

### 203. Emil Fischer: Synthese neuer Glucoside.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. März 1914.)

Die Wechselwirkung zwischen Aceto-halogen-glucose und Silber-Verbindungen ist früher nur in sehr bescheidenem Umfang studiert worden. W. Königs und E. Knorr<sup>1)</sup> zeigten, daß die Aceto-brom-glucose, mit Silberacetat in Eisessiglösung behandelt, Pentaacetyl-glucose liefert. Dagegen versuchten sie vergebens, durch Umsetzung der Aceto-brom-glucose mit Silbernitrat in wäßrig-methylalkoholischer Lösung die von Colley<sup>2)</sup> entdeckte Aceto-nitro-glucose zu bereiten. Später haben Z. d. H. Skraup und R. Kremann<sup>3)</sup> aus Aceto-chlor-glucose mit Silbernitrat und Natrium in ätherischer Lösung eine Aceto-nitro-glucose bereitet, die isomer mit dem Colley'schen Körper ist und beim Umkrystallisieren aus Alkohol in diesen übergeht. Allerdings haben Königs und Knorr auch zur Umwandlung der Aceto-brom-glucose in das Tetraacetyl- $\beta$ -methylglucosid Methylalkohol und Silbercarbonat benutzt. Aber das Silbercarbonat hat hier vorzugsweise den Zweck, den Bromwasserstoff zu binden; denn es kann, wie Königs und Knorr schon angaben, auch durch Bariumcarbonat oder Pyridin ersetzt werden, und die Bildung des  $\beta$ -Methylglucosids findet auch bereits statt, wenn man eine Lösung der Aceto-brom-glucose in absolutem Methylalkohol längere Zeit stehen läßt.

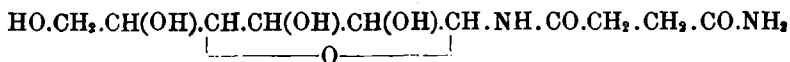
Kürzlich haben nun Helferich und ich<sup>4)</sup> gezeigt, daß die Silbersalze der Purine mit Aceto-brom-glucose in wasserfreien Lösungsmitteln umgesetzt werden können, woraus sich eine vielfach anwendbare Methode für die Synthese von Purin-glucosiden ergeben hat. Die naheliegende Erwartung, daß man auf ähnlichem Wege noch manche andre Zuckerderivate bereiten könne, hat sich erfüllt, wie folgende Beispiele zeigen.

1. Aceto-brom-glucose und trocknes Succinimid-silber reagieren in Xylollösung auf dem Wasserbad schnell, und es entsteht in guter Ausbeute das Tetraacetyl-succinimid-glucosid. Durch Behandlung mit methylalkoholischem Ammoniak gelingt es leicht, die Acetylgruppen zu entfernen, aber gleichzeitig wird an der Succinimid-Gruppe Ammoniak angelagert, und es entsteht ein Produkt  $C_4H_7O_2N_7 \cdot C_6H_{11}O_5$ ,

<sup>1)</sup> B. 34, 957 [1901].    <sup>2)</sup> C. r. 76, 436 [1873].    <sup>3)</sup> M. 22, 1043 [1901].

<sup>4)</sup> B. 47, 210 [1914].

das ich als Glucosid des Succinamids betrachte. Zwischen den beiden Formeln

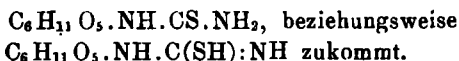


oder  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  läßt sich zwar nicht sicher entscheiden. Ich halte aber die erste für die wahrscheinlichere.

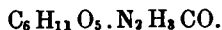
Ich zweifle nicht daran, daß man nach dem gleichen Verfahren die entsprechenden Derivate des Phthalimids und ähnlicher Körper gewinnen kann.

2. Aceto-brom-glucose und Rhodansilber liefern unter denselben Bedingungen eine Rhodanverbindung, die man nach der Entstehungsweise als Aceto-rhodan-glucose bezeichnen und der man die Formel  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4\cdot\text{NCS}$  zuschreiben kann. Beim Kochen mit Alkohol addiert sie ein Molekül desselben, und das Produkt ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Derivat des Thiourethans, in welchem ein Wasserstoff des Amids durch den Rest des acetylierten Zuckers ersetzt ist:  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ .

Wird der Rhodankörper mit methylalkoholischem Ammoniak verseift, so findet nicht allein die Abspaltung sämtlicher Acetylgruppen, sondern auch die Anlagerung von einem Molekül Ammoniak an die Rhodangruppe statt, und das Produkt hat die Zusammensetzung eines Thiocarbamids der Glucose. Da es in wäßriger Lösung leicht durch Quecksilberoxyd entschweifelt wird, so ist die Annahme gerechtfertigt, daß der Glucoserest am Stickstoff sitzt, daß also dem Körper die Formel:



3. Aceto-brom-glucose und Silbercyanat reagieren ebenfalls in Xylollösung auf dem Wasserbad durch Austausch von Brom gegen das Radikal der Cyansäure. Es entstehen dabei 2 Produkte, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit ziemlich leicht trennen lassen. Das eine ist krystallisiert und hat die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4\cdot\text{NCO}$ . Es verbindet sich mit 1 Mol. Alkohol zu einem krystallinischen Produkt, das wohl als das Urethan der Tetraacetylglucose zu betrachten ist. Ferner löst es sich leicht in starkem wäßrigem Ammoniak, und beim mehrstündigen Aufbewahren dieser Lösung entsteht durch Abspaltung der 4 Acetylgruppen und Addition von einem Molekül Ammoniak eine Verbindung von Glucose mit Harnstoff:



Diese hat sich als identisch erwiesen mit dem Glucose-harnstoff (carbamide du glucose), den N. Schoorl<sup>1)</sup> direkt aus Traubenzucker und Harnstoff herstellte und sehr eingehend untersuchte. Da in diesem Harnstoff sehr wahrscheinlich der Glucoserest an Stickstoff gebunden ist, so darf man wohl das Gleiche auch für obiges Cyanat annehmen, und wird es dementsprechend als Isocyanat-Verbindung betrachten und bezeichnen.

Neben dem krystallisierten Isocyanat entsteht ein amorphes Produkt, das nach der Analyse annähernd die gleiche Zusammensetzung hat. Bei der Behandlung mit Ammoniak liefert es einen ebenfalls amorphen Körper, welcher wiederum ungefähr die Zusammensetzung des Glucose-harnstoffs hat. Es handelt sich also hier um zwei Produkte, deren physikalische Beschaffenheit keine Garantie für ihre Einheitlichkeit bietet, und die vielleicht nur Gemische der oben erwähnten krystallisierten Stoffe mit einer isomeren Substanz sind.

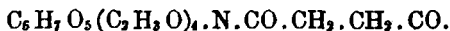
Viel schwieriger haben sich die Versuche zur Gewinnung von Glucosiden der Uracile gestaltet. Wie schon früher berichtet wurde<sup>2)</sup>, reagiert das Silbersalz des 4-Methyl-uracils leicht mit Aceto-brom-glucose in heißer Xyllösung, aber das Produkt ist amorph und wurde leicht unter Rückbildung von Methyl-uracil gespalten. Ganz ähnliche Erfahrungen habe ich neuerdings beim Uracil und Cytosin gemacht. Auch hier entstehen durch Einwirkung von Aceto-brom-glucose auf die Silbersalze Produkte, die allem Anschein nach Verbindungen der Tetra-acetyl-glucose sind. Aber leider ist bisher ihre Krystallisation noch nicht gelungen und ebensowenig die Abspaltung der Acetylgruppen, weil zu leicht eine tiefergehende Zersetzung unter Rückbildung der Uracile eintritt.

Etwas besser waren die Resultate beim 2-Thiouracil und dem 2-Äthyl-thiouracil. Das erste gab ein krystallisiertes Derivat, das nach der Analyse zweimal den Rest der Tetra-acetyl-glucose enthält, und dessen Entstehung aus dem Disilbersalz nicht überraschend ist. Ich bezeichne den Körper als 2-Thiouracil-di-[tetra-acetyl-glucosid]. Das 2-Äthyl-thiouracil gab ebenfalls ein krystallisiertes Derivat, das aber den Rest der Acetyl-glucose nur einmal enthält.

Beide Acetylkörper lassen sich durch flüssiges Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur verseifen, aber die hierbei entstehenden Körper haben so unbequeme physikalische Eigenschaften, daß es bisher nicht möglich war, sie völlig zu reinigen.

<sup>1)</sup> R. 22, 31 [1903].

<sup>2)</sup> B. 47, 216 [1914].

Tetraacetyl-succinimid-*d*-glucosid,

26 g Succinimid-silber, das bei 100° und 10 mm entwässert ist, werden mit einer Lösung von 50 g Aceto-brom-glucose (statt der berechneten 52 g) in 300 ccm trockenem Xylol auf dem lebhaft siedenden Wasserbad unter häufigem Umschütteln erwärmt. Dabei verwandelt sich das weiße Silbersalz rasch in gelbes Bromsilber und nach etwa 5 Minuten erfüllt das Reaktionsprodukt die Flüssigkeit breiartig. Deshalb gibt man nach etwa 15 Minuten 300 ccm trocknes Chloroform zu, erwärmt die Lösung noch kurze Zeit auf dem Wasserbad und saugt warm von den Silbersalzen ab. Das klare, farblose Filtrat scheidet beim Eingießen in 5 l Petroläther einen farblosen, amorphen Niederschlag ab, der bald hart und pulverig wird. Ausbeute 46.8 g oder 86.4% der Theorie. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus 350 ccm absolutem Alkohol erhält man die Verbindung leicht rein. Doch geht die Ausbeute dabei auf 31 g zurück, wenn die Mutterlaugen nicht aufgearbeitet werden.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die im Vakuumexsiccator getrocknete Substanz verlor bei 78° und 11 mm über Phosphorpentoxyd kaum an Gewicht.

0.1919 g Sbst.: 0.3545 g CO<sub>2</sub>, 0.0910 g H<sub>2</sub>O. — 0.2591 g Sbst. 7.15 ccm N (über 33-proz. KOH): (15°, 762 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>11</sub>N (429.19). Ber. C 50.33, H 5.40, N 3.26.

Gef. > 50.38, > 5.31, > 3.25.

Zur optischen Bestimmung diente die Lösung in Acetylentetrachlorid.

0.2999 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 4.8608 g,  $d_4^{18} = 1.5686$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei 22° für Natriumlicht 1.24° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{18} = +12.81^\circ.$$

0.3045 g Sbst. (andre Darstellung: viermal aus absolutem Alkohol und dreimal aus einem Gemisch von Essigäther und Petroläther umkrystallisiert).

Gesamtgewicht der Lösung 5.6907 g,  $d_4^{18} = 1.5711$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei 22° für Natriumlicht 1.07° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{18} = +12.73^\circ.$$

Beim 24 stündigen Aufbewahren der Lösung trat keine Änderung der Drehung ein.

Das Tetraacetyl-succinimid-glucosid sintert im Capillarrohr von etwa 195° an und schmilzt bei 203—204° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Aus Alkohol erhält man es in mikroskopischen, langen, verfilzten, oft abgeflachten Nadeln und aus heißem Wasser in zentrisch vereinigten, dreieckigen Plättchen. Es ist in der Kälte in Wasser und Alkohol schwer, in der Hitze bedeutend leichter löslich. Es löst

sich recht schwer in Äther, viel leichter in Benzol und sehr leicht in Chloroform, Essigester und Aceton. Es reduziert die Fehlingsche Lösung nicht und wird durch heiße, verdünnte Mineralsäuren ziemlich leicht hydrolysiert.

Succinamid-*d*-glucosid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{O}_5$ .

10 g Tetraacetyl-succinimid-glucosid wurden in 200 ccm warmem, trockenem Methylalkohol gelöst und die Lösung unter Eiskühlung mit gasförmigem Ammoniak gesättigt. Ein anfänglich entstehender Niederschlag löste sich dabei wieder. Nach 15-stündigem Aufbewahren im Eisschrank wurde die Lösung bei 30° durch kräftiges Evakuieren vom größeren Teil des Ammoniaks befreit. Dabei schied sich bald eine krystallinische, weiße Masse in reichlicher Menge aus, die nach ein-stündigem Stehen in Eis abgesaugt und mit wenig Methylalkohol gewaschen wurde (5.7 g). Sie wurde zweimal mit möglichst wenig kaltem Wasser (17 ccm) aufgenommen und die Lösung mit 250 ccm Alkohol vermischt. Beim Reiben begann sofort die Krystallisation mikroskopischer, dünner, oft sternförmig angeordneter Prismen. Ausbeute 4.6 g krystallwasser-haltiger, analysenreiner Substanz oder 63% der Theorie. Die lufttrockne Substanz enthielt 2 Mol. Wasser, die sich unter 0.3 mm Druck schon bei 20° in kurzer Zeit austreiben ließen.

0.1841 g Sbst. (lufttr.): 0.0211 g Gewichtsverlust. — 0.2233 g Sbst. (lufttr.): 0.0253 g Gewichtsverlust. — 0.3235 g Sbst. (lufttr.): 0.0365 g Gewichtsverlust. — 0.2714 g Sbst. (lufttr.): 0.0308 g Gewichtsverlust.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (314.19). Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  11.47.

Gef. » 11.46, 11.33, 11.28, 11.35.

0.1630 g Sbst. (wasserfrei): 0.2570 g  $\text{CO}_2$ , 0.0942 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1980 g Sbst. (wasserfrei): 16.5 ccm N (über 33-proz. KOH) (16°, 766 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_2$  (278.16). Ber. C 43.14, H 6.52, N 10.07.

Gef. » 43.00, » 6.47, » 9.82.

0.2422 g wasserfreie Sbst. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 2.8649 g  $d_4^{19} = 1.0262$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei 19° für Natriumlicht 1.51° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{19} = -17.40^\circ.$$

0.2250 g wasserfreie Sbst. (andre Darstellung): Gesamtgewicht der Lösung 2.9151 g,  $d_4^{18} = 1.0282$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei 18° für Natriumlicht 1.37° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{18} = -17.35^\circ.$$

Nach 20 Stunden war die Drehung nicht geändert.

Das wasserhaltige Glucosid schmilzt im Capillarrohr bei etwa 88—90° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei derselben Temperatur

infolge von Wasserabgabe nach kurzer Zeit wieder erstarrt und nun wesentlich höher schmilzt. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei allmählichem Erhitzen gegen  $192^{\circ}$  (korr.), färbt sich nach kurzer Zeit bei derselben Temperatur braun und zersetzt sich unter Gasentwicklung. Wurde aber das gleiche wasserfreie Präparat in ein vorher geheiztes Bad von etwa  $153^{\circ}$  getaucht, so schmolz es zusammen, um sofort wieder krystallinisch zu erstarren und dann bei  $187-192^{\circ}$  (korr.) zu schmelzen (Zersetzung wie oben). Eine wasserfreie Substanz aus anderer Darstellung ging nicht freiwillig in die höher schmelzende Masse über. Sie sinterte ab  $149-150^{\circ}$  und schmolz bei  $151.5-153^{\circ}$  (korr.) zu einem zähen, farblosen Sirup. Wurde dieser dann bei der Schmelztemperatur mit einem Kryställchen geimpft, so erschienen nach wenigen Sekunden rosettenförmig angeordnete, flache, längliche Krystalle und zwischen  $187^{\circ}$  und  $192^{\circ}$  (korr.) fand abermaliges Schmelzen statt. Der Grund dieser Unregelmäßigkeiten ist noch nicht ermittelt.

Das Glucosid fällt aus wäßrig-alkoholischer oder wäßrig-acetonischer Lösung in flachen, langgestreckten, schief abgeschnittenen Krystallen aus. Die krystall-wasserhaltige Substanz löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, ziemlich leicht in warmem Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol, sehr schwer in Aceton und gar nicht in warmem Äther. Sie reduziert Fehlingsche Lösung erst bei längerem Kochen allmählich. Von verdünnten heißen Säuren wird sie rasch hydrolysiert.

#### Aceto-rhodan-glucose, $C_6H_7O_5(C_2H_5O)_4 \cdot NCS$ .

20 g Rhodansilber, 50 g Aceto-brom-glucose (1 Mol.) und 340 ccm trocknes Xylol werden auf dem lebhaft siedenden Wasserbad 20 Minuten unter häufigem Schütteln erwärmt, wobei sich das Silbersalz in eine eigelbe Masse verwandelt. Man fügt wieder 10 g Rhodansilber zu, wiederholt diesen Zusatz nach weiteren 20 Minuten, erhitzt nochmals ebenso lang und saugt schließlich von den Silbersalzen ab. Die Lösung gibt bei allmählichem Zusatz von  $1\frac{1}{2}$  l Petroläther eine kaum gefärbte, krystallinische Ausscheidung, die nach einigem Stehen in Eis abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wird. Ausbeute 39 g oder 82.4% d. Th. Zur Reinigung wurde möglichst rasch aus 200 ccm warmem Alkohol umkrystallisiert, nach guter Kühlung abgesaugt und erst mit kaltem Alkohol, dann mit Petroläther gewaschen.

Zur Analyse war nochmals möglichst rasch aus Alkohol krystallisiert und bei  $56^{\circ}$  und 0.2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1834 g Sbst.: 0.3114 g  $CO_2$ , 0.0851 g  $H_2O$ . — 0.1676 g Sbst.: 4.9 ccm N (über 33-proz. KOH) ( $18^{\circ}$ , 765 mm). — 0.1825 g Sbst.: 0.1056 g  $BaSO_4$ .

$C_{15}H_{19}O_9NS$  (389.23). Ber. C 46.25, H 4.92, N 3.59, S 8.24.

Gef. » 46.31, » 5.19, » 3.41, » 7.95.

Bei der optischen Untersuchung, für die Lösungen in Acetylentetrachlorid dienten, ergaben sich recht verschiedene Werte je nach der Art, wie die Präparate krystallisiert waren. Für zwei rasch aus Alkohol krystallisierte Proben wurde gefunden:

$$[\alpha]_D^{17} = +5.66^\circ \text{ und } +6.02^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Die Drehung fiel aber, wenn man diese Präparate aus Chloroformlösung mit Ligroin fällte. Wurde direkt das Rohprodukt mehrmals aus Chloroform mit Ligroin abgeschieden, so war die Drehung negativ und betrug je nach der Zahl der Krystallisationen  $[\alpha]_D^{20} = -3.4^\circ$  bis  $-8.5^\circ$ . Ob damit der Endwert erreicht ist, bleibt zweifelhaft. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol krystallisierten Präparate lag gewöhnlich zwischen  $111.5-113^\circ$  (korr.) und stieg höchstens auf  $114^\circ$  (korr.). Bei dem Präparat mit negativer Drehung ging der Schmelzpunkt herab bis auf etwa  $100^\circ$ . Nach allen diesen Beobachtungen ist entweder das ursprüngliche Produkt ein Gemisch von Isomeren, oder es findet beim Umlösen eine Isomerisation statt. Am nächsten liegt der Gedanke, daß es sich hier um die beiden stereoisomeren Derivate der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose handelt. Aber der Beweis dafür läßt sich vorläufig nicht beibringen. Für die später beschriebenen Umwandlungen in das Thiourethan und den Thioharnstoff dienten ausschließlich die aus Alkohol krystallisierten Präparate.

Die Aceto-rhodan-glucose bildet manchmal vierseitige, dünne, oft zentrisch gruppierte Platten, manchmal verwachsene, wenig charakteristische Formen. Sie löst sich sehr leicht in Essigäther, Chloroform und Aceton, recht leicht in Benzol, ziemlich erheblich in kaltem Alkohol und Äther. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter beim Erhitzen, wobei sie erst schmilzt. In heißem Ligroin löst sie sich in ziemlich erheblicher Menge, in kaltem ist sie fast unlöslich.

Die wäßrige oder alkoholische Lösung der Tetraacetyl-rhodan-glucose gibt mit Eisenchlorid keine Rotfärbung. Sie verändert Fehlingsche Lösung in der Kälte nicht, beim Erwärmen tritt Mißfärbung und Bildung eines schwarzen Niederschlags (von Schwefelkupfer) ein. Beim Erhitzen mit verdünntem Alkali schmilzt sie und geht ziemlich rasch mit gelber Farbe in Lösung. Säuert man dann mit Salzsäure an, so gibt Eisenchlorid nur schwache Rotfärbung.

#### Glucose-thiocarbamid, $C_6H_{11}O_5 \cdot N_2H_3CS$ .

20 g Tetraacetyl-rhodan-glucose werden mit 400 ccm trockenem Methylalkohol, der bei  $0^\circ$  mit trockenem Ammoniakgas gesättigt ist, übergossen, wobei sofort eine klare, farblose Lösung entsteht. Man läßt 3 Stunden bei  $0^\circ$  stehen und verdampft dann bei  $20^\circ$  unter vermindertem Druck, wobei ein krystallinischer Rückstand bleibt. Um alles Ammoniak zu entfernen, wird er mit 50 ccm Methylalkohol übergossen, nach abermaligem Verdampfen mit 100 ccm absolutem Alkohol

durchgeschüttelt und die farblose, harte, krystallinische Masse abgesaugt. Ausbeute 10.4 g oder 85% d. Th. Zur völligen Reinigung löst man in 40 ccm warmem Wasser und fügt 1 l Alkohol zu, wodurch rasch Krystallisation eintritt, die nach 4—5 Stunden vollständig ist. Die lufttrockne Substanz verlor bei 78° und 2 mm über Phosphorpentoxyd nicht mehr an Gewicht.

0.1581 g Sbst.: 0.2061 g CO<sub>2</sub>, 0.0847 g H<sub>2</sub>O. — 0.1713 g Sbst.: 17.3 ccm N (über 33-proz. KOH) (18°, 751 mm). — 0.1570 g Sbst.: 15.95 ccm N (über 33-proz. KOH) (17.5°, 752 mm). — 0.1933 g Sbst.: 0.1910 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S (238.20). Ber. C 35.26, H 5.92, N 11.76, S 13.46.  
Gef. » 35.55, » 6.00, » 11.57, 11.67, » 13.57.

0.2562 g Sbst. (zweimal umkrystallisiert): Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 2.8428 g,  $d_4^{20} = 1.0309$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 3.32° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -35.73^\circ \text{ (für Wasser).}$$

0.2568 g Sbst. (anderer Darstellung, einmal umkrystallisiert): Gesamtgewicht der Lösung 2.9685 g,  $d_4^{20} = 1.0288$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 3.16° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -35.51^\circ.$$

Das Glucosid färbt sich beim raschen Erhitzen im Capillarrohr von etwa 210° an braun und zersetzt sich gegen 215—216° (korr.) unter Aufschäumen. Es fällt aus wäßrig-alkoholischer Lösung in regelmäßigen, mikroskopischen stäbchen- oder lanzettförmigen Krystallen, aus konzentrierter wäßriger Lösung in derben, flächenreichen Formen aus. Es löst sich leicht in kaltem Wasser, sehr schwer in Äthylalkohol und nur spurenweise in Aceton. Die wäßrige Lösung des Glucosids reagiert mit Fehlingscher Lösung langsam schon in der Kälte, viel rascher beim mäßigen Erwärmen, wobei schwarzes Schwefelkupfer ausfällt. Ammoniakalische Silberlösung wird augenblicklich geschwärzt.

Vielleicht läßt sich das Glucosid auch direkt aus Glucose und Thioharnstoff in wäßriger Lösung bei Gegenwart von Säuren gewinnen, da N. Schoorl<sup>1)</sup> schon durch die Änderung des Drehungsvermögens festgestellt hat, daß unter diesen Bedingungen eine Reaktion stattfindet.

#### Entschwefelung des Glucose-thiocarbamids.

Bei der Behandlung mit Quecksilberoxyd in wäßriger Lösung verwandelt sich das Thiocarbamid selbst bekanntlich in Cyanamid. Die Entschwefelung des Glucose-thiocarbamids erfolgt genau unter den-

<sup>1)</sup> R. 22, 63 [1903].



selben Bedingungen, und es entsteht ein Produkt, das nach den Eigenschaften wohl ein Glucose-cyanamid sein könnte. Leider ist es gänzlich amorph und schwer zu reinigen, und die Analyse hat auch von der Formel des Glucose-cyanamids ziemlich abweichende Werte ergeben.

Zu seiner Bereitung wurden 2 g Glucose-thiocarbamid in 30 ccm kaltem Wasser gelöst, mit 0.1 g Ammoniumrhodanid versetzt und nun gefälltes, gelbes Quecksilberoxyd in kleinen Portionen bei 20° zugefügt. Beim Verreiben oder Schütteln färbt das Oxyd sich bald dunkel und geht in Lösung. Als im Laufe einer Stunde etwa 2 g Oxyd verbraucht waren, fand plötzlich die Ausflockung des Quecksilbersulfids statt, und ein weiterer geringer Zusatz von Oxyd genügte nun, um die Flüssigkeit völlig zu entschwefeln, was man leicht an der Tüpfelprobe mit ammoniakalischer Silberlösung erkennen kann. Der Niederschlag wurde nun durch Zentrifugieren abgetrennt, die abgegossene Flüssigkeit mit wenig Tierkohle geklärt und das farblose Filtrat nach Zusatz einer Spur Essigsäure im Hochvakuum bei 20° möglichst rasch verdampft. Der Rückstand war eine farblose, zähe, in Wasser leicht lösliche, amorphe Masse. Beim Verreiben mit Alkohol wurde sie allmählich hart und pulverig. Für die Analyse wurde im Hochvakuum bei 78° getrocknet.

0.1570 g Sbst.: 0.2290 g CO<sub>2</sub>, 0.0796 g H<sub>2</sub>O. — 0.1570 g Sbst.: 17.95 ccm N (über 33-proz. KOH) (16°, 747 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (204.12). Ber. C 41.15, H 5.93, N 13.73.

Gef. » 39.78, » 5.67, » 13.13.

Man sieht, daß im Kohlenstoffgehalt eine starke Abweichung von der Theorie vorhanden ist. Aber angesichts der amorphen Beschaffenheit und der schwierigen Behandlung des Präparates habe ich vorläufig auf weitere Reinigung verzichtet. Die Substanz ist geneigt, sich in einen weißen, in Wasser sehr schwer löslichen Körper umzuwandeln, wodurch sie an die Polymerisation des Cyanamids erinnert. Erwärmt man sie mit wenig Fehlingscher Lösung, so wird diese ganz entfärbt. Verwendet man mehr Kupferlösung, so entsteht eine tiefbraune Flüssigkeit. Ammoniakalische Silberlösung wird von der Substanz in der Hitze geschwärzt.

Tetraacetyl-glucose-thiourethan,

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>.NH.CS.O C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Kocht man 15 g Aceto-rhodan-glucose mit 90 ccm Alkohol 1 Stunde unter Rückfluß, so scheiden sich beim Erkalten der kaum gefärbten Lösung harte Krystalle aus, die nach einigem Stehen in Eis

abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurden. Ausbeute 14.7 g = 88 % der Theorie an fast reiner Substanz.

Zur Analyse wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Hierbei verlor die lufttrockne Substanz kaum an Gewicht.

0.1947 g Sbst.: 0.3352 g CO<sub>2</sub>, 0.1019 g H<sub>2</sub>O. — 0.2027 g Sbst.: 5.3 ccm N (über 33-prozentiger KOH) (16.5°, 758 mm). — 0.2082 g Sbst.: 0.1108 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>10</sub>NS (435.28). Ber. C 46.87, H 5.79, N 3.22, S 7.37.

Gef. » 46.95, » 5.86, » 3.04, » 7.31.

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in Acetylentetrachlorid.

1. 0.3258 g Sbst.: Gesamtgewicht der Lösung 5.8040 g,  $d_4^{21} = 1.5647$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei 21° für Natriumlicht 1.01° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{21} = +11.50^\circ$  (in Acetylentetrachlorid).

2. 0.2486 g Sbst. (andre Darstellung): Gesamtgewicht der Lösung 4.2302 g,  $d_4^{21} = 1.5636$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei 21° für Natriumlicht 1.06° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{21} = +11.53^\circ.$$

Mutarotation wurde nicht beobachtet.

Die Substanz schmilzt scharf bei 159—160° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie krystallisiert in trapezförmigen, dünnen, oft aber auch derben, flächenreichen Formen. Sie löst sich schwer in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol, kaltem Aceton, Essigäther und besonders Chloroform, sehr schwer in kaltem Ligroin. Beim längeren Kochen mit Fehlingscher Lösung tritt Mißfärbung und dann Bildung eines mißfarbenen Niederschlages ein. Weder mit Quecksilberoxyd noch mit ammoniakalischer Silberlösung findet Bildung von Metallsulfid statt.

Sowohl durch kaltes Barytwasser, wie durch alkoholische Ammoniaklösung wird der Acetylkörper ziemlich leicht angegriffen und in eine schwefelhaltige Verbindung verwandelt, die in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigäther leicht löslich ist und eine farblose, gänzlich amorphe, spröde Masse bildet. Sie schmeckt bitter und wirkt reduzierend.

#### Aceto-brom-glucose und Silbercyanat.

16.5 g trockne Aceto-brom-glucose werden in 80 ccm trockenem Xylol gelöst und mit 6 g (1 Mol.) fein zerriebenem, trockenem Silbercyanat auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln erhitzt, wobei bald Gelbfärbung des Bodenkörpers eintritt. Nach ungefähr  $\frac{3}{4}$  Stunden werden unter weiterem Erhitzen nochmals 3 g Silbercyanat zu-

gegeben, und diese Operation wird nach einer halben Stunde wiederholt. Läßt man noch 1 Stunde auf dem Wasserbade stehen, so ist die Lösung gewöhnlich bromfrei. Schließlich saugt man ab, extrahiert die Silbersalze mit ungefähr 50 ccm Essigester und gießt die vereinigten Lösungen in viel Petroläther, wobei sich die Hauptmenge des Reaktionsproduktes in weißen, amorphen Flocken abscheidet, die sich ziemlich rasch harzartig zusammenballen. Ausbeute etwa 10 g.

Zur Analyse wurde in Essigester gelöst und mit Petroläther gefällt.

0.1405 g Sbst. (bei 56° und 10 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet): 0.2479 g CO<sub>2</sub>, 0.0697 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>10</sub>N (373.16). Ber. C 48.24, H 5.13.

Gef. • 48.12, • 5.55.

Zur optischen Bestimmung diente das mehrfach umgefällte Präparat, gelöst in Acetylentetrachlorid.

0.1879 g Sbst.: Gesamtgewicht der Lösung 3.5329 g,  $d_4^{16} = 1.5649$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei 16° und Natriumlicht 1.32° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{16} = +15.86^\circ.$$

Das Produkt verwandelt sich nach vorherigem Sintern sehr unscharf zwischen 115° und 120° in eine farblose, schaumige Masse. Es reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen. Es ist sehr leicht löslich in Essigester, leicht in Benzol, warmem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in Äther, sehr schwer in kaltem Wasser und Petroläther. Mit Wasser erhitzt, schmilzt es und löst sich in erheblicher Menge. Beim Abkühlen scheiden sich amorphe Flocken ab.

Durch zweitägiges Schütteln mit der sechsfachen Menge 25-prozentigem, wäßrigem Ammoniak wird das Produkt gelöst. Beim Verdunsten der Lösung unter geringem Druck bleibt ein hellbrauner Sirup, der bei Behandlung mit Alkohol fest wird. Das amorphe Produkt wurde aus heißem Alkohol umgelöst und für die Analyse im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1812 g Sbst. (bei 56° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet): 0.2540 g CO<sub>2</sub>, 0.1050 g H<sub>2</sub>O. — 0.1716 g Sbst.: 17.65 ccm N (16°, 743 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (222.13). Ber. C 37.82, H 6.35, N 12.61.

Gef. • 38.23, • 6.48, • 11.75.

Zur optischen Bestimmung diente die Lösung in Wasser.

0.1541 g Sbst.: Gesamtgewicht der Lösung 2.1419 g,  $d_4^{17} = 1.0286$ , Drehung im Halbdezimeter-Rohr bei 17° und Natriumlicht 1.30° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{17} = -35.80^\circ.$$

Die Substanz ist in kaltem Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol recht schwer löslich und schmilzt unter starkem Aufschäumen

gegen 195°, nachdem schon vorher Braunfärbung und Sinterung eingetreten ist. Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist bei der amorphen Beschaffenheit ein Urteil über ihre Einheitlichkeit nicht möglich.

#### Tetraacetyl-glucose-isocyanat.

Aus der Mutterlauge von obigem amorphen Acetylkörper krystallisieren bei längerem Stehen Nadelchen oder Prismen, die meist zu Sternen vereinigt sind. Ausbeute 3 g.

Zur Analyse wurden sie über Phosphorpentoxyd bei 57° und 12 mm Druck getrocknet, wobei das exsiccatorrockne Produkt nur wenig an Gewicht verlor.

0.1917 g Sbst.: 0.3400 g CO<sub>2</sub>, 0.0893 g H<sub>2</sub>O. — 0.1471 g Sbst.: 4.9 ccm N (über 33-proz. KOH) (16°, 745 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>10</sub>N (373.16). Ber. C 48.24, H 5.13, N 3.75.

Gef. » 48.37, » 5.21, » 3.82.

Durch Eindunsten der Mutterlauge unter vermindertem Druck konnten noch 0.6 g dieses krystallisierten Produktes erhalten werden. Die Gesamtausbeute betrug demnach 3.6 g oder 24 % der Theorie. Zur Reinigung wird in wenig warmem Essigester gelöst und mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt. Beim Abkühlen krystallisieren makroskopische, dünne Prismen.

Das Produkt schmilzt bei 117–118° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Es ist sehr leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Essigester, schwerer in Äther und warmem Ligroin. Es löst sich leicht in wäßrigem Ammoniak. Es reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen ziemlich langsam.

Zur optischen Bestimmung dienten mehrfach umkrystallisierte Präparate, gelöst in Acetylentetrachlorid.

0.2203 g Sbst.: Gesamtgewicht der Lösung 3.6933 g,  $d_4^{19} = 1.567$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 0.69° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{19} = -7.38^\circ.$$

0.1848 g Sbst.: Gesamtgewicht der Lösung 3.1442 g,  $d_4^{18} = 1.579$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei 18° und Natriumlicht 0.70° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{18} = -7.54^\circ.$$

Beim einstündigen Kochen mit der achtfachen Gewichtsmenge Alkohol am Rückflußkühler nimmt das Isocyanat 1 Mol. Alkohol auf, und beim Verdampfen der Lösung unter vermindertem Druck hinterbleibt zunächst ein farbloser Sirup. Löst man ihn in heißem Wasser, wovon ziemlich viel nötig ist, so fällt beim Erkalten ein farbloses Öl aus, das bei mehrtägigem Stehen mit der Mutterlauge krystallinisch wird. Dieses Präparat zeigt die Zusammensetzung eines Tetraacetylglucose-urethans, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>11</sub>N.

0.1923 g Sbst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0.3411 g CO<sub>2</sub>, 0.1040 g H<sub>2</sub>O. — 0.1790 g Sbst.: 4.9 ccm N (über 33-proz. KOH) (16°, 747 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>11</sub>N (419.21). Ber. C 48.66, H 6.01, N 3.34.

Gef. > 48.38, > 6.05, > 3.14.

Aber die Unregelmäßigkeit im Schmelzpunkt und die Beobachtung, daß beim Lösen in Äther ein kleiner Rückstand bleibt, zeigten, daß das Präparat noch nicht ganz rein war. Ich werde deshalb später darauf zurückkommen.

#### Neue Bildung des Glucose-carbamids.

2 g des krystallisierten Tetraacetyl-glucose-isocyanats wurden in 12 ccm wäßrigem Ammoniak von 25 % gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur 4 Stunden aufbewahrt, dann bei 50° und 12 mm Druck eingedunstet, der ölige Rückstand in wenig Wasser gelöst und im Exsiccator verdunstet. Nach mehreren Stunden trat Krystallisation ein, und beim Verreiben mit Alkohol wurde alles krystallinisch. Ausbeute 0.9 g oder 75 % der Theorie.

Das aus wäßriger Lösung durch Alkohol abgeschiedene Präparat bildete kleine, manchmal sternförmig vereinte, an den Enden zugespitzte Prismen, die bei langsamem Erhitzen gegen 207° (korr. 210°) unter Aufschäumen schmolzen. Beim raschen Erhitzen trat die Erscheinung 6—7° höher ein.

0.1579 g Sbst. (bei 80° und 12 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet): 0.2186 g CO<sub>2</sub>, 0.0875 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (222.13). Ber. C 37.82, H 6.35.

Gef. > 37.76, > 6.20.

Die optische Bestimmung wurde in wäßriger Lösung vorgenommen.

0.1406 g Sbst.: Gesamtgewicht der Lösung 1.7878 g, d<sup>19</sup> = 1.0267, Drehung im 1-dm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 1.89° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{19} = -23.41^\circ.$$

Alle diese Beobachtungen stimmen genügend überein mit den Angaben von Schoorl über das Glucose-carbamid, und da das Gleiche für die Löslichkeit bezw. Art der Krystallisation gilt, so ist kaum zweifelhaft, daß beide Körper identisch sind.

#### Einwirkung von Aceto-brom-glucose auf Cytosin-silber.

Das Cytosin wird am besten synthetisch nach Wheeler und Johnson<sup>1)</sup> dargestellt. Zur Bereitung des Silbersalzes löst man die Base in der 100-fachen Menge 10-prozentigem, wäßrigem Ammoniak

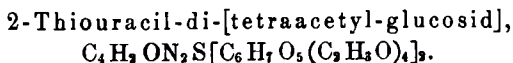
<sup>1)</sup> Am. 29, 492 ff. [1903]; C. 1903, I, 1310 f.

durch Erwärmen auf dem Wasserbad, versetzt mit der für 1 Mol. berechneten Menge Silbernitratlösung und erhitzt längere Zeit im stark kochenden Wasserbad. In dem Maße, wie das Ammoniak entweicht, fällt das Silbersalz in farblosen Nadeln aus.

0.1261 g Sbst. (bei 130° und 10 mm 6 Stdn. lang getrocknet): 0.0624 g Ag.  
 $C_4H_4ON_3Ag$  (217.94). Ber. Ag 49.50. Gef. Ag 49.48.

1.1 g dieses scharf getrockneten Silbersalzes wurden mit einer Lösung von 2 g reiner Aceto-brom-glucose in 20 ccm trockenem Xylol 20 Minuten gekocht, dann heiß filtriert und in viel Petroläther eingegossen. Dabei entsteht ein farbloser, flockiger Niederschlag, der bromfrei ist. Ausbeute 1.8 g.

Dieses Produkt ist sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform, Benzol, ziemlich leicht in Äther und fast unlöslich in Petroläther. Es reduziert beim Kochen die Fehlingsche Lösung ziemlich stark. Leider ist seine Krystallisation bisher nicht gelungen, obschon die Bedingungen des synthetischen Versuchs vielfach variiert wurden. Außerdem ist der Körper recht unbeständig. Bringt man ihn z. B. in kalter, alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure zusammen, so entsteht nach längerer Zeit eine Krystallisation von Cytosin-pikrat. Daraus folgt, daß die Substanz sehr leicht in die Komponenten gespalten wird.



Das 2-Thiouracil war nach dem Verfahren von Wheeler und Liddle<sup>1)</sup> hergestellt.

Zur Umwandlung ins Silbersalz wurde es in der 100-fachen Menge heißem Wasser gelöst und unter kräftigem Umschütteln die für 2 Moleküle berechnete Menge Silbernitrat als ziemlich konzentrierte, wäßrige Lösung zugefügt. Dabei fiel das Silbersalz als schwach gelb gefärbter amorpher, etwas gallertiger Niederschlag aus, der ziemlich schwierig zu filtrieren war. Es wurde sorgfältig mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und zum Schluß bei 138° unter 10—15 mm 6 Stunden getrocknet.

0.3759 g Sbst.: 0.2350 g Ag.

$C_4H_2N_2OSAg_2$  (341.87). Ber. Ag 63.11. Gef. Ag 62.52.

10 g des Salzes wurden mit einer Lösung von 16 g Aceto-brom-glucose in 130 ccm trockenem Xylol 2 Stunden im Ölbad gekocht und der von Zeit zu Zeit zusammenbackende Niederschlag mit Hilfe eines Glasstabes öfters zerkleinert. Bei gut gelungener Operation war jetzt

<sup>1)</sup> Am. 40, 547—558; C. 1909, I, 447.

die Flüssigkeit frei von Brom; sie wurde filtriert und in viel Petroläther eingegossen, wobei ein farbloser, amorpher Niederschlag entstand. (20 g). Als dieser in Aceton gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt und dann das Aceton weggekocht wurde, schieden sich feine, sternförmig vereinigte Nadelchen aus. Ausbeute 12 g.

Die exsiccator-trockne Substanz verlor bei 100° und 1 mm Druck sehr wenig an Gewicht.

0.1488 g Stbst.: 0.2660 g CO<sub>2</sub>, 0.0687 g H<sub>2</sub>O. — 0.1577 g Stbst.: 4.70 ccm N (über 33-proz. KOH) (18°, 750 mm). — 0.2092 g Stbst.: 0.0569 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>O<sub>19</sub>N<sub>2</sub>S (788.41). Ber. C 48.71, H 5.11, N 3.55, S 4.07.

Gef. » 48.75, » 5.17, » 3.41, » 3.74.

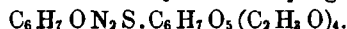
Für die optischen Bestimmungen diente die Lösung in Acetylen-tetrachlorid. Dabei mußte zur Auflösung mäßig erwärmt werden, aber die Lösung blieb beim Erkalten klar.

$$[\alpha]_D^{19} = + \frac{1.45^{\circ} \cdot 3.4355}{1.1573 \cdot 0.2546} = + 12.44^{\circ}.$$

$$[\alpha]_D^{19.5} = + \frac{1.42 \cdot 3.8437}{1.1568 \cdot 0.2766} = + 12.59^{\circ}.$$

Die Substanz schmilzt bei 230° (korr.) zu einer hellbraunen Flüssigkeit, nachdem sie einige Grade vorher sich schwach gefärbt hat. Sie ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich und in Wasser fast unlöslich. Dagegen löst sie sich ziemlich leicht in warmem Chloroform, Aceton, Benzol und Acetylen-tetrachlorid. Es verdient bemerkt zu werden, daß das amorphe Rohprodukt sehr viel leichter löslich ist als die kristallisierte Substanz. Diese wird durch warme Alkalien oder heißes Barytwasser unter Bildung von Thiouracil zersetzt. Sie entfärbt infolgedessen auch die Fehlingsche Lösung. Beim Schütteln mit flüssigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur wird sie gelöst und in ein amorphes, in Wasser sehr leicht lösliches Produkt verwandelt, das der näheren Untersuchung bedarf.

#### 2-Äthyl-thiouracil-[tetraacetyl-glucosid],



Um das 2-Äthyl-thiouracil<sup>1)</sup> in das Silbersalz zu verwandeln, löst man 3 g in 30 ccm heißem Wasser und fügt eine möglichst neutrale ammoniakalische Lösung von 3.3 g Silbernitrat zu. Beim Kochen fällt das Silbersalz rasch in farblosen Nadelchen aus, die nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator beim Erhitzen auf 135° unter 10—15 mm Druck kaum an Gewicht abnehmen.

<sup>1)</sup> Wheeler und Merriam, Am. 29, 484 [1903].

0.2430 g Sbst.: 0.1001 g Ag.

$C_6H_7ON_2S$  Ag (263.03). Ber. Ag 41.01. Gef. Ag 41.19.

14 g dieses Silbersalzes werden mit einer Lösung von 20 g Acetobrom-glucose in 250 ccm trockenem Xylol 10 Minuten gekocht und tüchtig umgeschüttelt, dann die bromfreie Lösung abfiltriert und unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand erstarrt nach einigen Stunden krystallinisch. Er wird in der 3-fachen Menge Alkohol gelöst und Petroläther bis zur Trübung zugesetzt. Beim guten Abkühlen krystallisieren feine, vielfach büschelförmig vereinigte Nadelchen, die nach einigem Stehen bei 0° abgesaugt werden. Ausbeute 23 g.

Für die Analyse wurde noch 2-mal in der gleichen Weise krystallisiert und schließlich bei 78° und 10 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1497 g Sbst.: 0.2723 g  $CO_2$ , 0.0737 g  $H_2O$ . — 0.1917 g Sbst.: 9.20 ccm N (über 33-proz. KOH) (16°, 766 mm). — 0.1801 g Sbst.: 0.0837 g  $BaSO_4$ .

$C_{20}H_{26}O_{10}N_2S$  (486.30). Ber. C 49.35, H 5.39, N 5.76, S 6.59.

Gef. » 49.61, » 5.51, » 5.65, » 6.38.

Für die optischen Bestimmungen diente die Lösung in Acetylen-tetrachlorid.

$$I \text{ (3-mal umkryst.) } [\alpha]_D^{16} = + \frac{0.32^\circ \cdot 3.2716}{1.1573 \cdot 0.2040} = + 3.26^\circ.$$

$$II \text{ (5-mal umkryst.) } [\alpha]_D^{19} = + \frac{0.35^\circ \cdot 3.7366}{1.1565 \cdot 0.2660} = + 3.14^\circ.$$

Die Substanz schmilzt bei 108° (korr.), sie ist in kaltem Wasser äußerst schwer löslich, in heißem Wasser schmilzt sie und löst sich dabei in nicht unerheblicher Menge. In den gewöhnlichen organischen Solvenzien, außer Petroläther, ist sie zumal beim Erwärmen sehr leicht löslich. Durch heiße, verdünnte Mineralsäuren wird sie ziemlich rasch hydrolysiert. Sie reduziert die Fehlingsche Lösung beim Kochen nur langsam. Mit flüssigem Ammoniak wird sie bei 15-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur völlig verändert. Dabei entsteht ein Gemisch von Acetamid und einem andren, in Wasser sehr leicht löslichen Körper, der vielleicht das freie Glucosid ist, aber ziemlich schwer krystallisiert und deshalb noch nicht analysiert werden konnte.

Bei den Versuchen über die Glucose-Derivate des Succinimids, Succinamids, Rhodanwasserstoffs und Thiocarbamids bin ich von Hrn. Dr. Max Bergmann, bei der Bearbeitung des Cyanats und Glucoseharnstoffs von Hrn. Dr. Max Rapaport und bei der Synthese der beiden Thiouracil-Derivate von Hrn. Dr. Ernst Pfähler unterstützt worden. Ich sage diesen Herren für die eifrige und geschickte Hilfe meinen besten Dank.

Die vorstehenden Resultate zeigen von neuem, in wie mannigfaltiger Weise die Aceto-halogen-glucosen zur Bereitung von Glucose-Derivaten benutzt werden können. Das Verfahren ist in der Be-



ziehung den anderen Methoden sicher überlegen. Z. B. die von mir vor 20 Jahren gefundene Synthese von Glucosiden mittels Katalyse durch Säuren, die sowohl  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Formen liefert, ist auf die Alkohole und Oxysäuren beschränkt geblieben und hat den Nachteil, daß in komplizierteren Fällen die Krystallisation der Produkte recht schwierig wird.

In neuester Zeit haben die HHrn. E. Bourquelot und M. Bridel<sup>1)</sup> die Synthese der Alkohol-glucoside mit Hilfe der Enzyme von Hefe ( $\alpha$ -Glucosidase) und von Emulsin ( $\beta$ -Glucosidase) durchgeführt und ihre praktische Brauchbarkeit an vielen Beispielen gezeigt. So einfach und interessant vom biochemischen Standpunkt ihr Verfahren auch ist, so werden doch dadurch die rein chemischen Methoden sicher nicht überflüssig. Im Gegensatz zu den enzymatischen Synthesen, die auf Zucker bestimmter Konfiguration, wie *d*-Glucose, *d*-Galaktose, *d*-Fructose beschränkt sind, gelten sie, wie früher gezeigt wurde, für eine große Zahl von Hexosen, Pentosen usw.

Die Synthesen mit Aceto-halogen-zuckern sind ferner auf die Phenole, Thiophenole, Purine und mancherlei andere stickstoffhaltige Substanzen anwendbar, und auch bei den Alkoholen haben sie einige unverkennbare Vorzüge. Als Zwischenprodukte entstehen nämlich hier die acetylierten Glucoside, die in Wasser schwer löslich sind und in der Regel gut krystallisieren. Aus ihnen lassen sich dann durch Abspaltung der Acetylgruppen mit Baryt oder Ammoniak die Glucoside selbst in der Regel ohne große Mühe rein erhalten. Z. B. das  $\beta$ -Benzyl-*d*-glucosid<sup>2)</sup> und das  $\beta$ -Glykol-*d*-glucosid<sup>3)</sup> wurden auf diese Weise zuerst krystallisiert gewonnen, und es scheint mir, daß unsere Präparate wenigstens beim Benzyl-glucosid reiner waren, als die später von Hrn. Bourquelot und seinen Mitarbeitern auf biochemischem Wege hergestellten. Selbst komplizierte Alkohole, wie Amylen-hydrat, Menthol, Borneol [E. Fischer und K. Raske<sup>4)</sup>] oder Cyclohexanol, Geraniol, Cetylalkohol, endlich Glykolsäure, ihr Ester und Amid [E. Fischer und B. Helferich<sup>5)</sup>] konnten auf diese Art in krystallisierte Glucoside verwandelt werden, und in jüngster Zeit hat A. H. Salway<sup>6)</sup> so auch die Glucoside des Cholesterins und Sitosterins dargestellt.

<sup>1)</sup> A. ch. [8] 29, 145 [1913].

<sup>2)</sup> E. Fischer und B. Helferich, A. 383, 72 [1911]. Vergl. Bourquelot und Bridel, A. ch. [8] 29, 203 [1913].

<sup>3)</sup> E. Fischer und H. Fischer, B. 43, 2528 [1910]. Vergl. Bourquelot und Bridel, C. r. 158, 898 [1914].

<sup>4)</sup> B. 42, 1465 [1909]. <sup>5)</sup> A. 383, 68 [1911]. <sup>6)</sup> Soc. 103, 1022 [1913].