

**228. Emil Fischer und Karl Raske:
Synthese einiger Glucoside.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. März 1909.)

Für die künstliche Bereitung der Glucoside sind zwei Methoden bekannt. Die erste, von Michael gefundene beruht auf der Wechselwirkung zwischen Phenol und Acetochlorglucose in alkalisch-alkoholischer Lösung. Bei der zweiten werden Zucker und Alkohole durch die Wirkung von Salzsäure vereinigt. Hier kann auch an Stelle von Zucker die Acetochlorglucose verwendet werden¹⁾.

So lange die Acetochlorglucose im reinen Zustand kaum zugänglich war, ist die erste Methode wegen der schwierigen Ausführung und schlechten Ausbeute nur selten benutzt worden. Wir kennen aber jetzt ein bequemeres Verfahren für die Bereitung der β -Acetobromglucose. Durch ihre Benutzung ist es gelungen, die alte Michaelsche Methode so zu modifizieren, daß Kuppelung und Verseifung des Acetylkörpers getrennt und dadurch die Ausbeute, sowie die Sicherheit der Operation außerordentlich gesteigert werden²⁾.

In der gleichen Weise kann, wie Königs und Knorr schon vorher gezeigt haben, die Synthese der Alkohol-Glucoside abgeändert werden, indem man Acetohalogenglucose, nicht wie E. Fischer bei Gegenwart von Salzsäure, sondern bei Gegenwart von Silbercarbonat auf Alkohole einwirken läßt und das hierbei entstehende Tetraacetylderivat erst nachträglich verseift. Dieses Verfahren hat den Vorzug, daß man in neutraler Lösung bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, und daß die hierbei resultierenden Acetylkörper nicht allein in Wasser schwer löslich sind, sondern auch meist gut krystallisieren. In der Tat kann man so manche Alkohol-Glucoside gewinnen, bei denen die Salzsäure-Methode versagt. Beispiele dafür sind die unten beschriebenen Glucoside des Amylenhydrats, Menthols und Borneols. Die beiden letzteren verdienen einige Beachtung, da sie die ersten künstlichen Glucoside der Terpengruppe sind, und da die Kenntnis ihrer Eigenschaften die Aufsuchung von ähnlichen natürlichen Produkten im Pflanzenreich erleichtern dürfte. Wie begreiflich, haben sie einige Ähnlichkeit mit den zahlreich bekannten Glucuronsäurederivaten der Terpenalkohole, die aus Campher, Menthol usw. im tierischen Organismus entstehen.

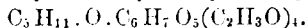
¹⁾ E. Fischer, diese Berichte **26**, 2400 [1893]; W. Königs und Knorr, ebenda **34**, 957 [1901].

²⁾ E. Fischer und E. F. Armstrong, diese Berichte **34**, 2885 [1901].

Endlich haben wir noch das schon von Tiemann¹⁾ aus Coniferin gewonnene Glucosid des Vanillins synthetisch dargestellt, indem wir eine ätherische Lösung von Acetobromglucose mit einer wäßrigen Lösung von Vanillinnatrium schüttelten und die hierbei in befriedigender Ausbeute entstehende Acetylverbindung durch Barytwasser verseiften. Es scheint uns zweckmäßig, für dieses Glucosid den von Tiemann gewählten Namen Glucovanillin beizubehalten. Die vier oben erwähnten Glucoside werden sämtlich von Emulsin hydrolysiert, gehören also der β -Reihe an, wie nach der Synthese aus β -Acetobromglucose zu erwarten war. Es scheint uns kaum zweifelhaft, daß man bei Anwendung von α -Acetohalogenglucose auf gleiche Art die drei ersten Glucoside auch in der α -Form gewinnen kann. Bei dem Glucosid des Vanillins dagegen wird das Verfahren höchst wahrscheinlich versagen, da die α -Acetohalogenglucose nach der Beobachtung von E. Fischer und E. F. Armstrong²⁾ durch Alkali oder Alkalicarbonat in die β -Verbindung umgewandelt wird.

Für die Darstellung der zu den nachfolgenden Versuchen erforderlichen β -Acetobromglucose haben wir das Verfahren von Königs und Knorr mit der Abänderung, welche Moll³⁾ ihm gegeben hat, benutzt. Bei Anwendung von 50 g krystallisiertem reinem Traubenzucker (Kahlbaum) erhielten wir 45–48 g reine umkrystallisierte Acetobromglucose vom Schmp. 88–89°.

Tetraacetyl- β -amylenhydrat-glucosid,



5 g Acetobromglucose werden in 50 g Amylenhydrat gelöst und mit dem Dreifachen der theoretischen Menge Silbercarbonat versetzt. Letzteres soll frisch gefällt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet sein. Sofort, besonders beim Schütteln, beginnt eine ziemlich lebhaftere Kohlensäure-Entwicklung, welche nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde geringer wird. So lange schüttelt man unter häufigem Lüften des Stopfens mit der Hand, hernach auf der Maschine. Nach 20-stündigem Schütteln erwies sich die Flüssigkeit als bromfrei. Durch das Schütteln ist das Silbercarbonat resp. Silberbromid so fein verteilt, daß es sich nicht filtrieren läßt. Man kann es aber durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit trennen und dann noch mit Alkohol auslaugen. Verdampft man den Amyl- bzw. Äthylalkohol unter vermindertem Druck, so bleibt ein krystallinischer Rückstand, der aus

¹⁾ Diese Berichte **18**, 1595 [1885].

²⁾ a. a. O.

³⁾ Rec. trav. chim. Pays-bas **21**, 42.

heißem verdünntem Alkohol (70 ccm absolutem Alkohol, 180 ccm Wasser) umkrystallisiert wird. Die Ausbeute an diesem reinen Produkt betrug im günstigsten Fall bei Verwendung reinsten Dimethyläthylcarbinols 2.9 g oder 57% der Theorie.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Äther, Aceton, Essigäther und Benzol, und fast unlöslich in Petroläther. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in langen, feinen, glänzenden Nadeln, die bei 122—123° (korr.) schmelzen.

In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich. In kochendem Wasser schmilzt sie, löst sich in merklicher Menge und fällt beim Erkalten in feinen Nadeln aus.

Zur Analyse wurde unter 15 mm Druck über Phosphorsäureanhydrid bei 78° getrocknet.

0.1745 g Sbst.: 0.3503 g CO₂, 0.1138 g H₂O.

C₁₉H₃₀O₁₀ (418.23). Ber. C 54.52, H 7.23.

Gef. » 54.75, » 7.30.

β-Amylenhydrat-*d*-glucosid, C₅H₁₁.O.C₆H₁₁O₅.

4 g fein gepulverte Tetraacetylverbindung werden mit einer Lösung von 16 g krystallisiertem Barythydrat (ca. das Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge) in 240 ccm Wasser übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Schon nach einer Stunde ist die Hauptmenge in Lösung gegangen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Schütteln 20 Stunden fortgesetzt, dann der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt, die filtrierte Lösung unter vermindertem Druck zur Trockene verdampft und das zurückbleibende Gemisch von Glucosid und Bariumacetat wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Beim Verdampfen des alkoholischen Filtrats bleibt ein Sirup, der nach mehreren Stunden krystallinisch erstarrt. Löst man ihn in ca. 30 ccm heißem Essigäther, so fällt aus der filtrierten Flüssigkeit beim Abkühlen das Amylenhydrat-glucosid in schönen Nadeln aus. Nach einstündigem Stehen in einer Kältemischung betrug die Menge der Krystalle, nachdem sie im Vakuum-exsiccator getrocknet waren, 1.7 g. Aus der Mutterlauge konnten durch Zusatz von Petroläther noch 0.4 g eines etwas unreineren Präparates gewonnen werden, so daß die Gesamtausbeute 2.1 g oder 88% der Theorie betrug.

Das Amylenhydrat-glucosid ist außerordentlich leicht löslich in Alkohol und Wasser, denn in der Wärme genügt weniger als die gleiche Menge beider Flüssigkeiten. In Petroläther ist es so gut wie unlöslich.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt es gegen 125—126° (korr.), nachdem mehrere Grade vorher schon Sinterung eingetreten ist. Der Schmelzpunkt ist also wenig verschieden von dem der Acetylverbindung.

Für die Analyse wurde noch einmal aus absolutem Äther umkrystallisiert. Dazu war allerdings ziemlich viel Äther erforderlich (für 0.5 g ca. 400 cem Äther). Beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung schieden sich die oben beschriebenen Nadeln ab, nur waren sie viel schöner ausgebildet und erheblich größer, bis zu 1 cm Länge, häufig büschel- und sternförmig verwachsen. Der Schmelzpunkt dieses aus Äther umkrystallisierten Präparats lag noch 1° höher. Zur Analyse wurde unter 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd bei 120° getrocknet, wobei 0.1319 g Sbst. 0.0017 g an Gewicht verloren.

0.1302 g Sbst.: 0.2508 g CO₂, 0.1025 g H₂O.

C₁₁H₂₂O₆ (250.17). Ber. C 52.76, H 8.86.

Gef. » 52.54, » 8.81.

Die hohe Temperatur bei der Trocknung war veranlaßt durch den Umstand, daß wir zuerst ein Präparat mit 1 Mol. ziemlich fest gebundenem Wasser erhielten. Dieses läßt sich auch, allerdings schwerer, aus Essigäther krystallisieren und schmilzt ca. 12° niedriger, wie das wasserfreie Glucosid, nämlich bei 113°, nachdem ebenfalls vorher starke Sinterung stattgefunden hat. Das Krystallwasser entweicht recht schwer.

0.2900 g Sbst. verloren bei 6-stündigem Trocknen unter 15 mm Druck bei 100° über Phosphorpentoxyd 0.0120 g oder 4.14% H₂O.

Nach weiterem 6-stündigem Trocknen im Vakuum bei 122° über Phosphorpentoxyd betrug der Gewichtsverlust 0.0186 g oder 6.41%.

Ber. für 1 Mol. H₂O 6.72%.

Hierbei schmolz die Substanz und färbte sich leicht gelblich.

Für die Analyse war aus gewöhnlichem Äther umkrystallisiert. Dabei wurde das Präparat auch in Nadeln erhalten, doch waren dieselben weniger schön ausgebildet, wie bei dem wasserfreien Glucosid. Der Schmelzpunkt wurde durch das Umkrystallisieren aus Äther nicht mehr verändert. Getrocknet wurde nur kurze Zeit (1/2 Std.) unter 15 mm Druck bei 78°.

0.1226 g Sbst.: 0.2216 g CO₂, 0.0988 g H₂O.

C₁₁H₂₂O₆ + H₂O (268.19). Ber. C 49.22, H 9.02.

Gef. » 49.30, » 9.01.

Will man das wasserhaltige Glucosid aus dem wasserfreien Präparat gewinnen, so löst man in wenig Wasser, läßt verdunsten und krystallisiert aus Essigäther durch Zusatz von Petroläther.

Das Amylenhydrat-glucosid schmeckt sehr stark bitter. Es ist ohne Einwirkung auf Fehlingsche Lösung. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es überraschend schnell hydrolysiert.

Widerstandsfähiger ist es gegen Emulsin. 0.2714 g wasserfreies Amylenhydrat-glucosid wurden in 20 cem Wasser gelöst, 0.14 g käufliches Emulsin hinzugegeben, durchgeschüttelt und das Gemisch bei

Bruttemperatur aufbewahrt. Nach 20 Stunden konnten nach dem Ausfällen der Proteine mit Natriumacetat durch Titrieren mit Fehlingscher Lösung 0.0678 g Glucose nachgewiesen werden, während bei völliger Spaltung 0.1953 g entstehen müßten. Die Substanz war also zu etwa 35% hydrolysiert worden.

Bei einem zweiten Versuch wurden 0.2496 g Amylenhydrat-glucosid in 3 ccm Wasser gelöst, mit 0.13 g Emulsin versetzt und im Brutraum erwärmt. Nach 20 Stunden wurden noch 5 ccm Wasser und 0.12 g Emulsin zugefügt und weitere 48 Stunden im Brutraum aufbewahrt. Die Menge der Glucose betrug jetzt 0.105 g oder 60% der Theorie.

Für die optische Bestimmung wurde ein wasserfreies, zweimal aus Essigäther umkrystallisiertes und unter 15 mm Druck bei 100° getrocknetes Glucosid benutzt. Angewandte Substanz 0.2716 g, Gesamtgewicht der Lösung 3.1561 g, $d_{20}^{20} = 1.0172$. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 20° für D-Licht 1.49° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -17.0^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

Eine zweite Bestimmung ebenfalls mit wasserfreiem Glucosid gab folgende Werte:

Angewandte Substanz 0.3204 g. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 4.3357 g; $d_{20}^{20} = 1.0146$. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 20° für D-Licht 1.29° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -17.2^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

Es scheint uns der Bemerkung wert, daß in den Amylenhydrat-glucosid das erste künstliche Glucosid eines tertiären Alkohols vorliegt.

Tetraacetyl-menthol-*d*-glucosid, $C_{10}H_{19}.O.C_6H_5O_2(C_2H_3O)_4$.

Zur Erzielung einer befriedigenden Ausbeute ist es zweckmäßig, das Menthol in großem Überschuß anzuwenden.

Zu einer Lösung von 6 g Acetobromglucose und 20 g Menthol in 50 ccm trockenem Äther gibt man 6 g frisch bereitetes, mit Alkohol und Äther gewaschenes und im Exsiccator getrocknetes Silbercarbonat. Beim Schütteln ist die Kohlensäure-Entwicklung anfangs ziemlich lebhaft. Es empfiehlt sich deshalb, zuerst mit der Hand zu schütteln und das Gefäß häufiger zu öffnen. Nach etwa einer Stunde wird die Gasentwicklung geringer, und man kann jetzt auf der Maschine schütteln. Zuletzt verläuft die Reaktion recht träge, und nach zweitägigem Schütteln ist immer noch eine geringe Menge Bromverbindung in dem Äther vorhanden. Man kann aber jetzt die Operation unterbrechen. Beim Verdampfen der filtrierten ätherischen Lösung bleibt ein farbloser Sirup, der im Vakuumexsiccator bald krystallinisch erstarrt. Obwohl das reine Tetraacetyl-mentholglucosid in Petroläther fast unlöslich ist, läßt es sich nicht durch Petroläther von dem überschüssigen Menthol trennen, weil es dadurch in Lösung gehalten wird. Auch

das Abdestillieren des Menthols im Vakuum gelingt nur unvollkommen. Verhältnismäßig leicht läßt sich dieses aber mit Wasserdampf entfernen. Zu dem Zweck wird das Reaktionsprodukt mit ca. 50 ccm Wasser übergossen und solange Wasserdampf durchgeleitet, bis das Destillat keinen Mentholgeruch mehr zeigt.

Der Rückstand bildet meist eine bröcklige Masse. Bisweilen war er zuerst ölig, erstarrte aber beim Abkühlen sehr bald. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum betrug die Ausbeute an diesem Rohprodukt durchschnittlich 5 g oder 70% der Theorie.

Zur Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisieren aus 50-prozentigem Alkohol, wobei die Menge auf ungefähr 4 g zurückgeht. Das Produkt bildet dann feine, lange, biegsame, farblose Nadeln, die zur Analyse im Vakuum bei 78° über Phosphorpentoxyd getrocknet wurden.

0.1560 g Sbst.: 0.3372 g CO₂, 0.1100 g H₂O.

C₂₄H₃₂O₁₀ (486.29). Ber. C 59.22, H 7.87.

Gef. » 58.95, » 7.89.

Die Substanz schmilzt bei 130° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie ist leicht löslich in Äther, Essigäther, Aceton, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, sehr schwer in Wasser und fast unlöslich in Petroläther.

Gegen wäßrige Säuren ist sie verhältnismäßig recht beständig. Nach 15 Minuten langem Erhitzen einer Probe mit konzentrierter Salzsäure im Wasserbad, zeigte die Flüssigkeit nach der Neutralisation noch keine Wirkung auf Fehlingsche Lösung. Erst nach 5 Minuten langem lebhaftem Kochen mit Eisessig und konzentrierter Salzsäure trat eine deutliche Reduktion der Fehlingschen Lösung ein.

Menthol-*d*-glucosid, C₁₀H₁₉.O.C₆H₁₁O₅.

Zur Abspaltung der Acetylgruppen werden 4 g Tetraacetyl-Mentholglucosid fein gepulvert und mit einer Lösung von 16 g krystallisiertem Barythydrat in 240 ccm Wasser und 75 ccm Alkohol 5—6 Stunden unter häufigem Umschütteln auf 55—60° erwärmt, wobei allmählich völlige Lösung eintritt. In die warme Flüssigkeit wird dann Kohlensäure eingeleitet, das Bariumcarbonat abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate hinterlassen beim Verdampfen unter vermindertem Druck einen von weißen Krystallen durchsetzten Sirup. Zur Isolierung des Mentholglucosids wird mit Alkohol ausgekocht und das Filtrat wiederum eingedampft. Der zurückbleibende schwach gelbe Sirup erstarrt langsam.

Zur Reinigung löst man in ungefähr 250 ccm kochendem Wasser und verdampft unter 15—20 mm Druck auf ein geringes Volumen.

Während des Eindampfens fällt das Glucosid in schönen, meist vier-eckigen Blättchen aus. Die Ausbeute an diesem Präparat betrug 2.4 g oder 87% der Theorie.

Für die Analyse wurde noch einmal aus Wasser umkrystallisiert. Die bei 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd bei 60° getrocknete Substanz enthielt noch ein Mol. Wasser.

0.1710 g Sbst.: 0.3598 g CO₂, 0.1455 g H₂O.

C₁₆H₃₀O₆ + H₂O (336.24). Ber. C 57.10, H 9.59.

Gef. » 57.38, » 9.52.

Erhitzt man das Menthol-glucosid im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis 100°, so schmilzt es und verliert unter Aufblähen das Krystallwasser.

0.2120 g Sbst. verloren 0.0107 g H₂O.

Ber. H₂O 5.36. Gef. H₂O 5.05

Die bei 100° unter 15 mm Druck über Phosphorpenoxyd getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.2013 g Sbst.: 0.4452 g CO₂, 0.1720 g H₂O.

C₁₆H₃₀O₆ (318.23). Ber. C 60.33, H 9.50.

Gef. » 60.32, » 9.56.

Zur optischen Bestimmung wurde die krystallwasserhaltige Substanz verwandt.

Eine alkoholische Lösung vom Gesamtgewicht 6.0176 g, welche 0.4925 g Substanz enthielt und das spezifische Gewicht $d_4^{20} = 0.8083$ hatte, drehte im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 6.15° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -93.0^\circ (\pm 0.6^\circ).$$

Eine zweite Bestimmung mit einem Präparat anderer Darstellung, welches 2 Mal aus Wasser umkrystallisiert und für die Elementaranalyse benutzt war, ergab einen etwas kleineren Wert.

Gesamtgewicht der Lösung 2.5764 g, gelöste Substanz 0.2051 g, $d_4^{20} = 0.8081$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für D-Licht 5.91° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -91.9^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

Das wasserhaltige Menthol-glucosid schmilzt nicht scharf bei 77–79° (korr.), nachdem schon mehrere Grade vorher Sinterung stattfand. Es löst sich in Wasser recht schwer, schmeckt aber trotzdem sehr bitter. Es ist leicht löslich in Alkohol und dann sukzessive schwerer in Essigäther, Äther, Benzol. In Petroläther kaum noch löslich. Aus der Lösung in Essigäther wird die reine Substanz durch Petroläther meist in dünnen Prismen gefällt, während die unreine unter denselben Bedingungen erst ölig herauskommt.

Durch Emulsin wird das Glucosid ziemlich leicht hydrolysiert. 0.3044 g der krystallwasserhaltigen Substanz wurden unter Erwärmen in 50 ccm Wasser gelöst, nach dem Abkühlen 0.15 g Emulsin hinzugegeben, gut durchgeschüttelt und im Brutraum 20 Stunden aufbewahrt, wobei die Flüssigkeit starken Geruch nach Menthol annahm.

Nach dem Ausfällen der Proteine mit Natriumacetat ergab die Titration mit Fehlingscher Lösung, daß 0.1429 g Glucose oder 88% der theoretisch möglichen Menge vorhanden waren.

In einer wäßrigen Lösung des Glucosids ohne Zusatz von Emulsin fand unter denselben Verhältnissen gar keine Hydrolyse statt.

Durch Mineralsäuren wird das Mentholglucosid ebenfalls ziemlich leicht gespalten. Als 0.11 g mit 10 ccm *n.*-Salzsäure 1 Stunde auf 100° erhitzt war, hatte sich aus der Lösung eine erhebliche Menge Menthol abgeschieden, und die Bestimmung der Glucose mit Fehlingscher Flüssigkeit ergab, daß ungefähr 90% des Glucosids hydrolysiert waren.

Tetraacetyl-Borneol-glucosid, $C_{10}H_{17}.O.C_6H_7O_5(C_2H_3O)_4$.

Die Darstellung aus gewöhnlichem *d*-Borneol war genau dieselbe, wie bei der entsprechenden Menthol-Verbindung. Die Ausbeute an Rohprodukt bei Verwendung von 10 g Acetobromglucose betrug im besten Fall 5.7 g oder 49% der Theorie, woraus durch Umkrystallisieren aus verdünntem (50-proz.) Alkohol 4.9 g des reinen Präparates in Form von feinen Nadeln erhalten wurden.

Die Substanz schmilzt bei 119—120° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Die übrigen Eigenschaften sind denen der Menthol-Verbindung sehr ähnlich. Zur Analyse wurde unter 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet.

0.1568 g Subst.: 0.3406 g CO₂, 0.1062 g H₂O.

$C_{21}H_{36}O_{10}$ (484.27). Ber. C 59.47, H 7.49.

Gef. » 59.24, » 7.58.

d-Borneol-*d*-glucosid, $C_{10}H_{17}.O.C_6H_{11}O_5$.

Die Verseifung der Acetylverbindung wurde ebenfalls genau in derselben Weise wie bei der Menthol-Verbindung ausgeführt. Beim Abkühlen der alkoholisch-wäßrigen Lösung haben wir zuweilen die in feinen Blättchen erfolgende Abscheidung eines Bariumsalzes des Glucosids beobachtet. Dieses wird aber durch Kohlensäure leicht zerlegt. Das Borneol-glucosid ist in heißem Wasser leichter löslich als das Menthol-Derivat und läßt sich deshalb etwa aus der 20-fachen Menge bequem umkrystallisieren. Die Ausbeute betrug 2.1 g reine Substanz aus 4 g Acetylkörper, und aus den Mutterlaugen konnte noch 0.4 g eines weniger reinen Präparates gewonnen werden, so daß die Gesamtausbeute fast quantitativ ist. — Die aus Wasser erhaltenen, farblosen, ziemlich großen Nadeln enthalten 1 Mol. Wasser, das nur schwer ganz zu entfernen ist. Infolge dessen ist auch der Schmelzpunkt nicht scharf. Er wurde bei 134—136° beobachtet, nachdem vorher Sinterung stattgefunden hatte.

Für die Analyse der trocknen Substanz wurde das wasserhaltige Präparat 10 Stunden bei 122° über Phosphorpentoxyd unter 15 mm Druck getrocknet. Der Gewichtsverlust hierbei war etwas geringer als 1 Mol. Wasser entspricht (4.54% statt 5.4%). Wahrscheinlich hatte das Präparat zu lange im Exsiccator gestanden.

0.1642 g getrocknete Sbst.: 0.3635 g CO₂, 0.1305 g H₂O.

C₁₆H₂₈O₆ (316.21). Ber. C 60.72, H 8.92.

Gef. » 60.38, » 8.89.

Ein anderes Präparat, das nur im Exsiccator getrocknet war, gab folgende Zahlen:

0.1539 g Sbst.: 0.3255 g CO₂, 0.1226 g H₂O.

C₁₆H₂₈O₆ + H₂O (334.23). Ber. C 57.45, H 9.04.

Gef. » 57.68, » 8.91.

Für die optische Bestimmung wurde ein zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiertes, an der Luft getrocknetes Präparat benutzt. Gesamtgewicht der Lösung in absolutem Alkohol 3.2202 g. Substanz 0.2605 g.

Spez. Gew. d²⁰ = 0.8130. Drehung bei 20° für D-Licht im 1-dm-Rohr 2.77° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -42.1^\circ (\pm 0.2^\circ)$.

Eine zweite Bestimmung ergab fast denselben Wert:

Gesamtgewicht der Lösung 2.6459 g. Gelöste Substanz 0.2263 g; d²⁰ = 0.8153. Drehung bei 20° für D-Licht im 1-dm-Rohr 2.94° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -42.2^\circ (\pm 0.2^\circ)$.

Das Borneol-glucosid ist geruchlos und schmeckt stark bitter. Es gleicht in mancher Beziehung dem Menthol-Derivat. Von verdünnten Mineralsäuren wird es ziemlich leicht gespalten. Als 0.1 g mit 10 ccm *n*-Salzsäure auf 100° erhitzt wurde, war in der anfangs klaren Lösung schon nach 1/2 Stunde ziemlich viel Borneol abgeschieden, und nach 1-stündigem Erhitzen ergab die Titration des Traubenzuckers, daß fast völlige Hydrolyse eingetreten war.

Von Emulsin wird es verhältnismäßig schwer angegriffen. 0.4035 g krystallwasserhaltiges Borneol-glucosid wurden unter Erwärmen in 60 ccm Wasser gelöst, nach dem Abkühlen 0.2 g Emulsin zugegeben und das Gemisch im Brutraum aufbewahrt. Der Geruch des Borneols war bald zu bemerken. Da aber am nächsten Tage die Reduktion der Fehlingschen Lösung noch recht gering war, so wurden noch 0.2 g Emulsin zugefügt. Nach weiterem 2-tägigem Stehen im Brutraum enthielt die Lösung 0.09 g Glucose, während 0.2173 g entstehen konnten. Von dem Glucosid waren also ca. 40% hydrolysiert.

Tetraacetyl-Glucovanillin, C₈H₇O₂.O.C₆H₇O₅(C₂H₃O)₄.

Das trockne Kalium- oder Natriumsalz des Vanillins reagiert mit Acetobromglucose, die in trockenem Äther gelöst ist, garnicht. Schüttelt

man aber eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes mit einer ätherischen Lösung von Acetobromglucose, so findet die Kupplung statt. Sie verläuft indessen so langsam, daß zur Beendigung des Prozesses mehr als 3-tägiges Schütteln erforderlich ist. Da bei der Reaktion ein Teil des Vanillins in ein braunschwarzes öliges Produkt verwandelt wird, so erschien es zweckmäßig, einen größeren Überschuß davon anzuwenden.

Dementsprechend wurde eine Lösung von 10 g Acetobromglucose in 75 ccm gewöhnlichem Äther mit einer Lösung von 7.4 g Vanillin (2 Mol.) in der berechneten Menge (48.7 ccm) *n.*-Natronlauge bei Zimmertemperatur auf der Maschine geschüttelt. Schon nach wenigen Minuten begann die ursprünglich gelbe Lösung des Natrium-Vanillins sich zu bräunen; nach dreitägigem Schütteln war die wäßrige Schicht schwarzbraun geworden und von Krystallen durchsetzt, während die ätherische Schicht hellbraun aussah. Da die Bromverbindung aus der ätherischen Schicht bis auf einen geringen Rest verschwunden war, so wurde jetzt die ätherische Schicht abgehoben und die in der wäßrigen Schicht suspendierten Krystalle von Tetraacetyl-glucovanillin abgesaugt. Ihre Menge betrug 6.3 g. Ein kleiner Teil der Acetylverbindung befand sich in dem Äther. Zu seiner Gewinnung wurde die hellbraune ätherische Lösung bis zur Entfärbung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Dadurch wurde der größte Teil der im Äther gelösten Stoffe entfernt, und beim Verdampfen des Äthers blieben noch 0.6 g Acetyl-glucovanillin in fast farblosen Krystallen zurück.

Die Gesamtausbeute an Rohprodukt betrug also 6.9 g oder 59% der Theorie auf Acetobromglucose berechnet. Die Reinigung gelingt am besten durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (70 ccm Alkohol und 120 ccm Wasser) unter Zusatz von etwas Tierkohle.

Das so dargestellte Tetraacetyl-glucovanillin bildet farblose, glänzende, manchmal 1 cm lange, dünne Prismen, welche kaum noch nach Vanillin riechen und bei 143—144° (korr.) schmelzen. Es ist leicht löslich in Essigäther und Alkohol, schwerer in Äther, noch viel schwerer in Wasser und fast unlöslich in Petroläther. Aus der essigätherischen Lösung wird es durch Petroläther zuerst ölig gefällt, erstarrt aber beim Reiben sehr bald.

Zur Analyse war unter 15 mm Druck bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1941 g Sbst.: 0.3883 g CO₂, 0.0931 g H₂O.

C₂₂H₂₆O₁₂ (482.20). Ber. C 54.75, H 5.43.

Gef. • 54.56, » 5.37.

Synthetisches Gluco-vanillin (Vanillin-*d*-glucosid).

Für die Umwandlung in das von F. Tiemann¹⁾ beschriebene Glucovanillin wurden 5.4 g Tetraacetylverbindung fein gepulvert, mit einer klaren Lösung von 20 g krystallisiertem Barythydrat in 300 ccm Wasser übergossen und auf der Maschine geschüttelt. Schon nach 2 Stunden war der größte Teil in Lösung gegangen. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Schütteln 20 Stunden fortgesetzt. Nachdem der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt und abgesaugt war, wurde das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft. Wegen der geringen Löslichkeit in Alkohol ließ sich das Glucosid durch Auskochen mit Alkohol nur unvollkommen von dem Baryumacetat trennen. Es erwies sich als vorteilhafter, den Verdampfungsrückstand in wenig heißem Wasser (ca. 10 ccm) zu lösen und die Lösung in heißen Alkohol (300 ccm) zu gießen. Das ausgeschiedene Baryumacetat wurde heiß abgesaugt, nochmals mit Alkohol ausgekocht und die vereinigten alkoholischen Lösungen unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Die Reinigung gelingt am besten durch Umkrystallisieren aus heißem, trockenem Methylalkohol. Das Glucovanillin scheidet sich daraus beim starken Abkühlen ziemlich vollständig in feinen, meist büschel- oder sternförmig verwachsenen Nadeln ab. Die Ausbeute betrug 2.7 g. Aus der Mutterlauge konnten noch 0.25 g eines weniger reinen Präparates erhalten werden. Der Theorie nach waren 3.5 g zu erwarten. Das synthetische Glucovanillin stimmt in seinen Eigenschaften mit dem Tiemannschen Körper überein. Es ist ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, etwas schwerer in Alkohol und fast unlöslich in Äther. Den Schmelzpunkt des zweimal umkrystallisierten Körpers fanden wir bei 185—186° (korr. 188—189°); Tiemann gibt für das reinste Glucovanillin, welches er in Händen gehabt, den Schmp. 192° an, bemerkt aber dabei, daß häufig seine Präparate bis zu 10° niedriger schmolzen, ohne daß die Analyse irgend eine Verunreinigung ergab.

Das synthetische Präparat enthielt ebenso wie das aus Coniferin gewonnene 2 Mol. Krystallwasser.

0.4477 g Subst. verloren unter 15 mm Druck bei 78° über Phosphorpentoxyd 0.047 g an Gewicht.

2 Mol. H₂O. Ber. 10.29. Gef. 10.50.

Beim Stehen an der Luft zieht die trockne Substanz ziemlich schnell wieder Wasser an.

Für die Analyse und optische Bestimmung wurde ein 2-mal aus Wasser umkrystallisiertes und unter 15 mm Druck bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknetes Präparat benutzt.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1596 [1885].

0.1504 g Subst.: 0.2932 g CO₂, 0.0793 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₈ (314.14). Ber. C 53.48, H 5.77.

Gef. » 53.17, » 5.90.

Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 9.6679 g, Substanz 0.1042 g, spez. Gew. $d^{20} = 1.001$. Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° für D-Licht 1.88° nach links. Mithin

$[\alpha]_D^{20} = -87.13^\circ$, während Tiemann $[\alpha]_D^{20} = -88.63^\circ$ angibt.

Der von Tiemann nicht erwähnte Geschmack des Glucosids ist bitter.

229. Emil Fischer und Konrad Delbrück: Über Thiophenol-glucoside,

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. März 1909.)

Während die Aldosen bei Gegenwart von starker Salzsäure leicht zwei Moleküle Äthylmercaptan fixieren unter Bildung von schön krystallisierenden Mercaptalen, sind die den synthetischen Glucosiden entsprechenden Thio-Verbindungen noch unbekannt. Da aber schwefelhaltige Glucoside im Pflanzenreich häufig vorkommen, so bietet die Kenntnis der einfachsten Vertreter dieser Körperklasse einiges Interesse. Dahin gehören unseres Erachtens zwei Verbindungen des Thiophenols mit Traubenzucker und Milchzucker, die wir auf folgendem Wege erhielten.

Eine ätherische Lösung von β -Acetobromglucose wird bei gewöhnlicher Temperatur mit einer wäßrigen Lösung von Thiophenolnatrium etwa zwei Tage geschüttelt, bis alles Brom sich als Bromnatrium in dem Wasser befindet.

Aus dem Äther läßt sich dann in sehr guter Ausbente ein schön krystallisierender Körper C₂₀H₂₄O₉S gewinnen, den wir als Tetraacetylderivat des Thiophenol-glucosids betrachten. Durch Verseifung mit Barytwasser in verdünnter alkoholischer Lösung entsteht daraus ebenfalls in recht glatter Weise Thiophenol-glucosid. Das Verfahren entspricht also im wesentlichen der Modifikation, welche E. Fischer und E. F. Armstrong¹⁾ der alten Michaelschen Synthese des Phenol-glucosids gegeben haben.

Das Thiophenol-glucosid gleicht in seinen äußeren Eigenschaften und im Verhalten gegen Fehlingsche Lösung durchaus dem Phenol-glucosid und zeigt auch in wäßriger Lösung fast genau die gleiche

¹⁾ Diese Berichte **34**, 2885 [1901].