

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 Glucofuranose 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, l. 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].

erhalten. Die durch unsere Untersuchungen bequem zugänglich gewordene β -Pentacetyl-*h*-galaktose läßt sich leicht in die β -Aceto-chlor-*h*-galaktose und weiter in die β -2.3.5.6-Tetracetyl-galaktose umwandeln. Bei der Behandlung dieser Verbindung mit Jodäthyl und Silberoxyd wurde das 2.3.5.6-Tetracetyl- β -äthyl-galaktosid erhalten, das nach kurzer Zeit krystallisierte. Durch Verseifung wurde aus ihm das β -*h*-Äthyl-galaktosid ebenfalls in krystallinischer Form gewonnen.

Das in analoger Weise hergestellte Methyl-Derivat konnte bis jetzt nicht zur Krystallisation gebracht werden. Über die Spaltungs-Geschwindigkeiten dieser Verbindungen, sowie über weitere Umsetzungen der Halogenosen der *h*-Galaktose werden wir demnächst ausführlich berichten.

Beschreibung der Versuche.

Die nach H. H. Schlubach und V. Prochownick hergestellte β -Pentacetyl-*h*-galaktose wurde durch 24-stdg. Behandlung mit wasser-freiem Chlorwasserstoff bei 20° in die β -Aceto-chlor-galaktose umgewandelt und diese ohne vorangehende Isolierung durch Einwirkung von feuchtem Aceton und Silbercarbonat in die 2.3.5.6-Tetracetyl-galaktose übergeführt. Sie wurde auf diese Weise in einer Ausbeute von 40%, bezogen auf die angewandte Pentacetyl-Verbindung, gewonnen.

3.4 g der Tetracetyl-Verbindung wurden in 50 ccm Jodäthyl gelöst, mit 30 g Silberoxyd versetzt und 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abtrennung der Lösung von den Silbersalzen wurden diese erschöpfend mit Äther ausgezogen. Die vereinigten Lösungen wurden zur Trockne eingedampft. Nach Wiederaufnahme in Äther wurde bis zur Trübung mit Petroläther versetzt. Nach wenigen Tagen war die Lösung durchkrystallisiert. Rohausbeute: 2.1 g = 57% d. Th. Nach 4-maliger Umkrystallisation aus Äther-Petroläther erwiesen sich Schmelzpunkt und Drehung als konstant: Schmp. 59° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = -50.5^0$ (Chloroform, $c = 0.96$).

0.1087 g Sbst.: 0.0684 g AgJ. — $C_{16}H_{24}O_{10}$. Ber. OC_2H_5 12.0. Gef. OC_2H_5 12.1.

Die Verseifung wurde nach dem Vorgange von W. N. Haworth und A. C. Waive⁶⁾ mit Barytwasser durchgeführt: 2.8 g Tetracetyl- β -*h*-äthyl-galaktosid wurden mit 125 ccm (= 135% d. Th.) $n/8$ -Barytwasser auf 60° erwärmt. Bei heftigem Umschütteln gingen die Krystalle rasch in Lösung und waren nach 30 Min. nahezu vollständig verschwunden. Nach Zusatz von weiteren 10 ccm Barytwasser wurde noch $3/4$ Stdn. erwärmt, dann Kohlensäure bis zur neutralen Reaktion eingeleitet, vom Bariumcarbonat abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft. Durch 4-malige Extraktion des Rückstandes mit siedendem Essigester konnte das β -*h*-Äthyl-galaktosid in einer Ausbeute von 1.1 g = 71% d. Th. gewonnen werden. Es krystallisierte in feinen, verfilzten Nadeln. Schmp. 86° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = -97.2^0$ (Wasser, $c = 0.98$).

5.113 mg Sbst.: 8.620 mg CO_2 , 3.530 mg H_2O . — 0.1096 g Sbst.: 0.1225 g AgJ. $C_8H_{16}O_6$. Ber. C 46.13, H 7.75, OC_2H_5 21.6. Gef. „ 45.98, „ 7.72, „ 21.4.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 2256.