

0.1638 g Sbst.: 0.2894 g CO<sub>2</sub>, 0.1202 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (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-glucal<sup>1)</sup> 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, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>. Endlich nimmt sie bei Gegenwart von Platin in essigsaurer Lösung leicht 2 Atome Wasserstoff auf unter Bildung von Acetyl-hydrocellobial, C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>15</sub>, aus dem wieder durch Verseifung mit Barytwasser das Hydro-cellobial selbst, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>, 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, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>6</sub>.

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-

<sup>1)</sup> E. Fischer, B. 47, 196 [1914].

rivats recht schwierig. 10 g Aceto-bromcellobiose werden in 100 ccm eines Gemisches von 95 Tln. Eisessig und 5 Tln. Wasser gelöst und nach Zusatz von 20 g Zinkstaub 20 Stunden bei 10—15° geschüttelt. Es empfiehlt sich, dabei die Flasche mehrmals zu öffnen, um angesammelten Wasserstoff freizugeben; schließlich wird vom Zink abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und das Filtrat mit etwa 300 ccm Wasser verdünnt. Die milchig getrübe Flüssigkeit wird mit 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroform-Lösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck verdampft. Den amorphen, blasigen Rückstand löst man in etwa 15 ccm Aceton und versetzt mit 60 ccm Äther. Beim mehrstündigen Stehen kristallisiert das Acetyl-cellobial in farblosen, dünnen Prismen. Ausbeute etwa 3.6 g. Das Präparat zeigt den Schmp. 128—135° und ist schon ziemlich rein. Die Mutterlauge gibt beim Verdunsten einen dicken Sirup, der beim Verreiben mit wenig Äther krystallinisch erstarrt (etwa 2.3 g). Dieses Präparat ist etwas weniger rein als die erste Krystallisation. Die Gesamtausbeute von 5.9 g entspricht etwa 73 % der Theorie.

Zur Reinigung löst man die ganze Menge in 15 ccm Chloroform und versetzt mit Petroläther, so daß die Lösung eben noch klar bleibt. Beim längeren Stehen erfolgt dann die Abscheidung des Hexaacetyl-cellobials in kleinen, schiefen, rhombenähnlichen Blättchen, die sich an die Wandung des Gefäßes ansetzen. Ausbeute etwa 4.6 g eines Präparates vom Schmp. 134—135°. Enthält das Rohprodukt eine größere Menge von unveränderter Octaacetyl-cellobiose, so erfolgt die Abscheidung aus der Chloroform-Lösung als voluminöse, in der ganzen Flüssigkeit verteilte Masse. Die Reinigung des Präparates wird dann umständlich, denn sie erfordert mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aceton und der vierfachen Menge Äther.

Zur Analyse wurde das Hexaacetyl-cellobial noch zweimal aus Chloroform und Petroläther umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1504 g Sbst.: 0.2846 g CO<sub>2</sub>, 0.0780 g H<sub>2</sub>O. — 0.1538 g Sbst.: 0.2890 g CO<sub>2</sub>, 0.0805 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>15</sub> (560.26). Ber. C 51.40, H 5.76,  
Gef. » 51.61, 51.25, » 5.80, 5.86.

0.2321 g Sbst. Gesamtgewicht der Acetyltetrachlorid-Lösung 3.4368 g.  $d_4^{20} = 1.560$ . Drehung im 1-dcm-Rohr bei 17° und Natriumlicht 2.09° nach links. Mithin  $[\alpha]_D^{17} = -19.8°$ .

Ein Präparat von anderer Darstellung gab  $[\alpha]_D^{17} = -19.6°$ .

Die Substanz schmilzt bei ziemlich raschem Erhitzen gegen 134—135° (korr.) zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Der Schmelz-

punkt hängt aber von der Art des Erhitzens ab, was sich durch eine partielle Zersetzung erklärt, denn schon bei längerem Erhitzen im Wasserbade entwickelt sich auch ohne Schmelzung der Geruch nach Essigsäure.

Sie löst sich leicht in warmem Alkohol und krystallisiert daraus beim Erkalten meist in langen, schmalen Prismen, die häufig büschelförmig vereinigt sind; ferner leicht löslich in kaltem Chloroform, Acetylentetrachlorid, Aceton, ziemlich schwer in Äther und fast gar nicht in Petroläther. Sie reduziert die Fehlingsche Lösung beim kurzen Kochen kaum.

Bestimmung der Acetyl-Gruppen. 0.9766 g fein verriebene Substanz wurden mit 100 ccm  $\frac{1}{5}$ -Baryt-Lösung mehrere Stunden bis zur völligen Lösung geschüttelt. Nachdem die Flüssigkeit noch 15 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde das unverbrauchte Bariumhydroxyd durch *n*-Salzsäure mit Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. Hierzu waren nötig 9.6 ccm *n*-Salzsäure. Mithin waren zur Bindung der Essigsäure verbraucht 52.0 ccm  $\frac{1}{5}$ -Baryt-Lösung, während für Hexaacetyl-cellobial 52.3 ccm berechnet sind.

#### Hexaacetyl-cellobial-dibromid, $C_{12}H_{14}O_9Br_2(C_2H_3O)_6$ .

Das Hexaacetyl-cellobial addiert in Chloroform-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sofort 2 Atome Brom, wie folgender Versuch beweist. 0.9250 g wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und mit 20 ccm einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, welche nach einer besonderen Titration 47.35 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat-Lösung entsprachen. Nach einer Minute wurde die Menge des überschüssigen Broms in der Chloroform-Lösung mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat-Lösung zurücktitriert. Nötig waren dazu 14.65 ccm Thiosulfat-Lösung; mithin waren zur Addition verbraucht 0.2613 g Brom, während 0.2639 g berechnet sind.

Dementsprechend wurden zur praktischen Darstellung des Dibromids 3 g reines Hexaacetyl-cellobial in 10 ccm gereinigtem Chloroform gelöst und mit ungefähr 15 ccm einer chloroformischen Bromlösung, die gerade die berechnete Menge Brom, d. h. 0.8563 g enthielt, bei gewöhnlicher Temperatur versetzt und die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit sofort unter geringem Druck verdampft. Der fast farblose, blasige, amorphe Rückstand wurde in 10 ccm reinem Chloroform gelöst und mit soviel Petroläther versetzt, daß die Flüssigkeit noch eben klar blieb. Nach kurzer Zeit schied sich das Dibromid in ganz schwach gelben mikroskopischen Prismen ab. Ausbeute etwa 2.7 g oder 70% der Theorie. Zur Analyse wurde noch dreimal in derselben Weise umkrystallisiert und schließlich unter 10—15 mm bei 78° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1579 g Sbst.: 0.2303 g  $CO_2$ , 0.0647 g  $H_2O$ . — 0.1926 g Sbst.: 0.1015 g AgBr.

$C_{24}H_{32}O_{15}Br_2$  (720.10). Ber. C 39.99, H 4.48, Br 22.20.  
Gef. » 39.78, » 4.59, » 22.43.

0.2190 g Sbst. Gesamtgewicht der Acetylentetrachlorid-Lösung 3.4087 g.  
 $d_4^{20} = 1.582$ . Drehung im 1-dm-Rohr bei  $20^\circ$  und Natriumlicht  $5.88^\circ$  nach  
 rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +57.9$ .

Eine zweite Bestimmung gab  $+57.4^\circ$ .

Die Substanz schmilzt bei raschem Erhitzen im Capillarrohr gegen  $165\text{--}166^\circ$  (korr.) zu einer schwach braunen Flüssigkeit, die schnell dunkler wird und etwas höher erhitzt aufschäumt. Sie löst sich leicht in heißem Alkohol, Chloroform, Acetylentetrachlorid, Aceton.

#### Cellobial, $C_{12}H_{20}O_9$ .

6 g fein gepulvertes Hexaacetyl-cellobial wurden mit 420 ccm  $\frac{1}{3}$ -Barytwasser bei Zimmertemperatur bis zur völligen Lösung geschüttelt, was 3—4 Stunden dauerte. Nachdem die Lösung noch 15 Stunden gestanden hatte, wurde der Baryt genau mit Schwefelsäure gefällt und die filtrierte Flüssigkeit bei 15—20 mm zur Trockne verdampft. Als der Rückstand in Alkohol gelöst und diese Lösung auf etwa 30 ccm eingengt war, schied sich beim mehrstündigen Stehen das Cellobial in mikroskopischen, farblosen, ziemlich dicken und meist zugespitzten Prismen ab. Ausbeute etwa 2 g oder 60 % der Theorie. Dieses Produkt schmolz gewöhnlich bei ungefähr  $153^\circ$ . Der Schmelzpunkt ging beim Umkrystallisieren aus Alkohol allmählich in die Höhe und blieb nach 4-maligem Umlösen bei  $175\text{--}176^\circ$  (korr.) konstant.

Dieses Präparat wurde zur Analyse und optischen Bestimmung benutzt, nachdem es im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet war.

0.1533 g Sbst. 0.2613 g  $CO_2$ , 0.0910 g  $H_2O$ .

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

Gef. » 46.49, » 6.65.

0.1858 g Sbst.: Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 2.1252 g.  $d_4^{20} = 1.0255^\circ$  Drehung bei  $20^\circ$  im 1-dm-Rohr und Natriumlicht  $0.09^\circ$  nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +1.0^\circ$ .

Das Cellobial schmilzt bei raschem Erhitzen gegen  $175\text{--}176^\circ$  (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die gegen  $200^\circ$  aufschäumt.

Es löst sich leicht in Wasser, viel schwerer in Alkohol und ist fast unlöslich in Äther. Zum Unterschied von Glucal reduziert es die Fehlingsche Lösung beim kurzen Aufkochen kaum und gibt nicht die grüne Fichtenspan-Reaktion. Dagegen färbt es sich beim Erhitzen mit 5-n. Salzsäure sehr rasch dunkel und scheidet einen dunklen Niederschlag ab. Bei Anwendung von 2-n. Salzsäure tritt bei  $100^\circ$  die Färbung erst nach einigen Minuten ein. In wäßriger Lösung entfärbt es Bromwasser. Gegen fuchsin-schweflige Säure verhält es sich ungefähr so wie das Lactal. Die Färbung tritt ein innerhalb

$1/2$ — $1\frac{1}{2}$  Stunden, je nach der Beschaffenheit der fuchsin-schwefligen Säure und der Konzentration der Lösung.

Hexaacetyl-hydrocellobial,  $C_{12}H_{16}O_9(C_2H_3O)_6$ .

3 g Hexaacetyl-cellobial wurden in 20 ccm kaltem Eisessig gelöst und nach Zusatz von 0.3 g Platinmohr (dargestellt nach Löw-Willstätter<sup>1)</sup>) unter dauerndem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff behandelt, bis keine merkbare Absorption mehr stattfand. Nötig waren 126 ccm, während für 2 Atome Wasserstoff 121 ccm berechnet sind. Die essigsäure Lösung wurde nun abgossen, das Platinmohr mit wenig Eisessig nachgewaschen, dann die gesamte Flüssigkeit auf etwa 100 ccm verdünnt und unter geringem Druck bei 40—50° eingedampft, wobei bald die Krystallisation des Hexaacetyl-hydrocellobials begann. Löst man den farblosen Rückstand in wenig warmem Alkohol, so scheiden sich beim Abkühlen mikroskopische, farblose, lange Prismen oder kleine Tafeln ab. Ausbeute etwa 2.2 g oder 73 % der Theorie.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Bei einem zweiten Versuch wurde zweimal aus Alkohol und einmal aus Chloroform und Petroläther umkrystallisiert.

0.1466 g Sbst.: 0.2773 g  $CO_2$ , 0.0803 g  $H_2O$ . — 0.1600 g Sbst.: 0.3006 g  $CO_2$ , 0.0867 g  $H_2O$ .

$C_{24}H_{34}O_{15}$  (562.27). Ber. C 51.22, H 6.10.  
Gef. » 51.59, 51.23, » 6.13, 6.06.

0.2014 g Sbst. Gesamtgewicht der Acetylentetrachlorid-Lösung 3.4055 g.  $d_4^{20} = 1.565^{\circ}$ . Drehung bei 19° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr  $1.04^{\circ}$  nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{19} = +11.2^{\circ}$ .

Ein Präparat von anderer Darstellung gab  $[\alpha]_D^{18} = +11.1^{\circ}$ .

Die Substanz schmilzt bei 133—134° zu einer farblosen Flüssigkeit, also fast bei der gleichen Temperatur wie Hexaacetyl-cellobial. Sie löst sich leicht in Chloroform, Acetylentetrachlorid, Benzol, Essigäther, Aceton und heißem Alkohol, schwer in Äther. Sie reduziert nicht Fehlingsche Lösung und addiert in kalter Chloroformlösung kein Brom.

Hydro-cellobial,  $C_{12}H_{22}O_9$ .

5.6 g ( $1/100$  Mol.) Acetylverbindung werden mit 450 ccm  $1/5n$ . Barytwasser bis zur völligen Lösung geschüttelt, dann noch 16 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, nun der Baryt genau mit Schwefelsäure gefällt und das Filtrat bei 15—20 mm verdampft.

<sup>1)</sup> B. 23, 289 [1890]; 43, 1472 [1912].

Löst man den krystallinischen Rückstand in etwa 20 ccm Wasser und versetzt mit dem 10-fachen Volumen Alkohol, so krystallisiert beim eintägigen Stehen im Eisschrank das Hydro-cellobial in farblosen, kleinen Prismen. Ausbeute 2.6 g oder 79 % der Theorie. Zur Analyse war noch dreimal in derselben Weise umkrystallisiert. Die luft-trocknen Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser, das durch mehrstündiges Trocknen bei 100° und 15—20 mm über Phosphorpentoxyd bestimmt wurde.

0.5023 g Sbst. verloren 0.0286 g Wasser. — 0.8450 g Sbst. verloren 0.0486 g Wasser.

$C_{12}H_{22}O_9 + H_2O$  (328.19). Ber.  $H_2O$  5.49. Gef.  $H_2O$  5.69, 5.75.

0.1503 g trockne Sbst.: 0.2552 g  $CO_2$ , 0.0955 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{22}O_9$  (310.18). Ber. C 46.42, H 7.15.

Gef. » 46.31, » 7.11.

0.1971 g Sbst. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 2.1031 g.  $d_4^{18}$  = 1.031°. Drehung im 1-dm-Rohr bei 18° für Natriumlicht 0.42° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{18} = +4.3^\circ$ .

Eine zweite Bestimmung gab  $[\alpha]_D^{21} = +4.1^\circ$ .

Die Substanz sintert gegen 218° (korr.) und schmilzt bis 222° (korr.) zu einer klaren, schwach braunen Flüssigkeit. Geschmack schwach süß und hinterher etwas bitter. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, weniger gut in Methylalkohol, recht schwer in warmem Äthylalkohol. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Addiert kein Brom und färbt nicht fuchsin-schweflige Säure. Beim Erwärmen mit verdünnter Säure entsteht ziemlich rasch reduzierender Zucker.

#### Hydrolyse des Hydro-cellobials mit Emulsin.

Eine Lösung von 2 g Hydrocellobial in 20 ccm Wasser blieb mit 0.8 g käuflichem Emulsin und einigen Tropfen Toluol in verschlossenem Gefäß 2 Tage bei 37°, wurde dann filtriert, aufgeköcht, abermals filtriert und nochmals geköcht. Um die jetzt in der Lösung in reichlicher Menge enthaltene Glucose zu entfernen, haben wir mit 0.5 g obergäriger Hefe versetzt und unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln wieder 24 Stunden bei 37° gehalten. Die von der Hefe abfiltrierte Lösung, welche jetzt kaum noch reduzierte, wurde unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgeköcht, das alkoholische Filtrat wieder verdampft und der Rückstand mehrmals mit Essigäther ausgeköcht. Beim Verdampfen des Essigäthers blieb ein Sirup. Es wurde in sehr wenig Alkohol gelöst, bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt und mit einem Kryställchen von Hydroglucal gepimft. Als bald begann die Abscheidung von schön

ausgebildeten Prismen (0.4 g). Die Mutterlauge gab beim weiteren Zusatz von Petroläther eine zweite Krystallisation (0.1 g).

Die Krystalle schmolzen bei 85—86°. Sie wurden nochmals in derselben Weise umkrystallisiert, schmolzen dann bei 85—87°, glichen in jeder Beziehung dem Hydroglucal und zeigten dieselbe Zusammensetzung und das gleiche Drehungsvermögen.

0.1043 g Sbst.: 0.1855 g CO<sub>2</sub>, 0.0747 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (148.1). Ber. C 48.62, H 8.17.

Gef. > 48.51, > 8.02.

0.2229 g Sbst. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 2.1282 g.  $d_4^{20}$  = 1.025°. Drehung im 1-dm-Rohr bei 22° für Natriumlicht 1.78° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{22} = +16.6^\circ$ .

### 289. P. Groth: Ringbindung und Krystallstruktur.

(Eingegangen am 15. Juni 1914.)

Bekanntlich hat das Studium der Röntgen-Strahlen dazu geführt, in denselben Schwingungen mit weit kleineren Wellenlängen, als die des Lichtes, zu erkennen und Interferenzerscheinungen derselben durch die Raumgitter der Krystalle, deren Dimensionen man früher für unmeßbar klein gehalten hat, hervorzurufen. Die seit vorigem Jahre von W. H. Bragg in Leeds und W. L. Bragg in Cambridge ausgeführten Untersuchungen haben nun, wie Verfasser in einem soeben erschienenen Aufsätze<sup>1)</sup> eingehender gezeigt hat, unwiderleglich bewiesen, daß die Krystalle aus den Atomen in der Art aufgebaut sind, daß deren Schwerpunkte (ruhend gedacht) ein aus einer Anzahl in einander gestellter kongruenter Raumgitter bestehendes, lediglich durch die Atomkräfte bestimmtes, regelmäßiges Punktsystem bilden — und daß daher Moleküle in den Krystallen nicht existieren.

Auf Grund dieser Erkenntnis müssen wir uns nun den Vorgang der Krystallisation in folgender Weise vorstellen: Die im Gase, der Schmelze oder der gesättigten bzw. übersättigten Lösung vorhandenen Moleküle werden, sobald sie sich einander so nähern, daß sie richtende Kräfte auf einander ausüben, eine dem Gleichgewichte dieser Kräfte entsprechende gegenseitige Orientierung annehmen, entweder die parallele oder, wenn ihrer Drehung größere Widerstände entgegenwirken (Viscosität der Lösung u. dergl.), eine sogenannte Zwillingss-

<sup>1)</sup> Z. Kr. 54, 65 f. [1914].