

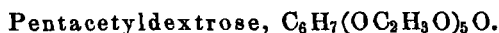
in Protocatechusäure¹⁾ übergeht. Für die γ -Stellung eines Hydroxyls zum Carboxyl in der Chinasäure spricht auch die Bildung²⁾ von *m*-Chlorbenzoylchlorid beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid. Ein drittes Hydroxyl scheint, beiläufig bemerkt, an das α -Kohlenstoffatom gebunden zu sein, da die Chinasäure nach Art der α -Oxycarbonsäuren unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd abspaltet unter gleichzeitiger Bildung von Hydrochinondisulfosäure (Hesse, Ann. Chem. Pharm. 110, 195).

**288. Emil Erwig und Wilhelm Koenigs:
Notiz über Pentacetyldextrose.**

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 8. Juni.)

Der verschiedene Verlauf, welchen die Acetylierung der Chinasäure nimmt, wenn sie unter Mitwirkung von geschmolzenem, essigsauerm Natrium oder aber bei Anwendung einer Spur von Chlorzink erfolgt, veranlasste uns, das Verhalten des Traubenzuckers in dieser Beziehung einer erneuten Prüfung zu unterwerfen.

Nach dem erstern, dem Liebermann'schen Verfahren, bildet sich, wie schon Franchimont³⁾ und Herzfeld⁴⁾ beobachteten und wie wir bestätigt fanden, als Hauptproduct Octacetyldiglykose vom Schmelzpunkt 134°. Die zweite Methode scheint von ihrem Urheber Franchimont auch auf den Traubenzucker angewandt⁵⁾, indessen nicht weiter verfolgt worden zu sein. Wenigstens haben wir nirgends genauere Angaben über das bei dieser Reaction entstehende Product finden können. Nach unseren Beobachtungen bildet sich dabei in reichlicher Menge die bisher nicht bekannte, gut krystallisirende Pentacetyldextrose.



Zur Darstellung derselben wendet man zweckmässig nicht mehr als 5 g reinen, nach Soxhlet's Verfahren dargestellten Traubenzucker auf einmal an. Man löst ein erbsengrosses Körnchen Chlorzink in

¹⁾ Hesse, ferner Fittig und Malcapine, Ann. Chem. Pharm. 168, 111.

²⁾ Graebe, Ann. Chem. Pharm. 138, 200.

³⁾ Diese Berichte XII, 1940.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 266.

⁵⁾ Diese Berichte XII, 2059; Compt. rend. 92, 1053.

20—22 ccm Essigsäureanhydrid unter Erwärmen und fügt zu der fast kochend heissen Lösung 5 g fein gepulverter Dextrose hinzu. Unter stürmischem Aufkochen löst sich der Zucker in kürzester Zeit auf; zur Vollendung der Reaction kocht man dann noch etwa 10 Minuten am Rückflusskühler. Die schwachgelblich gefärbte Lösung wird dann auf dem Wasserbade in einer Schale zuerst für sich und später unter zweimaligem Zusatz von Alkohol eingedampft, bis der Geruch nach Essigsäure nahezu verschwunden ist. Der Rückstand wird in wenig heissem Alkohol gelöst, die beim Erkalten krystallinisch erstarrte Masse mit kaltem Wasser gewaschen und auf's Filter gebracht zur Entfernung von Chlorzink und Essigsäure. Schliesslich wird die Substanz unter Zusatz von etwas Thierkohle etwa vier Mal aus kochendem, absolutem Alkohol umkrystallisirt, bis die beim Erkalten ausfallenden Krystalle den constant bleibenden Schmelzpunkt 111—112° zeigen. Mit Leichtigkeit erhält man so aus dem Traubenzucker 60 pCt. der richtig schmelzenden Pentacetylverbindung. Aus den eingedampften Mutterlaugen lassen sich durch nochmaliges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink noch weitere Mengen derselben erhalten. Wesentlich für eine gute Ausbeute scheint auch gerade der stürmische Verlauf der Acetylierung zu sein. Wenigstens beobachteten wir, dass bei Acetylierung von 20 g Traubenzucker, die wir, um die Reaction nicht zu heftig werden zu lassen, etwa eine halbe Stunde im Wasserbade mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink erwärmt und schliesslich kurze Zeit gekocht hatten, hauptsächlich Octacetyldiglycose entstanden war.

Die Pentacetyldextrose wurde zur Verbrennung und Verseifung bei 100° getrocknet.

0.2051 g Substanz gab 0.3690 g Kohlensäure und 0.1049 g Wasser.

0.1538 g Pentacetyldextrose einer zweiten Darstellung lieferte 0.2771 g Kohlensäure und 0.0807 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{22}O_{11}$
	I.	II.	
C	49.07	49.14	49.23 pCt.
H	5.68	5.83	5.64 »

Da Octacetyldiglycose und Pentacetyldextrose fast genau dieselbe procentische Zusammensetzung haben, so kann nur die Verseifung entscheiden, da sich für die beiden Formeln eine Differenz von etwa 6 pCt. Essigsäure berechnet.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass 50 ccm Zehntelnormalschwefelsäure auch nach 5stündigem Kochen mit 0.2 g Traubenzucker nicht mehr als 50 ccm Zehntelnormalkalilauge zur Neutralisation erfordern, kochten wir eine abgewogene Menge der Acetylverbindung mit einem abgemessenen Volum Zehntelnormalschwefelsäure 5 Stunden am Rückflusskühler und bestimmten die Menge der nach der Verseifung

vorhandenen Säuren durch Titiren mit Zehntelnormalkalilauge unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator.

0.2058 g Substanz erforderten nach 5stündigem Kochen mit 70 ccm Zehntelnormalschwefelsäure 96.4 ccm Zehntelnormalkalilauge zur Neutralisation. Die Differenz 26.4 ccm entspricht einer Menge von 76.97 pCt. Essigsäure, während sich für Pentacetyldextrose 76.92 pCt. berechnen.

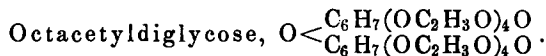
0.1751 g Acetylderivat einer zweiten Darstellung beanspruchten nach fünfstündigem Kochen mit 50 ccm Zehntelnormalschwefelsäure 72.3 ccm Zehntelnormalkalilauge, entsprechend 76.41 pCt. Essigsäure (berechnet 76.92 pCt.).

Man darf hiernach die bei 111—112° schmelzende Verbindung als Pentacetyldextrose ansprechen. Dieselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, welche, an der Luft getrocknet, auch bei 100° nichts an Gewicht verloren. Sie besitzen einen schwach bitteren Geschmack.

In kaltem Alkohol ist die Substanz ziemlich schwer löslich; von Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig wird sie leicht aufgenommen, ebenso von kochendem Alkohol. In Wasser, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn ist sie schwer löslich. Aus heisser Ligroïnlösung scheidet sie sich in feinen, verfilzten Nadelchen ab.

Sie reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen sehr rasch. In Chloroform gelöst, zeigt die Substanz starke Drehung nach rechts. Eine Lösung in aldehydfreiem Aether bleibt beim Schütteln mit wässriger fuchsin-schwefliger Säure farblos. Phenylhydrazin, in dem gleichen Volum 50 procentiger Essigsäure gelöst, wirkt auf eine alkoholische Lösung der Pentacetyldextrose auch bei einstündigem Erwärmen im Wasserbade schwer ein.

Phosphorpentachlorid greift das in trockenem, siedendem Chloroform gelöste Acetylderivat gar nicht an. Erwärmt man ein inniges Gemenge der beiden Substanzen ohne Chloroform auf 110—112°, so tritt Reaction ein, indessen haben wir bisher noch kein krystallisiertes, gechlortes Derivat erhalten können. Beim Erwärmen mit Kaliumbichromat und Eisessig im Wasserbade verbrennt die Pentacetyldextrose allmählich.



Wir stellten dieselbe dar durch Erwärmen von Traubenzucker mit wasserfreiem Natriumacetat und 5 Theilen Essigsäureanhydrid im Wasserbade. Erst nach achtmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol stellte sich der Schmelzpunkt constant bei 134° ein, sowie ihn schon Herzfeld (l. c.) angegeben hat. Wir haben von der bei 100° getrockneten Substanz eine Verbrennung und Verseifung ausgeführt.

0.1885 g Substanz gab 0.3393 g Kohlensäure und 0.0982 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{38}O_{19}$
C	49.1	49.56 pCt.
H	5.8	5.6 »

0.2217 g Substanz erforderten nach fünfständigem Kochen mit 50 ccm Zehntelnormschwefelsäure zur Neutralisation 76.1 ccm Zehntelnormalkalilauge, entsprechend 70.63 pCt. Essigsäure, während sich für Octacetyldiglycose 70.79 pCt. berechnen.

Reine Octacetyldiglycose lässt sich durch halbstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink in Pentacetyldextrose überführen.

Die einzigen krystallisirten Derivate des Traubenzuckers, welche das Vorhandensein von fünf Hydroxylen in demselben direct beweisen, waren bisher die Acetochlorhydrose, $C_6H_7O(O C_2H_3O)_4Cl$, und die Acetonitrose, $C_6H_7O(O C_2H_3O)_4(ON O_2)$, welche beide indessen nach den Angaben ihres Entdeckers Colley nicht leicht krystallisirt zu erhalten sind. Diesen beiden Verbindungen schliesst sich nun als weiteres Argument für die Fünfatomigkeit des Traubenzuckers die gut krystallisirende Pentacetyldextrose an. Da dieselbe in befriedigender Ausbeute entsteht und leicht zu reinigen ist, so kann die Bildung derselben wohl in vielen Fällen neben den sonstigen charakteristischen Eigenschaften und Reactionen des Traubenzuckers zur Identificirung dieses wichtigen und weit verbreiteten Kohlehydrats dienen.

289. Th. Zincke und O. Kegel: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Erste Mittheilung.

Allgemeines.

Die Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin ist bis jetzt nur wenig und in keiner Weise eingehend untersucht worden.

Die ersten hier zu erwähnenden Versuche haben Hlasiwetz und Habermann¹⁾ ausgeführt; dieselben arbeiteten mit einer wässrigen Lösung von Phloroglucin und erhielten als einzig fassbares Product Dichloressigsäure. Der stattfindende Vorgang wird durch die Gleichung



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 132.