

Wie oben schon erwähnt, wird das Melibioson von Emulsin hydrolysiert. Eine concentrirte Lösung, welche aus 3 g Melibiosazon gewonnen war, blieb mit 0.5 g Emulsin und etwas Toluol 3 Tage stehen. Die Flüssigkeit enthielt dann eine reichliche Menge von Glucoson und Galactose, welche ebenso nachgewiesen wurden, wie es zuvor für die Spaltungsproducte des Maltosons beschrieben ist. Schneller als von Emulsin wird das Melibioson von Unterhefe angegriffen. Eine Probe, die nur 24 Stunden bei 35° mit frischer Unterhefe in Berührung war, enthielt eine grosse Menge von Glucoson, während die gleichzeitig gebildete Galactose vergohren war.

Ganz unter den gleichen Bedingungen lässt sich die Spaltung des Phenyllactosazons mit Benzaldehyd durchführen. Etwas unbequemer wird dagegen das Verfahren bei den Osazonen der Pentosen, welche in Wasser erheblich schwerer löslich sind. Wir haben deshalb beim Phenylarabinosazon zur Lösung nicht allein 150 Theile kochendes Wasser, sondern auch noch die gerade erforderliche Menge Alkohol angewandt und dann die Spaltung mit dem Benzaldehyd in der gewöhnlichen Art vorgenommen.

**528. Emil Fischer und E. Frankland Armstrong:
Synthese einiger neuer Disaccharide¹⁾.**

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. August 1902.)

Das älteste künstliche Disaccharid, die Isomaltose, wurde durch Einwirkung von kalter, starker Salzsäure auf Traubenzucker gewonnen²⁾. Das Verfahren ist zwar auf die Isomeren der Glucose anwendbar, hat aber den Nachtheil, dass es nur kleine Mengen von Disaccharid neben grossen Quantitäten von dextrinartigen Producten liefert. Wir haben uns deshalb bemüht, die Einwirkung der Acetochlorglucose³⁾ und analoger Substanzen auf die Natriumverbindungen der Hexosen, welche man schon wiederholt zum künstlichen Aufbau des Rohrzuckers versucht hat, zu einer brauchbaren Synthese von

¹⁾ Diese Mittheilung ist eine Erweiterung der Abhandlung, welche wir am 7. Februar 1901 der Berliner Akademie der Wissenschaften gemacht haben. Sitzungsberichte 1901, 123. Vergl. Chem. Centralblatt 1901, I, 679.

²⁾ E. Fischer, diese Berichte 23, 3687 [1890].

³⁾ Dem Vorschlag von Hugh Ryan, Journ. Chem. Soc. 75, 1054 [1899], sowie Koenigs und Knorr (Kgl. bayer. Akad. d. Wissensch. 1900, XXX, Heft I) folgend, brauchen wir diesen Namen an Stelle von Acetochlorhydrose.

anderen Disacchariden auszubilden, und es ist uns in der That gelungen, auf diese Art drei Zucker vom Typus der Maltose zu gewinnen.

Sie entstehen durch Einwirkung von Acetochlorglucose auf die Natriumverbindung der Galactose oder durch Combination der Acetochlorgalactose mit Glucose und Galactose. Da wir der Ansicht sind, dass alle diese Producte eine ähnliche Structur wie die Glucoside¹⁾ haben, und dass die glucosidartige Gruppe durch die Aldehydgruppe des Chlorkörpers gebildet wird, so nennen wir die drei Disaccharide Glucosidogalactose, Galactosidoglucose und Galactosidogalactose²⁾.

Sie bilden mit Phenylhydrazin Osazone, welche ebenso wie das Maltosazon und Lactosazon in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind und deshalb von den Osazonen der Monosaccharide getrennt werden können. Dieser Umstand hat die Auffindung der neuen Zucker und die Feststellung ihrer Zusammensetzung ermöglicht.

Die Combination von Acetochlorglucose mit Glucose, welche am nächsten lag, hat uns bisher wenig befriedigende Resultate gegeben. Es entsteht zwar auch hier eine Substanz, welche ein in heissem Wasser lösliches Osazon liefert; aber ihre Menge ist so gering, dass die genaue Untersuchung noch nicht durchgeführt werden konnte.

Um die drei Disaccharide, welche bisher in reinem Zustande nicht dargestellt werden konnten, näher zu charakterisiren, haben wir ihr Verhalten gegen Hefen und einige Enzyme geprüft. Für die Versuche mussten allerdings Lösungen verwendet werden, welche ausser den Zuckern noch reichliche Mengen von Salzen enthielten.

Wir haben deshalb bei zweien der Zucker die Beobachtungen controllirt durch die Prüfung der Osone, die aus den Osazonen durch die zuvor beschriebene neue Methode bereitet waren, und ganz entsprechende Resultate erhalten.

Von obergähriger Hefe wird keiner der drei Zucker in merklicher Weise vergohren, und man kann sie also auf diese Art von den beigemengten Monosacchariden befreien. Andererseits zerstört Unterhefe die Glucosidogalactose und Galactosidoglucose, aber nicht die Galactosidogalactose.

Emulsin, welches bekanntlich die β -Glucoside und den Milchsucker spaltet, bewirkt bei 35° und mehrtägigem Stehen auch die Hydrolyse der drei Disaccharide.

Am meisten Interesse verdient die Galactosidoglucose, denn sie ist nicht allein bezüglich der Structur, sondern auch in den Eigenschaften des Phenylsazons, Bromphenylsazons und endlich dem Verhalten gegen Enzyme der Melibiose so ähnlich, dass wir die Identität,

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 26, 2403 [1893].

²⁾ Die Namen sind ebenso gebildet wie diejenigen der Glucosidosäuren. Vergl. E. Fischer und L. Beensch, diese Berichte 27, 2478 [1894].

wenn auch nicht für sicher bewiesen, so doch für recht wahrscheinlich halten.

Da also auf diesem Wege die von uns ursprünglich beabsichtigte Synthese des Milchzuckers nicht verwirklicht werden konnte, so haben wir das Ziel mit Hilfe der Kefir-Lactase zu erreichen gesucht. Bekanntlich hat Croft-Hill¹⁾ vor ungefähr vier Jahren beobachtet, dass {die in der Hefe enthaltene Maltase²⁾ den Traubenzucker in concentrirter Lösung partiell in ein Disaccharid verwandelt, welches mit der Maltose identisch sein soll. Obschon Herr Hill sich bezüglich des letzten Punktes nach den Beobachtungen von Emmerling³⁾ geirrt hat, so bleibt doch immer das interessante Resultat bestehen, dass die Maltase, ähnlich den Säuren, eine reversible Bildung von Polysacchariden bewirken kann. Aehnliche Erfahrungen haben Kastle und Loevenhart⁴⁾, sowie etwas später Hanriot⁵⁾ bezüglich der Lipase, und Emmerling⁶⁾ bei der interessanten Rückbildung vom Amygdalin aus Mandelnitrilglucosid⁷⁾ und Traubenzucker unter dem Einfluss von Hefen-Maltase gemacht. Man durfte deshalb erwarten, dass die in den Kefirkörnern enthaltene Lactase⁸⁾ gleichfalls ein Gemisch von Glucose und Galactose zum Disaccharid verkuppeln werde. Das ist wirklich der Fall. Es bildet sich ein Disaccharid, welches in Form des Osazons isolirt wurde. Aber es ist weder mit dem Milchzucker noch mit der Melibiose identisch. Wir nennen es Isolactose. In dem Verhalten gegen Fermente nimmt es eine Mittelstellung zwischen Milchzucker und Melibiose ein.

Galactosidoglucose (Melibiose?).

Für die Synthese des Disaccharids wurde zuerst eine rohe Acetochlorgalactose benutzt, welche aus Galactose und Acetylchlorid als Syrup gewonnen war. Später haben wir für den Versuch nur die reine krystallisirte β -Acetochlorgalactose verwendet und dieselbe mit Glucosenatrium in kalter, wässriger, alkoholischer Lösung nach folgendem Mengenverhältniss zusammengebracht.

18 g reine Glucose in 90 ccm Wasser. 2.3 g Natrium in 70 ccm Alkohol von 96 pCt. 36 g Acetochlorgalactose in 80 ccm Alkohol.

Alle drei Lösungen werden auf 0° abgekühlt, dann mischt man zunächst die beiden ersten und fügt sie, wiederum unter guter Ab-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1898, 634 und diese Berichte 34, 1380 [1901].

²⁾ E. Fischer, diese Berichte 27, 2988 [1894]; 28, 1430 [1895].

³⁾ Diese Berichte 34, 600, 2206 [1901].

⁴⁾ American Chemical Journal 26, 533 [1901].

⁵⁾ Compt. rend. 132, 212 [1901].

⁶⁾ Diese Berichte 34, 3810 [1901].

⁷⁾ E. Fischer, diese Berichte 28, 1509 [1895].

⁸⁾ E. Fischer, diese Berichte 27, 2991 [1894].

kühlung, zu der Lösung der Acetochlorgalactose. Die Mengen von Wasser und Alkohol sind so gewählt, dass hierbei keine Fällung entsteht. Die klare Flüssigkeit bleibt jetzt bei Zimmertemperatur drei Tage stehen und wird dann zur Verseifung der Acetylverbindungen mit 15 ccm Natronlauge (von 33 pCt.) versetzt. Dabei verändert sich die Farbe von Hellgelb zu Dunkelbraun. Die Verseifung pflegt in 12 Stdn. bei Zimmertemperatur beendet zu sein, was man daran erkennt, dass eine Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt.

Die jetzt nur mehr schwach alkalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Essigsäure ganz schwach angesäuert, dann der Alkohol und Essigester im Vacuum abdestillirt und die dunkle, wässrige Flüssigkeit zur Klärung einige Minuten mit Thierkohle gekocht. Zur Entfernung der Monosaccharide empfiehlt es sich jetzt, auf 150 ccm zu verdünnen, mit einigen Gramm frischer, obergähriger Hefe¹⁾ zu versetzen und bei 30° aufzubewahren. Wenn die lebhaftige Gärung nach etwa 2 Tagen vorüber ist, wird die filtrirte Flüssigkeit durch Kochen von Alkohol befreit und nach dem Abkühlen wiederum mit Oberhefe behandelt. Nach zwei Tagen sind die Monosaccharide völlig oder fast völlig zerstört. Die filtrirte Lösung wird jetzt mit Thierkohle gekocht, filtrirt und titrimetrisch der Zuckergehalt bestimmt. Wird derselbe als Glucose berechnet, so beträgt seine Menge in der Regel 5—8 g. Diese Lösung haben wir für die Versuche mit Fermenten verwendet. Handelt es sich um die Darstellung des Osazons, so wird die Flüssigkeit zweckmässig mit Natriumacetat und Thierkohle gekocht, um die Proteinstoffe zu entfernen.

Für die Bereitung des Osazons fügt man dann die doppelte Menge des Zuckers an Phenylhydrazin, nebst der erforderlichen Menge Essigsäure, sowie ungefähr die gleiche Menge Chlornatrium hinzu und erhitzt eine Stunde auf dem Wasserbade. Beim Abkühlen scheidet sich ein schmutzig gelber Niederschlag ab. Die Mutterlauge giebt nach abermaligem einstündigem Erwärmen eine weitere, aber kleinere Quantität. Die gesammte Ausbeute betrug durchschnittlich 8 g oder 45 pCt. der angewandten Glucose. Das mit Wasser und Aether gewaschene Rohproduct, welches noch Proteinstoffe enthält, wird mit etwa 110 Theilen Wasser kurze Zeit ausgekocht, das Filtrat scheidet dann beim Abkühlen das Osazon in gelben, krystallinischen Flocken ab. Sie werden nach dem Filtriren und Trocknen im Vacuum aus heissem Toluol umkrystallisirt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren schmolz

¹⁾ Es ist nöthig, eine Reincultur zu benutzen, weil man sonst Gefahr läuft, auch das Disaccharid, welches zum Beispiel von Unterhefe leicht angegriffen wird, zu zerstören.

das Präparat beim raschen Erhitzen im Capillarrohr bei 173—174^o), während das Phenylmelibiosazon nach Scheibler und Mittelmeier oder Bau bei 176—178^o schmilzt. Das synthetische Product krystallisirt aus Toluol wie Melibiosazon in kleinen, hellgelben, mikroskopischen Nadeln; aus Wasser oder verdünntem Alkohol fällt es in gelben Flocken aus, welche Aggregate von äusserst feinen, mikroskopischen Nadelchen sind. Für die Analyse war das Präparat im Vacuum getrocknet.

0.2200 g Sbst.: 0.4461 g CO₂, 0.1246 g H₂O — 0.0682 g Sbst.: 6.4 ccm N (14.5^o, 756 mm). — 0.0954 g Sbst.: 0.1929 g CO₂.

C₂₄H₃₂O₉N₄. Ber. C 55.38. H 6.15, N 10.77.
Gef. » 55.30, 55.14, » 6.29, » 10.96.

Die Verbindung verlangt zur Lösung ungefähr 110 Theile kochendes Wasser. In Alkohol, Pyridin, Aceton ist sie sehr leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten nur sehr langsam. Etwas schwerer löst sie sich in Essigester und viel schwerer in Chloroform, Benzol und Toluol, woraus sie sich in der Kälte rasch in kleinen Nadeln ausscheidet. Toluol empfiehlt sich deshalb als Reinigungsmittel. In Aether und Ligroin ist sie fast unlöslich.

Für die Umwandlung in Oson diente das in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene Verfahren mit Benzaldehyd. Die Erscheinungen waren genau dieselben wie bei Melibioson, die wässrige Lösung drehte schwach nach rechts, und das daraus regenerirte Phenylsazon hatte wieder den oben angegebenen Schmelzpunkt.

Um einen weiteren Vergleich mit der Melibiose zu haben, wurde aus dem Oson das *p*-Bromphenylsazon bereitet. Es zeigte wiederum die grösste Aehnlichkeit mit dem Derivat der Melibiose. So lag der Schmelzpunkt gegen 181^o, als nur um 1^o niedriger als dort.

0,1652 g Sbst.: 14.1 ccm N (19^o, 754 mm).

C₂₄H₃₀O₉N₄Br₂. Ber. N 9.33. Gef. N 9.71.

Glucosidogalactose.

Die Darstellung des Zuckers aus Acetochlorglucose und Galactose war genau dieselbe, wie im vorhergehenden Falle, aber ohne die Vergärung der Monosaccharide durch Oberhefe. Zur Isolirung diente wieder das Phenylsazon. Es wurde aus einer Lösung, die nach der titrimetrischen Bestimmung 10 g Zucker enthielt, durch 2-stündiges Erhitzen mit 15 g Phenylhydrazin, 10 ccm Essigsäure von 50 pCt. und 10 g Kochsalz auf dem Wasserbade dargestellt. Dabei scheidet sich ein Gemisch von Glucosazon und Galactosazon aus, welches heiss

¹⁾ Der in der ersten Mittheilung angegebene Schmp. 153—155^o ist hier nach zu corrigiren.

filtrirt wird. Aus der Mutterlauge krystallisirt beim Abkühlen das Osazon des Disaccharids, allerdings noch gemischt mit kleineren Mengen von Glucosazon und Galactosazon. Die Mutterlauge giebt nach abermaligem einstündigen Erwärmen eine neue Krystallisation, welche vorzugsweise aus dem Osazon des Disaccharids besteht.

Das Rohproduct sieht schmutzig gelbbraun aus. Es wird filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, sorgfältig abgesaugt und dann mehrmals mit Aether gewaschen, welcher einen grossen Theil der rothbraun gefärbten Verunreinigungen wegnimmt. Schliesslich wird es mit 80 Theilen Wasser 10—15 Minuten ausgekocht, wobei die Osazone der Monosaccharide fast vollständig zurückbleiben. Aus dem Filtrat fällt beim Abkühlen das Glucosidogalactosazon als etwas dunkle, flockige Masse aus, deren Menge etwa 0.8 g beträgt; es wurde zur Analyse einmal aus Toluol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. Es sah dann hellgelb aus und schmolz bei 172—174° (corr. 175—177°).

0.1376 g Sbst.: 0.2790 g CO₂, 0.0775 g H₂O. — 0.1025 g Sbst.: 9.5 ccm N (16°, 770 mm).

C₂₄H₃₂O₉N₄. Ber. C 55.38, H 6.15, N 10.77.

Gef. » 55.29, » 6.25, » 10.94.

Zur Lösung verlangte die Verbindung ungefähr 120 Theile kochendes Wasser. Gegen die gewöhnlichen Lösungsmittel verhielt sie sich ebenso wie das Osazon der Galactosidoglucose, war aber etwas schwerer löslich in Benzol und Toluol und zeigte unter dem Mikroskop etwas besser ausgebildete Nadeln.

Die Verwandlung des Osazons in das Oson lässt sich wie in den früheren Fällen leicht bewerkstelligen.

Galactosidogalactose.

Auch hier können wir bezüglich der Darstellung auf das bei der Galactosidoglucose Gesagte verweisen.

Das Phenylgalactosidogalactosazon wird aus der Lösung des rohen Zuckers auf die bei der Glucosidogalactose beschriebene Art gewonnen. Die Ausbeute ist etwa 1½ Mal so gross als dort. Um das beigemengte Galactosazon ganz zu entfernen, ist wiederholte Krystallisation aus heissem Wasser nöthig. Zum Schluss wurde das trockne Präparat zweimal aus Toluol umkrystallisirt.

Die bei 100° getrocknete Substanz sah hellgelb aus und schmolz bei 173—175° (corr. 176—178°).

0.2031 g Sbst.: 0.4111 g CO₂, 0.1152 g H₂O. — 0.0789 g Sbst.: 7.35 ccm N (17°, 768 mm). — 0.2040 g Sbst.: 0.4126 g CO₂.

C₂₄H₃₂O₉N₄. Ber. C 55.38, H 6.15, N 10.77.

Gef. » 55.21, 55.11, » 6.30, » 10.92.

Sie löst sich in ungefähr 110 Theilen Wasser und scheidet sich daraus als flockige Masse ab, welche aus mikroskopisch kleinen Na-

deln besteht. Spielend leicht löslich ist sie in Alkohol, Essigester, Aceton, Pyridin, aber schwer in Chloroform, Benzol und Toluol und fast unlöslich in Aether und Ligroin.

Verhalten der drei neuen Disaccharide gegen Hefen.

Die Versuche wurden mit der wässrigen Lösung ausgeführt, welche zur Bereitung des Osazons gedient hat, und welche ausser den verschiedenen Zuckern noch die Natriumsalze von Essigsäure und Salzsäure, sowie wenig freie Essigsäure enthielt. Unter diesen Bedingungen wird das Disaccharid von Oberhefe entweder garnicht oder doch nur äusserst langsam vergohren. Man kann deshalb mit dieser Hefe die Monosaccharide grösstentheils entfernen, ohne das Disaccharid zu zerstören.

15 ccm der Zuckerlösung, welche nach der Titration mit Fehling'scher Lösung ungefähr 2 g Gesamtzucker enthielt, wurden mit Wasser auf 40 ccm verdünnt, nach Zusatz von 5 ccm Hefenwasser aufgeköcht, nach dem Erkalten mit $\frac{1}{2}$ g feuchter Oberhefe (Reincultur) unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln versetzt und bei 30° gehalten.

Bei der Galactosidoglucose war die anfangs starke Entwicklung von Kohlensäure schon nach 2 Tagen beendet. Bei der Glucosidogalactose dauerte es vier und bei der Galactosidogalactose 8 Tage. Die Probe mit Phenylhydrazin ergab dann, dass die Flüssigkeit keine nachweisbare Menge von Monosaccharid, wohl aber recht viel Disaccharid enthielt, und die Titration mit Fehling'scher Lösung zeigte an, dass von den ursprünglichen 2 g Zucker 0.7—0.9 g übrig geblieben waren.

Derselbe Versuch wurde jetzt mit Unterhefe (ebenfalls Reincultur) wiederholt. Bei Galactosidoglucose und Glucosidogalactose war die Entwicklung von Kohlensäure nach 4 bzw. 6 Tagen beendet, und die Flüssigkeit enthielt jetzt nach der Probe mit Fehling'scher Lösung oder Phenylhydrazin keinen Zucker mehr. Bei der Galactosidogalactose dauerte die Wirkung der Hefe 14 Tage, ohne dass das Disaccharid verschwunden wäre.

Verhalten der drei neuen Zucker und der Melibiose gegen Emulsin und Kefirlactase.

Für die Versuche diente die Lösung der künstlichen Zucker, welche nach der oben beschriebenen Vergäherung der Monosaccharide durch Oberhefe bleibt. Sie wurde erst aufgeköcht, um die aus der Hefe aufgenommenen Enzyme unwirksam zu machen, filtrirt und abgekühlt. Zu je 40 ccm dieser Flüssigkeit, deren Reductionsvermögen einem Gehalt von 0.7—0.9 g Traubenzucker entsprach, wurde zugesetzt entweder 1 g frisches Emulsin, welches mit wenig kaltem Wasser

angerieben war, oder 5 ccm eines frischen, wässrigen Lactase-Auszugs, der durch 48-stündiges Schütteln von 50 g zerkleinerter Kefirkörner, 300 ccm Wasser und 5 ccm Toluol bei Zimmertemperatur hergestellt und filtrirt war, nebst 1 ccm Toluol.

Jede dieser Proben blieb 72 Stunden im Brutschrank bei 35° stehen, wurde dann mit etwas Thierkohle aufgekocht und filtrirt. Zur Erkennung der Monosaccharide diente die Probe mit Phenylhydrazin. Zu dem Zweck wurde 1 g reines Phenylhydrazin, 1 g 50-procentige Essigsäure und 1 g Chlornatrium zugesetzt, 1½ Stunden im Wasserbade erhitzt, nach völligem Erkalten das Osazon abgesaugt, mit Wasser und später mit Aether gewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Osazon mit der 100-fachen Menge Wasser ¼ Stunde ausgekocht und der unlösliche Theil gewogen.

Bei der zum Vergleich herangezogenen Melibiose wurden angewandt: 1 g Zucker, 15 ccm Wasser, ½ g Emulsin oder 5 ccm Lactase-Auszug.

So wurden erhalten an unlöslichem Osazon:

	Emulsin	Kefirlactase
Galactosidoglucose . . .	0.25	—
Glucosidogalactose . . .	0.35	—
Galactosidogalactose . . .	0.25	—
Melibiose	0.13	—

Zum Beweise, dass die Hydrolyse in der That durch das Ferment und nicht etwa durch das Wasser oder die in Lösung befindlichen Salze verursacht wird, haben wir noch in allen Fällen Controllproben ohne Enzym ausgeführt und niemals unlösliches Osazon erhalten.

Verhalten der Osone gegen Enzyme.

Geprüft wurden das Galactosidoglucoson und das Glucosidogalactoson gegen Emulsin und Kefirlactase. Die Versuchsanordnung war ebenso wie bei den Zuckern. Emulsin hydrolysiert in beiden Fällen, während die Lactase wirkungslos ist.

Isolactose.

200 ccm des früher erwähnten Auszugs von Kefirkörnern wurden mit 100 g reiner Galactose und 100 g reiner Glucose versetzt und nach Zusatz von 10 ccm Toluol in gut verschlossenem Kolben bei 35° gehalten. Beim öfteren Umschütteln war nach 24 Stunden Lösung eingetreten. Der Verlauf des chemischen Vorgangs wurde durch häufige optische Proben controllirt, und wir führen folgende Zahlen an:

	Drehung
Anfangs	20.7°
nach 8 Tagen	18.7°
» 15 »	17.6°
» 31 »	17.5°
» 55 »	17.3°

Man sieht daraus, dass nach 15 Tagen das Gleichgewicht nahezu erreicht war. Eine Probe der Lösung zeigte nach dem Verdünnen und weiteren Aufbewahren bei 35° wieder eine Zunahme der Drehung, woraus man auf eine Umkehrung der Reaction schliessen kann. Für die Gewinnung des so entstandenen Disaccharids wird die Lösung zuerst mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, dann zur Zerstörung der Lactase 10 Minuten gekocht, filtrirt und mit Oberhefe vergohren, wie es zuvor für ähnliche Fälle beschrieben ist. Die Isolirung des Zuckers selbst ist leider auch hier nicht gelungen. Sein Phenylsazon besitzt recht schöne Eigenschaften. In gewöhnlicher Weise dargestellt, bildet es feine gelbe Nadeln, welche für die Analyse bei 100° getrocknet waren.

0.1982 g Sbst.: 0.4004 g CO₂, 0.1130 g H₂O. — 0.1543 g Sbst.: 14.5 ccm N (17°, 760 mm).

C₂₄H₃₂O₉N₄. Ber. C 55.38, H 6.15, N 10.77.
Gef. » 55.09, » 6.33, » 10.91.

Das Osazon schmolz beim raschen Erhitzen im Capillarrohr bei 190—193° (corr. 193—196°) und zeigte ziemlich grosse Aehnlichkeit mit dem Phenyllactosazon. Durch Benzaldehyd lässt es sich leicht in Oson verwandeln. Das Verhalten dieses Osons oder des ursprünglichen Zuckers gegen Hefen, Emulsin und Kefirlactase wurde genau so geprüft, wie es bei den vorhergehenden Zuckern geschildert ist. In der nachfolgenden Tabelle sind alle diese Beobachtungen zusammengestellt. Die bekannten Fälle werden durch * bezeichnet und der negative Ausfall des Versuchs ist durch einen Horizontalstrich ausgedrückt.

Zucker	Oberhefe	Unterhefe	Emulsie	Kefir- Lactase
Milchzucker	— *	— *	hydrolysirt*	hydrolysirt*
Isolactose	—	vergohren	—	hydrolysirt
Melibiose	— *	vergohren *	hydrolysirt	—
Galactosidoglucose	—	vergohren	hydrolysirt	—
Glucosidogalactose	—	vergohren	hydrolysirt	—
Galactosidogalactose	—	—	hydrolysirt	—

Wie aus der Tabelle von Neuem hervorgeht, ist das Verhalten von Melibiose und Galactosidoglucose ganz gleich, und wir haben schon die Wahrscheinlichkeit betont, dass diese beiden Zucker identisch sind. Sollte weitere Erfahrung diesen Schluss bestätigen, so wäre die Melibiose das erste natürliche Disaccharid, welches der Synthese zugänglich geworden ist.

Im Anschluss an die Beschreibung der Isolactose verdient noch bemerkt zu werden, dass die Kefirlactase auch aus Traubenzucker

allein ein Disaccharid erzeugt, und dass endlich Emulsin in einem Gemisch von Glucose und Galactose dasselbe bewirkt. Wir haben die entsprechenden Disaccharide ebenfalls durch Ueberführung in die Osazone, welche in heissem Wasser leicht löslich waren, wenigstens qualitativ nachweisen können.

529. Emil Fischer und E. Frankland Armstrong: Ueber die isomeren Acetohalogen-Derivate der Zucker und die Synthese der Glucoside.

(III. Mittheilung.)¹⁾

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. August 1902).

Die folgenden Beobachtungen sind nur eine Ergänzung der beiden ersten Mittheilungen. Sie betreffen zunächst die Acetobrommaltose, welche ähnlich der früher beschriebenen Chlorverbindung aus Octacetylmaltose und Bromwasserstoff entsteht.

Nach derselben Methode wie das Phenolglucosid haben wir ferner das Phenolmaltosid dargestellt. Von Emulsin wird es in Phenol und Maltose gespalten.

Die β -Alkyl-Galactoside lassen sich nach der älteren Methode aus den Zuckern durch Erhitzen mit Alkohol und wenig Salzsäure recht schwer darstellen. Sie werden deshalb bequemer aus der β -Acetochlorgalactose gewonnen. Als neues Beispiel haben wir das bisher unbekannte β -Aethylgalactosid dargestellt, welches nach dieser Methode in ausgezeichneter Ausbeute erhalten wird. Bemerkenswerth ist das Verhalten dieser β -Galactoside gegen Kefir-Lactase. Sie werden davon leicht hydrolysiert. Der Versuch wurde mit demselben Erfolge bei Methyl-, Aethyl- und Phenol-Galactosid ausgeführt. Da die α -Galactoside von der Lactase nicht gespalten werden, so ist diese ebenso wie das Emulsin ein Unterscheidungsmittel für die beiden isomeren Galactoside. Ihre Wirkung ist aber noch beschränkter als diejenige des Emulsins, welches sowohl Galactoside wie Glucoside der β -Reihe angreift. Durch diese Beobachtung erhält die schon früher ausgesprochene Vermuthung, dass der Milchzucker ein β -Galactosid der Glucose sei, eine neue Stütze.

β -Acetobrommaltose.

Sie wird aus der Octacetylmaltose durch die Wirkung von verflüssigtem reinem Bromwasserstoff im geschlossenen Rohre bei ge-

¹⁾ Frühere Mittheilungen, diese Berichte 34, 2885 [1901]; 35, 883 [1902].