

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.)<sup>1)</sup>

[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  $\beta$ -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  $\beta$ -Acetochlorgalactose gewonnen. Als neues Beispiel haben wir das bisher unbekannte  $\beta$ -Aethylgalactosid dargestellt, welches nach dieser Methode in ausgezeichneter Ausbeute erhalten wird. Bemerkenswerth ist das Verhalten dieser  $\beta$ -Galactoside gegen Kefir-Lactase. Sie werden davon leicht hydrolysiert. Der Versuch wurde mit demselben Erfolge bei Methyl-, Aethyl- und Phenol-Galactosid ausgeführt. Da die  $\alpha$ -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  $\beta$ -Reihe angreift. Durch diese Beobachtung erhält die schon früher ausgesprochene Vermuthung, dass der Milchzucker ein  $\beta$ -Galactosid der Glucose sei, eine neue Stütze.

$\beta$ -Acetobrommaltose.

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

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

wöhnlicher Temperatur gewonnen. Nöthig ist vollständiges Trocknen des Bromwasserstoffes. Die Wechselwirkung ist beendet, sobald die Acetylverbindung in Lösung gegangen ist, was gewöhnlich in 45 Min. stattfindet. Aus heissem Ligroin (90—100°) krystallisirt die Acetobrommaltose in farblosen, gut ausgebildeten Prismen, welche bei 84° (corr.) schmelzen.

0.2100 g Sbst.: 0.056 g AgBr.

$C_{26}H_{35}O_{17}Br$ . Ber. Br 11.44. Gef. Br 11.35.

Heptacetylphenolmaltosid,  $C_{12}H_{14}O_3(O.C_2H_5O)_7.O C_6H_5$ .

5 g reine  $\beta$ -Acetochlormaltose werden in absolutem Aether gelöst und mit 2.1 g Natriumphenolat, welches in Portionen von 0.7 g allmählich zugegeben ist, etwa 24 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Filtrat giebt dann keine Chlorreaction mehr. Nach Zusatz von 2 ccm Essigsäure und Abfiltriren des sofort ausfallenden Natriumacetats wird der Aether verdunstet und der syrupöse Rückstand mit Wasser versetzt. Um ihn zum Erstarren zu bringen, wird er mit kaltem Alkohol angerührt oder in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Einimpfen eines Kryställchens beschleunigt das Erstarren. Das Product lässt sich dann leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Die Ausbeute schwankte von  $2\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{2}$  g und betrug im besten Fall 65 pCt. der Theorie.

Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0.1873 g Sbst.: 0.3697 g  $CO_2$ , 0.0935 g  $H_2O$ .

$C_{32}H_{40}O_{18}$ . Ber. C 53.93, H 5.62.

Gef. » 53.83, » 5.54.

Schmp. 155—156° (corr. 157—158°).

Bemerkenswerth ist die geringe Löslichkeit in heissem Wasser und verdünnten Säuren. In Alkohol ist das Glucosid in der Hitze leicht, in der Kälte recht schwer löslich; Verunreinigungen verändern aber die Löslichkeit beträchtlich. Auch aus Ligroin lässt es sich umkrystallisiren.

$\beta$ -Phenol-Maltosid,  $C_{12}H_{21}O_{10}.OC_6H_5$ .

Die Acetylverbindung wurde in der üblichen Weise mit Baryt verseift. Das durch Alkohol vom Baryumacetat getrennte Maltosid wird durch Auslaugen mit wenig Aceton fest und lässt sich dann aus heissem Wasser umkrystallisiren. Für die Analyse war das Präparat über Phosphorpentoxyd im Vacuum getrocknet.

0.2108 g Sbst.: 0.3977 g  $CO_2$ , 0.1214 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{26}O_{11}$ . Ber. C 51.68, H 6.22.

Gef. » 51.46, » 6.40.

Das Maltosid bildet, aus Wasser krystallisirt, kleine farblose Prismen, welche bei 96° schmelzen und bei höherer Temperatur aufschäumen.

Eine 5.1-procentige wässrige Lösung vom spec. Gewicht 1.01 drehte bei 20° im 2 dcm-Rohr 3.5° nach rechts.

$$\text{Mithin } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 34.0^{\circ}.$$

In Essigester ist die Substanz fast unlöslich, in Aethyl- und Methyl-Alkohol oder in heissem Wasser dagegen leicht löslich. Durch Emulsin wird sie in Maltose und Phenol verwandelt.

#### $\beta$ -Aethyl-Galactosid.

Die Darstellung aus  $\beta$ -Acetochlorgalactose und Aethylalkohol bei Gegenwart von Silbercarbonat ist genau so, wie bei der Methylverbindung<sup>1)</sup>. Das als Zwischenproduct auftretende Tetraacetyläthylgalactosid schmilzt bei 88° (corr.) und zeigt in 10-procentiger Benzol-lösung bei 20°

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = - 29.8^{\circ}.$$

Das aus der Acetylverbindung durch Baryt entstehende Aethylgalactosid wurde gleichfalls von den Baryumsalzen durch Alkohol getrennt. Beim Verdampfen des Alkohols hinterbleibt erst ein Syrup, der durch Behandlung mit wenig Aceton fest wird und dann aus Essigester umkrystallisirt werden kann. Für die Analyse war das Präparat bei 110° getrocknet.

0.1980 g Sbst.: 0.3339 g CO<sub>2</sub>, 0.1360 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 46.15, H 7.70.

Gef. » 45.96, » 7.63.

Die kleinen, prismatischen, meist zu Drusen gruppirten Nadeln schmolzen bei 153—155°. Eine 10.7-procentige Lösung von 1.02 spec. Gewicht drehte im 1 dcm-Rohr bei 20° 0.44° nach links.

$$\text{Mithin } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = - 4.0^{\circ}.$$

#### Verhalten der $\beta$ -Galactoside gegen Enzyme.

Dass  $\beta$ -Methyl- und  $\beta$ -Phenol-Galactosid<sup>2)</sup> von Emulsin hydrolysirt werden, wurde schon früher mitgetheilt. Wie zu erwarten war, schliesst das  $\beta$ -Aethylgalactosid sich ihnen an. Neu ist die Prüfung der drei Galactoside mit Kefir-Lactase. 0.3 g wurden in 5 ccm des Auszugs von Kefirkörnern<sup>3)</sup> gelöst und nach Zusatz von Toluol 2 Tage bei 35° gehalten. Die Titration des gebildeten Traubenzuckers zeigt dann, dass der grösste Theil des Glucosids hydrolysirt war.

<sup>1)</sup> I. Mittheilung, diese Berichte 34, 2885 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 839 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2991 [1894].