872$ (Irvine und Cameron: + 30.7°,
 $c = 4.968$).

2.3.5.6 - Tetramethyl- α -galaktose.

a) Aus Tetramethyl- β -methylgalaktosid: 15 g Galaktosid wurden in 150 ccm 8-proz. Salzsäure 15' im siedenden Wasserbad erwärmt, mit der berechneten Menge Bariumcarbonat neutralisiert, bei 40° im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und destilliert:

I.	88—83° 0.11—0.037 mm	2.1 g	13.2 %	$n_D^{20} = 1.4522$.
II.	102° 0.03 mm	3.5 »	22.0 »	» = 1.4623.
III.	101° 0.04 mm	2.2 »	13.3 »	» = 1.4639.
IV.	96° 0.028 mm	1.9 »	12.8 »	» = 1.4639.
V.	95° 0.011 mm	1.7 »	12.7 »	» = 1.4638.

Alle Fraktionen reduzierten Fehlingsche Lösung. II.—V. erstarrten innerhalb 7 Tagen. Nach Abpressen auf Ton und mehrfachem Umkristallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther wurden die eingangs angegebenen Konstanten gefunden. Kurze, am Ende abgeschrägte Säulen.

0.1285 g Sbst.: 0.2391 g CO₂, 0.0980 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₆. Ber. C 50.82, H 8.53. Gef. C 50.76, H 8.46.

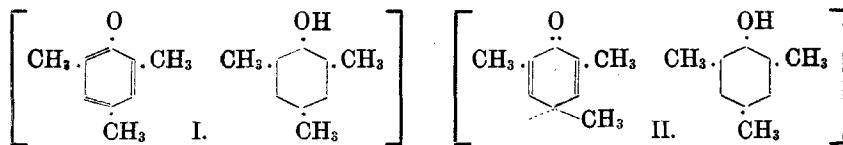
b) Aus Tetramethyl-galaktose-anilid: 24.2 g Anilid wurden in 1000 ccm Wasser aufgeschämmmt, 1 ccm 1/10-Salzsäure zugegeben und Wasserdampf eingeleitet, bis die Chlorkalk-Probe negativ ausfiel, bei 40° im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Das Öl ging bei 118°(0.05 mm) bis 125°(0.1 mm) über, $n_D = 1.4640—1.4660$ und erstarrte nach Impfen. Ausbeute 17.7 g = 96.5 %.

324. Stefan Goldschmidt und Hanns Bernard: Über die Dehydrierung des Mesitols.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 23. Juli 1923.)

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über einwertigen Sauerstoff¹) beabsichtigen wir, die Oxydation des Mesitols zu studieren, als eine Arbeit von Porter und Thurber²) über den gleichen Gegenstand erschien. Diese erhielten durch Oxydation des Mesitols in benzolischer Lösung mit Silberoxyd bei 50° einen roten, krystallisierten Körper, dem sie auf Grund von Elementaranalyse, Molekulargewichts-Bestimmung und Titration mit Zinnchlorür die Formel I oder II erteilten.



¹⁾ Goldschmidt, B. 55, 3195 [1922]; Goldschmidt und Schmidt, B. 55, 3197 [1922].

²⁾ Am. Soc. 43, 1194 [1921]; C. 1921, III 626.