

13. System *o*-Nitro-benzylchlorid-Benzol (Fig. VI).

Auch hier tritt keine Molekülverbindung auf, trotzdem sich die Komponenten sehr leicht mittels Aluminiumchlorid kondensieren lassen.

**123. Emil Fischer und Kurt Heß: Verbindungen einiger Zucker-Derivate mit Methyl-magnesiumjodid.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. März 1912.)

Die Aceto-brom-glucose hat bekanntlich für die Synthese von Glucosiden, Disacchariden und ähnlichen Zuckerderivaten wertvolle Dienste geleistet. In der Hoffnung, hier auch die Synthesen von Barbier-Grignard anwenden zu können, haben wir sie in ätherischer Lösung mit Methyl-magnesiumjodid zusammengebracht. Dabei entsteht sofort ein unlösliches Additionsprodukt als farbloser, amorpher Niederschlag. Unter den richtigen Bedingungen dargestellt, hat dieses Produkt die Zusammensetzung  $C_{14}H_{19}BrO_9 + 2 MgCH_3J$ . Durch Wasser wird es sofort zersetzt unter Rückbildung von Acetobromglucose. Auch Alkohole wirken energisch darauf ein, und bei Anwendung von Methylalkohol gelingt es, aus den Reaktionsprodukten  $\beta$ -Methyl-glucosid, allerdings nur in ziemlich kleiner Menge, zu isolieren.

Ebenso wie die Acetobromglucose addieren Pentacetyl-glucose, Tetracetyl-glucose und das Tetracetyl-methylglucosid zwei Moleküle Methyl-magnesiumjodid. Über die Konstitution dieser Verbindungen läßt sich noch kein sicheres Urteil fällen. Auch hat sich unsere Hoffnung, diese Magnesiumverbindungen für neue Synthesen zu verwerten, noch nicht erfüllt.

Aceto-brom-glucose und Methyl-magnesiumjodid.

Das Additionsprodukt wird am besten in ätherischer Lösung dargestellt. Gießt man die Lösung der Acetobromglucose allmählich in die Lösung des Methylmagnesiumjodids, so besitzt der Niederschlag die oben angegebene Zusammensetzung, selbst wenn ein erheblicher Überschuß von Methylmagnesiumjodid vorhanden ist. Bringt man aber umgekehrt die Magnesiumlösung zur Acetobromglucose, so enthält der Niederschlag weniger Magnesium und ist wahrscheinlich ein Gemisch.

Dementsprechend haben wir 5 g Magnesium und 28 g Jodmethyl in 150 ccm ganz trockenem Äther gelöst, die Flüssigkeit von einem kleinen

Bodensatz abgegossen, mit Eis sorgfältig gekühlt und hierzu unter Schütteln eine Lösung von 40 g Acetobromglucose in 180 ccm trockenem Äther allmählich zugegossen. Da der hierbei entstehende Niederschlag sehr hygroskopisch ist und deshalb vor feuchter Luft sorgfältig geschützt werden muß, so haben wir ihn in dem früher <sup>1)</sup> für solche Fälle empfohlenen Apparat mittels einer Tonzelle filtriert und solange mit trockenem Äther gewaschen, bis das Filtrat keine Jodreaktion mehr zeigte. Für die Analyse wurde der Niederschlag direkt unter 10—15 mm Druck bei 60° über Phosphorpentoxyd 10—15 Stunden bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Brom und Jod sind zusammen als Silbersalz gewogen. Die Ausbeute ist, berechnet auf Acetobromglucose, fast quantitativ.

0.7167 g Subst. gaben beim direkten Glühen 0.0727 g MgO. — 0.8680 g Subst. gaben beim direkten Glühen 0.0912 g MgO. — 0.2134 g Subst.: 0.1938 g CO<sub>2</sub>, 0.0687 g H<sub>2</sub>O. — 0.1832 g Subst.: 0.1651 g CO<sub>2</sub>, 0.0566 g H<sub>2</sub>O. — 0.2027 g Subst.: 0.1795 g Halogensilber (AgBr + 2 AgJ).

C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>9</sub>BrJ<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub> (743.6).

Ber. Mg 6.54, C 25.82, H 3.39, Br+J 44.88.

Gef. » 6.12, 6.34, » 24.77, 24.58, » 3.60, 3.46, » 44.97.

Das Präparat läßt sich bei Ausschluß von Feuchtigkeit wochenlang aufheben. Beim Erhitzen zersetzt es sich. Auch von Wasser wird es sofort verändert. Trägt man das Pulver in die fünfzehnfache Menge kalten Wassers ein, so findet kaum Temperaturerhöhung statt. Durch wenig Salzsäure lassen sich die Magnesiumverbindungen völlig lösen, und durch Ausäthern wird die regenerierte Acetobromglucose in sehr guter Ausbeute zurückgewonnen. Sie wurde nach dem Umkrystallisieren aus Amylalkohol durch den Schmelzpunkt (89°) und die Bromprobe identifiziert.

Etwas anders verläuft die Wirkung des Methylalkohols.

Übergießt man das Additionsprodukt mit wenig Methylalkohol, so findet starke Erwärmung statt. Wir haben es daher umgekehrt allmählich in die gleiche Gewichtsmenge Methylalkohol unter Kühlung eingetragen, wobei es sich mit gelbroter Farbe löst. Da die Flüssigkeit Fehlingsche Lösung noch reduzierte, so wurde sie zwanzig Minuten am Rückflußkühler gekocht, um die Acetobromglucose möglichst umzuwandeln. Nachdem dann der Alkohol im Vakuum verjagt, Jod durch Silbersulfat, Magnesium und Schwefelsäure durch Barythydrat und der Überschuß von Baryt unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln durch Schwefelsäure entfernt war, hinterließ die Lösung beim Verdampfen unter geringem Druck einen Sirup. Um die darin enthaltenen Acetylkörper zu verseifen, wurde er in der üblichen Weise mit Barytwasser 2½ Stunden auf 70° erhitzt. Aus dieser Lösung gelang es, reines β-Methylglucosid zu isolieren, das durch Analyse, Schmelzpunkt, Drehung und Hydrolyse mit Emulsin identifiziert wurde. Da die Ausbeute gering ist, so hat das Verfahren für die praktische Darstellung der Glucoside vorläufig keine Bedeutung.

<sup>1)</sup> E. Fischer, B. 38, 616 [1905].

Pentacetyl-glucose und Methyl-magnesiumjodid.

Eine Lösung von 5 g  $\beta$ -Pentacetylglucose in 25 ccm reinem, trockenem Chloroform wurde allmählich unter Schütteln und starker Kühlung in die entsprechende Menge der oben erwähnten ätherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid eingegossen und der sofort entstehende farblose Niederschlag wie oben filtriert. Zum Auswaschen diente trocknes Chloroform und dann Äther. Für die Analyse wurde bei 78° unter 10—15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.3080 g Stbst. gaben beim direkten Glühen 0.0368 g MgO. — 0.2792 g Stbst. gaben beim direkten Glühen 0.0334 g MgO. — 0.2138 g Stbst.: 0.2294 g CO<sub>2</sub>, 0.0713 g H<sub>2</sub>O. — 0.2093 g Stbst.: 0.1431 g AgJ.

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>J<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub> (722.7). Ber. Mg 6.73, C 29.89, H 3.90, J 35.12.  
Gef. » 7.21, 7.22, » 29.26, » 3.73, » 36.96.

Die Zahlen stimmen nur annähernd mit der Berechnung, lassen aber doch kaum einen Zweifel darüber, daß die Substanz aus 1 Mol. Pentacetyl-glucose und 2 Mol. Magnesium-methyljodid zusammengesetzt ist. Durch Wasser wird sie ebenso wie die vorhergehende Substanz sofort zerlegt unter Rückbildung von  $\beta$ -Pentacetyl-glucose.

Tetracetyl-glucose und Methyl-magnesiumjodid.

Die Verbindung wurde ebenso hergestellt wie die vorhergehenden und besitzt ebensolche Eigenschaften.

0.4294 g Stbst. gaben beim direkten Glühen 0.0524 g MgO. — 1.1292 g Stbst. gaben beim direkten Glühen 0.1373 g MgO. — 0.5157 g Stbst.: 0.3440 g AgJ.

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>J<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub> (680.7). Ber. Mg 7.15, J 37.29.  
Gef. » 7.36, 7.33, » 36.06.

Durch die Zersetzung mit eiskaltem Wasser wurde reine Tetracetyl-glucose zurückgewonnen.

Zur Darstellung der Tetracetyl-glucose haben wir die Acetobrom-glucose nicht wie früher<sup>1)</sup> in ätherischer Lösung, sondern in Aceton-Lösung durch Silbercarbonat zerlegt.

20 g reine Acetobromglucose werden in 30 ccm käuflichem Aceton gelöst, 1 ccm Wasser zugefügt, in Eiswasser gekühlt und nach Zusatz von 15 g frischem Silbercarbonat umgeschüttelt. Nachdem die erste lebhaft Kohlensäure-Entwicklung vorüber ist, wird öfters kräftig geschüttelt und die Flasche wegen der entwickelten Kohlensäure jedesmal geöffnet. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß die Lösung kein Brom mehr enthält. Die Operation dauert etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden. Die Silbersalze werden nun abgesaugt, mit Aceton nachgewaschen und das Filtrat unter geringem Druck ver-

<sup>1)</sup> E. Fischer und K. Delbrück, B. 42, 2778 [1909].

dampft. Dabei scheidet sich die Tetracetyl-glucose als krystallinischer Kuchen ab und ist nach dem Abpressen fast rein. Auch die Ausbeute ist sehr gut, während sie nach dem alten Verfahren nur 24 % der Theorie betrug. Zum Umkrystallisieren der Tetracetylglucose, die sich bekanntlich in wäßriger und alkoholischer Lösung rasch verändert, ist warmer Malonsäure-diäthylester geeignet. Den Schmelzpunkt fanden wir dann bei 119° (korr. 120°), mithin etwas höher als der früher (118° korr.) beobachtete.

Tetracetyl- $\alpha$ -methylglucosid und Methyl-magnesiumjodid.

Eine Lösung von 3.5 g Tetracetyl- $\alpha$ -methylglucosid in 50 ccm Äther wurde unter Kühlung in die entsprechende Menge obiger Lösung von Methylmagnesiumjodid eingegossen und der Niederschlag ebenso behandelt wie zuvor.

0.2737 g Subst. gaben beim direkten Glühen 0.0314 g MgO. — 0.3848 g Subst.: 0.2608 g AgJ.

$C_{17}H_{28}O_{10}J_2Mg_2$  (694.7). Ber. Mg 7.00, J 36.54.

Gef. » 6.92, » 36.64.

#### 124. Emil Fischer und Karl Freudenberg: Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. März 1912.)

Über die chemische Natur der Galläpfel-Gerbsäure haben die Ansichten im Laufe der Zeit stark gewechselt. Adolf Strecker<sup>1)</sup> kam auf Grund ausgedehnter Versuche zu dem Schluß, daß Tannin eine Verbindung von Zucker und Gallussäure sei, für die er die Formel  $C_{27}H_{22}O_{17}$  ableitete. Das würde einer Kombination von 3 Gallussäure und 1 Glucose entsprechen. Als es später gelang<sup>2)</sup>, aus der Gallussäure zuerst durch salpetersaures Silber oder Arsensäure und dann auch durch Phosphoroxchlorid<sup>3)</sup> eine leimfällende Substanz zu gewinnen, erklärte H. Schiff<sup>3)</sup> diese für den wesentlichen Bestandteil des Tannins, stellte dafür die Formel  $C_{14}H_{10}O_9$  auf und nannte sie Digallussäure. Diese Formel war zwar schon von Mulder lange vorher für das Tannin befürwortet, aber von Strecker bekämpft worden. Der Befund Streckers bezüglich der Bildung

<sup>1)</sup> A. 81, 248 [1852]; 90, 328 [1854].

<sup>2)</sup> J. Löwe, J. 1867, 446; 1868, 559.

<sup>3)</sup> H. Schiff, B. 4, 232, 967 [1871]; A. 170, 143 [1873]; B. 12, 33 [1879].