

vielleicht bimolekular ist oder eine andere Verteilung der Doppelbindungen besitzt als die Lösungen<sup>7)</sup>. Die Absorption der alkalischen Salze aromatischer Säuren pflegt sonst gegenüber der der freien Säure mehr gegen ultraviolett hin zu liegen, ähnlich wie die Färbungen der Polyen-carbonsäuren bei der Salzbildung zurückgehen<sup>8)</sup>.

4.748 mg Sbst.: 13.970 mg CO<sub>2</sub>, 1.970 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (314.11). Ber. C 80.23, H 4.49. Gef. C 80.25, H 4.64.

### 277. Percy Brigl und Hans Grüner: Kohlenhydrate, XIII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Neue Benzal- und Benzoyl-Derivate der Glucose.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule, Hohenheim.]

(Eingegangen am 22. Juli 1932.)

Kürzlich wurde<sup>1)</sup> eine neue Benzoylierungsmethode beschrieben, die, mit Hilfe von Borsäure arbeitend, es gestattete, in Zucker-Derivaten nur einzelne Hydroxyle durch Benzoyl zu besetzen. Bei der Glucose wurden ein Di- und ein Tri-benzoat erhalten. In diesem Zusammenhange interessierten uns andere partiell benzoylierte Glucosen mit eindeutig bestimmter Eintrittsstelle der Benzoylgruppe.

Von der Monoaceton-glucose aus ist bereits eine Reihe von Benzoyl-glucosen dargestellt worden, die ihre Benzoylgruppen aber an den Kohlenstoffatomen 3, 5 oder 6 tragen. Um zu solchen Benzoaten zu kommen, in denen die Hydroxyle der ersten drei Kohlenstoffatome besetzt waren, wandten wir uns dem Studium des Benzoats der Benzal-glucose zu. Die Synthese der Benzal-glucose, die schon von früheren Autoren<sup>2)</sup> vergeblich versucht worden ist, ist Zervas<sup>3)</sup>, der im Laboratorium von M. Bergmann arbeitete, gelungen. Er zeigte gleichzeitig, daß es sich um eine Monobenzal-glucose handelte, deren Benzalrest die Stellung 4.6- besetzte. Wir können diesen Schluß nur durchaus bestätigen, da uns eine Verknüpfung des Materials mit dem früher von uns<sup>1)</sup> beschriebenen 2.3-Dibenzoyl-4.6-diacetyl- $\beta$ -Methyl-glucosid gelang. Es gehört damit die Benzal-glucose in die gleiche Reihe hinein, wie die Benzalderivate der Methyl-glucoside<sup>4)</sup>.

Diese Benzal-glucose führten wir in ihr Tribenzoat über. Durch Ablösung des Benzalrestes kommt man zur krystallisierten 1.2.3-Tribenzoyl-glucose. Benzoyliert man diese weiter, so entsteht  $\beta$ -Pentabenzoyl-glucopyranose, wodurch in dem Ausgangsmaterial der normale 1.5-Ring bewiesen ist. Acetylierung der Tribenzoyl-glucose ließ zwei Acetyle in 4 und 6 eintreten. Wurde dagegen das Benzal-glucose-tribenzoat direkt mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Chlorzink oder besser etwas Schwefelsäure behandelt, so wurde nicht nur der Benzalrest durch zwei Acetyle ersetzt, sondern gleichzeitig auch das Benzoyl in der 1-Stellung. Man bekommt die

<sup>7)</sup> Anthrafuchson ist auch im festen Zustande trimer, in Lösung monomolekular: Padova, Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 121 [1906], **149**, 217 [1909].

<sup>8)</sup> R. Kuhn u. M. Hoffer, B. **63**, 2164 [1930].

<sup>1)</sup> Brigl u. Grüner, Kohlenhydrate, XII. Mitteil.: A. **495**, 60 [1932].

<sup>2)</sup> van Ekenstein u. Blanksma, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **25**, 153 [1906].

<sup>3)</sup> Zervas, B. **64**, 2289 [1931].

<sup>4)</sup> Freudenberg, Toepffer u. Andersen, B. **61**, 1753 [1928]; Ohle u. Spencker, B. **61**, 2387 [1928].

1.4.6-Triacetyl-2.3-dibenzoyl-glucose. Diese Ablösung des ersten Benzoyls ist nichts Anomales, denn auch die Pentabenzoyl-glucose ergibt unter gleichen Bedingungen die schon früher<sup>5)</sup> beschriebene 1-Acetyl-tetrabenzoyl-glucopyranose. Behandelt man die 1.2.3-Tribenzoyl-4.6-diacetyl-glucose, die 2.3-Dibenzoyl-1.4.6-triacetyl-glucose oder direkt das Benzal-glucose-tribenzoat mit Bromwasserstoff-Eisessig, so erhält man den entsprechenden Bromkörper, der seinerseits wieder leicht Brom gegen Methoxyl vertauschen läßt. Man erhält so, was für die Konstitution wichtig ist, das schon<sup>1)</sup> bekannte 2.3-Dibenzoyl-4.6-diacetyl- $\beta$ -Methyl-glucosid, von dem schon oben die Rede war. Daß bei den mancherlei Umwandlungen keine Wanderung von Säuregruppen erfolgt ist, ergibt sich daraus, daß die Tribenzoyl-glucose durch Kupplung mit Benzaldehyd-Chlorzink leicht wieder in das Benzal-tribenzoat verwandelt werden konnte.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen interessierte uns ein Benzal-derivat, das Levene<sup>6)</sup> beschrieben hat. Durch Erhitzen der Monoaceton-glucose mit Benzaldehyd auf 140–170° bei Gegenwart von Natriumsulfat erhielt er, in allerdings schlechter Ausbeute, ein Produkt, das er für „1.2-Monoaceton-5.6-benzal-glucufuranose“ erklärte. Wir erhielten das gleiche Produkt in besserer Ausbeute durch Kondensation der Monoaceton-glucose mit Benzaldehyd und Chlorzink. Die durch diese verbesserte Darstellung erleichterte Untersuchung des Materials ergab allerdings, daß es anders zu definieren ist, nämlich als 1.2-Monoaceton-3.5-benzal-glucufuranose. Es ist also auch in diesem Falle der Benzalrest nicht von benachbarten Hydroxylen gebunden worden, sondern wie bei den Methyl-glucosiden und der Glucose selber von zwei um ein Kohlenstoff weiter auseinanderstehenden Hydroxylen. Der Beweis war dadurch zu erbringen, daß sich die Monoaceton-benzal-glucose sowohl benzoylieren wie acetylieren ließ und dieselben Produkte erhältlich waren, wenn man vom 6-Benzooat<sup>7)</sup> bzw. vom 6-Acetat<sup>8)</sup> der Monoaceton-glucose ausging und diese mit Benzaldehyd kuppelte, während das entsprechende 3-Acetyl-Derivat<sup>8)</sup> sich nicht mit Benzaldehyd kondensieren ließ. Ein weiterer Beweis für die angenommene Struktur liegt darin, daß sich das Benzoat der Monoaceton-benzal-glucose durch salzsäure-haltiges Aceton unter Ablösung des Benzalrestes in die 6-Benzoyl-monoaceton-glucose überführen ließ. Es ist wenig wahrscheinlich, daß in beiden Fällen eine Wanderung des Acyls einmal in die 6-Stellung, das anderemal in die 3-Stellung erfolgt sein soll. Es liegt also in der Monoaceton-benzal-glucose eine Substanz mit freier 6-Stellung vor. Ein von Levene<sup>6)</sup> daraus dargestellter Phosphorsäure-ester der Glucose ist danach der 6-Phosphorsäure-ester, mit welcher Annahme gewisse Schwierigkeiten verschwinden, die bezüglich der Verseifungs-Geschwindigkeit bei der Annahme eines 3-Phosphorsäure-esters nach Levene auftreten. Bei richtiger Definition dieses Benzal-Derivates hätte man also schon 1923 ein Produkt mit freier 6-Stellung in Händen gehabt, das zu mancherlei Synthesen in der Zuckergruppe hätte Verwendung finden können.

<sup>5)</sup> Brigl u. Keppler, Ztschr. physiol. Chem. 180, 58 [1929].

<sup>6)</sup> Levene u. Meyer, Journ. biol. Chem. 57, 319 [1923].

<sup>7)</sup> H. Ohle, B. 57, 403 [1924].

<sup>8)</sup> Josephson, A. 472, 217 [1929]; vergl. a. Ohle, Euler u. Lichtenstein, B. 62, 2885 [1929]. <sup>9)</sup> Levene u. Meyer, Journ. biol. Chem. 53, 431 [1922].

Zu einem Produkt mit voraussichtlich freier 4-Stellung, was ja von gleichem Standpunkt aus nicht ohne Interesse ist, sind wir dadurch gekommen, daß wir die oben beschriebene 1.2.3-Tribenzoyl-glucose mit 1 Mol. Benzoylchlorid und Pyridin weiter behandelten. Man erhält ein gut krystallisierendes Tetrabenzoat. Es ist wohl ziemlich sicher, daß von den beiden freien Hydroxylen des Tribenzoats die primäre Alkoholgruppe in der Stellung 6 bevorzugt besetzt wird. Es läge also 1.2.3.6-Tetrabenzoyl-glucose vor. Dieser Schluß wird bestätigt durch weitere Acetylierung, wobei ein Acetat entsteht, verschieden von der schon bekannten<sup>10)</sup> 6-Acetyl-1.2.3.4-tetrabenzoyl-glucose. Der Körper kann nur noch 4-Acetyl-1.2.3.6-tetrabenzoyl-glucose sein. Die leichte Darstellung des Tetrabenzoats lädt zu weiteren Untersuchungen ein, die wir uns vorbehalten möchten.

Die Untersuchung wurde wesentlich gefördert durch die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (H. Grüner) durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken möchten.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1.2.3-Tribenzoyl-benzal-glucose.

Bei der Darstellung der Benzal-glucose wurde das durch Kondensation der Komponenten erhaltene Rohprodukt mit Wasser und Äther gewaschen und dann aus Essigester umkrystallisiert, während Zervas<sup>3)</sup> zur Reinigung Umlösen aus schwach ammoniakalischem Wasser benutzt; der Schmelzpunkt unseres Präparates liegt etwas tiefer (172°), dafür ist aber das Produkt etwas stärker rechtsdrehend, denn es wird in Äthylalkohol eine Anfangsdrehung von +39.6° beobachtet, die langsam auf +4.3° sinkt, während Zervas eine schwache Rechtsdrehung in eine Linksdrehung (−4°) übergehen sah.

10 g Benzal-glucose werden in 30 g Pyridin gelöst und tropfenweise unter Kühlung mit 18 ccm Benzoylchlorid versetzt. Das Gemisch wird 30 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Nach dem Eingießen in Wasser und Verreiben bis zur Krystallisation wird das Reaktionsprodukt aus Alkohol umgelöst. Haarförmige Krystalle, zum Teil zu dicken Büscheln verwachsen. Nach 3-maliger Krystallisation aus Alkohol wird nochmals aus Aceton unter Zusatz von etwas Wasser umgelöst. Schmp. 193°.

0.1775 g Sbst.: 0.4561 g CO<sub>2</sub>, 0.0795 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub> (580.2). Ber. C 70.32, H 4.86. Gef. C 70.08, H 5.01.

$[\alpha]_D = (-0.31^\circ \times 10) : (2 \times 0.1453) = -10.6^\circ$  (in Chloroform).

Leicht löslich in Chloroform, gut in Aceton, Äther, Essigester, Benzol, heißem Methanol, äußerst wenig in Ligroin und Petroläther. Reduziert Fehlingsche Lösung bei längerem Kochen.

Dasselbe Benzoylprodukt wird bei wäßrig-alkalischer Benzoylierung der Benzal-glucose erhalten. Aus Alkohol Krystalle vom Schmp. 193°, Misch-Schmp. zeigt keine Depression.

$[\alpha]_D = (-0.39^\circ \times 10) : (2 \times 0.1434) = -13.6^\circ$  (in Chloroform).

<sup>10)</sup> Josephson, B. 62, 317 [1929].

## 1.2.3-Tribenzoyl-glucose.

16 g Tribenzoyl-benzal-glucose werden in 200 ccm Aceton gelöst, dazu 10 ccm 2-n. HCl gegeben. Das Gemisch wird 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. auf dem Wasserbade bei ca. 50° gehalten. Danach wird mit Bariumcarbonat neutralisiert, filtriert und das Filtrat unter Zusatz von etwas Bariumcarbonat auf dem Wasserbade eingengt. Dann wird mit viel Wasser gefällt und das ausgefallene Öl mit Chloroform extrahiert. Die Chloroform-Lösung wird 1-mal mit Wasser gewaschen, getrocknet, verdampft und der ölige Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält so kugelige Krystalle, die nach weiterem Umkrystallisieren bei 107–108° schmelzen, nachdem bei 104° leichtes Sintern zu beobachten ist. Sie enthalten Krystall-Benzol, das bei 6-stdg. Aufbewahren in der Trockenpistole bei 76° nicht abgegeben wird.

0.1572, 0.1588 g Sbst.: 0.3852, 0.3903 g CO<sub>2</sub>, 0.0694, 0.0694 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>,  $\frac{1}{3}$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (518.2). Ber. C 67.18, H 5.06. Gef. C 66.83, 67.03, H 4.84, 4.89.

$[\alpha]_D = (+1.48^\circ \times 10) : (2 \times 0.2406) = +30.8^\circ$  (in Chloroform).

Bei 111° (siedendes Toluol) tritt in der Trockenpistole ein Gewichtsverlust von 0.0083 g aus 0.1541 g Sbst. nach 5 Stdn. ein. Die Substanz ist dann amorph, der Gewichtsverlust beträgt 5.38 %, ber. für  $\frac{1}{3}$  Mol. Krystall-Benzol 5.01 %.

0.1457 g Sbst. (amorph, benzol-frei): 0.3514 g CO<sub>2</sub>, 0.0635 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub> (492.2). Ber. C 65.84, H 4.91. Gef. C 65.78, H 4.88.

$[\alpha]_D = +33.1^\circ$  (berechnet)

Die Tribenzoyl-glucose reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen. Sie ist gut löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester, heißem Methanol, wenig in Äther, sehr wenig in Petroläther und Ligroin.

Rückverwandlung in Tribenzoyl-benzal-glucose: 1 g Tribenzoyl-glucose +  $\frac{1}{3}$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> werden mit 3 g Benzaldehyd und 1 g wasser-freiem Chlorzink 2 Stdn. geschüttelt. Aufarbeitung wie üblich mit Wasser und Petroläther, der krystallisierte Rückstand wird aus Alkohol umgelöst. Ausbeute 1 g. Schmp. 193°,  $[\alpha]_D = -11.3^\circ$  in Chloroform.

## 2.3-Dibenzoyl-triacetyl-glucose.

2 g Tribenzoyl-benzal-glucose werden mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen. Zur Suspension werden 2 g Chlorzink gegeben, wonach rasch Lösung eintritt. Die Lösung wird noch 20 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen, wobei sie sich rotgelb färbt. Zur Aufarbeitung wird in Wasser gegossen, nach kräftigem Verreiben wird das zuerst dünne Öl zäh. Das Verreiben mit Methylalkohol liefert Krystalle, die nach wiederholtem Umlösen aus demselben Mittel bei 167–168° schmelzen.

Dieselbe Substanz wird in besserer Ausbeute und gleich in reinerer Form erhalten, wenn zur Reaktion mit Essigsäure-anhydrid statt Chlorzink 2 Tropfen konz. Schwefelsäure verwendet werden. Nach 1-tägigem Stehen bei Zimmer-Temperatur wird wieder in Wasser gegossen, das zuerst ausgeschiedene Öl krystallisiert rasch. Nach 1-maligem Umlösen aus Methylalkohol schmelzen die Nadeln bei 168°.

0.1644 g Sbst.: 0.3659 g CO<sub>2</sub>, 0.0739 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub> (514.2). Ber. C 60.70, H 5.01. Gef. C 60.70, H 5.03.

$[\alpha]_D = (+2.74^\circ \times 10) : (2 \times 0.1048) = +130.7^\circ$  (in Chloroform).

Fehlingsche Lösung wird in der Wärme nach Zusatz von etwas Alkohol leicht reduziert. Die Dibenzoyl-triacetyl-glucose ist gut löslich in

Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, heißem Alkohol, schwer in Äther, sehr wenig in Petroläther.

Daß der hier bei der Darstellung anzunehmende Austausch von Benzoyl gegen Acetyl am Kohlenstoff 1 leicht erfolgt, zeigt der folgende Versuch zur Darstellung der 1-Acetyl-tetrabenzoyl-glucose: 3 g Pentabenzoyl-glucose werden mit 15 g Essigsäure-anhydrid übergossen und zur Suspension 3 g wasser-freies Chlorzink zugesetzt. Das Gemisch wird unter öfterem Umschütteln 5 Tage bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Die dunkelbraune Lösung wird dann in viel Eiswasser gegossen, wobei nach kräftigem Verreiben eine krystallinische Masse erhalten wird. Diese wird in wenig Äther gelöst, wobei ein Rest von unverändertem Pentabenzoyl zurückbleibt; nach dem Trocknen wird der Äther verdampft und der Rückstand mehrmals aus viel heißem Alkohol umgelöst. Die erhaltenen derben Krystalle schmelzen bei 160—161°.

0.1598 g Sbst.: 0.3966 g CO<sub>2</sub>, 0.0672 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>11</sub> (638.24). Ber. C 67.69, H 4.74. Gef. C 67.69, H 4.71.

$[\alpha]_D = (+4.99^\circ \times 10) : (2 \times 0.2732) = +91.3^\circ$  (in Chloroform).

Nach einem experimentellen Vergleich ist die Substanz identisch mit der von Brigl und Keppler<sup>5)</sup> kurz beschriebenen 1-Acetyl-tetrabenzoyl-glucose, die bei weiterer Reinigung Schmp. 160—161° und  $[\alpha]_D = +90.6^\circ$  zeigt.

### 2.3-Dibenzoyl-4.6-diacetyl- $\beta$ -Methyl-glucosid.

5 g Tribenzoyl-benzal-glucose werden mit 10 g Bromwasserstoff-Eisessig bis zur Lösung geschüttelt. Nach 20-stdg. Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur wird die Lösung mit Chloroform verdünnt und in viel Eiswasser gegossen. Die Chloroform-Lösung wird noch 2-mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Das zurückbleibende Öl wird bis zum Zähwerden mit Petroläther verrieben, dann in der 4-fachen Menge Methylalkohol gelöst und mit Silbercarbonat geschüttelt. Aus der methylalkohol. Lösung krystallisiert nach Abfiltrieren von den Silbersalzen und starkem Einengen das Dibenzoyl-diacetyl- $\beta$ -Methyl-glucosid aus. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol ist der Schmp. 133°, der Misch-Schmp. mit dem aus Benzal- $\beta$ -Methyl-glucosid dargestellten Körper<sup>1)</sup> ergab keine Depression.

$[\alpha]_D = (+2.40^\circ \times 10) : (2 \times 0.1523) = +78.8^\circ$  (in Chloroform).

Derselbe Körper entsteht auch aus der vorhergehend beschriebenen 2.3-Dibenzoyl-triacetyl-glucose, sowie aus der im folgenden beschriebenen 1.2.3-Tribenzoyl-diacetyl-glucose durch Behandlung mit Bromwasserstoff-Eisessig und Silbercarbonat-Methylalkohol.

### 1.2.3-Tribenzoyl-diacetyl-glucose.

2 g Tribenzoyl-glucose +  $\frac{1}{3}$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> werden wie üblich mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid durch 1-tägiges Stehenlassen bei Zimmer-Temperatur acetyliert. Nach der normalen Aufarbeitung werden aus Alkohol Krystalle vom Schmp. 174° erhalten. Ausbeute 2 g.

0.1300 g Sbst.: 0.3085 g CO<sub>2</sub>, 0.0563 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>O<sub>11</sub> (576.2). Ber. C 64.6, H 4.90. Gef. C 64.7, H 4.85.

$[\alpha]_D = (+0.97^\circ \times 10) : (2 \times 0.1325) = +36.6^\circ$  (in Chloroform).

Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, gut in Äther, heißem Methanol, sehr wenig in Ligroin und Petroläther. Fehlingsche Lösung wird beim Kochen nach Zusatz von Alkohol reduziert.

## 1.2.3.6-Tetrabenzoyl-glucose.

5.2 g Tribenzoyl-glucose +  $\frac{1}{3}$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ( $\frac{1}{100}$  Mol.) werden in 12 ccm Pyridin gelöst und dazu unter Kühlung 1.4 g Benzoylchlorid ( $\frac{1}{100}$  Mol.) eingetropft. Das Gemisch wird 2 Tage bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Nach dieser Zeit wird mit Eiswasser versetzt, wobei das ausgeschiedene Reaktionsprodukt bald krystallinisch erstarrt. Das scharf abgesaugte Reaktionsprodukt wird mit wenig kaltem Benzol digeriert, das wenig unverändertes Ausgangsmaterial zurückläßt. Die Tetrabenzoyl-glucose kann aus der eingegengten Benzol-Lösung durch Versetzen mit Ligroin oder durch Umkrystallisieren des beim Verdampfen des Benzols bleibenden Rückstandes aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 153–154° erhalten werden. Ausbeute 3.5 g.

0.1557 g Stbst.: 0.3919 g CO<sub>2</sub>, 0.0654 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub> (596.22). Ber. C 68.43, H 4.73. Gef. C 68.64, H 4.70.

$[\alpha]_D = (+0.67^\circ \times 10) : (2 \times 0.1242) = +27.0^\circ$  (in Chloroform).

Die Tetrabenzoyl-glucose reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen wenig. Sie ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, heißem Methylalkohol, gut in Äther und Benzol, sehr wenig in Ligroin und Petroläther.

## 4-Acetyl-tetrabenzoyl-glucose.

1.2 g Tetrabenzoyl-glucose werden in 5 g Pyridin gelöst und 2 g Essigsäure-anhydrid zugesetzt. Nach 1-tägigem Stehen bei Zimmer-Temperatur wird wie üblich in Wasser gegossen, wobei das Reaktionsprodukt sofort krystallisiert. Umlösen aus Alkohol ergibt Krystalle vom Schmp. 149–150°. Ausbeute 1.2 g.

0.1642 g Stbst.: 0.4081 g CO<sub>2</sub>, 0.0689 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>O<sub>11</sub> (638.24). Ber. C 67.69, H 4.74. Gef. C 67.78, H 4.70.

$[\alpha]_D = (+2.07^\circ \times 10) : (2 \times 0.1881) = +55.0^\circ$  (in Chloroform).

Die Acetyl-tetrabenzoyl-glucose reduziert Fehlingsche Lösung nach Zusatz von etwas Alkohol beim Kochen sehr wenig. Sie ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, gut in Benzol, schwerer in Äther und heißem Methanol, äußerst wenig in Ligroin und Petroläther.

## 3.5-Benzal-monoaceton-glucose.

5 g Monoaceton-glucose werden mit 12 g Benzaldehyd und 4 g wasser-freiem Chlorzink 3 Stdn. geschüttelt. Zur Aufarbeitung wird mit Wasser und Petroläther mehrmals durchgeschüttelt, die dabei entstehenden Krystalle werden abgesaugt und aus Wasser oder Benzol umgelöst. Sie schmelzen bei 140°. Ausbeute 3.8 g.

$[\alpha]_D = (+0.92^\circ \times 10) : (2 \times 0.1966) = +23.4^\circ$  (in Chloroform).

Levene<sup>8)</sup> \*) findet Schmp. 144° und  $[\alpha]_D = +22^\circ$ ; die Körper sind offensichtlich identisch.

0.1789 g Stbst.: 0.4097 g CO<sub>2</sub>, 0.1058 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> (308.16). Ber. C 62.31, H 6.54. Gef. C 62.45, H 6.62.

Die Benzal-monoaceton-glucose ist gut löslich in Methylalkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Essigester, warmem Alkohol, sehr schwer in Ligroin und Petroläther.

## 6-Benzoyl-3.5-benzal-monoaceton-glucose.

Die Benzoylierung mit Benzoylchlorid und Pyridin während 2 Tagen bei Zimmer-Temperatur liefert nach der üblichen Aufarbeitung aus Alkohol Krystalle vom Schmp. 124°.

$$[\alpha]_D = (+0.17^\circ \times 10) : (2 \times 0.2452) = +3.5^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

0.1607 g Subst.: 0.3961 g CO<sub>2</sub>, 0.0830 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub> (412.2). Ber. C 66.96, H 5.87. Gef. C 67.2, H 5.8.

Die Benzoyl-benzal-monoaceton-glucose ist sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, gut in Äther und heißem Methylalkohol, sehr wenig in Ligroin und Petroläther. Durch Salzsäure wird daraus Benzaldehyd abgespalten und 6-Benzoyl-monoaceton-glucose gebildet.

3.6 g Benzoyl-benzal-monoaceton-glucose werden in 30 ccm Aceton gelöst, 3 ccm 2-n. HCl zugesetzt, und die Lösung 3 Stdn. bei 40° auf dem Wasserbade gehalten. Nach dieser Zeit wird, ohne die Säure zu neutralisieren, in Wasser gegossen, wobei das Reaktionsprodukt krystallisiert ausfällt. Aus wenig Alkohol werden Nadeln vom Schmp. 194—195° erhalten in einer Ausbeute von 1.6 g. Der Misch-Schmp. mit 6-Benzoyl-monoaceton-glucose von demselben Schmp. ist ohne Depression.

$$[\alpha]_D = (+0.30^\circ \times 10) : (2 \times 0.1843) = +8.14^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Umgekehrt läßt sich 6-Benzoyl-3.5-benzal-monoaceton-glucose aus 6-Benzoyl-monoaceton-glucose erhalten:

2 g 6-Benzoyl-monoaceton-glucose werden mit 8 g Benzaldehyd und 2 g Chlorzink 2 Stdn. geschüttelt. Zur Aufarbeitung wird mit Wasser und Petroläther geschüttelt und das Reaktionsprodukt nach dem Absaugen aus Alkohol krystallisiert. Man erhält 1.2 g 6-Benzoyl-benzal-monoaceton-glucose vom Schmp. und Misch-Schmp. 124°. Die Trennung von unverändertem Ausgangsmaterial geschah durch Digerieren mit kaltem Benzol, in dem die 6-Benzoyl-monoaceton-glucose äußerst schwer löslich ist.

$$[\alpha]_D = (+0.21^\circ \times 10) : (2 \times 0.3102) = +3.4^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

## 6-Acetyl-3.5-benzal-monoaceton-glucose.

Bei der Acetylierung mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid durch Stehenlassen bei Zimmer-Temperatur während 24 Stdn. liefert die Benzal-monoaceton-glucose das Acetylprodukt, das aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 126—127° erhältlich ist.

0.1540 g Subst.: 0.3481 g CO<sub>2</sub>, 0.0861 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (350.18). Ber. C 61.68, H 6.33. Gef. C 61.65, H 6.26.

$$[\alpha]_D = (+0.44^\circ \times 10) : (2 \times 0.1867) = +11.8^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Die Löslichkeit ist ganz entsprechend der der Benzoyl-benzal-monoaceton-glucose.

Dieselbe Verbindung entsteht aus 6-Acetyl-monoaceton-glucose ganz entsprechend wie das Benzoyl-Derivat durch Kondensation mit Benzaldehyd mittels Chlorzinks.

Die 3-Acetyl-monoaceton-glucose<sup>a)</sup> läßt sich mit Benzaldehyd und Chlorzink unter den angegebenen Bedingungen nicht kondensieren.