

solut sicher, daß die synthetischen Farbstoffe sowohl in salzsaurer wie in neutraler Lösung genau das gleiche Spektrum aufweisen, wie die aus dem natürlichen Hämopyrrol erhaltenen. Nun haben die optischen, speziell spektroskopischen Methoden, bei der Untersuchung des Verwandtschaftsproblems des Blut- und Blattfarbstoffes im hiesigen Laboratorium einen bekanntlich so sicheren Anhaltspunkt für die chemische Forschung gegeben, daß wir aus der Identität der spektralen Eigenschaften der verglichenen Azofarbstoffe den Schluß zu ziehen wagen, daß das Hämopyrrolproblem vor allem im Bereich der β, β -Disubstitutionsprodukte des Pyrrols zu verfolgen ist.

Mit der Reduktion des Methyl-propyl- und Methyl-isopropylmaleinimids sind wir weiter beschäftigt.

Krakau, den 6. Februar 1912.

60. Emil Fischer und Karl Zach: Über neue Anhydride der Glucose und Glucoside.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Februar 1912.)

Das Triacetyl-methyl-glucosid-bromhydrin¹⁾ ist für die Gewinnung neuer Derivate des Methyl-glucosids und der Glucose ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial. Vor Jahresfrist haben wir seine Zersetzung durch Ammoniak geschildert²⁾. Hierbei entsteht ein Aminomethylglucosid und daraus durch nachträgliche Hydrolyse eine Base, die wahrscheinlich mit dem Glucosamin isomer ist.

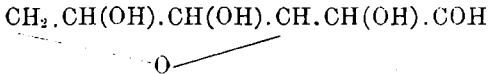
Wir haben jetzt die Wirkung von Barythydrat auf das Triacetyl-methyl-glucosid-bromhydrin untersucht, in der Erwartung, durch Ablösung des Broms und der drei Acetylgruppen wieder Methylglucosid oder eine stereoisomere Verbindung zu erhalten. Denn beim Eintritt des Broms und seiner späteren Wiederablösung konnte ja leicht eine Waldensche Umkehrung eintreten. Das Resultat war aber ganz anders. An Stelle eines Methylglucosids entsteht in ziemlich glatter Weise ein Körper von der Formel $C_7H_{12}O_5$, der ein Mol. Wasser weniger als das Glucosid enthält, und den wir deshalb vorläufig Anhydro-methyl-glucosid nennen. Dasselbe läßt sich unter sehr geringem Druck unzersetzt destillieren, bildet ein kry-

¹⁾ E. Fischer und E. F. Armstrong, B. 35, 833 [1902].

²⁾ B. 44, 132 [1911].

stallinisches Hydrat und wird durch Emulsin nicht in Zucker verwandelt. Dagegen läßt es sich leicht durch warme, verdünnte Säuren hydrolysieren. Hierbei entsteht ein schön krystallisierender Stoff $C_6H_{10}O_5$, den wir nach seiner Bildungsweise als intramolekulares Anhydrid der Glucose betrachten und deshalb einstweilen als Anhydro-glucose bezeichnen wollen. Er zeigt die größte Ähnlichkeit mit den Hexosen, unterscheidet sich aber durch das Verhalten gegen fuchsinschwellige Säure, die er ähnlich den gewöhnlichen Aldehyden, allerdings viel langsamer, färbt. Mit Phenylhydrazin gibt er in der Kälte ein Hydrazon und in der Wärme ein Osazon, das sich wiederum vom Phenylglucosazon durch den Mindergehalt von 1 Mol. Wasser unterscheidet. Daraus darf man den Schluß ziehen, daß der Körper die reaktionsfähige Atomgruppe der Aldohexosen enthält.

Ob die in dem übrigen Teil des Moleküls liegende Anhydridbindung dem Äthylenoxyd oder Trimethylenoxyd entspricht, oder ob es sich um einen Hydrofuranring handelt, wie es die Formel



auzeigt, können wir noch nicht entscheiden. Selbstverständlich besteht auch die Möglichkeit, daß mit der Einführung und Ablösung des Broms eine Änderung der Konfiguration gegenüber der ursprünglichen Glucose stattgefunden hat. Die Anhydroglucose ist sicherlich verschieden von den Produkten, die man bisher als Anhydride der Glucose bezeichnete, z. B. dem Glucosan, Lävoglucosan usw., und wir sind überzeugt, daß sie einen bisher unbekanntem Typus von Zuckerderivaten darstellt. Wir werden uns deshalb bemühen, durch Abbau ihre Struktur festzustellen. Die Beständigkeit und glatte Bildungsweise dieses Glucosederivates und der entsprechenden Glucoside machen es wahrscheinlich, daß sie auch in der Natur gebildet werden, und man wird gut tun, zukünftig bei der Untersuchung von natürlichen Glucosiden, die durch Emulsin nicht spaltbar sind, an die Anwesenheit dieser Anhydride zu denken. Das für obige Versuche als Ausgangsmaterial dienende Triacetyl-methyl-glucosid-bromhydrin wird bereitet aus der Aceto-dibrom-glucose¹⁾, die aus Pentaacetylglucose durch längere Einwirkung von Bromwasserstoff entsteht. Im Besitz größerer Mengen haben wir noch folgende Verwandlungen des Dibromids untersucht. Ebenso wie mit Methylalkohol läßt es sich durch Menthol und Silbercarbonat in das entsprechende Triacetylmenthol-glucosid-bromhydrin verwandeln, und dieses wird durch Alkalien in Anhydro-menthol-glucosid übergeführt.

¹⁾ B. 85, 833 [1902].

Ferner gibt die Acetodibromglucose in feuchter Acetonlösung mit Silbercarbonat ein Produkt $C_{12}H_{17}O_8Br$, das der Tetraacetylglucose ¹⁾ verglichen werden kann. Es ist offenbar das Bromhydrin der Triacetylglucose.

Anhydro-methyl-glucosid, $C_6H_9O_5 \cdot CH_3$.

10 g reines Triacetyl-methyl-glucosid-bromhydrin wurden in 150 ccm eines Gemisches von gleichen Raumteilen Wasser und Alkohol heiß gelöst und nach Zugabe von 50 g reinem Bariumhydroxyd $[Ba(OH)_2 + 8H_2O]$ 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Temperatur der Lösung war 85—90°. Die gelb gefärbte und getrübe Lösung wurde zum Schluß mit etwas Tierkohle aufgeköcht, filtriert, unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand mit einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Essigäther 4—5-mal ausgeköcht. Beim Verdampfen der vereinigten Auszüge unter vermindertem Druck blieb ein schwach gelb gefärbter Sirup, den wir in einem Claisen-Kolben aus dem Ölbade unter 0.2—0.3 mm Druck destilliert haben. Als die Temperatur des Bades 160—165° betrug, ging das Anhydrid als farbloser, dicker Sirup über. Für die Analyse dienten 2 Präparate verschiedener Darstellung:

0.1706 g Sbst.: 0.3000 g CO_2 , 0.1071 g H_2O . — 0.1586 g Sbst.: 0.2785 g CO_2 , 0.0981 g H_2O .

$C_7H_{12}O_5$ (176.10). Ber. C 47.70, H 6.87.
Gef. » 47.96, 47.89, » 7.02, 6.92.

Die Analyse läßt über die Zusammensetzung der Substanz keinen Zweifel. Dagegen ist bei ihren Eigenschaften schwer zu entscheiden, ob sie einheitlich oder ein Gemisch von Isomeren ist.

Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 3.5 g oder 76% der Theorie.

Zu den optischen Bestimmungen diente die wäßrige Lösung des frisch destillierten Sirups.

I. 0.1772 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 2.146 g, $d^{23} = 1.024$, Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr bei 23° und Natriumlicht 5.79° nach links. Mithin:

$$[\alpha]_D^{23} = -136.95°.$$

Eine zweite Bestimmung mit demselben Präparat gab $[\alpha]_D^{20} = -136.3°$. Dagegen wurden bei anderen Präparaten auch niedrigere Werte beobachtet.

Das Anhydro-methyl-glucosid schmeckt stark bitter; es ist in Wasser äußerst leicht, auch in Alkohol noch leicht, dagegen in Essigäther ziemlich schwer löslich. Es ist etwas hygroskopisch. Unter günstigen Bedingungen gelingt es, ein krystallinisches Hydrat zu gewinnen. Wir erhielten es zuerst bei dem Versuch, das Anhydrid

¹⁾ ebenda 42, 2778 [1909]

durch 2-stündiges Kochen mit der 20-fachen Menge Wasser in Methylglucosid zurückzuverwandeln. Beim Verdunsten dieser wäßrigen Lösung im Vakuumexsiccator war nach einigen Tagen der Rückstand größtenteils krystallinisch erstarrt. Er wurde in ziemlich viel Chloroform (40—50 Gewichtsteile) kalt gelöst und die von dem geringen Rückstand abfiltrierte Flüssigkeit wieder im Vakuumexsiccator verdunstet. Die Masse war wiederum nur teilweise krystallisiert, und der anhaftende Sirup ließ sich nicht vollständig entfernen. Wir können deshalb die Zusammensetzung der Krystalle nicht genau angeben. Das Wasser geht bei 56° unter 12 mm Druck noch nicht fort. Wir haben deshalb unter demselben Druck bei 100° über Phosphorperoxyd getrocknet. Dabei schmilzt die Substanz und verliert alles Krystallwasser, denn der sirupöse Rückstand zeigte dieselbe Zusammensetzung wie das destillierte Anhydro-methyl-glucosid.

0.1051 g Sbst.: 0.1835 g CO₂, 0.0636 g H₂O.

C₇H₁₂O₅ (176.10). Ber. C 47.70, H 6.87.

Gef. » 47.62, » 6.77.

Von Emulsin wird das Anhydrid nicht hydrolysiert, wie folgender Versuch zeigt:

Eine Lösung von 1 g Anhydro-methyl-glucosid in 10 ccm Wasser blieb mit 0.5 g käuflichem, aber stark wirksamem Emulsin unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln 48 Stunden bei 35° stehen. In der Flüssigkeit war nach Entfernung der Eiweißstoffe kein reduzierender Zucker nachweisbar.

Anhydro-glucose, C₆H₁₀O₅.

Die Hydrolyse des Glucosids muß mit sehr verdünnten Säuren ausgeführt werden, da der Zucker gegen stärkere Säuren sehr empfindlich ist. Deshalb wird Anhydro-methyl-glucosid mit der 7-fachen Menge 4.5-proz. Schwefelsäure eine Stunde auf 100° erhitzt, dann die schwach gelb gefärbte Lösung in der Kälte durch Bariumcarbonat von Schwefelsäure befreit, mit etwas Tierkohle entfärbt, filtriert und unter geringem Druck eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wird zunächst mit einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Essigäther aufgenommen, wobei noch eine geringe Menge Bariumsalze zurückbleibt. Versetzt man das Filtrat bis zur bleibenden Trübung mit Petroläther, so krystallisieren allmählich feine, lange Nadeln, die vielfach bis 1 cm lang werden. Durch Wiederholung dieser Operation gelingt es, die Substanz fast aschefrei zu bekommen. Zur Analyse und den optischen Bestimmungen diente ein 3-mal auf diese Weise umkrystallisiertes Präparat, das im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet war:

0.1554 g Sbst.: 0.2537 g CO₂, 0.0895 g H₂O.

C₆H₁₀O₅ (162.98). Ber. C 44.42, H 6.21.

Gef. » 44.52, » 6.44.

I. 0.1240 g Subst. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 1.3274 g. $d^{20} = 1.033$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 5.20° nach rechts
Mithin: $[\alpha]_D^{20} = + 53.89^\circ$.

II. 0.1350 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung 1.4451 g. $d^{20} = 1.033$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 5.18° nach rechts. Mithin: $[\alpha]_D^{20} = + 53.68^\circ$.

Die Anhydro-glucose schmeckt süßlich mit einem ganz schwachen Anklang an bitter. Sie ist in Wasser sehr leicht, auch in absolutem Alkohol noch recht leicht, aber in Essigäther ziemlich schwer löslich. Sie schmilzt nach geringem Sintern bei 117° (korr. 118°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich. Mit Alkalien gibt sie in der Wärme eine gelbe und später tief dunkle Färbung. Mit 5-prozentiger Salzsäure im Wasserbade erhitzt, zeigt sie schon nach einer Stunde je nach der Konzentration Gelb- bis Braunfärbung.

Bemerkenswert ist ihr Verhalten gegen Fuchsinchwefligesäure. Bei einem Gehalt von 0.5% Fuchsin wird diese Lösung durch eine kleine Menge Anhydroglucose schon nach mehreren Minuten stark rot-violett gefärbt, während Traubenzucker unter denselben Bedingungen auch nach 12 Stunden keine Färbung erzeugt.

War dieselbe Fuchsinchwefligesäure durch Wasser auf das 10-fache verdünnt, so begann die Färbung durch die Anhydroglucose erst nach 15–20 Minuten, während die entsprechende Menge Benzaldehyd schon nach $\frac{1}{2}$ Minute kräftig färbte.

Die zum Vergleich herangezogene Tetraacetylglucose¹⁾ zeigte mit der starken Lösung von Fuchsinchwefligesäure erst nach einigen Stunden eine Färbung, die nach 16 Stunden ziemlich stark geworden war. Mit der verdünnten Lösung gab sie aber auch nach 20 Stunden noch keine Färbung. Es besteht also hier offenbar ein ziemlich starker Unterschied zwischen Glucose und ihrem Tetraacetylderivat auf der einen Seite und der Anhydroglucose auf der anderen Seite.

Da das Anhydromethylglucosid sehr wahrscheinlich die jetzt für Methylglucosid allgemein angenommene Gruppe $C.C.C.CH.OCH_2$

enthält, so könnte man in der Anhydroglucose die analoge Gruppe $C.C.C.CH.OH$ annehmen, welche der Traubenzuckerformel von

Tollens entsprechen würde.

Dem scheinen nun allerdings das Verhalten gegen Fuchsinchwefligesäure und das Fehlen der Mutarotation zu widersprechen. Aber soll man daraus folgern, daß zwischen der Glucose und der Anhydro-

¹⁾ E. Fischer und K. Delbrück, B. 42, 2778 [1909].

glucose trotz aller sonstigen Ähnlichkeiten ein struktureller Unterschied besteht, daß also die erste ein intramolekulares Halbacetal und die zweite ein wahrer Aldehyd ist? Oder genügt die Annahme, daß die Halbacetalgruppe bei der Anhydroglucose sich leicht in die Aldehydgruppe verwandelt, und daß die Mutarotation ebenso wie bei dem später beschriebenen Triacetylglucosebromhydrin nur zufällig der Beobachtung bisher entgangen ist? Wir halten diese Frage noch nicht für spruchreif¹⁾.

Die Anhydroglucose ist isomer mit dem ebenfalls schön krystallisierenden Lävoglucosan (β -Glucosan) Tanrets (Bl. [3] 11, 949 [1894]),

¹⁾ Ich benutze diese Gelegenheit zu einer Meinungsäußerung über die Struktur der Glucose selbst.

Da ich früher wiederholt betont habe, daß die alte Aldehydformel die meisten Verwandlungen des Traubenzuckers einfacher darzustellen erlaubt, als die von Tollens vorgeschlagene Formel, und daß das Verhalten gegen Fuchsinschwefligsäure allein kein zwingender Grund sei, die erste zu verlassen, so ist, wie mir privatim angedeutet wurde, die Meinung verbreitet, daß ich dauernd an der Aldehydformel festhalte. Das trifft nicht zu. Ich habe allerdings bei der Diskussion der Struktur der Glucose, ihrer beiden Pentaacetate und der Glucoside darauf aufmerksam gemacht, daß die Formel von Tollens auch die Annahme von 2 stereoisomeren Formen des Traubenzuckers notwendig mache, die man damals noch nicht kannte. (B. 26, 2406 [1893])

Ich habe mich ferner im Jahre 1895 (B. 28, 1148 [1895]), nachdem Villiers und Fayolle (Bl. [3] 11, 692 [1894]) die Färbung einer möglichst neutralen Lösung von Fuchsinschwefligsäure durch Glucose angegeben hatten, wiederum dahin geäußert, daß noch kein Grund vorliege, die Aldehydformel zu verlassen.

Ich muß aber jetzt gestehen, daß dem Versuch von Villiers und Fayolle, die möglichst neutrale Reagens und außerordentlich große Mengen von Glucose zum Erzeugen der Färbung anwandten, gegenüber den negativen Resultaten anderer Beobachter keine große Bedeutung zugeschrieben werden kann.

Ferner haben sich bald nachher durch Tanrets Entdeckung der zweiten krystallisierten Form der Glucose [1895] unsere Vorstellungen über die Ursache der Mutarotation wesentlich geändert. Die Mehrzahl der Beobachtungen spricht z. Z. dafür, daß nur 2 Formen des Traubenzuckers bestehen, die sich in wäßriger Lösung gegenseitig ineinander verwandeln und deshalb schließlich im Gleichgewicht befinden.

Seitdem endlich E. F. Armstrong gezeigt hat, daß diese beiden Formen der Glucose sehr wahrscheinlich zuerst aus den beiden stereoisomeren Methylglucosiden durch Enzyme entstehen, bin auch ich der Ansicht, daß die Formel von Tollens der alten Aldehydformel vorzuziehen ist.

E. Fischer.

unterscheidet sich aber davon scharf nicht allein durch die physikalischen Eigenschaften, sondern auch durch das chemische Verhalten.

Phenylhydrazon der Anhydro-glucose, $C_6H_{10}O_4 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Es bildet sich sehr leicht beim Zusammentreffen der Anhydroglucose mit Phenylhydrazin sowohl in wäßriger, wie auch in essigsaurer Lösung. Am leichtesten wird es dargestellt durch Verreiben der Substanz mit der doppelten Menge reinen Phenylhydrazins. Dabei entsteht zuerst eine gelbe ölige Lösung. Nach einiger Zeit, rascher beim gelinden Erwärmen, erstarrt die Masse und wird durch Waschen mit Äther vom überschüssigen Phenylhydrazin befreit. Für die Analyse haben wir sie aus heißem Wasser umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1564 g Sbst.: 0.3282 g CO_2 , 0.0907 g H_2O . — 0.1568 g Sbst.: 14.7 ccm N (33 proz. KOH) (16°, 757 mm).

$C_{12}H_{16}O_4N_2$ (252.15). Ber. C 57.11, H 6.40, N 11.11.
Gef. » 57.23, » 6.49, » 10.94.

Es bildet glänzende Blättchen mit einem Stich ins Gelbliche. Daß diese Färbung der Substanz eigentümlich ist, scheint uns aber nicht sicher zu sein. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt es sich über 150° etwas stärker gelb und schmilzt nach vorherigem Sintern bei 155—156° (korr. 157—158°). In kaltem Wasser ist es schwer, in der Wärme aber leicht löslich. Es kann deshalb zur Erkennung und Abscheidung der Anhydroglucose benutzt werden. Das Hydrazon löst sich leicht in Alkohol und Essigäther, dagegen sehr schwer in Äther und Benzol.

Phenylosazon, $C_6H_8O_3(N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Es entsteht unter denselben Bedingungen wie das Derivat des Traubenzuckers. Gibt man zu einer Lösung von 2 Tln. Phenylhydrazinchlorhydrat und 3 Tln. wasserhaltigem Natriumacetat in 20 Tln. Wasser 1 Tl. Anhydroglucose, so scheidet sich besonders bei gelindem Erwärmen bald das Hydrazon krystallinisch ab. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade geht es wieder in Lösung, und nach 10—15 Minuten beginnt die Abscheidung des gelben, krystallinischen Osazons, das sich beim längeren Erhitzen rötlich färbt. Die Operation wurde nach einer Stunde unterbrochen, das Osazon nach dem Erkalten abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem, etwa 40-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet äußerst feine, biegsame Nadelchen. Die Ausbeute ist etwa gleich der Menge der angewandten Anhydroglucose.

Zur Analyse wurde bei 78° über Phosphorpentoxyd bei 10 mm Druck getrocknet.

0.1542 g Sbst.: 0.3600 g CO_2 , 0.0809 g H_2O . — 0.1686 g Sbst.: 23.8 ccm N (33 proz. KOH) (15°, 766 mm).

$C_{18}H_{20}O_3N_4$ (340.20). Ber. C 63.49, H 5.93, N 16.47.
Gef. » 63.67, » 5.87, » 16.69.

Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt es sich erst dunkler und schmilzt dann nicht scharf gegen 180° (korr.) zu einer dunkelroten Flüssigkeit, die sich beim weiteren Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzt. Es ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Essigäther, schwerer in warmem Benzol und Äther, dagegen fast unlöslich in Wasser.

Triacetyl-menthol-*d*-glucosid-bromhydrin.

In einer Schüttelflasche werden 10 g Acetodibromglucose, 6 g Silbercarbonat und eine Lösung von 50 g Menthol in 100 ccm absolutem Äther etwa 1 Stunde geschüttelt, bis die Flüssigkeit über dem abgeschiedenen Bromsilber klar geworden ist. Dann wird durch ein mit Tierkohle gedichtetes Filter gegossen und die Lösung sofort mit Wasserdampf destilliert. Wenn der größte Teil des überschüssigen Menthols übergegangen ist, erstarrt der Rückstand krystallinisch. Um die letzten Reste des Menthols zu entfernen, löst man in Alkohol, scheidet durch Zusatz von Wasser wieder ab und leitet abermals Wasserdampf ein, bis das Destillat nicht mehr nach Menthol riecht. Der Krystallbrei wird abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug ungefähr 9.5 g oder 80 % d. Th.

Zur Analyse wurde nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1655 g Sbst.: 0.3163 g CO_2 , 0.1044 g H_2O . — 0.1767 g Sbst.: 0.0647 g Ag Br.

$C_{32}H_{35}O_8Br$ (507.20). Ber. C 52.05, H 6.95, Br 15.76.
Gef. » 52.12, » 7.06, » 15.58.

Zu den optischen Bestimmungen diente die Lösung in Chloroform.

I. 0.2145 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 2.8390 g. $d^{20} = 1.454$. Drehung bei 20° und Natriumlicht 5.45° nach links (1-dm-Rohr). Mithin: $[\alpha]_D^{20} = -49.62^\circ$.

Ein anderes Präparat gab: $[\alpha]_D^{20} = -49.89^\circ$.

Der Körper krystallisiert in langen Nadeln vom Schmp. 140° (korr.) Er ist unlöslich in Wasser, aber in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln besonders in der Wärme recht leicht löslich.

Triacetyl-benzyl-glucosid-bromhydrin. Es wurde auf dieselbe Weise wie die Mentholverbindung aus Acetodibromglucose und Benzylalkohol bereitet mit einer Ausbeute von 75 % der Theorie. Zur Analyse wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1616 g Sbst.: 0.2957 g CO_2 , 0.0754 g H_2O . — 0.1728 g Sbst.: 0.0707 g Ag Br.

$C_{19}H_{23}O_8Br$ (459.10). Ber. C 49.66, H 5.05, Br 17.41.
Gef. » 49.90, » 5.22, » 17.41.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform:

0.2060 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 2.9441 g. $d^{20} = 1.464$.
Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 4.79° nach links. Mithin
 $[\alpha]_D^{20} = -46.76^{\circ}$.

Der Körper krystallisiert aus Alkohol in langen farblosen Nadeln und
schmilzt nach vorherigem Sintern bei 141° (korr.).

Anhydro-menthol-glucosid, $C_{16}H_{28}O_5 \cdot C_{10}H_{19}$.

10 g Triacetyl-menthol-glucosid-bromhydrin wurden in 150 ccm
Alkohol gelöst und nach Zugabe von 15 g festem Natriumhydroxyd
2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei ein Niederschlag von
Natriumsalzen entstand. Nachdem die Hauptmenge des überschüssigen
Natriumhydroxyds mit Salzsäure neutralisiert war, haben wir den
Alkohol bei geringem Druck verdampft, den Rückstand, der noch
freies Natriumhydroxyd enthielt, in Wasser gelöst und die filtrierte
Flüssigkeit unter guter Kühlung mit überschüssiger Salzsäure versetzt,
worauf das Glucosid sofort krystallinisch ausfiel. Nach dem Waschen
mit Wasser und Trocknen im Exsiccator betrug die Ausbeute durch-
schnittlich 4 g oder 62% der Theorie. Zur völligen Reinigung haben
wir aus Essigäther und Petroläther umkrystallisiert. Die im Exsiccator
getrockneten Krystalle enthalten Wasser, dessen Menge bei verschie-
denen Präparaten zwischen 4% und 8% schwankte. Für die Analyse
haben wir deshalb bei 78° und 10 mm Druck über Phosphorpentoxyd
getrocknet:

0.1501 g Sbst.: 0.3520 g CO_2 , 0.1257 g H_2O . — 0.1656 g Sbst. : 0.3875 g
 CO_2 , 0.1387 g H_2O .

$C_{16}H_{28}O_5$ (300.22). Ber. C 63.95, H 9.40.

Gef. » 63.96, 63.82, » 9.37, 9.37.

Für die optischen Bestimmungen wurde ebenfalls das bei 78° getrocknete
Präparat benutzt und in Alkohol gelöst.

I. 0.1025 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.2409 g. $d^{25} = 0.806$
Drehung bei 25° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 6.44° nach links. Mithin
 $[\alpha]_D^{25} = -96.73^{\circ}$.

II. 0.1489 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.3245 g. $d^{25} = 0.825$.
Drehung bei 25° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 8.95° nach links. Mithin
 $[\alpha]_D^{25} = -96.50^{\circ}$.

Eine dritte Bestimmung gab $[\alpha]_D^{16} = -95.80^{\circ}$.

Das Glucosid krystallisiert in langen Nadeln. Getrocknet
schmilzt es nach geringem Sintern bei 113° (korr.). In den üblichen
organischen Lösungsmitteln ist es besonders in der Wärme leicht
löslich. Beim Kochen mit Wasser schmilzt es teilweise und löst sich
in merkbarer Menge. Beim Erkalten krystallisiert es daraus in sehr
feinen Nadelchen. Von wäßriger Natronlauge wird es auch in der

Wärme nicht mehr gelöst als von Wasser. Das ist bemerkenswert, weil man bei der obigen Darstellung eine alkalische Lösung des Glucosids erhält, aus der es beim Ansäuern ausfällt. Worauf dieser Unterschied des ursprünglichen Produktes von dem mit Säuren gefällten beruht, haben wir nicht festgestellt.

Triacetyl-glucose-bromhydrin, $C_6H_5O_5Br(C_2H_3O)_3$.

Schüttelt man 5 g Acetodibromglucose mit 50 g gewöhnlichem wasserhaltigem Aceton und 3 g Silbercarbonat bei Zimmertemperatur, so geht sie unter Entwicklung von Kohlensäure und Abscheidung von Bromsilber in Lösung. Die Reaktion ist gewöhnlich nach 1 Stunde beendet. Man filtriert durch ein gedichtetes Filter und verdampft unter vermindertem Druck. Der Rückstand, der meist spontan krystallisiert, läßt sich durch Umlösen aus warmem Äther leicht reinigen. Die Ausbeute betrug 3.9 g oder 90% der Theorie. Zur Analyse wurde unter 20 mm Druck bei 78° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1756 g Sbst.: 0.2523 g CO_2 , 0.0724 g H_2O . — 0.1715 g Sbst.: 0.0863 g AgBr.

$C_{12}H_{17}O_8Br$ (369.06). Ber. C 39.02, H 4.64, Br 21.66.

Gef. » 39.19, » 4.61, » 21.41.

0.1661 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in Aceton 1.9077 g. $d^{20} = 0.827$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.68° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +23.33^\circ$.

Zwei andere Bestimmungen ergaben $[\alpha]_D^{20} = +23.30^\circ$ und $+22.96^\circ$.

Nach 24 Stunden war in beiden Fällen die Drehung unverändert. Mutarotation wie bei der ähnlich konstituierten Tetraacetylglucose war hier nicht zu erkennen. Voraussichtlich wird man diese aber bei Anwendung anderer Lösungsmittel noch finden. Der Körper schmilzt bei 119° (korr.) und krystallisiert in feinen Nadeln, die oft stern- oder fächerförmig vereinigt sind. Er löst sich leicht in Aceton, Essigäther, kaltem Alkohol und Chloroform. In kochendem Wasser löst er sich ebenfalls ziemlich leicht und fällt beim Erkalten zuerst als zähes Öl wieder aus. In Ligroin ist er außerordentlich schwer löslich.