

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 176—178°. Sie krystallisiert aus absolutem Alkohol in flachen, durchsichtigen Krystallen, aus Benzol in zu Büscheln vereinigten Nadeln. Sie ist sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, ziemlich leicht löslich in Methylalkohol und warmem absolutem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Petroläther und kaltem Wasser.

287. Emil Fischer und George O. Curme jr.:
Über Lactal und Hydro-lactal.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Juni 1914.)

Wie früher schon erwähnt¹⁾, wird die Aceto-bromlactose durch Zinkstaub und Essigsäure leicht reduziert. Das dabei entstehende Produkt $C_{24}H_{32}O_{13}$ entspricht dem aus Aceto-bromglucose erhaltenen Triacetyl-glucal. Es wurde in der ersten Mitteilung als Aceto-lactal bezeichnet. Nachdem es aber gelungen ist, die Substanz zu krystallisieren und ihre Einheitlichkeit festzustellen, halten wir es für zweckmäßig, ihr den genaueren Namen »Hexaacetyl-lactal« zu geben.

Durch Verseifung mit Baryt entsteht daraus das freie Lactal, $C_{12}H_{20}O_8$, das ebenso wie der Milchzucker mit einem Mol. Wasser schön krystallisiert und deshalb leicht zu reinigen war. Die sichere Feststellung seiner Zusammensetzung ist wichtig für die Formel des Glucals, das wegen seiner sirupösen Beschaffenheit²⁾ nicht analysiert werden konnte, und dessen Formel $C_6H_{10}O_4$ indirekt abgeleitet werden mußte. Das Lactal zeigt manche Ähnlichkeit mit dem Glucal, denn es färbt die Fuchsin-schwefligsäure rotviolett, und wird durch Erwärmen mit Salzsäure rasch in eine dunkle, unlösliche Masse verwandelt. Dagegen ist es beständiger gegen Alkalien, und reduziert auch die Fehlingsche Lösung kaum. Ferner gibt es mit Fichtenspan und Salzsäure nicht die schöne grüne Farbe des Glucals.

Bei der Behandlung mit Wasserstoff und Platinmohr verwandelt es sich in das ebenfalls gut krystallisierende Hydro-lactal, $C_{12}H_{22}O_8$, das auch aus Hexaacetyl-lactal durch Reduktion und nachträgliche Verseifung mit Baryt erhalten wird. Das Hydro-lactal gleicht durchaus dem Hydroglucal; es zeigt nicht mehr die Färbung der fuchsin-schwefligen Säure

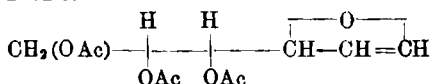
¹⁾ B. 47, 209 [1914].

²⁾ Beim monatelangen Stehen im Exsiccator verwandelte sich ein solcher Sirup zum größten Teil in eine strahlig-krystallinische Masse, die aber noch nicht genau untersucht ist.

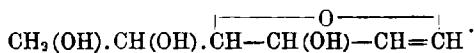
und gibt ebensowenig beim Erhitzen mit Säuren humusartige Stoffe. Die Verwandtschaft des Lactals und Hydro-lactals mit dem Milchsucker verrät sich am deutlichsten in der Bildung der Schleimsäure durch Erhitzen mit Salpetersäure, sowie in der Hydrolyse durch verdünnte Säuren oder Emulsin.

Speziell der enzymatische Prozeß wurde genauer verfolgt bei dem Hydro-lactal, und es gelang hier die Bildung von Hydro-glucal mit Sicherheit nachzuweisen. Daraus geht hervor, daß Lactal und Hydro-lactal zum Milchsucker genau in demselben Verhältnis stehen, wie Glucal und Hydro-glucal zum Traubenzucker. Solange die Struktur des Glucals noch unsicher ist¹⁾, scheint es uns zwecklos, für die neuen Derivate des Milchsuckers Strukturformeln aufzustellen. Wir betonen aber, daß die Verkettung der Galaktose mit der Glucose im Milchsucker unabhängig sein muß von demjenigen Teile des Glu-

¹⁾ Obschon ich ausdrücklich früher darauf hingewiesen habe, daß die vorliegenden Daten zur Lösung dieser Frage nicht ausreichen, hat Hr. Nef kürzlich (A. 403, 334 [1914]) ohne neue Beobachtungen für das Triacetylglucal eine neue Formel



mit großer Bestimmtheit aufgestellt. Ich halte es deshalb für nötig, darauf aufmerksam zu machen, daß dieselbe in Widerspruch steht 1. mit den aldehydartigen Reaktionen des Glucals, 2. mit der Ausnahmestellung, die eine Acetylgruppe im Triacetylglucal hat, 3. mit der großen Beständigkeit des Hydroglucals gegen Salzsäure, die wohl auf einen Tetramethylenoxyd-Ring, aber nicht auf eine Trimethylenoxyd-Gruppe zu passen scheint. Endlich sind auch die Gründe, die Hr. Nef für seine neue Formel der Aceto-bromglucose anführt und die zugleich als Grundlage für diejenige des Triacetylglucals dienen, m. E. hinfällig (vergl. die auf S. 1980 ff. vorhergehende Mitteilung über die Struktur der beiden Methylglucoside usw). Etwas mehr Beachtung würde folgende Formel des Glucals verdienen:



Ich habe an sie längst gedacht, aber sie nicht publiziert, weil sie mit dem aldehydartigen Verhalten des Glucals nur gezwungen, d. h. durch die Annahme einer überaus leichten Spaltung des Oxydrings in Einklang gebracht werden kann. Die neueren Beobachtungen am Lactal, insbesondere seine Beständigkeit gegen freies Phenylhydrazin, machen nun allerdings die Anwesenheit einer fertigen Aldehyd- oder Oxymethylen-Gruppe in ihm zweifelhaft. Dadurch wird auch für das Glucal diese Annahme unsicherer. Aber widerlegt ist sie noch nicht. Kurzum, ich bin der Meinung, daß augenblicklich noch alle Spekulationen über die Struktur des Glucals in der Luft schweben.

Fischer.

cose-Moleküls, in welchem sich die Bildung der für das Glucal und Hydro-glucal charakteristischen Atomgruppe vollzieht. Ferner geht aus unseren Versuchen mit größter Wahrscheinlichkeit hervor, daß Aceto-bromglucose und Aceto-bromlactose analoge Struktur haben, was man zwar stillschweigend angenommen hat, wofür aber außer der ähnlichen Bildungsweise bisher kein Grund angeführt werden konnte.

Hexaacetyl-lactal, $C_{24}H_{32}O_{15}$.

Bei größeren Mengen empfiehlt es sich, die Reduktion der Aceto-bromlactose nicht bei Zimmertemperatur, sondern bei 0° auszuführen. 125 g Aceto-bromlactose, die aus Octaacetyl-lactose mit Bromwasserstoff in Eisessig hergestellt war¹⁾, wurde mit 1250 ccm gut gekühlter 50-prozentiger Essigsäure übergossen, und nach Zusatz von 250 g Zinkstaub unter Kühlung mit Eis 3 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dabei geht die Aceto-bromlactose vollständig in Lösung. Schließlich wird die Flüssigkeit filtriert, mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert, und die abgeschiedene klebrige Masse ausgeäthert. Ist man bereits im Besitz von Krystallen, so genügt es, den bei Verdampfen des Äthers bleibenden amorphen Rückstand in Alkohol zu lösen und Impfkristalle einzutragen. Im Laufe von einigen Stunden entsteht dann eine starke Krystallisation von farblosen Nadeln. Ausbeute 65 g oder 65% der Theorie. Die Gewinnung der ersten Krystalle ist etwas mühsamer. Man löst zu dem Zweck das amorphe Produkt in der zehnfachen Menge Alkohol, und kühlt auf -20° . Dabei fällt das Acetyllactal zunächst als körnige, aber noch amorphe Masse aus. Wird diese jedoch bei derselben Temperatur abgesaugt und dann noch mehrmals in der gleichen Art aus Alkohol abgeschieden, so wird sie plötzlich krystallinisch.

Das rohe Hexaacetyl-lactal wurde für die Analyse aus heißem Alkohol zweimal umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.2005 g Subst.: 0.3772 g CO_2 , 0.1046 g H_2O .

$C_{24}H_{32}O_{15}$ (560.26). Ber. C 51.40, H 5.76.

Gef. » 51.31, » 5.84.

Der Schmelzpunkt dieses Präparates war $113-114^{\circ}$ (korr.) und blieb beim weiteren Umkrystallisieren unverändert. Trotzdem war es noch nicht rein, wie die optische Prüfung zeigte, denn das Drehungsvermögen in Acetylentetrachlorid-Lösung war zuerst $[\alpha]_D^{18} = -8.30^{\circ}$,

¹⁾ Vergl. E. Fischer und H. Fischer, B. 43, 2530 [1910]. Nur wurde an Stelle von Essigsäureanhydrid zum Lösen des Octaacetyl-milchzuckers Eisessig genommen.

stieg aber beim weiteren Umkrystallisieren aus Alkohol. Das Maximum $[\alpha]_D^{19} = -12.27$ war nach sechsmaliger Umlösung erreicht.

0.2226 g Sbst. (6-mal umkrystallisiert). Gesamtgewicht der Acetylen-tetrachlorid-Lösung 2.9534 g. $d^{19} = 1.568$. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 1.45° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{19} = -12.27$.

0.3316 g Sbst. (noch 2-mal umkrystallisiert). Gesamtgewicht der Acetylen-tetrachlorid-Lösung 3.8864 g. $d^{19} = 1.564$. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 1.62° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{19} = -12.14^\circ$.

Genau dieselbe Erscheinung wurde auch bei dem Triacetylglucal beobachtet. In beiden Fällen sind die unreinen Präparate sehr wahrscheinlich Mischkrystalle von zwei Isomeren. Wie erwähnt schmilzt auch das optisch-reine Hexaacetyl-lactal bei $113-114^\circ$ (korr.). Es ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Methylalkohol, heißem Äthylalkohol und warmem Essigester; erheblich schwerer in kaltem Alkohol und Äther. Aus heißem Alkohol krystallisiert es meist in dünnen schief abgeschnittenen Prismen. In kochendem Wasser löst es sich ziemlich schwer, und fällt beim Erkalten ölig aus. Beim Kochen mit starker Salzsäure nimmt die Lösung bald eine rotbraune Farbe an. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure löst es sich langsam, und beim Verdampfen auf dem Wasserbade entsteht eine reichliche Menge von Schleimsäure.

Die Zahl der Acetylgruppen wurde bereits früher mit dem amorphen Präparat bestimmt¹⁾. Da aber das Resultat nicht scharf war, so haben wir den Versuch mit dem krystallisierten Material wiederholt. Eine abgewogene Menge wurde mit überschüssigem $\frac{1}{5}$ -Barytwasser bis zur völligen Lösung geschüttelt, dann 24 Stunden bei 37° aufbewahrt, und schließlich das überschüssige Bariumhydroxyd mit $\frac{1}{5}$ -Salzsäure und Phenolphthalein zurücktitriert.

0.5010 g Sbst. verbrauchten 26.58 ccm $\frac{1}{5}$ -Barytwasser. — 0.5016 g Sbst. verbrauchten 26.62 ccm $\frac{1}{5}$ -Barytwasser.

$C_{24}H_{32}O_{15}$. Ber. 6-Acetyl 46.08. Gef. 45.65, 45.67.

Hexaacetyl-lactal-dibromid, $C_{24}H_{32}O_{15}Br_2$.

Das Acetyl-lactal addiert, ebenso wie die Glucal-Verbindung leicht zwei Atome Brom, wie folgender Versuch zeigt:

0.4990 g Hexaacetyl-lactal wurden in 10 ccm reinem Chloroform gelöst, dann eine chloroformische Bromlösung von bekanntem Gehalt in mäßigem Überschuß zugesetzt. Nach zehn Minuten wurde verdünnte Schwefelsäure und Jodkalium-Lösung zugefügt, und das freigewordene Jod mit Natriumthiosulfat zurücktitriert. Addiert waren 0.1411 g Brom, während 0.1424 g

¹⁾ B. 47, 210 [1914].

berechnet sind. Bei einem zweiten Versuch waren auf 0.5000 g Hexaacetyl-lactal 0.1416 g Brom verbraucht statt der berechneten 0.1427 g.

Die Addition des Halogens geht also recht glatt vonstatten, aber das dabei entstehende Produkt ist trotzdem ein Gemisch, vielleicht von Stereoisomeren.

Eine Lösung von 5 g optisch reinem Hexaacetyl-lactal in 20 ccm Chloroform wurde bei 0° allmählich mit einer chloroformischen Lösung von Brom versetzt, bis dessen Farbe nicht mehr verschwand. Als dann das Chloroform unter geringem Druck verdampft wurde, blieb ein harziger Rückstand, der sich in 20 ccm Aceton völlig löste. Bei Zugabe des dreifachen Volumens Äther entstand ein farbloser krystallinischer Niederschlag des Dibromids, der nach mehrstündigem Stehen in der Kälte abgesaugt wurde. Ausbeute 1.7 g oder 26% der Theorie. Der in der Mutterlauge gebliebene Teil des Brom-Additionsproduktes wurde nicht weiter untersucht. Das krystallinische Dibromid war für die Analyse nochmals aus Aceton und Äther umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1826 g Sbst.: 0.0956 g Ag Br.

$C_{24}H_{32}O_{15}Br_2$ (720.10). Ber. Br 22.20. Gef. Br 22.28.

Das Dibromid krystallisiert in mikroskopischen, langen, sehr dünnen Prismen und schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 207° (korr.) unter Zersetzung.

0.2104 g Sbst. gelöst in Acetylenetrachlorid. Gesamtgewicht der Lösung 3.4744 g. $d^{18} = 1.592$. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 18° und Natriumlicht 13.06° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{18} = +135.5^\circ$.

0.1342 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 2.5820 g. $d_{16} = 1.595$. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 16° und Natriumlicht 11.25° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{16} = +135.7^\circ$.

Lactal, $C_{12}H_{20}O_9$.

20 g Hexaacetyl-lactal werden mit einer Lösung von 50 g reinem krystallisiertem Bariumhydroxyd in 550 ccm Wasser bis zur Lösung geschüttelt und dann 24 Stunden bei 37° aufbewahrt. Nachdem nun das Barium genau mit Schwefelsäure ausgefällt ist, wird die filtrierte Flüssigkeit unter 15—20 mm Druck verdampft und der krystallinische Rückstand zur Reinigung in der zehnfachen Menge heißem 90-prozentigem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisieren lange dünne Prismen, die makroskopisch wie Nadeln aussehen. Ausbeute 9 g oder 77% der Theorie.

Sie schmelzen nicht konstant bei 184—186° (korr.) unter schwacher Braunfärbung und enthalten ein Mol. Wasser, das im Hochvakuum-exsiccator schon bei gewöhnlicher Temperatur, allerdings sehr langsam, entweicht.

1.0080 g lufttrockne Sbst. verloren über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum im Laufe von 115 Stunden 0.0539 g.

0.9115 g lufttrockne Sbst. verloren über Phosphorpentoxyd bei 56° und 20 mm Druck in 18 Stunden 0.0493 g.

$C_{12}H_{20}O_9 + H_2O$ (326.18). Ber. H_2O 5.52. Gef. H_2O 5.35, 5.41.

Beim Trocknen bekommt das ursprünglich ganz weiße Pulver einen ganz schwachen Stich ins Gelbe. Beim Trocknen bei höherer Temperatur wird diese Färbung viel stärker und zeigt dann eine deutliche Zersetzung an.

0.1980 g Sbst. (im Hochvakuum getrocknet): 0.3379 g CO_2 , 0.1184 g H_2O .

$C_{12}H_{20}O_9$ (308.16). Ber. C 46.73, H 6.54.

Gef. » 46.54, » 6.69.

0.2017 g lufttrocknes Hydrat: 0.3258 g CO_2 , 0.1235 g H_2O .

$C_{12}H_{20}O_9 + H_2O$ (326.18). Ber. C 44.15, H 6.80.

Gef. » 44.05, » 6.85.

0.2034 g Sbst. (im Hochvakuum getrocknet). Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 2.0104 g. $d_{22} = 1.036$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 22° und Natriumlicht 2.99° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{22} = +28.53^\circ$ oder in Hydrat umgerechnet $[\alpha]_D^{22} = +26.95^\circ$.

Drehung des Hydrats: 0.2123 g Sbst. (an der Luft getrocknet). Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 2.1411 g. $d_{19} = 1.034$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 2.76° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{19} = +26.92^\circ$.

0.1554 g Sbst. (lufttrocken). Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 1.6037 g. $d_4^{19} = 1.033$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 2.68° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{19} = +26.77^\circ$.

Man ersieht aus den optischen Werten, daß die wasserhaltige und die trockene Substanz sich in optischer Beziehung gleich verhalten. Das ist beachtenswert, weil das getrocknete Präparat etwas niedriger, das heißt bei 165—170° ebenfalls unter Zersetzung schmolz.

Das Lactal schmeckt schwach süß, löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in heißem absol. Alkohol, noch schwerer in Aceton, und ist fast unlöslich in Äther und Chloroform. Tränkt man einen Fichtenspan mit einer Lösung des Lactals und bringt ihn dann in starke Salzsäure, so nimmt er nicht die schöne grüne Farbe an, die das Glucal unter denselben Umständen gibt¹⁾. Auch gegen Fehling'sche Lösung ist das Lactal beständiger, denn selbst beim Kochen tritt nur eine ganz schwache Reduktion ein. Auch gegen freies Phenylhydrazin ist es ziemlich beständig. Als eine Lösung von 0.3 g Lactal in 0.5 ccm Wasser und 0.3 g Phenylhydrazin 5 Stunden im Wasserbad erhitzt war, konnte durch Auslaugen mit Äther eine erhebliche Menge von unverändertem Lactal krystallinisch abgeschieden werden.

¹⁾ B. 47, 204 [1914].

Dagegen zeigt sich die Ähnlichkeit mit Glucal in den folgenden Reaktionen:

1. Die gewöhnliche farblose Lösung von fuchsin-schwefliger Säure, die mit Lactal versetzt war, begann nach etwa 20 Minuten sich schwach zu färben; nach $\frac{3}{4}$ Stunden war die Farbe schon ziemlich kräftig, und nach $1\frac{1}{2}$ Stunden stark rot-violett. Die Schnelligkeit der Färbung hängt übrigens von der Beschaffenheit der Fuchsin-schwefligen Säure ab.

2. Eine wäßrige Lösung des Lactals entfärbt sofort Bromwasser.

3. Erwärmt man Lactal mit 5 n. Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit sehr rasch dunkel und scheidet, wenn sie nicht zu verdünnt ist, bald darauf einen dunklen amorphen Niederschlag ab.

Ähnlich dem Milchzucker wird das Lactal von Emulsin verändert. Läßt man nämlich eine Lösung von einem Teil Lactal in 10 Tln. Wasser mit 0.4 Tln. käuflichem Emulsin und einigen Tropfen Toluol 24 Stunden bei 37° stehen, so reduziert die filtrierte Flüssigkeit Fehlingsche Lösung sehr stark. Obschon wir die Spaltungsprodukte nicht nachgewiesen haben, so ist es doch kaum zweifelhaft, daß Hydrolyse in Galaktose und wahrscheinlich Glucal stattgefunden hat.

Hexaacetyl-hydrolactal, $C_{24}H_{34}O_{15}$.

25 g Hexaacetyl-lactal werden in 100 ccm Eisessig gelöst, mit 2.2 g Platinmoör, das nach Löw-Willstätter¹⁾ bereitet ist, versetzt und in dem gebräuchlichen Apparat mit Wasserstoff geschüttelt, bis ungefähr $1\frac{1}{4}$ l des Gases verbraucht sind und keine Absorption mehr stattfindet. Bei Anwendung von gutem Katalysator und Vermeidung von Kautschuk-Stopfen am Apparate ist die Operation gewöhnlich in 3 Stunden beendet. Man läßt nun das Platin absitzen, dekantiert und filtriert die Lösung, verdünnt mit etwas Wasser und neutralisiert mit festem Natriumbicarbonat. Die hierdurch ausgeschiedene klebrige Masse wird ausgeäthert, und der Äther verdampft. Leider ist es uns nicht gelungen, die Verbindung krystallisiert zu erhalten. Zur Reinigung haben wir sie in etwa 10 Tln. Alkohol gelöst und durch Abkühlen auf -20° wieder ausgeschieden. Sie fällt dabei erst als zähes Öl, das aber erstarrt und sich dann in der Kälte leicht absaugen läßt. Schon bei 0° wird sie allerdings wieder klebrig. Für die Analyse diente ein Material, das sechsmal in dieser Weise aus Alkohol abgeschieden war. Um die letzten Reste des Alkohols, die das Erweichen

¹⁾ B. 23, 289 [1890]; 45, 1472 [1912].

bei höherer Temperatur verursachen, zu entfernen, war das Präparat in wenig Äther gelöst und diese Lösung bei 15 mm an der Wasserstrahlpumpe verdampft. Hierbei blieb eine blasige Masse, die sich verreiben ließ und die dann noch fünf Tage über Phosphorpentoxyd bei 15—20 mm getrocknet war.

0.2001 g Sbst.: 0.3747 g CO₂, 0.1108 g H₂O.

C₂₄H₃₄O₁₅ (562.27). Ber. C 51.22, H 6.09.

Gef. » 51.07, » 6.20

Zur Ergänzung der Elementaranalyse haben wir auch die Zahl der Acetylgruppen in derselben Weise wie beim Hexaacetyl-lactal bestimmt.

0.5071 g Sbst. verbrauchten 26.58 ccm ⁿ/₅-Barytwasser. — 0.4990 g Sbst. verbrauchten 26.18 ccm ⁿ/₅ Barytwasser.

C₂₁H₃₁O₁₅ (562.27). Ber. 6 Acetyl 45.91. Gef. 45.10, 45.15.

Das Hexaacetyl-hydrolactal ist ein farbloses, amorphes Pulver, das zwischen 50 und 60° weich wird. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser und Petroläther, sehr leicht löslich.

Hydro-lactal, C₁₂H₂₂O₉.

Da es leicht krystallisiert, so kann man zu seiner Bereitung die rohe Acetylverbindung benutzen. 27 g der letzteren wurden mit einer Lösung von 68 g wasserhaltigem Bariumhydroxyd in 750 ccm Wasser bis zur Lösung geschüttelt, dann 18 Stunden im Brutraum aufbewahrt und zum Schluß kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Nachdem nun der Baryt genau mit Schwefelsäure gefällt war, hinterließ die filtrierte Flüssigkeit beim Verdampfen unter vermindertem Druck das Hydro-lactal als krystallinische Masse, die aus der zehnfachen Menge heißem 80-prozentigem Alkohol umkrystallisiert wurde. Ausbeute 14.0 g oder 89% der Theorie, berechnet nach der rohen, aber von Äther ganz befreiten Hexaacetylverbindung.

Für die Analyse war dieses Präparat noch zweimal aus heißem 80-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen langen, schmalen Prismen, die makroskopisch wie Nadeln aussehen, enthalten nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser, das durch längeres Trocknen bei 100° und 20 mm über Phosphorpentoxyd ausgetrieben wurde.

0.7960 g verloren 0.0438 g. — 0.8919 g verloren 0.0503 g.

C₁₂H₂₂O₉ + H₂O (328.19). Ber. H₂O 5.49. Gef. H₂O 5.50, 5.64.

0.1944 g wasserhaltige Sbst.: 0.3124 g CO₂, 0.1298 g H₂O.

C₁₂H₂₂O₉ + H₂O (328.19). Ber. C 43.88, H 7.37.

Gef. » 43.83, » 7.47.

0.2000 g getrocknete Subst.: 0.3400 g CO₂, 0.1284 g H₂O.

C₁₂H₂₂O₉ (310.18), Ber. C 46.42, H 7.15.

Gef. » 46.36, » 7.18.

0.2082 g Subst. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 2.1512 g. $d_{19} = 1.034$.
Drehung im 1-dcm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 2.84° nach rechts. Mithin
 $[\alpha]_D^{20} = + 28.38^\circ$ oder berechnet für Hydrat $[\alpha]_D^{20} = + 26.82^\circ$.

Die Drehung des Hydrats wurde auch mit einem mehrmals umkrystallisierten Präparat bestimmt.

1. 0.1976 g Subst. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 2.2528 g. $d_{19} = 1.030$. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 2.42° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{19} = + 26.79^\circ$.

$$2. [\alpha]_D^{19} = + \frac{2.71 \cdot 2.0054}{1 \cdot 1.030 \cdot 0.1985} = + 26.58^\circ.$$

In optischer Beziehung verhalten sich trockne und wasserhaltige Substanz ganz gleich; dasselbe gilt für den Schmp. 204—205° (korr.), wobei schwache Gelbfärbung eintritt. Das Hydrolactal schmeckt schwach süß: es löst sich schon in der Kälte in der doppelten Menge Wasser, dagegen ist es in heißem Methylalkohol schon ziemlich schwer und in den anderen indifferenten organischen Lösungsmitteln sehr schwer oder gar nicht löslich. Es entfärbt Bromwasser nicht, reduziert auch nicht die Fehlingsche Lösung und gibt mit fuchsin-schwefliger Säure keine Färbung. Ferner unterscheidet es sich von dem Lactal durch das Verhalten gegen warme Salzsäure. Erhitzt man es nämlich mit 5 n.-Salzsäure zum Kochen, so tritt nicht wie beim Lactal Dunkelfärbung und Abscheidung eines dunklen Niederschlages ein, sondern die Flüssigkeit färbt sich nach einigen Minuten schwach gelbrot, und dies rührt zweifellos her von der Hydrolyse in Galaktose und Hydroglucal, von denen die erstere durch die starke Salzsäure allmählich in gefärbte Produkte verwandelt wird. Glatter verläuft diese Hydrolyse des Hydrolactals bei längerem Erhitzen mit n.-Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade, wobei sich dann die Bildung des Zuckers mit Fehlingscher Lösung leicht nachweisen läßt. Zum Beweis, daß es sich hier um Galaktose handelt, haben wir 1 g mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad erhitzt, dann verdampft und die in reichlicher Menge (0.25 g) gebildete Schleimsäure durch den Schmp. 213° charakterisiert.

Bildung des Hydro-lactals aus Lactal. Die Reaktion verläuft so glatt, daß sie mit ganz kleinen Mengen ausgeführt werden kann. 0.5 g reines Lactal wurde in wäßriger Lösung bei Gegenwart von Platinmohr mit Wasserstoff behandelt, dann die filtrierte Flüssig-

keit verdampft und der Rückstand aus 80-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0.4 g Hydrolactal, das den richtigen Schmelzpunkt, die richtige Drehung, $[\alpha]_D^{19} = +26.72^\circ$, und alle übrigen Eigenschaften der Hydroverbindung zeigte.

Hydrolyse des Hydro-lactals durch Emulsin.

Wie schon erwähnt, wird das Hydrolactal beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf dem Wasserbade ziemlich rasch verändert, und die Flüssigkeit reduziert dann stark die Fehlingsche Lösung. Es liegt nahe zu vermuten, daß hierbei ein Zerfall in Galaktose und Hydroglucal stattfindet. Als wir aber versuchten, diese beiden Körper im reinen Zustand zu isolieren, zeigten sich unerwartete Schwierigkeiten. Insbesondere wollte die Krystallisation des Hydroglucals, auf dessen Nachweis es uns am meisten ankam, nicht gelingen. Ob dieser Mißerfolg auf die Schwierigkeit der Trennung oder auf einen komplizierteren Verlauf der Reaktion zurückzuführen ist, können wir nicht sagen. Wir haben es deshalb vorgezogen, die Hydrolyse des Hydrolactals durch Emulsin zu bewerkstelligen und die hierbei entstehende Galaktose durch Vergärung mit Bierhefe zu entfernen. Auf diese Weise ist es in der Tat ohne Schwierigkeit gelungen, das Hydroglucal in reinem Zustand zu isolieren.

2.2 g Hydrolactal wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit 0.4 g käuflichem Emulsin (Merck) und 10 Tropfen Toluol versetzt und im verschlossenen Gefäß drei Tage bei 37° gehalten. Dann wurde die filtrierte Lösung 10 Minuten gekocht, wobei sich Eiweiß abschied, abermals filtriert, nach dem Abkühlen unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln mit 0.5 g frischer obergäriger Bierhefe versetzt und die mit Wattebausch verschlossene Flasche zwei Tage bei 37° aufbewahrt. Die Flüssigkeit reduzierte jetzt die Fehlingsche Lösung nicht mehr. Sie wurde filtriert, unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, dann die alkoholische Lösung verdampft und der hierbei bleibende Rückstand mit ziemlich viel Essigäther mehrmals ausgekocht. Aus der eingeengten Essigätherlösung schieden sich beim Einimpfen rasch und in reichlicher Menge Krystalle aus. Sie wurden nochmals mit Essigäther aufgenommen und schließlich aus wenig Alkohol durch Zusatz von Petroläther krystallinisch abgeschieden. Nach dem Trocknen bei 20 mm Druck und 56° über Phosphorpentoxyd zeigten sie den Schmp. 84° und in 10-prozentiger wäßriger Lösung $[\alpha]_D^{18} = +16.32^\circ$.

Auch die Analyse bestätigte alle diese Beobachtungen.

0.1638 g Sbst.: 0.2894 g CO₂, 0.1202 g H₂O.

C₆H₁₂O₄ (148.1). Ber. C 48.62, H 8.17.

Gef. » 48.19, » 8.21.

Auf die Isolierung der Galaktose haben wir verzichtet, da die Bildung der Schleimsäure aus Hydrolactal als Ersatz dafür gelten kann.

228. Emil Fischer und Kálmán von Fodor: Über Cellobial und Hydro-cellobial.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Juni 1914.)

Das Reduktionsverfahren, welches vom Traubenzucker zum Glucal und Hydro-glucal¹⁾ geführt hat, läßt sich auch auf die Cellobiose anwenden. Durch Behandlung von Aceto-bromcellobiose mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht zunächst Hexaacetyl-cellobial,



Diese Acetylverbindung gibt ein Dibromid. Ferner liefert sie bei der Verseifung mit Barytwasser das Cellobial, C₁₂H₂₀O₉. Endlich nimmt sie bei Gegenwart von Platin in essigsaurer Lösung leicht 2 Atome Wasserstoff auf unter Bildung von Acetyl-hydrocellobial, C₂₄H₂₄O₁₅, aus dem wieder durch Verseifung mit Barytwasser das Hydro-cellobial selbst, C₁₂H₂₂O₉, entsteht.

Alle diese Produkte sind ausgezeichnet durch die Neigung zur Krystallisation und übertreffen darin noch die in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Derivate des Milchzuckers, denen sie im übrigen sehr ähnlich sind. Die nahen Beziehungen zum Glucal und Hydroglucal ließen sich beweisen durch die Hydrolyse des Hydro-cellobials mit Emulsin. Ähnlich der Cellobiose wird es von dem Enzym ziemlich rasch gespalten in einen stark reduzierenden, gärungsfähigen Zucker (jedenfalls *d*-Glucose) und in Hydro-glucal, das wir in krystallisierter Form gewinnen konnten.

Hexaacetyl-cellobial, C₁₂H₁₄O₉(C₂H₃O)₆.

Es ist ratsam, als Ausgangsmaterial ganz reine Aceto-bromcellobiose, deren Bromgehalt durch die Analyse kontrolliert ist, anzuwenden, denn wenn derselben noch unveränderte Octaacetyl-cellobiose beigemischt ist, so wird später die Reinigung des Cellobial-De-

¹⁾ E. Fischer, B. 47, 196 [1914].