

Feine Nadeln aus Benzol. Schmp. 234—235° (unkorr.) bei raschem Erhitzen. Pope und Gibson geben den Schmp. 228° an. Es verdient erwähnt zu werden, daß auch in anderen Fällen die von Pope und Gibson angegebenen Schmelzpunkte um etwa 6—7° niedriger sind, als die anderer Autoren¹⁾.

Jodid. Aus dem Bromid in Alkohol beim zweistündigen Kochen mit einem geringen Überschuß von Jodkalium in Alkohol. Harte, glänzende Krystalle aus heißem Alkohol.

Schmp. 217° (unkorr.). Ausbeute fast quantitativ.

0.2224 g Sbst.: 0.1226 g HgS. — 0.3845 g Sbst.: 0.2158 g AgJ.

C₇H₇HgJ (417.9). Ber. Hg 47.85, J 30.37.

Gef. » 47.84, » 30.33.

108. Géza Zemplén und Eduard Desiderius László: Einige neue Derivate der Glucose und der Cellobiose.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der technischen Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 1. Mai 1915.)

Von den Verbindungen der Glucose mit Fettsäuren sind die beiden isomeren Pentaacetylverbindungen längst bekannt, dagegen sind die Derivate der Glucose mit den höheren Fettsäuren wenig untersucht. — Durch Einwirkung konzentrierter Fettsäuren auf Glucose erhielt Berthelot schlecht charakterisierte, amorphe Substanzen. So beschrieb er eine Dibutyryl-glucose und eine Distearyl-glucose²⁾. Die verfeinerte Methodik der Darstellung von Acyl- bzw. Arylderivaten der Zucker, die z. B. Emil Fischer anwandte und ihn auf die Synthese der Körper der Tanninreihe führte, ist geeignet, die Verbindungen der Glucose mit den höheren Fettsäuren ebenfalls darzustellen. Wir nahmen diese Arbeit in Angriff, weil in der Natur ähnliche Körper an stickstoffhaltige Basen gebunden vorkommen. So sind z. B. die Cerebroside ähnliche Derivate der Galaktose. Allerdings sind die Derivate der Galaktose mit höheren Fettsäuren schwer in kristallisierter Form zu gewinnen, deshalb untersuchten wir zunächst die Verbindungen der Glucose mit Isovaleriansäure, Laurinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure, um die Eigenschaften derartiger Verbindungen kennen zu lernen. Die Glucose nimmt in Gegenwart von Pyridin in Chloroform unter guter Kühlung aus den Chloriden der entsprechenden Säuren fünf Acylgruppen auf und es

¹⁾ z. B. der des Dibenzylquecksilbers.

²⁾ Berthelot, A. ch. [3] 60, 103.

bilden sich schön krystallisierende Derivate. So erhielten wir ohne besondere Schwierigkeit die β -Pentaisovaleryl-glucose, die β -Pentalauryl-glucose, die β -Pentapalmityl-glucose und die β -Pentastearyl-glucose. Auf ähnlichem Wege sind wir in den Besitz der α -Pentalauryl-glucose und der α -Pentapalmityl-glucose gelangt. Als wir schon diese Arbeit abgeschlossen hatten, fanden wir eine Angabe von Stephenson¹⁾, der vor etwa 2 Jahren bei der Untersuchung der Ester der Palmitinsäure auf ähnlichem Wege eine Pentapalmityl-glucose darstellte. Allerdings war sein Produkt amorph, während unsere α -Verbindung sehr schön krystallisiert und die β -Verbindung mikrokristallinisch ist.

Die Verbindungen der Glucose mit den höheren Fettsäuren sind in Alkohol und in Wasser schwer lösliche Körper, die sich gerade wegen ihrer Schwerlöslichkeit sehr schwer verseifen lassen. In Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff sind die Verbindungen leicht löslich, dagegen schwer in kaltem Aceton. Obschon das Molekulargewicht dieser Körper ziemlich hoch ist, sind die Verbindungen doch größtenteils sehr schön krystallisiert.

Auf ähnlichem Wege versuchten wir die Glucose in Gegenwart von Pyridin mit Chlorkohlensäureester zu kuppeln, und es gelang uns die gut krystallisierende β -Pentacarboäthoxy-glucose und die β -Pentacarbomethoxy-glucose zu gewinnen. Im Gegensatz zu den Verbindungen mit höheren Fettsäuren sind diese Körper in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff schwer löslich.

Die Acetohalogen-derivate der Zucker haben schon bisher zur Darstellung sehr mannigfaltiger Produkte geführt. Sie stellen unter anderem die Möglichkeit dar, gemischte Säureradikal-Derivate der Zucker zu gewinnen, indem man die Acetohalogenverbindungen mit den Silbersalzen verschiedener Säuren umsetzt. Da den Acetohalogen-derivaten eine β -Konfiguration zukommt, so gehören die so erhaltenen Verbindungen sämtlich zu der β -Reihe. Durch Kochen der Acetobromglucose in Benzollösung mit Silberbenzoat, Silbersalicylat bzw. hippursäurem Silber erhielten wir die gut krystallisierende β -Tetraacetyl-benzoyl-glucose, die β -Tetraacetyl-salicyl-glucose und die β -Tetraacetyl-hippuryl-glucose. Dieselbe Reaktion mit Aceto-bromcellobiose ausgeführt gab uns die β -Heptaacetyl-benzoyl-cellobiose, die β -Heptaacetyl-salicyl-cellobiose und die β -Heptaacetyl-hippuryl-cellobiose.

Bei der Bearbeitung der letzten sechs Verbindungen war uns Hr. Ludwig Materni behilflich, wofür wir ihm herzlich danken.

¹⁾ Majory Stephenson, Biochem. Journ. 7, 429—435 [1913].

Experimenteller Teil.

 β -Pentaisovaleryl-glucose, $C_6H_7O_6(C_5H_9O)_5$.

5.4 g β -Glucose werden mit 1.3 g trockenem Pyridin übergossen, mit 70 ccm Chloroform versetzt, stark abgekühlt, dann in kleinen Portionen mit 19.8 g Isovalerylchlorid in 50 ccm kaltem Chloroform versetzt. Der Zucker geht rasch, nach etwa $\frac{1}{4}$ -stündigem Schütteln, mit carminroter Farbe in Lösung. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit beim Versetzen mit Alkohol keine schwer lösliche Substanz ausscheidet, wird die Lösung unter vermindertem Druck möglichst stark verdampft, der Rückstand mit Alkohol versetzt, wiederum verdampft, wobei ein krystallinischer Rückstand zurückbleibt. Er wird in 40 ccm heißem Alkohol suspendiert; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in schönen, langen, farblosen Nadeln ab. Ausbeute 6.5 g. Zur völligen Reinigung wird aus 30 ccm heißem Alkohol umgelöst, wobei die Substanz in zentimeterlangen, sehr dünnen Nadeln erhalten wird.

Für die Analyse wird unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorpenoxyd getrocknet.

0.1930 g Sbst.: 0.4407 g CO_2 , 0.1460 g H_2O .

$C_{31}H_{52}O_{11}$ (600.42). Ber. C 61.96, H 8.73.

Gef. » 62.24, » 8.47.

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Essigäther, in heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und Methylalkohol, schwer löslich in Wasser. Im Capillarrohr erhitzt, sintert bei 90° und schmilzt bei 92° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Für die optische Bestimmung diente eine Lösung in Chloroform.

0.4469 g Sbst., Gesamtgewicht 12.578, spez. Gewicht 1.45, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um $+0.47^\circ$ nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +9.1^\circ$ in Chloroform.

 α -Pentalauryl-glucose, $C_6H_7O_6(C_{12}H_{22}O)_5$.

1.8 g trockne, fein gepulverte α -Glucose werden mit 4.4 g Pyridin übergossen, dann 30 ccm Chloroform zugefügt und das mit Kältemischung stark gekühlte Gemisch mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von 10.9 g Laurylchlorid in 20 ccm Chloroform in kleinen Portionen unter Schütteln versetzt. Nach 4-stündigem Schütteln geht der Zucker bis auf Spuren in Lösung. Nach 24-stündigem Stehen wird das Chloroform unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand mit Alkohol versetzt und abermals unter vermindertem Druck eingedampft, wobei die Substanz erstarrt. Sie wird in 60 ccm heißem Alkohol suspendiert, und beim Abkühlen scheidet sich ein krystalli-

nischer Kuchen ab, der scharf abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Ausbeute 6 g. Man löst in 20 ccm Chloroform, setzt 50 ccm Alkohol zu und läßt das Chloroform langsam bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Nach 24 Stunden scheidet sich die Substanz in (bis 1 cm längen) sehr feinen, farblosen Nadeln aus: 3 g. Die Mutterlauge gibt bei mehrtägigem Stehen eine zweite Krystallisation: 1.5 g.

Für die Analyse wurde unter vermindertem Druck in Acetondampf über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1962 g Sbst.: 0.5237 g CO₂, 0.1937 g H₂O.

C₆₆H₁₂₂O₁₁ (1091.02). Ber. C 72.60, H 11.27.

Gef. » 72.80, » 11.05.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, heißem Essigäther, heißem Aceton, schwerer in heißem Alkohol, noch schwerer in kaltem Alkohol. Im Capillarrohr rasch erhitzt, sintert sie gegen 48° und schmilzt bei 52° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Für die optische Bestimmung diente eine Lösung in Chloroform.

0.2416 g Sbst. in Chloroform, Gesamtgewicht 11.237 g, spez. Gewicht 1.455, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um +1.30° nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +40.62^\circ$ in Chloroform.

β -Pentalauryl-glucose, C₆H₇O₆(C₁₂H₂₃O)₅.

Als Ausgangsmaterial dienten 1.8 g β -Glucose und dieselben Substanzen in demselben Gewichtsverhältnis, wie es bei der Bereitung der α -Verbindung angegeben ist. Die Reaktion ist viel rascher, schon nach ¼ Stunde zu Ende geführt, indem der Zucker verschwindet und ein carminrotes Reaktionsgemisch entsteht. Dabei entstehen zwei Flüssigkeitsschichten. Das Chloroform wird unter vermindertem Druck abdestilliert, dann der Rückstand mit Alkohol versetzt, unter vermindertem Druck wieder verdampft, dann der Rückstand in 60 ccm heißem Alkohol suspendiert und 24 Stunden stehen gelassen. Die ausgeschiedene krystallinische Substanz wird in 20 ccm Chloroform gelöst und 50 ccm Alkohol zugesetzt. Langsam beginnt die Ausscheidung der Substanz in sternförmig geordneten, feinen, farblosen Nadeln. Ausbeute 6 g.

Für die Analyse wurde unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.2714 g Sbst.: 0.7225 g CO₂, 0.2710 g H₂O.

C₆₆H₁₂₃O₁₁ (1091.02). Ber. C 72.6, H 11.27.

Gef. » 72.6, » 11.17.

Die Verbindung zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die isomere α -Verbindung. Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt sie bei 60° zu sintern und schmilzt bei 66° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform.

0.7241 g Sbst., Gesamtgewicht 11.7237 g, spez. Gew. 1.44, drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr um + 0.35° nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = + 3.9^\circ$ in Chloroform.

α -Pentapalmityl-glucose, $C_6H_7O_6(C_{15}H_{31}O)_5$.

1.65 g α -Glucose werden mit 3.9 g Pyridin und 30 ccm Chloroform übergossen und unter Kühlung mit 13.7 g Palmitylchlorid in 20 ccm Chloroform gelöst, in kleinen Portionen versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich carminrot und nach 8-stündigem Schütteln geht der Zucker vollkommen in Lösung, wobei die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten. Aus der oberen Schicht scheiden sich nach 2-tägigem Stehen mit bloßem Auge sichtbare, feine, farblose Nadeln ab, die abgesaugt werden (3 g). Die Mutterlauge gibt beim Versetzen mit Alkohol noch 8 g der Verbindung. Aus heißem Lösungsmittel scheidet sich das Produkt nicht deutlich krystallisiert aus, deshalb wird in Chloroform gelöst und mit 2 Volumen Alkohol versetzt. Beim allmählichen Verdunsten des Chloroforms wird die Verbindung in schönen Nadelchen erhalten, die bei 72° sintern und bei 75° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

Für die Analyse war unter vermindertem Druck in Acetondampf über Phosphorperoxyd getrocknet.

0.2540 g Sbst.: 0.7011 g CO_2 , 0.2653 g H_2O .

$C_{85}H_{162}O_{11}$ (1371.3). Ber. C 75.25, H 11.91.
Gef. » 75.28, » 11.69.

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Petroläther, in heißem Aceton und Essigäther, schwer löslich in Alkohol, so gut wie unlöslich in Wasser.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform. 0.1787 g Sbst., Gesamtgewicht 12.0248 g, spez. Gew. 1.47, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um + 0.65° nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = + 29.7^\circ$.

Da die Originalarbeit von Stephenson¹⁾ uns nicht zugänglich ist, so können wir sein Präparat nur nach dem Referat des Chemischen Zentralblatts²⁾ beurteilen. Da nichts angegeben ist, so vermuten wir, daß genannter Forscher die α -Glucose als Ausgangsmaterial wählte. Der Körper, den er erhielt, ist amorph und schmilzt rd. 10° niedriger als unsere Verbindung.

β -Pentapalmityl-glucose, $C_6H_7O_6(C_{15}H_{31}O)_5$.

1.65 g feingepulverte β -Glucose werden mit 3.9 g Pyridin und 30 ccm Chloroform übergossen, mit Kältemischung gekühlt und 13.7 g

¹⁾ Majory Stephenson, *Biochemical Journal* 7, 429—485 [1913].

²⁾ C. 1914, I, 526.

Palmitylchlorid in 20 ccm Chloroform gelöst, in kleinen Anteilen zugesetzt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln ist der Zucker verschwunden und es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten. Nach 3-stündigem Stehen bei niedriger Temperatur (etwa 10°) erstarrt die obere Schicht. Die Reaktionsmasse wird jetzt mit 450 ccm Alkohol zerrieben, auf dem Wasserbade erwärmt und dann 12 Stunden stehen gelassen. Dabei scheidet sich ein farbloser, krystallinischer Niederschlag, welcher abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und dann in 60 ccm heißem Aceton gelöst wird. Bei langsamem Erkalten scheidet sich die Verbindung in Form von farblosen, kugelförmigen Aggregaten, die eine mikrokristallinische Struktur besitzen. Ausbeute 8 g.

Für die Analyse wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter vermindertem Druck über Phosphorperoxyd getrocknet.

0.2608 g Subst.: 0.7181 g CO_2 , 0.2707 g H_2O .

$\text{C}_{36}\text{H}_{162}\text{O}_{11}$ (1371.30). Ber. C 75.25, H 11.91.

Gef. > 75.09, > 11.61.

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther und Petroläther, leicht löslich in heißem Aceton und Essigäther, schwer in den kalten Lösungsmitteln, schwer löslich in Alkohol und so gut wie unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert die Substanz bei 68° und schmilzt bei 72° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform.

1.1844 g Subst., Gesamtgewicht 12.4537 g, spez. Gewicht 1.42, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um $+0.63^\circ$ nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +4.6^\circ$ in Chloroform.

β -Pentastearyl-glucose, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O})_5$.

1.2 g scharf getrocknete Glucose wird mit 16 g trockenem Pyridin gekocht, bis vollständige Lösung eintritt, und nach dem Erkalten mit 70 ccm Chloroform versetzt. Das abgekühlte Gemisch wird langsam mit 35 g Stearylchlorid in 50 ccm Chloroform versetzt. Beim Schütteln verschwindet nach und nach der Zucker und allmählich beginnt die Ausscheidung der neuen Verbindung, die die Reaktionsmasse breiartig erfüllt. Nach 12-stündigem Schütteln wird das Reaktionsprodukt abgesaugt, und dann mit Alkohol verrieben, wobei die Substanz hart krystallinisch wird und sich leicht absaugen läßt. Die erste Mutterlauge scheidet beim Versetzen mit Alkohol und längerem Stehen noch 5 g der Verbindung aus. Das Produkt wird in 150 ccm heißem Aceton gelöst und langsam erkalten gelassen. Dabei scheiden sich farblose kugelförmige Aggregate, die eine mikrokristallinische Struktur besitzen, ab. Ausbeute im ganzen 22 g.

Für die Analyse wird noch einmal aus heißem Aceton umgelöst und dann über Phosphorpentoxyd unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0.1925 g Sbst.: 0.5408 g CO₂, 0.2080 g H₂O. — 0.2363 g Sbst.: 0.6634 g CO₂, 0.2553 g H₂O.

C₉₆H₁₈₂O₁₁ (1511.46). Ber. C 76.35, H 12.14.
Gef. » 76.62, 76.57, » 12.06, 12.09.

Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, in warmem Äther und in warmem Petroläther, ist leicht löslich in heißem Aceton und Essigäther, schwer in den kalten Lösungsmitteln, löst sich schwer in Alkohol, noch schwerer in Methylalkohol, und ist so gut wie unlöslich in Wasser. In Pyridin ist die Substanz in der Wärme leicht löslich, in der Kälte schwer löslich. Für ihre Reinigung eignet sich das Umlösen aus heißem Aceton. Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert die Substanz bei 72° und schmilzt vollständig bei 78° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform: 0.7190 g Sbst., Gesamtgewicht 11.6154 g, spez. Gew. 1.43, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um + 1.25° nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = + 14.12^\circ$.

β -Pentacarbomethoxy-glucose, C₆H₇O₆(CO.OCH₃)₅.

6.6 g β -Glucose werden mit 15.8 g Pyridin und 100 ccm stark gekühltem Chloroform übergossen und zu dem gut gekühlten Gemisch eine kalte Lösung von 19 g chlorkohlensaurem Methyl in 50 ccm Chloroform in kleinen Portionen unter Schütteln zugegeben. Wird das Reaktionsgemisch weiter auf der Maschine geschüttelt, so geht der Zucker nach etwa 2 Stunden in Lösung. Wird die Flüssigkeit jetzt unter vermindertem Druck verdampft, mit Alkohol versetzt und abermals verdampft, so hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der, um das Pyridinchlorhydrat zu entfernen, mit kaltem Wasser behandelt wird, wobei die neue Verbindung als schneeweiße, in Wasser schwer lösliche, krystallinische Masse zurückbleibt. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck betrug die Menge des Rohprodukts 7 g. Zur Reinigung wird in 28 ccm Methylalkohol unter Zusatz von 7 ccm Wasser gelöst, wobei sich eine sehr geringe Trübung bildet. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung langsam aus. Nach 24 Stunden war die Menge der ausgeschiedenen Substanz 3.5 g.

Für die Analyse war bei gewöhnlicher Temperatur unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.2555 g Sbst.: 0.3842 g CO₂, 0.1034 g H₂O.

C₁₆H₂₂O₁₆ (470.18). Ber. C 40.83, H 4.72.

Gef. » 41.01, » 4.53.

Die Verbindung bildet farblose Krystalle, die unter dem Mikroskop als rhombenähnliche Platten erscheinen. Im Capillarrohr erhitzt, sintert sie bei 121° und schmilzt zwischen 122 und 123° zu einer farblosen Flüssigkeit. Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, warmem Essigäther, heißem Alkohol, Methylalkohol, schwerer in kaltem Alkohol und in Methylalkohol, sie ist schwer löslich in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff und fast unlöslich in Wasser.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform. 0.6328 g Sbst., Gesamtgewicht 12.3431 g, spez. Gewicht 1.45, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um 0.13° nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +1.35^\circ$ in Chloroform.

β-Pentacarboäthoxy-glucose, C₆H₇O₆(CO.OC₂H₅)₅.

5.4 g *β*-Glucose werden mit 13 g Pyridin und 100 ccm Chloroform übergossen und unter Kühlung mit Kältemischung mit 18 g chlor-kohlensaurem Äthyl in 50 ccm Chloroform in kleinen Portionen unter Schütteln versetzt. Nach 1/2-stündigem Schütteln geht der Zucker mit carminroter Farbe in Lösung. Letztere wird unter vermindertem Druck verdampft, mit Alkohol übergossen, wiederum verdampft und der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen, um das Pyridin-chlorhydrat zu entfernen. Dabei erstarrt die neue Verbindung zu einer farblosen krystallinischen Masse. Diese wird in 30 ccm heißem Methylalkohol gelöst. Nach dem Erkalten beginnt nach einigen Stunden die Ausscheidung von großen, farblosen Krystallen. Ausbeute 8.5 g.

Für die Analyse war unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.2622 g Sbst.: 0.4500 g CO₂, 0.1367 g H₂O.

C₂₁H₃₂O₁₆ (540.26). Ber. C 46.64, H 5.97.

Gef. » 46.80, » 5.83.

Die Substanz bildet farblose, schief abgeschnittene Säulen oder dicke Platten. Im Capillarrohr erhitzt, sintert sie gegen 100° und schmilzt bei 102° zu einer farblosen Flüssigkeit und ist dann ohne sichtbare Zersetzung bei 200° zu erhitzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigäther, warmem Alkohol und Methylalkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Methylalkohol, schwer löslich in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, nahezu unlöslich in heißem Wasser. Mit alkoholischer Kalilauge behandelt, wird die Verbindung verseift, jedoch nicht rascher, als z. B. die Pentaacetyl-

glucose. Mit verdünnter Salzsäure gekocht, wird sie langsamer verseift als β -Pentaacetyl-glucose. Diese Eigenschaft hängt vermutlich damit zusammen, daß die Carboäthoxy-Verbindung in heißem Wasser schwerer löslich ist.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform. 0.6903 g Sbst., Gesamtgewicht 13.0211 g, spez. Gewicht 1.45 g, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um $+0.19^{\circ}$ nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +2.47^{\circ}$ in Chloroform.

β -Tetraacetyl-benzoyl-glucose, $C_6H_7O_6(CO.CH_3)_4(CO.C_6H_5)$.

10 g Aceto-bromglucose werden mit 10 g Silberbenzoat und 60 ccm Benzol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Bromabspaltung ist nach etwa $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen beendet. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, wobei der Rückstand krystallinisch erstarrt. Einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol genügt zur Reinigung. Ausbeute 85% der Theorie.

Für die Analyse war unter vermindertem Druck in Alkoholdampf über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1350 g g Sbst.: 0.2768 g CO_2 , 0.0675 g H_2O .

$C_{21}H_{21}O_{11}$ (452.19). Ber. C 55.73, H 5.35.

Gef. » 55.92, » 5.60.

Die Substanz bildet farblose, glänzende Prismen. Im Capillarrohr erhitzt, sintert bei 143° und schmilzt bei 146° zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie ist leicht löslich in Chloroform und in heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform. 0.2544 g Sbst., Gesamtgewicht 12.650 g, spez. Gewicht 1.45, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um -0.82° nach links, mithin $[\alpha]_D^{20} = -28.1^{\circ}$ in Chloroform.

β -Tetraacetyl-salicyl-glucose, $C_6H_7O_6(CO.CH_3)_4(CO.C_6H_4.OH)$.

5 g Aceto-bromglucose werden mit 6 g salicylsaurem Silber und 50 ccm Benzol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand aus heißem Alkohol zweimal umkrystallisiert. Ausbeute 1.2 g.

Für die Analyse war unter vermindertem Druck in Alkoholdampf über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1472 g Sbst.: 0.2900 g CO_2 , 0.0683 g H_2O .

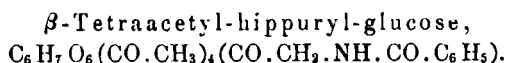
$C_{21}H_{21}O_{12}$ (468.19). Ber. C 53.82, H 5.17.

Gef. » 53.73, » 5.19.

Die Verbindung bildet farblose Prismen, die im Capillarrohr erhitzt bei 184° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, noch schwerer in Wasser.

Wird die Substanz mit wenig Alkohol und einigen Tropfen einer starken Kalilauge übergossen, bis zum Eintritt der Verseifung erwärmt, dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit wenig Eisenchloridlösung versetzt, so erscheint bei tropfenweisem Zusetzen von verdünnter Kalilauge sehr deutlich die violette Farbenreaktion der Salicylsäure.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform. 0.2540 g Sbst., Gesamtgewicht 11.4989 g, spez. Gewicht 1.45, drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr um -1.39° nach links, mithin $[\alpha]_D^{20} = -43.4^\circ$ in Chloroform.



10 g Aceto-bromglucose werden mit 12 g hippursäurem Silber und 60 ccm Benzol 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand in 10 ccm heißem Aceton gelöst. Wird diese Lösung nach dem Erkalten bis zur beginnenden Trübung versetzt, so scheiden sich allmählich farblose Nadelchen der Verbindung ab. Ausbeute 2.5 g. Diese lösen sich leicht in Chloroform, warmem Aceton, heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, noch schwerer in Wasser. Im Capillarrohr erhitzt, sinter die Substanz bei 191° und schmilzt bei 193—194° zu einer hellgelben Flüssigkeit.

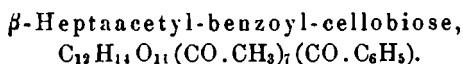
Für die Analyse wurde unter vermindertem Druck bei 100° über Phosphorperoxyd getrocknet.

0.2087 g Sbst. gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 4.3 ccm $\frac{1}{10}$ n-Ammoniak.



Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform.

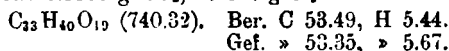
0.2856 g Sbst., Gesamtgewicht 12.726 g, spez. Gew. 1.47, drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr um $+0.12^\circ$ nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{20} = +3.64^\circ$.



1 Tl. Aceto-bromcellobiose wird mit 1 Tl. Silberbenzoat und 10 Volumen Benzol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der krystallinische Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 85 % der Theorie.

Für die Analyse war bei 100° unter vermindertem Druck über Phosphorperoxyd getrocknet.

0.1710 g Sbst.: 0.3345 g CO₂, 0.0867 g H₂O.



Die Verbindung krystallisiert in schönen, farblosen, dünnen Nadeln, die bei 205° sintern und bei 210° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform, Aceton, heißem Benzol, heißem Essigäther, weniger in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und in Äther, nahezu unlöslich in Petroläther und in heißem Wasser.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Chloroform.

0.5626 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 12.5041 g, spez. Gewicht 1.45, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um -1.99° nach links, mithin $[\alpha]_D^{20} = -30.5^{\circ}$ in Chloroform.

β -Heptaacetyl-salicyl-cellobiose,
 $C_{12}H_{14}O_{11}(CO.CH_3)_7(CO.C_6H_4.OH)$.

15 g Aceto-bromcellobiose werden mit 12 g salicylsaurem Silber und 150 ccm Benzol 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, dann das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft. Da der Rückstand direkt keine Neigung zur Krystallisation zeigt, wird er in 30 ccm heißem Aceton gelöst und in der Wärme warmes Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Bald beginnt die Ausscheidung der feinen Nadelchen der neuen Verbindung. Zur vollständigen Reinigung genügt dann einmaliges Umlösen aus heißem Methylalkohol. Ausbeute 5.5 g.

Für die Analyse war bei 100° unter vermindertem Druck über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1322 g Sbst.: 0.2544 g CO₂, 0.0662 g H₂O.

$C_{32}H_{40}O_{20}$ (756.32). Ber. C 52.36, H 5.33.
 Gef. • 52.49, • 5.60.

Die Verbindung krystallisiert in farblosen, kleinen Nadelchen, die im Capillarrohr erhitzt zwischen 221° und 223° schmelzen. Sie löst sich leicht in Chloroform, Aceton, schwerer in Äther, Essigäther, kaltem Alkohol und Methylalkohol, noch schwerer in Wasser.

Nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge tritt unter den Bedingungen, die bei der Tetraacetyl-salicyl-glucose angegeben sind, deutlich die Salicylsäurereaktion auf.

Für die optische Bestimmung diente eine Lösung in Chloroform.

0.4110 g Sbst., Gesamtgewicht 12.256 g, spez. Gew. 1.47, drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° um -2.14° nach links, mithin $[\alpha]_D^{20} = -43.43^{\circ}$.

β -Heptaacetyl-hippuryl-cellobiose,
 $C_{12}H_{14}O_{11}(CO.CH_3)_7(CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5)$.

15 g Aceto-bromcellobiose werden mit 10 g hippursäurem Silber und 150 ccm Benzol 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und das

Filtrat unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand wird in heißem Aceton gelöst und zu der erkalteten Flüssigkeit Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Nach allmählicher Verdunstung des Acetons scheiden sich im Laufe einiger Tage mehrere millimeterlange, farblose Nadeln der Verbindung ab. Diese werden abgesaugt und können jetzt ohne Schwierigkeit aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute 5 g.

Für die Analyse war bei 100° unter vermindertem Druck über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1726 g Sbst. gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 2.25 cem $\frac{1}{10}$ n-Ammoniak.

$C_{35}H_{43}O_{20}N$ (809.35). Ber. N 1.73. Gef. N 1.82.

Die Verbindung krystallisiert in farblosen, feinen Nadeln. Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert sie bei 182° und schmilzt zu einer hellgelben Flüssigkeit unter geringer Zersetzung bei 186°. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigäther, schwerer in Äther, Petroläther, kaltem Alkohol, Methylalkohol, so gut wie unlöslich in Wasser.

Für die optische Bestimmung diente eine Lösung in Chloroform.

0.5061 g Sbst, Gesamtgewicht der Lösung 12.4955 g, spez. Gewicht 1.46°, drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr um -0.89° nach links, mitlin $[\alpha]_D^{20} = -15.04^\circ$ in Chloroform.

109. Amé Pictet und Maurice Bouvier:

Über die gesättigten Kohlenwasserstoffe des Vakuumteers.

(Eingegangen am 1. Mai 1915.)

Mit dem Namen Vakuumteer ist von uns das flüssige Produkt bezeichnet worden, welches durch Destillation der Steinkohle unter vermindertem Druck und bei einer 450° nicht übersteigenden Temperatur erhältlich ist. Wie wir in unserer ersten Mitteilung über diesen Gegenstand¹⁾ angegeben haben, besteht der aus der Steinkohle von Montrambert (Loire) gewonnene Vakuumteer aus ca. 95 % Kohlenwasserstoffen und 5 % anderer Verbindungen (hauptsächlich Alkoholen und Basen). Nach Entfernung der letzteren durch Schütteln mit verdünnter Säure und Kochen mit Natrium enthält das zurückbleibende Öl ungefähr gleiche Teile gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Von den gesättigten wurden bereits zwei von uns isoliert,

¹⁾ B. 46, 3342 [1913]