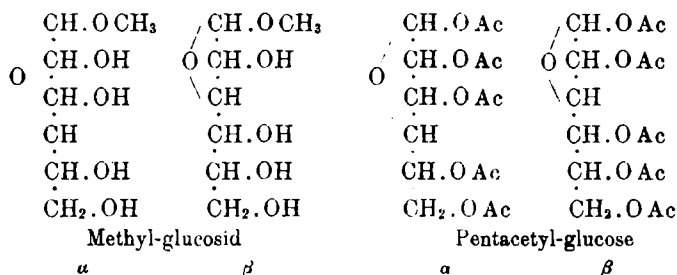


278. Emil Fischer: Über die Struktur der beiden Methylglucoside und über ein drittes Methylglucosid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Mai 1914.)

Im Gegensatz zu der bisher üblichen Auffassung hat kürzlich Hr. I. U. Nef¹⁾ die Ansicht geäußert, daß die bisher bekannten 2 Methylglucoside und die entsprechenden Pentacetylglucosen nicht stereo- sondern strukturisomer seien. Nur die stabilen α -Verbindungen sollen einen γ -Oxydring enthalten, während in den β -Verbindungen ein β -Oxydring anzunehmen sei, wie folgende vier Formeln zeigen:



Hr. Nef dehnte seine Betrachtungen auch aus auf die Acetohalogenglucosen, ferner auf die verschiedenen Formen des Traubenzuckers, auf die Ketosen und schließlich auch auf die Polysaccharide. Er stützte sich dabei vorzugsweise auf die Beobachtung, daß bei den einbasischen Säuren der Zuckergruppe, z. B. der Glucon- und Mannonsäure, außer den beständigen, längst bekannten γ -Lactonen auch unbeständige isomere Körper isoliert werden können, die er als β -Lactone betrachtet. Ob aber diese an und für sich recht interessante Feststellung eine genügende Grundlage für so weitgehende Schlüsse ist, erscheint mir doch recht zweifelhaft, und was die speziellen Folgerungen des Hrn. Nef bezüglich der verschiedenen Struktur von α - und β -Methylglucosid oder der beiden Glucosepentacetate betrifft, so muß ich sie entschieden bestreiten, denn sie stehen mit folgenden Beobachtungen in Widerspruch.

1. Beide Glucosepentacetate werden durch Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in dieselbe Aceto-chlor- bzw. Aceto-bromglucose verwandelt, indem ein Acetyl abgelöst und durch Halogen ersetzt wird. Die Reaktion findet statt sowohl bei Anwendung von flüssigem

¹⁾ A. 403, 331 [1914].

Halogenwasserstoff wie auch von Eisessig-Bromwasserstoff, und es beruht darauf sogar die bequemste praktische Methode, Aceto-bromglucose darzustellen. Wäre die Ansicht des Hrn. Nef richtig, so müßte bei dieser Reaktion außer der Abspaltung der einen endständigen Acetylgruppe auch noch ein Platzwechsel von Acetyl aus der β - in die γ -Stellung stattfinden, sobald man vom α -Pentacetat zur β Aceto-bromglucose übergeht. Ich halte das für wenig wahrscheinlich.

2. Durch Umsetzung von β -Aceto-bromglucose mit Silbernitrat und Natrium haben Skraup und Kremann¹⁾ eine Aceto-nitroglucose dargestellt, die schon beim bloßen Umkrystallisieren in die isomere beständige, längst bekannte Aceto-nitroglucose übergeht. Auch hier müßte derselbe Platzwechsel von einem Acetyl stattfinden, falls man nicht Stereoisomerie der beiden Produkte annehmen will.

3. Th. Purdie und Irvine²⁾ haben gezeigt, daß es zwei Pentamethyl-glucosen gibt, die sich im Drehungsvermögen, der Hydrolysierbarkeit und dem Verhalten gegen Emulsin genau so unterscheiden wie α - und β -Methyl-glucosid. Bei der Hydrolyse geben sie dieselbe Tetramethyl-glucose, die ebenso wie Traubenzucker Mutarotation zeigt, und bei der Methylierung sowohl durch methylalkoholische Salzsäure wie durch Silberoxyd und Jodmethyl die beiden Pentamethyl-glucosen gleichzeitig liefert. Wären letztere strukturisomer im Sinne der Nefschen Betrachtung, so müßte in einem Falle bei dem Übergang in Tetramethyl-glucose ein Methyl aus der β - in die γ -Stellung oder umgekehrt wandern und dasselbe müßte eintreten bei der Rückverwandlung der Tetramethyl-glucose in ihre beiden Methyl-glucoside. Nun sind aber die Methylgruppen in der Tetramethyl-glucose so fest gebunden, daß sie selbst durch Erhitzen mit wenig Salzsäure in benzolischer Lösung auf 105–115° nicht abgelöst werden³⁾. Wie soll man da eine Wanderung des Methyls bei der so leicht erfolgenden Hydrolyse oder bei der umgekehrten Methylierung annehmen dürfen!

Man sieht daraus, auf wieviele Schwierigkeiten die Nefsche Auffassung stößt, und da andererseits, wie ich schon hervorgehoben habe, ihre Begründung recht dürftig ist, so scheint mir kein Grund dafür vorzuliegen, die alten von mir aufgestellten Formeln der beiden Methyl-glucoside und der beiden Pentacetate sowie der damit im Zusammenhang stehenden Aceto-haloglucosen zu verlassen.

Andererseits habe ich niemals die Möglichkeit der Existenz anderer Methyl-glucoside bestritten, bin im Gegenteil seit Jahren be-

¹⁾ M. 22, 1043 [1901]. ²⁾ Soc. 83, 1021; 85, 1049 [1904].

³⁾ Th. Purdie und J. C. Irvine, Soc. 87, 1022 [1905].

müht gewesen, solche zu finden. Aber erst in jüngster Zeit ist das auf unerwartet einfache Weise gelungen.

Bei der von mir aufgefundenen Synthese entsteht aus Glucose und Methylalkohol bei Gegenwart von wenig Salzsäure neben den beiden krystallisierten Methyl-glucosiden eine sirupöse Substanz, welche im Anfang sogar an Menge überwiegt. Leider konnte sie früher wegen ihrer physikalischen Beschaffenheit nicht genügend gereinigt und deshalb auch nicht analysiert werden. Ich habe aber die Vermutung ausgesprochen, daß sie das Glucose-dimethylacetal sei, wobei ich auf die leichte Bildung der krystallisierten Thioacetale (Mercaptale) aus Glucose und Mercaptanen bei Gegenwart von starker Salzsäure hinweisen konnte. Meine Vermutung, die ich immer nur als Hypothese dargestellt habe, ist leider in viel bestimmterer Form in die allgemeine Literatur übergegangen. Ich selbst bin aber niemals frei von Zweifeln an der Richtigkeit dieser Interpretation gewesen, und ich habe deshalb schon vor mehreren Jahren versucht, in dem vermeintlichen Glucose-dimethylacetal durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren das Verhältnis von Glucose zu Methylalkohol zu ermitteln. Das Resultat sprach mehr für das Verhältnis 1 : 1, war aber wegen der Unvollkommenheit der analytischen Methode nicht ganz eindeutig und ist deshalb nicht veröffentlicht worden.

Infolge der Publikation des Hrn. Nef habe ich die Versuche wieder aufgenommen und nun gefunden, daß die Substanz im Hochvakuum ohne Zersetzung destilliert und dadurch genügend gereinigt werden kann.

Durch die Elementaranalyse und durch die Bestimmung des Methyls nach Zeisel konnte nun der Beweis geliefert werden, daß es sich um eine neue Verbindung der Glucose mit Methylalkohol von der empirischen Zusammensetzung $C_7H_{14}O_6$ handelt.

Nach dem Verhalten gegen Emulsin, Hefen-Enzyme und verdünnte Säuren ist die Substanz sicherlich verschieden von den beiden krystallisierten Methyl-glucosiden. Andererseits beweist ihre Entstehung und ihre leichte Zurückverwandlung in Glucose und Methylalkohol, daß sie ein richtiges Glucosid ist. Ich nenne sie vorläufig γ -Methylglucosid und bemerke, daß die Buchstaben α , β , γ in diesem Falle nichts über die Struktur der Verbindungen aussagen sollen, sondern nur die alte Form der Bezeichnung für Isomere sind. Leider hat Hr. Nef im Anschluß an seine Spekulationen auch den Vorschlag gemacht, die Nomenklatur der Glucoside abzuändern, d. h. das jetzige α -Methylglucosid als γ -Verbindung zu bezeichnen, weil es allein einen γ -Oxydring (γ -Lactonring) enthalte.

Auf diesen Vorschlag, dessen Annahme die größte Verwirrung in der Bezeichnung der Glucoside hervorrufen würde, kann ich nach dem oben Ausgeführten natürlich keine Rücksicht nehmen.

Das γ -Methyl-glucosid ist ein zähflüssiger Sirup, der leider bisher allen Krystallisationsversuchen widerstanden hat. Seine Einheitlichkeit ist also zweifelhaft, und ich halte sogar aus theoretischen Gründen für wahrscheinlich, daß es später als ein Gemisch von Isomeren (wahrscheinlich Stereoisomeren) erkannt wird.

Charakteristisch ist seine außerordentlich leichte Hydrolysierbarkeit durch Säuren, worin es sogar den Rohrzucker übertrifft. Gegen warmes Wasser, Alkali und Fehlingsche Lösung zeigt es eine ähnliche Beständigkeit wie α - und β -Methyl-glucosid. Ich halte es deshalb für sehr wahrscheinlich, daß es auch eine ähnliche Struktur hat, nur mit dem Unterschied, daß der Oxydring nicht in der γ -Stellung geschlossen ist. Ob dafür α -, β -, δ - oder gar ε -Stellung anzunehmen ist, bleibt vorläufig ungewiß. Ich will nur darauf hinweisen, daß das Vorhandensein eines solchen Oxydrings stets die Möglichkeit der Existenz von zwei Stereoisomeren bedingt, und daß ich aus diesem Grunde geneigt bin, das Produkt als ein Gemisch von Stereoisomeren zu betrachten.

Die Auffindung des γ -Methyl-glucosids eröffnet neue Gesichtspunkte für die Chemie der Glucoside und der komplizierten Kohlenhydrate. Selbstverständlich wird man bei den Isomeren des Traubenzuckers, ferner bei den Pentosen, Heptosen usw. die Bildung ähnlicher Produkte erwarten dürfen. Aber es scheint mir jetzt auch nötig, die Versuche über die Methylierung des Glykolaldehyds¹⁾ und des Glycerinaldehyds²⁾, bei denen früher nur die richtigen Acetale, aber in ziemlich schlechter Ausbeute, isoliert wurden, zu wiederholen, um zu prüfen, ob nicht auch hier gleichzeitig Substanzen vom Typus des γ -Methyl-glucosids gebildet werden. Ferner ist eine erneute Untersuchung des sirupösen Methyl-fructosids³⁾ angezeigt, das durch seine leichte Hydrolysierbarkeit mit dem γ -Methyl-glucosid Ähnlichkeit hat. Auch für die Beurteilung der verschiedenen Formen des Traubenzuckers kann die Kenntnis des neuen Glucosids von Bedeutung werden.

Was die gewöhnlichen Disaccharide betrifft, so scheinen mir Maltose, Cellobiose und Milchzucker schon durch ihr Verhalten gegen Enzyme (Emulsin und Hefenenzyme) den beiden alten krystallisierten Methyl-glucosiden näher zu stehen. Noch mehr aber spricht ihre sehr

¹⁾ E. Fischer und Giebe, B. 30, 3053 [1897].

²⁾ A. Wohl und C. Neuberger, B. 33, 3103 [1900].

³⁾ E. Fischer, B. 28, 1160 [1895].

viel langsamere Hydrolysierbarkeit durch verdünnte Säuren gegen eine Verwandtschaft mit dem neuen Methyl-glucosid.

Anders steht es mit dem Rohrzucker, der gerade im letzten Punkt dem γ -Methyl-glucosid gleicht. Allerdings ist der Schluß, daß der Glucoserest im Rohrzucker eine ähnliche Struktur wie im γ -Methyl-glucosid besitzt, nicht zulässig, denn Purdie und Irvine¹⁾ haben nachgewiesen, daß der methylierte Rohrzucker bei der Hydrolyse dieselbe Tetramethyl-glucose liefert, welche dem α - und β -Methyl-glucosid entspricht. Nebenbei bemerkt, steht diese Beobachtung auch im Widerspruch mit der von Nef für den Rohrzucker aufgestellten Formel²⁾.

Über die Art, wie der Fructoserest im Rohrzucker gebunden ist, wissen wir nichts Bestimmtes, so daß hier der Spekulation noch viel Spielraum gelassen ist. Ich verzichte aber gerne darauf, ihn zu benutzen.

Anderen leicht hydrolysierbaren Polysacchariden ist Nef³⁾ bei der Behandlung von Hexosen und Pentosen mit Basen begegnet, und hier liegt der Gedanke an eine Verwandtschaft mit dem γ -Methyl-glucosid sehr nahe.

Die überaus große Hydrolysierbarkeit des γ -Methyl-glucosids ist sehr wahrscheinlich durch die Struktur seines Oxydringes bedingt. Einen solchen Gedanken hat schon Hr. Nef⁴⁾ ausgesprochen, aber mit Unrecht auf α - und β -Methyl-glucosid angewandt, von denen er Folgendes sagt: »Es ist überhaupt kaum denkbar, daß zwei raumisomere Lactonpaare, wie *d*- und *l*- γ -Methyl-*d*-glucosid, in der Leichtigkeit ihrer Hydrolyse mittels Säuren oder Enzymen zu *d*-Glucose irgendwelchen Unterschied zeigen könnten.«

Der Satz würde für die Wirkung der Säuren richtig sein, wenn es sich bei den beiden Glucosiden um optische Antipoden handelte. Aber sie unterscheiden sich nach den von mir aufgestellten Raumformeln nur in Bezug auf ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Ihre Verschiedenheit ist also von derselben Ordnung wie diejenige von Mannonsäurelacton und Gluconsäurelacton, die bekanntlich auch verschieden leicht durch Wasser in die Säuren zurückverwandelt werden.

Übrigens wird das β -Methyl-glucosid nach der Angabe von Ekensteins⁵⁾ durch Säuren nur etwa dreimal so rasch hydrolysiert wie die α -Verbindung, während die Hydrolysierbarkeit des γ -Methyl-glucosids von ganz anderer Größenordnung ist.

Was endlich Hrn. Nef veranlaßt hat, obige Behauptung auch auf die Enzyme auszudehnen, deren Abhängigkeit von der Konfiguration

¹⁾ Soc. 87, 1028 [1905].

²⁾ A. 403, 234.

³⁾ A. 403, 226.

⁴⁾ A. 403, 332.

⁵⁾ R. 13, 185 [1894].

des Substrats durch zahlreiche Beobachtungen nicht allein bei den Glucosiden, sondern auch bei den Polypeptiden außer Zweifel gestellt wurde, ist mir ganz unklar.

γ -Methyl-glucosid.

Für seine Darstellung wurde im wesentlichen die frühere Vorschrift für das vermeintliche Glucose-dimethylacetal¹⁾ benutzt. 20 g krystallisierte, trockne α -Glucose, die sehr sorgfältig gepulvert und durch ein feines Sieb getrieben ist, werden mit 400 g trockenem Methylalkohol, der 1 % Chlorwasserstoff enthält, auf der Maschine bei Zimmertemperatur geschüttelt. Ist das Pulver sehr fein, so geht es im Laufe von 2 $\frac{1}{2}$ Stunden fast vollständig in Lösung. Nach 15 Stunden wird die klare, farblose Flüssigkeit mit einem mäßigen Überschuß von Silbercarbonat geschüttelt, bis alle Salzsäure entfernt ist und das Filtrat an der Wasserstrahlpumpe aus einem Bade, dessen Temperatur 40° nicht übersteigt, eingedampft. Hierbei färbt sich die Lösung und scheidet eine ganz geringe Menge Silber aus. Die ziemlich konzentrierte Flüssigkeit wird zum Schluß in eine Standflasche übergeführt und hier in der gleichen Weise bis zum Sirup eingedampft. Dieses Rohprodukt reduziert Fehlingsche Lösung noch ziemlich stark. Zur Isolierung des γ -Methyl-glucosids dient nun die Extraktion mit Essigäther. Zu dem Zweck wird der Sirup fünfmal mit je 200 ccm ganz neutralem Essigäther jedesmal 20—25 Minuten geschüttelt. Die vereinigten Essigäther-Auszüge werden filtriert, in derselben Weise an der Wasserstrahlpumpe aus einem Bade von nicht mehr als 40° eingeeengt und der jetzt zurückbleibende Sirup von neuem auf die gleiche Art mit Essigäther ausgelaugt. Dabei bleibt wiederum eine kleine Menge eines Sirups zurück, der ziemlich stark reduziert. Beim abermaligen Verdampfen der Essigätherauszüge unter vermindertem Druck erhält man einen fast farblosen, dicken Sirup, der Fehlingsche Lösung kaum noch reduziert und der nun zur völligen Reinigung im Hochvakuum destilliert wird. Man füllt ihn zu dem Zwecke, gelöst in wenig Methylalkohol, in ein passendes Destillationsgefäß über, verdunstet den Methylalkohol zuerst an der Wasserstrahlpumpe, später im Hochvakuum und erhitzt dann das Destillationsgefäß im Ölbad. Unter 0.2 mm Druck geht das γ -Methyl-glucosid bei einer Badtemperatur von 200—215° als Sirup über, der farblos ist oder höchstens einen ganz schwachen Stich ins Gelbe besitzt. Die Ausbeute betrug 6.4 g oder ungefähr 30 % der Theorie.

¹⁾ B. 28, 1145 [1895].

Man sieht daraus, daß das γ -Methyl-glucosid nicht das einzige Produkt der Reaktion ist. Über den in kaltem Essigester unlöslichen Teil, von dem sich in heißem Essigäther noch eine erhebliche Menge löst, kann ich vorläufig nichts Bestimmtes mitteilen. Wie erwähnt, reduziert er die Fehlingsche Lösung, wenn auch lange nicht so stark wie Traubenzucker. Ich halte es nicht für ausgeschlossen, daß ein Teil dieses Sirups aus dem richtigen Dimethylacetal der Glucose besteht und behalte mir seine weitere Untersuchung vor.

Ferner habe ich mir die Frage vorgelegt, ob nicht bei der Destillation durch die hohe Temperatur eine Veränderung, z. B. die Abspaltung von Methylalkohol, hervorgerufen werde, mit andern Worten, ob der destillierte Sirup identisch sei mit dem ursprünglichen, in Essigäther löslichen Präparat. Deshalb wurde das letztere durch mehrtägiges Aufbewahren im Hochvakuumexsiccator und öfteres Durchreiben mit einem Glasstab möglichst vom Lösungsmittel befreit und dann einer Zeisel-Bestimmung unterworfen.

0.6325 g Sbst.: 0.7938 AgI.

Gef. CH_3 8.03.

Der Vergleich mit den später für γ -Methyl-glucosid angeführten Zahlen zeigt, daß in diesem Punkte kein wesentlicher Unterschied besteht. Auch der Geschmack ist derselbe.

Das γ -Methyl-glucosid ist bei gewöhnlicher Temperatur so zähe, daß es nicht mehr fließt. Beim Erwärmen wird es dünnflüssiger. Es löst sich sehr leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich schwer in kaltem, etwas leichter in heißem Essigäther, sehr schwer in Äther und so gut wie gar nicht in Petroläther. Es schmeckt schwach süß und hinterher etwas bitter. Für die Analyse wurde das Destillat direkt verwendet.

0.1535 g Sbst.: 0.2466 g CO_2 , 0.1010 g H_2O . — 0.1886 g Sbst.: 0.3006 g CO_2 , 0.1202 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$ (194.11). Ber. C 43.27, H 7.27.

Gef. » 43.81, 43.47, • 7.36, 7.13.

Obschon die Zahlen mit der Theorie hinreichende Übereinstimmung zeigen, so würden sie doch nicht genügen, um endgültig zwischen der Formel des Methyl-glucosids, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$, und derjenigen des Glucose-dimethylacetals, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_7$, zu entscheiden, denn die letztere verlangt ziemlich ähnliche Werte (C 42.45 %, H 8.0 %). Ausschlaggebender ist die Bestimmung des Methyls nach Zeisel. Obschon Purdie und Irvine die Methode schon bei den hochmethylierten Glucosen mit gutem Erfolg benutzt haben, so war ich anfangs doch im Zweifel, ob sie auch bei den einfachen Zuckerderivaten anwendbar sei, da man fürchten mußte, daß der Traubenzucker selbst beim

Kochen mit der Jodwasserstoffsäure flüchtige Jodverbindungen liefere, wie es für den Mannit bekannt ist. Ein Kontrollversuch mit reinem α -Methyl-glucosid zeigte aber, daß diese Sorge unnötig ist.

0.3596 g Sbst.: 0.4405 g AgI.

$C_7H_{14}O_6$ (194.11). Ber. CH_3 7.74. Gef. CH_3 7.84.

Der durch die Hydrolyse entstehende Traubenzucker wird zwar durch den Jodwasserstoff angegriffen und zum Teil in harzartige, dunkle Produkte verwandelt, aber ohne daß eine Störung der Methylbestimmung eintritt.

Bei der Anwendung des Verfahrens auf γ -Methyl-glucosid wurde dieses in einem kleinen, ganz kurzen, becherförmigen Glasgefäß abgewogen und in den Zeisel-Apparat eingeführt.

0.4979 g Sbst.: 0.5974 AgI. — 0.3099 g Sbst.: 0.3696 g AgI. — 0.4117 g Sbst.: 0.4911 g AgI.

$C_7H_{14}O_6$ (194.11). Ber. CH_3 7.74. Gef. CH_3 7.68, 7.63, 7.63.

Da das Glucose-dimethylacetal eine sehr viel größere Methylzahl (13.29 %) geben müßte, so betrachte ich nach den Analysen die Formel des γ -Methyl-glucosids als genügend sicher festgestellt.

Die wäßrige Lösung des Präparates war schwach linksdrehend.

0.2343 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 2.4321. $d_{18} = 1.027$. Drehung im Halbdezimeterrohr bei 18° und Natriumlicht 0.18° nach links. Mit hin $[\alpha]_D^{18} = -3.64^\circ$.

Ein anderes Präparat gab $[\alpha]_D^{18} = -1.47^\circ$.

Ich lege aber auf diese nicht gut übereinstimmenden Zahlen keinen besonderen Wert, weil ja die Einheitlichkeit des Präparates besonders in sterischer Beziehung zweifelhaft ist.

Das γ -Methyl-glucosid zeigt bei vorsichtiger Darstellung auf Fehlingsche Lösung entweder gar keine oder nur eine ganz schwache Wirkung. Letztere rührt aber unzweifelhaft von einer ganz geringen Zersetzung her. Von Wasser wird es auch in der Hitze nicht hydrolysiert, denn eine 10-prozentige Lösung, die im geschlossenen Gefäß im Wasserbade erhitzt war, reduzierte Fehlingsche Lösung kaum. Ebenso wenig färbt es sich beim Erwärmen mit Alkalien. Es gleicht in allen diesen Eigenschaften durchaus den bekannten Methyl-glucosiden. Dagegen wird es von Salzsäure außerordentlich leicht hydrolysiert, wie folgende Beobachtungen zeigen.

0.538 g γ -Methyl-glucosid (entsprechend 0.5 g Traubenzucker) gelöst durch Schütteln in 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure. Unmittelbar nach der Auflösung reduzierte 1 ccm der Flüssigkeit ungefähr 0.3 ccm Fehlingsche Lösung. Eine Probe der Lösung wurde 6 Minuten auf 100° erhitzt, worauf 1 ccm 10.5 ccm Fehling vollständig reduzierte. Die Hydrolyse war also so gut wie vollständig. Der übrige Teil der salzsauren Lösung wurde bei $17-18^\circ$ aufbewahrt.

Nach 2 Stunden reduzierte die Flüssigkeit schon die gleiche Menge Fehling, nach 7 Stunden die $2\frac{1}{2}$ -fache, nach 24 Stunden die 5-fache und nach 55 Stunden die $7\frac{1}{2}$ -fache Menge Fehlingsche Lösung, so daß nun ungefähr 70 % hydrolysiert waren.

Zum Vergleich blieb eine Lösung von 1.026 g Rohrzucker in 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure ebenfalls bei $17-18^\circ$, das heißt in demselben Thermostaten wie das γ -Methyl-glucosid. Nach 22 Stunden reduzierte die Flüssigkeit die $2\frac{1}{2}$ -fache Menge Fehling, also nur etwa die Hälfte wie bei dem γ -Methyl-glucosid.

Man kann daraus schließen, daß die Hydrolyse des Glucosids mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure bei $17-18^\circ$ ungefähr doppelt so rasch verläuft als beim Rohrzucker.

Andererseits war bei σ - und β -Methyl-glucosid, die in der 10-fachen Menge $\frac{1}{10}$ -Salzsäure gelöst waren und 50 Stunden bei $17-18^\circ$ gestanden hatten, keine deutliche Hydrolyse nachweisbar.

Selbst von $\frac{1}{100}$ -Salzsäure wird das γ -Methyl-glucosid in der Wärme rasch hydrolysiert.

0.579 g (entsprechend 0.537 g Traubenzucker) gelöst in 5 ccm $\frac{1}{100}$ -Salzsäure. Die Lösung reduzierte nach 6 Minuten langem Erhitzen auf 100° schon die 12-fache Menge Fehling und nach 30 Minuten langem Erhitzen die 21.5-fache Menge Fehling. Mithin konnte die Hydrolyse jetzt als beendet angesehen werden. Das wurde bestätigt durch die optische Untersuchung, denn die Lösung drehte jetzt im Halbdezimeterrohr 2.7° nach rechts. Da obige Menge Methyl-glucosid 0.537 g Glucose entspricht, und da ferner das Gesamtgewicht der Lösung 5.579 g und das spezifische Gewicht 1.031 war, so entsprach die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = 54.4^\circ$, während sie für reinen Traubenzucker der gleichen Konzentration 52.5° ist.

Endlich wurde in dem üblichen quantitativen Apparat ein Teil der Flüssigkeit noch mit Hefe vergoren, wobei etwa 90 % der berechneten Glucosemenge gefunden wurde. Eine andere Probe diente zur Bereitung des Phenyl-glucosazons.

Selbst Essigsäure wirkt in der Wärme ziemlich rasch hydrolysierend. Eine Lösung des Glucosids in der 10-fachen Menge ν -Essigsäure reduzierte nach 6 Minuten langem Erhitzen auf 100° die $4\frac{1}{2}$ -fache Menge Fehling. Mithin waren etwa 20 % des Glucosids gespalten.

Verhalten gegen Emulsin. Eine Lösung von 0.5 g γ -Methyl-glucosid in 5 g Wasser wurde mit 0.2 g käuflichem Emulsin (E. Merck) und 3 Tropfen Toluol 24 Stunden bei 37° aufbewahrt und dann filtriert. Zur Kontrolle wurde β -Methyl-glucosid genau in derselben Weise behandelt. Während die Kontrolllösung schließlich die 11-fache Menge Fehling ganz reduzierte, war beim γ -Methyl-glucosid die Wirkung so schwach, daß selbst das gleiche Volumen Fehlingscher Lösung noch nicht vollständig reduziert wurde. Es trat zwar beim Kochen eine Mißfärbung und geringe Fällung ein, aber die

Flüssigkeit war wegen der Anwesenheit von Eiweißkörpern doch noch durch das Kupfer rotviolett gefärbt. Man kann also sagen, daß bei dieser Behandlung nur eine ganz geringe Hydrolyse stattgefunden hat, wobei es noch zweifelhaft bleibt, ob die im Emulsin enthaltenen Enzyme dabei überhaupt von Einfluß gewesen sind.

Verhalten gegen Hefenauszug. Benutzt wurde ein Auszug, der in der früher beschriebenen Weise¹⁾ aus trockenem und mit Glaspulver fein zerriebener Hefe durch 13-stündiges Auslaugen mit der 15-fachen Menge Wasser bei 37° hergestellt war. Das γ -Methylglucosid wurde in der 10-fachen Menge des Hefenauszuges gelöst und nach Zusatz von etwas Toluol 24 Stunden bei 37° aufbewahrt und schließlich filtriert. Zur Kontrolle diente eine ebenso hergestellte Lösung von α -Methylglucosid. Während die Kontrollprobe die 8-fache Menge Fehlingscher Lösung völlig reduzierte, war bei γ -Methylglucosid nur eine schwache Wirkung vorhanden, denn beim Erhitzen mit der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Fehlingscher Lösung entstand hier eine schmutzige, gelblichgrüne Trübung, aber keine deutliche Abscheidung von Kupferoxydul, und beim Schütteln mit Luft nahm die Flüssigkeit sofort wieder eine schmutzige Blaufärbung an. Für die Enzyme der Hefe gilt also ungefähr dasselbe wie für diejenigen des Emulsins.

Es wird von Interesse sein, nach anderen Enzymen oder nach Mikroorganismen zu suchen, die auf das γ -Methylglucosid eine positive Wirkung ausüben.

Schließlich sage ich Hrn. Dr. Max Rapaport für die eifrige und geschickte Hilfe bei obigen Versuchen besten Dank.

279. W. Lenz: Cadinen aus *Daniella thurifera*.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Mai 1914.)

Ein vom Kaiserlichen Gouvernement zu Togo gesendeter dünner, schwarzbrauner Balsam, bezeichnet als Harz von *Daniella thurifera* Benn. (Leguminosae) sollte in Harz und Flüssigkeit getrennt werden, um ersteres für die Papierfabrikation nutzbar zu machen. Bei 12-stündiger Destillation im Dampfstrom gingen 23% des Öles über, es blieb ein weiches Harz zurück (Säurezahl 86.93—86.83, Verseifungszahl 136.92—138.24, Esterzahl 49.99—51.42). Selbst durch viertägige

¹⁾ B. 27, 2985 [1894].