

$[\alpha]_D^{18}$ in Wasser, kurz nach der Auflösung $= (0.54^0 \times 0.9050) : (0.5 \times 0.0182 \times 1.00) = -53.7^0$. α_D^{18} nach 70 Stdn. $= -0.68^0$, $[\alpha]_D^{18} = -67.6^0$ (Gleichgewichts-Wert).

Wird das Dimethyl-anhydro-methylhexosid mit 2-n. Salzsäure auf dem Wasserbade 2 Stdn. erwärmt, die Säure nachher mit Natriumacetat neutralisiert, *p*-Nitrophenyl-hydrazin und Eisessig zugesetzt und weiter erwärmt, so beginnt die Abscheidung eines Osazons schon nach wenigen Minuten. Das Produkt ließ sich nicht reinigen. Es löst sich in Alkalien mit indigo-blauer Farbe, was für Nitrophenyl-osazone bezeichnend ist. Das Rohprodukt enthält indessen nur 1.7% OCH₃, während ein Dimethyl-chlorhexose-Nitrophenyl-osazon 12.25, die entsprechende Monomethyl-Verbindung 6.5% verlangen würde.

Aus dem Aceto-anhydro-bromoglucose von Reichel und Erdös³⁾ wurde, durch Schütteln der Verbindung mit absol. Methanol und trocknem Silbercarbonat bis zum Verschwinden des Broms aus der Lösung, ein nicht krystallisierendes Öl erhalten, das nach längerem Aufbewahren im Exsiccator zu einer glasartigen Masse erstarrte. Auch Impfen mit dem gut krystallisierenden Dia cetyl-anhydro- β -methylhexosid führte keine Krystallisation herbei.

Der Rockefeller Foundation sei für die gewährte Research Fellowship auch an dieser Stelle ergebenst gedankt.

86. M. H. Palomaa und Aini Salonen: Studien über äther-artige Verbindungen, XII. Mitteil.¹⁾: Zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Acetal-Hydrolyse.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]

(Eingegangen am 3. Februar 1934.)

Die Geschwindigkeit der Acetal-Hydrolyse ist in den meisten Fällen durch Bestimmung der Menge des entstandenen Aldehyds ermittelt worden²⁾. Diese Methode wird jedoch mit der Größe der Geschwindigkeit schon deshalb unsicher, weil die Bestimmung der jeweiligen Aldehyd-Menge solche Reaktionen voraussetzt, die selbst Zeit-Reaktionen sind. Die unter diesen Bedingungen ausgeführten Messungen ergaben dementsprechend bisweilen nur mehr oder weniger grobe Annäherungs-Werte für die Geschwindigkeit³⁾. Man kann durch gewisse Maßregeln die zufälligen Fehler einschränken⁴⁾, aber die Unsicherheit wegen der möglichen systematischen Fehler bleibt bestehen. Um den letztgenannten Fehlern aus dem Wege zu gehen, haben wir Versuche mit einem rein physikalischen Mittel, nämlich mit der schon früher zu diesem Zwecke angewandten Methode der Volum-Änderung des Reaktions-Gemisches⁵⁾, angestellt. Unser Bestreben

¹⁾ XI. Mitteil.: Palomaa u. Toukola, B. **66**, 1629 [1933].

²⁾ vergl. die ausführlichen Untersuchungen von Skrabal u. Mitarbeitern in Ztschr. physikal. Chem. **99**, 290 [1921], **111**, 98, 109 [1924], **122**, 349 [1926]; weiter Salmi, Annal. Univ. Aboensis A **3**, Nr. 3 [1932]; Leuther, Monatsh. Chem. **60**, 317 [1932]; s. a. Delépine, Bull. Soc. chim. France [3] **25**, 346, 364 [1901].

³⁾ Skrabal u. Schiffner, Ztschr. physikal. Chem. **99**, 295 [1921]; Skrabal u. Mirtl, ibid. **111**, 102 [1924].

⁴⁾ IX. Mitteil.: Palomaa u. Aalto, B. **66**, 472 [1933].

⁵⁾ Brönsted u. Wynne-Jones, Transact. Faraday Soc. **25**, 59 [1929], haben die Hydrolysen-Geschwindigkeit einiger Orthosäure-ester und daneben auch des Acetals und Ketals dilatometrisch gemessen. Brönsted u. Grove, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1394 [1930], haben entsprechende Messungen mit Dimethyl-acetal, Dimethyl-isobutyral und Äthylen-acetal ausgeführt.

ging weiter darauf hin, ein einfaches und handliches Dilatometer für diese und für die kinetischen Messungen im allgemeinen ausfindig zu machen.

Die dilatometrische Methode zur Bestimmung der Reaktions-Geschwindigkeit ist vielfach und insbesondere in solchen Fällen, in denen die gewöhnlichen analytischen Methoden versagen, angewendet worden⁶⁾. Man kennt ferner mehrere für die kinetischen Messungen konstruierte Dilatometer⁷⁾. Die Verschiedenheiten derselben sind in erster Linie von den Teilen bedingt, welche das Vermischen der Reaktions-Partner und die Einfüllung der Mischung vermitteln. Diese beiden Aufgaben haben in dem neuen Dilatometer eine verhältnismäßig einfache Lösung gefunden.

Die Konstruktion des Dilatometers ergibt sich aus der nebenstehenden Abbildung. Ein capillares Meßrohr steht mit einem Flüssigkeits-Behälter und dieser durch ein gebogenes enges Rohr mit einem zweiten Flüssigkeits-Behälter in Verbindung. Die letztgenannte Verbindung kann mit Hilfe eines Kegel-Ventils gesperrt und geöffnet werden. Die Spindel des Ventils besteht aus dem geschliffenen Ende eines langen Glasstabs. Dieser ragt aus dem oberen rohrförmigen Behälter heraus und dient als Handgriff beim Schließen und Öffnen des Ventils. Zu dem Apparat gehört weiter ein Rührer im oberen Behälter. Dazu eignet sich z. B. ein dünner Glasstab mit angeschmolzener Platin-Spirale. Ein Kork-Pfropfen mit den nötigen Bohrungen und eine Feder als Halter für die Spindel vervollkommen evtl. die Ausrüstung.

Die zu messende Flüssigkeit wird aus dem oberen Behälter durch Betätigung des Ventils zufließen gelassen, bis sie die gewünschte Höhe im Meßrohr erreicht. Ist das Ventil gut geschliffen und poliert und mit einem passenden Verdichtungs-Mittel überstrichen, so hält es ohne weiteres dicht; will man besonders sicher gehen, so kann man Quecksilber darüber gießen. Beim Ablesen des jeweiligen Standes des Meniscus wartet man zweckmäßig ab, bis er gerade einen Teilstrich erreicht, und notiert dann die Zeit (vergl. Åkerlöf, 1. c.).

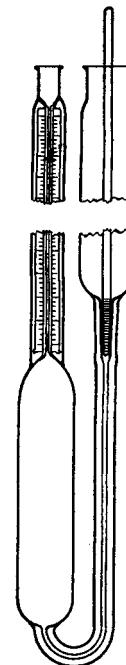
Die Kapazität unserer Dilatometer betrug 30—40 ccm, der Durchmesser des Meßrohrs etwa 0.5 mm. Für eine Temperatur-Differenz von 0.01° berechnet sich bei der Füllung mit Wasser die Verschiebung des Meniscus zu annähernd 0.4 mm bei 20°. Die Temperatur-Schwankungen waren bei den schnelleren Reaktionen von dieser Größe, bei den langsameren ein wenig stärker.

Die Geschwindigkeits-Konstanten wurden nach der Formel $k = [1/(t_2 - t_1)] \cdot \ln[(v_1 - v_\infty)/(v_2 - v_\infty)]$ berechnet. Darin bedeuten v_1 , v_2 und v_∞ die Ablesungen am Meßrohr zu den Zeiten t_1 , t_2 und t_∞ . Die Kaliber-Fehler des Meßrohrs wurden berücksichtigt.

Als Beispiele führen wir die Bestimmung der großen Hydrolysen-Geschwindigkeit des Acetaldehyd-diäthylacetals (I), der mäßigen des [Äthoxy-acetaldehyd]-diäthylacetals (II) und der verhältnismäßig kleinen des Diäthylformals (III) ausführlicher an, teilen aber für die übrigen Verbindungen die Resultate nur kurz mit.

⁶⁾ Diesbezügliche Arbeiten, außer den schon genannten: Knöfler, Dissertat., Erlangen 1888, refer. in Ztschr. physikal. Chem. **3**, 489 [1889]; Koelichen, ibid. **33**, 132 [1900]; Galeotti, ibid. **76**, 105 [1911]; Riiber, B. **55**, 3135 [1922]; Åkerlöf, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 3048 [1926], **49**, 2957 [1927]; Brönsted u. Mitarbeiter, ibid. **49**, 2562 [1927], **51**, 431 [1929]; Murphy, ibid. **53**, 978 [1931].

⁷⁾ Ausführliche apparative und methodische Beschreibungen insbesondere bei Åkerlöf, 1. c., und Brönsted u. Mitarbeitern, 1. c. — Die Dilatometer waren zur Absperrung der Flüssigkeit mit gewöhnlichen Glashähnen versehen.



Es bedeuten t^0 die Temperatur, c_A die Normalität des Acetals und c_{HCl} diejenige der Katalysator-Säure. Die Zeit-Einheit ist eine Minute.

Acetaldehyd-diäthylacetal, $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ (I).

$$t^0 = 35^\circ, c_A = 0.1955, c_{HCl} = 0.000948.$$

t_1	$v_1 - v_\infty$	t_2	$v_2 - v_\infty$	k'
10.03	— 3.50	11.85	— 2.20	0.255
10.38	— 3.20	12.20	— 2.00	0.258
10.60	— 3.00	12.85	— 1.70	0.252
11.02	— 2.70	13.40	— 1.50	0.247
11.30	— 2.50	14.23	— 1.20	0.251
Im Mittel				0.251

Eine zweite Versuchs-Reihe ergab im Mittel $k'' = 0.251$. Dann berechnet sich $k_{35} = [(k'/c_{HCl}) + (k''/c_{HCl})]/2 = (267 + 265)/2 = 266$. — Die zwei Versuchs-Reihen bei $t^0 = 25^\circ$ ergaben $k_{25} = (76.2 + 76.8)/2 = 76.5$. — $k_{35}/k_{25} = 3.48$. — Die Reaktion verläuft, wie ersichtlich, unter Dilatation.

Skrabal und Mitarbeiter³⁾ fanden bei 25° in einer Versuchs-Reihe die Werte 0.029, 0.028, 0.020, 0.014, im Mittel 0.023. Aus 3 Versuchs-Reihen ergab sich für 1-n. Salzsäure im Mittel $k_{25} = 50$. Spätere Werte sind 56 und (bei kleiner H^+ -Konzentration) 80. Als General-Mittel wird 60 angenommen. — In der IX. Mitteil.⁴⁾ wurde angegeben: $c_{HCl} = 0.00113$, $k_{25} = 68.5$, $k_{35} = 237$, $k_{35}/k_{25} = 3.5$ (3.46). — Brönsted und Wynne-Jones⁵⁾ haben die Hydrolysen-Geschwindigkeit des Acetals bei 20° in den Salzsäure-Konzentrationen 0.001-, 0.0008-, 0.0006-, 0.0005- und 0.0003-n. dilatometrisch mit den Resultaten: $k_{20} \times 10^3 = 19.2, 15.3, 11.8, 10.1, 6.55$, bestimmt. Daraus berechnen sich für 1-n. Salzsäure und 25° , wenn der Temperatur-Koeffizient $k_{25}/k_{20} = \sqrt{3.6}$ geschätzt wird und natürliche Logarithmen angewendet werden, die Konstanten $k_{25} = 83.9, 83.4, 86.1, 88.3$ und 95.2.

Auf Grund der neuen Zahlen sind die maßanalytischen Bestimmungen auch in dem besten Falle mit systematischen Fehlern von etwa 10% behaftet. Für das Vorkommen systematischer Fehler dürfte u. a. der Umstand sprechen, daß die Temperatur-Koeffizienten nach den beiden Methoden (3.48 und 3.46) gleich ausgefallen sind.

[Äthoxy-acetaldehyd]-diäthylacetal, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ (II).

$$t^0 = 25^\circ, c_A = 0.1486, c_{HCl} = 0.07986.$$

t_1	$v_1 - v_\infty$	t_2	$v_2 - v_\infty$	k'
12.50	— 1.50	51.25	— 1.00	0.0105
18.50	— 1.40	60.75	— 0.90	0.0105
26.00	— 1.30	72.00	— 0.80	0.0106
33.25	— 1.20	84.00	— 0.70	0.0106
41.75	— 1.10	98.50	— 0.60	0.0107
Im Mittel				0.0106

$k'' = 0.0105$. — $k_{25} = (0.133 + 0.1315)/2 = 0.132$. — $k_{35} = (0.505 + 0.520)/2 = 0.512$. — $k_{35}/k_{25} = 3.88$.

Die entsprechenden Zahlen in der IX. Mitteilung sind: $c_A = 0.0588$, $c_{HCl} = 0.00365$, $k_{25} = 0.0960$. — $c_A = 0.0575$, $c_{HCl} = 0.0132$, $k_{35} = 0.364$. — $k_{35}/k_{25} = 3.8$ (3.79).

Auch in diesem Falle stimmen die Temperatur-Koeffizienten überein, aber die Geschwindigkeits-Konstanten weisen ziemlich große Differenzen auf. Hier ist jedoch zu bemerken, daß die Acetal-Hydrolyse nicht proportional mit der Säure-Konzentration, sondern viel stärker wächst, wie aus der Zusammenstellung weiter unten (III) hervorgeht. Im vorliegenden Falle gehen

die Differenzen wirklich in entsprechendem Grade in diese Richtung. Die Reaktion ist ebenfalls von einer Dilatation begleitet.

Diäthyl-formal, $\text{CH}_2(\text{O.C}_2\text{H}_5)_2$ (III).

$$t^0 = 35^\circ, c_A = 0.2211, \text{CHCl} = 0.3415.$$

t_1	$v_1 - v_\infty$	t_2	$v_2 - v_\infty$	k'
15.75	4.32	57.17	2.52	0.0130
20.00	4.12	62.75	2.32	0.0134
24.33	3.92	70.50	2.12	0.0133
27.50	3.72	77.25	1.92	0.0133
31.33	3.52	86.25	1.72	0.0130
36.17	3.32	96.00	1.52	0.0131
40.75	3.12	107.00	1.32	0.0130
Im Mittel				0.01315

$k_{35} = (0.0385 + 0.0388)/2 = 0.0387$. — Die Konstante k_{25} wurde für 3 Katalysator-Konzentrationen ermittelt. In der nachfolgenden Zusammenstellung umfassen die Zahlenreihen 1—3 die von uns dilatometrisch bestimmten Konstanten bei 25° und 35° und die Zahlenreihen 4—8 die früher von verschiedenen Autoren maßanalytisch bestimmten entsprechenden Größen. Die Reaktion ist in diesem Falle, im Gegensatz zu den vorigen, durch eine Kontraktion gekennzeichnet.

	k_{25}	k_{35}	k_{35}/k_{25}	c_A	CHCl
1.	0.00936	0.0387	4.13	0.2211	0.3415
2.	0.0109	—	—	0.2211	0.4290
3.	0.0122	—	—	0.2211	0.6519
4.	0.00936	—	—	0.2	0.1, 0.2 Skrabal u. Mitarbeiter ²⁾
5.	0.00985	0.0404	4.1	0.206 (i. M.)	0.3734 Salmi ²⁾
6.	0.0130	—	—	0.02172	0.4020 Skrabal u. Mitarbeiter ²⁾
7.	0.0105	—	—	0.1770	0.4180 Palomaa u. Aalto ⁴⁾
8.	—	0.0405	3.9	0.1870	0.4170 Palomaa u. Aalto ⁴⁾

In dieser Zusammenstellung sind die Acetal-Konzentrationen, mit Ausnahme der Reihe 6, nahezu gleich, nämlich etwa 0.2. Dessen ungeachtet weichen die auf $1-n$. Salzsäure reduzierten Konstanten erheblich von einander ab, und zwar nehmen sie mit der Konzentration der Salzsäure zu⁸⁾. Eine entsprechende Zunahme bei der Ester-Hydrolyse ist in den Grenzen $\text{CHCl} = 0.0002—0.5$ nicht zu bemerken⁹⁾. Dieses Sachverhältnis bei der Acetal-Hydrolyse erschwert den Vergleich zwischen der maßanalytischen und dilatometrischen Methode, außerdem ist die Anfangs-Konzentration der Acetale ein Faktor, der vielleicht dem bei der Ester-Hydrolyse beobachteten¹⁰⁾ nicht nachsteht. Werden jedoch in der obigen Zusammenstellung nur solche Konstanten in Betracht gezogen, für welche sowohl die Acetal-, als auch die Salzsäure-Konzentrationen nahe bei einander liegen, so scheint es, daß die maßanalytische und die dilatometrische Methode die

⁸⁾ Aus den Resultaten von Skrabal u. Mitarbeitern geht dieselbe Beeinflussungs-Richtung hervor. Es berechnet sich z. B. für das Diäthyl-formal: $k_{25} = 0.0087$ und 0.0097 bei $\text{CHCl} = 0.1$ bzw. 0.2 , weiter für das Methyl-äthyl-formal: $k_{25} = 0.00520$ und 0.00553 bei $\text{CHCl} = 0.15$ bzw. 0.3 .

⁹⁾ vergl. u. a. Dawson u. Lawson, Journ. chem. Soc. London **1928**, 2146; s. a. Schreiner, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **116**, 102 [1921].

¹⁰⁾ vergl. u. a. Griffith u. Lewis, Journ. chem. Soc. London **109**, 67 [1916].

Bestimmung einer verhältnismäßig niedrigen Geschwindigkeit der Acetal-Hydrolyse mit annähernd gleicher Genauigkeit erlauben.

Dimethyl-formal, $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ (IV).

$c_A = 0.3065$, $c_{\text{HCl}} = 0.3327$, $k_{25} = (0.00186 + 0.00187)/2 = 0.00187$, $k_{35} = (0.00860 + 0.00845)/2 = 0.00853$. — $k_{35}/k_{25} = 4.56$. — Die Reaktion verläuft unter Kontraktion.

Skrabal und Schiffner³⁾ geben folgende Zahlen an: $c_A = 0.3$, $c_{\text{HCl}} = 0.15$ und 0.3 , $k_{25} = 0.00153$.

Die Reaktion ist die langsamste von den untersuchten, die Temperaturschwankungen sind folglich am größten. Als eine ausnahmeweise Erklärung ist die Bildung kleiner Gasblasen im Dilatometer im Anfang der Reaktion zu erwähnen, weshalb das Füllen des Apparates später als gewöhnlich geschehen mußte¹¹⁾.

Methyl-äthyl-formal, $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (V).

Ein Präparat früherer (VII. Mitteil.) Darstellung.

$c_A = 0.2526$, $c_{\text{HCl}} = 0.3327$, $k_{25} = (0.00463 + 0.00475)/2 = 0.00469$, $k_{35} = (0.0195 + 0.0187)/2 = 0.0191$. — $k_{35}/k_{25} = 4.07$.

Skrabal, Brunner und Airoldi²⁾ geben bei $c_{\text{HCl}} = 0.15$ und 0.3 als Mittel aus 4 Bestimmungen $k_{25} = 0.00543$ an. Die schlechte Übereinstimmung dürfte auf einem weniger einheitlichen Präparat beruhen¹²⁾.

Methyl-n-propyl-formal, $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ (VI).

Ebenfalls ein Präparat früherer (VII. Mitteil.) Darstellung.

$c_A = 0.2247$, $c_{\text{HCl}} = 0.3327$, $k_{25} = (0.00484 + 0.00463)/2 = 0.00474$, $k_{35} = (0.0192 + 0.0198)/2 = 0.0195$. — $k_{35}/k_{25} = 4.11$. — Die Hydrolyse der beiden obigen Mischformale verläuft unter Kontraktion.

Die von Skrabal, Brunner und Airoldi (l. c., S. 113 und 124) hervorgehobene genaue Mittelstellung des Methyl-äthyl-formals zwischen den beiden einfachen Formalen fanden wir bei den neuen k_{25} -Werten nicht bestätigt. Statt des früheren Resultates $(0.00153 + 0.00936)/2 = 0.00545 \sim 0.00543$ erhielten wir nämlich $(0.00187 + 0.00936)/2 = 0.00562 > 0.00469$. Die Hydrolysen-Geschwindigkeiten der Mischformale Methyl-äthyl-formal (V) und Methyl-n-propyl-formal (VI) erwiesen sich innerhalb der Meßgenauigkeit gleich groß, was mit dem früheren Befund über den Einfluß der primär gebundenen Alkyle vom Äthyl aufwärts¹³⁾ im Einklang steht. Auch die Abnahme der Temperatur-Koeffizienten von 4.56 (IV) bis auf 3.48 (I) mit

¹¹⁾ Einige von uns vergleichsweise ausgeführte maßanalytische Bestimmungen nach der Vorschrift von Leuther²⁾ ergaben:

t^0	c_A	c_{HCl}	k	$k_{40} \pm 10/k_{15}$
15^0	0.3	0.3	0.000350	
25^0	0.3	0.15	0.00145	
25^0	0.3	0.3	0.00165	$k_{25}/k_{15} = 4.7$
35^0	0.3	0.3	0.00653	$k_{35}/k_{15} = 4.0$

Auch hier bemerkt man, daß die Geschwindigkeit der Acetal-Hydrolyse nicht parallel mit der Salzsäure-Konzentration, sondern stärker wächst.

¹²⁾ vergl. auch VII. Mitteil.: B. 65, 1593 [1932].

¹³⁾ s. VIII. Mitteil.: B. 66, 306 [1933].

zunehmender Reaktions-Geschwindigkeit stimmt mit den früheren Resultaten¹⁴⁾ überein. Da die Acetal-Hydrolyse nachweisbar weit stärker wächst, als die Salzsäure-Konzentration¹⁵⁾, ist ein Vergleich der Geschwindigkeits-Konstanten nur bei gleicher Salzsäure-Konzentration einwandfrei. — Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die umgekehrte Acetalisierungs-Reaktion unter den angegebenen Verhältnissen nicht in nachweisbarem Grade stattfindet. Ebenso wurde das Dichthalten des jedesmaligen Dilatometers kontrolliert. Bei allen diesen Versuchen erwies sich das beschriebene Dilatometer als leicht zu handhaben und zu reinigen.

Ein bemerkenswerter Umstand ist die Dilatation bei der Hydrolyse der eigentlichen Acetale $R'.CH(O.R)_2$ im Gegensatz zu der Kontraktion bei der Hydrolyse der Formale $CH_2(O.R)_2$ bzw. $CH_2(O.R).O.R'$. Die Volum-Änderung in der einen oder anderen Richtung war bei den Verbindungen I—VI deutlich verschieden, die direkte Bestimmung derselben aber dadurch erschwert, daß es eine gewisse Zeit dauert, bis der Meniscus im Meßrohr einen regelmäßigen Gang aufweist. Die totale Volum-Änderung läßt sich jedoch nach der Formel $v_0 - v_\infty = (v_n - v_\infty) \cdot e^{kt_n}$ rechnerisch ermitteln. Es ergeben sich z. B. für die Verbindung III, wenn in der Tabelle jede zweite Bestimmung benutzt wird und die Resultate in Skalen-Teilen des Dilatometers ausgedrückt werden, folgende Werte der totalen Volum-Änderung: 5.31, 5.40, 5.31, 5.33, 5.34, 5.36, 5.35, 5.39, im Mittel 5.35. Die Einzelwerte weichen, insbesondere in der Mitte, nur wenig von einander und vom Mittelwert ab.

Auf die zuletzt berührte Seite der dilatometrischen Messungen soll in einem anderen Zusammenhang näher eingegangen werden.

**87. Hans Heinrich Schlubach und Klaus Meisenheimer:
Über die Halogenosen der β -Reihe und ihre Verwendung zur
Synthese, VIII. Mitteil.¹⁾: Krystallisiertes β -h-Äthyl-galaktosid
(Galakto-furanosid).**

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.
(Eingegangen am 8. Februar 1934.)]

Von W. N. Haworth und Mitarbeitern²⁾ sind auf dem Wege über die Carbonate das α - und β -Äthyl-, sowie das α -Methyl-Derivat der Gluco-furanose in krystallisiertem Zustande gewonnen und ihre Eigenschaften mit denen der entsprechenden Verbindungen der Gluco-pyranose verglichen worden. Auch von der Manno-furanose wurde das α -Methyl-Derivat³⁾ krystallisiert erhalten, dagegen fehlt es noch an einheitlichen Glucosiden der Galakto-furanose⁴⁾.

In Verfolgung unserer Untersuchungen⁵⁾ über Derivate dieser Hexose gelang es uns, auf einem anderen Wege das reine β -h-Äthyl-galaktosid

¹⁴⁾ s. IX. Mitteil.: B. **66**, 469 [1933].

¹⁵⁾ Weiteres Tatsachen-Material bei Schreiner, 1. c.

¹⁾ VII. Mitteil.: Ztschr. physiol. Chem. **213**, 87 [1932].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **1929**, 2796, **1930**, 2613, **1932**, 2254.

³⁾ Journ. chem. Soc. London **1930**, 649.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **1932**, 2255.

⁵⁾ B. **62**, 1502 [1929], **63**, 2298 [1930]; Ztschr. physiol. Chem. **213**, 87 [1932].