

luylsäure-amid (Schmp. 138°); dieses konnte durch Erhitzen mit überschüssigem Alkohol und  $H_2SO_4$  im Einschlußrohr fast vollständig in den Ester übergeführt werden.

Nicht verwendbar ist die Methode bei Harnstoff-Derivaten. Sowohl aus Cyan-diäthylacetyl-harnstoff, als aus Cyanacetyl-harnstoff wurden lediglich unter Abspaltung von Harnstoff die Ester der entsprechenden Nitrilsäuren gewonnen. Die leichte Abspaltung des Harnstoffs in diesen Verbindungen bei dem Esterifizierungsversuch steht in Einklang mit der von Stieglitz<sup>1)</sup> festgestellten Spaltung salzsaurer Harnstoffäther durch Wasser.

**31. Emil Fischer und Max Bergmann:  
Über neue Galloyl-derivate des Traubenzuckers und ihren  
Vergleich mit der Chebulinsäure<sup>2)</sup>.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1917.)

Die Methoden der teilweisen Acylierung des Traubenzuckers, die vor 2 Jahren beschrieben wurden<sup>3)</sup>, lassen sich auch auf die Gallussäure anwenden. Aus der Monoaceton-glucose entsteht zuerst Trigalloyl-aceton-glucose und durch nachfolgende Hydrolyse die Trigalloyl-glucose selbst. Beide Körper verhalten sich im wesentlichen wie Gerbstoffe der Tanninklasse.

Die Einführung der Galloylgruppe kann mit Hilfe des Chlorids der Tricarbomethoxy-gallussäure in der früher für die Synthese der Pentagalloyl-glucose beschriebenen Weise ausgeführt werden<sup>4)</sup>. Noch bessere Resultate erhält man aber mit dem Chlorid der Triacetyl-gallussäure. Wird dieses mit Aceton-glucose und Chinolin zusammengebracht, so entsteht mit recht befriedigender Ausbeute eine Tri-(triacetyl-galloyl)-aceton-glucose. Durch vorsichtige Behandlung mit Alkali lassen sich dann die Acetylgruppen abspalten, und zwar geht das überraschenderweise ebenso leicht und in diesem Falle sogar wegen der größeren Löslichkeit bequemer als die Abspaltung der Carbo-

<sup>1)</sup> Am. 21, 105 [1899].

<sup>2)</sup> Vorgelegt der Akad. d. Wissenschaft. Berlin am 11. Mai 1916. Siehe Sitzungsberichte 1916, 570. Vergl. C. 1916, II 132.

<sup>3)</sup> E. Fischer und Ch. Rund, B. 49, 88 [1916].

<sup>4)</sup> E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 926 [1912] und 47, 2502 [1914].

methoxygruppen. Wir glauben deshalb, daß auch in vielen anderen Fällen die Acetylkörper an Stelle der Carbomethoxyverbindungen zur Synthese von Depsiden, Estern und dergleichen benutzt werden können.

Die Trigalloyl-aceton-glucose verliert beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ziemlich schnell das Aceton und geht über in die amorphe Trigalloyl-glucose, die sich in der gleichen Art wie die anderen künstlichen Galloyl-glucosen isolieren läßt. Verwendet man bei der Synthese an Stelle von Gallussäure die Trimethyl-gallussäure, so entsteht die Tri-(trimethyl-galloyl)-glucose. Wir haben uns überzeugt, daß diese noch zwei Acyle aufnehmen kann; denn sie gibt bei der Behandlung mit Chinolin und *p*-Brom-benzoylchlorid Tri-(trimethyl-galloyl)-di-(*p*-brom-benzoyl)-glucose. Diese Art, die noch freien Hydroxyle in komplizierten Zuckerderivaten mit Hilfe eines Halogenacyle zu zählen, dürfte auch in anderen Fällen gute Dienste leisten.

Ganz in der gleichen Weise haben wir aus der Diaceton-glucose ein Monogalloyl-Derivat bereitet. Bei vorsichtiger Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure verliert dieses zuerst ein Molekül Aceton, und die so entstehende Monogalloyl-monoaceton-glucose wird bei fortgesetzter Hydrolyse in Monogalloyl-glucose umgewandelt. Diese zeigt die charakteristische Reaktion der Gerbstoffe, die Leimfällung, nicht mehr, sie gibt auch die den Tanninen eigentümliche Gelatinebildung beim Zusammenbringen mit Arsensäure in alkoholischer Lösung nicht und unterscheidet sich endlich in den Löslichkeitsverhältnissen von den Polygalloyl-Derivaten der Glucose. Sie ist aber verschieden von der krystallisierten Substanz, die Hr. K. Feist<sup>1)</sup> aus dem türkischen Tannin erhalten haben will, und die er als Monogalloyl-glucose glaubte auffassen zu müssen.

Die Veranlassung zu diesen Versuchen war die Vermutung, daß solche galloylarmen Derivate des Traubenzuckers auch in der Natur vorkommen, und bezüglich der Trigalloyl-glucose hatten wir sogar mit einiger Wahrscheinlichkeit angenommen, daß sie mit der Chebulinsäure entweder identisch oder isomer sein könne; denn die Chebulinsäure ist, wie schon in einer früheren Abhandlung bestimmt ausgesprochen wurde, ein Zuckerderivat, und wir werden im Nachfolgenden den sicheren Beweis dafür liefern, daß aus ihr beträchtliche Mengen von Traubenzucker gewonnen werden können. Ferner schienen alle übrigen Beobachtungen, z. B. die Elementaranalysen und die Molekulargewichtsbestimmungen der trocknen Chebulinsäure selbst oder ihres

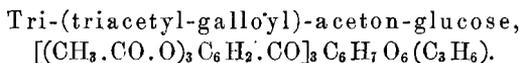
---

<sup>1)</sup> C. 1908, II 1352; Ch. Z. 32, 918 [1908]; B. 45, 1493 [1912]; Ar. 250, 668 [1912]; Feist und Haun, Ar. 251, 468 [1913]; vgl. E. Fischer und K. Freudenberg, B. 47, 2485 [1914].

Methyl derivatives ziemlich gut übereinzustimmen mit der Annahme, daß die Chebulinsäure eine Trigalloyl-glucose sei. Wir haben uns aber vergeblich bemüht, den Beweis dafür zu erbringen. Zunächst ist unsere synthetische Trigalloyl-glucose in den äußeren Eigenschaften und in der Drehung total verschieden von der Chebulinsäure. Das wäre nun an sich noch nicht entscheidend, da es allein 10 strukturisomere Trigalloyl-glucosen<sup>1)</sup> gibt, deren Zahl sich noch verdoppelt, wenn man die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomerie des Traubenzuckers mit berücksichtigt. Aber wir mußten uns auch überzeugen, daß die chemischen Umwandlungen des synthetischen Produktes andere sind als diejenigen des natürlichen Körpers. So wird die Trigalloyl-glucose, ähnlich der Pentagalloylverbindung und dem Tannin, durch dreitägiges Erhitzen mit fünfprozentiger Schwefelsäure auf 100° fast vollkommen in Gallussäure und Glucose gespalten, während bei der Chebulinsäure unter ähnlichen Bedingungen bekanntlich noch eine große Menge eines sogenannten Spaltgerbstoffes übrigbleibt.

Ferner entsteht aus der Trigalloyl-glucose durch Diazomethan ein Körper, der sich von dem gleichen Derivat der Chebulinsäure durch das Verhalten gegen Brom-benzoylchlorid und Chinolin unterscheidet. Wir müssen daraus den Schluß ziehen, daß die Chebulinsäure zwar eine Verbindung von Gallussäure und Traubenzucker ist, deren spezielle Struktur aber noch aufzuklären bleibt.

Im Anschluß an das Studium der Trigalloyl-glucose haben wir auch einige Versuche mit der kürzlich beschriebenen Tribenzoyl-glucose<sup>2)</sup> angestellt und besonders die Wirkung des Diazomethans geprüft. Es findet dabei eine Veränderung statt, aber es scheint keine Methylierung am Zuckerrest einzutreten; denn das Produkt reduziert noch sehr stark die Fehlingsche Lösung und nimmt auch leicht Brombenzoyl auf.



Übergießt man 22 g scharf getrocknete Monoaceton-glucose mit 65 g Chinolin (5 Mol.), 105 g Triacetyl-gallussäurechlorid<sup>3)</sup> (etwa 3.3 Mol.) und 125 ccm trockenem Chloroform und schüttelt kräftig durch, so ist nach wenigen Minuten unter mäßiger Selbsterwärmung eine klare, nur wenig gelb gefärbte Lösung entstanden. Sie wird unter sorgfältigem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit noch 5 Tage bei 50° aufbewahrt, wobei sie sich allmählich stark rotbraun färbt. Nun schüttelt man

<sup>1)</sup> Berechnet nach der Formel  $\frac{5!}{3! \times 2!}$ .

<sup>2)</sup> E. Fischer und Ch. Rund, a. a. O.

<sup>3)</sup> B. 51, 55 [1918].

zur Entfernung des Chinolins mehrmals mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser, entfernt unter vermindertem Druck das Chloroform und löst den zähflüssigen Rückstand in etwa 400 ccm heißem Methylalkohol. Beim geringen Abkühlen fällt das Reaktionsprodukt erst ölig aus, wird aber bei tieferer Temperatur fest und zerreiblich, jedoch nicht krystallinisch. Die Abscheidung wird durch Anwendung einer Kältemischung möglichst vervollständigt und die Substanz noch zweimal in der gleichen Weise aus je 300 ccm Methylalkohol umgelöst. Ausbeute nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator 95—100 g.

Für die Analyse wurde bei 78° und 1 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

0.1372 g Sbst.: 0.2739 g CO<sub>2</sub>, 0.0531 g H<sub>2</sub>O. — 0.1544 g Sbst. (anderes Präparat): 0.3092 g CO<sub>2</sub>, 0.0623 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>48</sub>H<sub>46</sub>O<sub>27</sub> (1054.37). Ber. C 54.63, H 4.40.  
Gef. » 54.45, 54.62, » 4.31, 4.52.

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in trockenem Aceton:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-5.25^\circ \times 2.7185}{1 \times 0.8330 \times 0.2575} = -66.5^\circ.$$

Eine zweite Bestimmung mit einem anderen Präparat ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = -66.2^\circ.$$

Das Präparat war noch schwach rötlichgelb gefärbt. Es löst sich leicht in Aceton, Essigäther, Chloroform, wenig schwerer in heißem Benzol, ziemlich schwer in warmem Äther und nur sehr schwer in heißem Petroläther und Ligroin.

Trigalloyl-aceton-glucose, [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>.CO]<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>).

10 g feingepulverter und gesiebter Acetylkörper werden mit 100 ccm Alkohol und 40 ccm Äther übergossen und dazu im Wasserstoffstrom unter dauerndem Schütteln innerhalb einiger Minuten 100 ccm 2-n. Natronlauge zugegeben. Hierbei geht die Hauptmenge mit gelbbrauner Farbe in Lösung. Durch passende gelinde Kühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur 20° nicht übersteigt. Man gibt dann noch 100 ccm Wasser zu und schüttelt häufig, bis eine klare, homogene Lösung entstanden ist. Nach insgesamt einer Stunde wird die Flüssigkeit mit Schwefelsäure genau auf Lackmus neutralisiert und der Alkohol unter stark vermindertem Druck größtenteils abdestilliert. Hierbei scheidet sich die Trigalloyl-aceton-glucose zum Teil als hellbraun gefärbtes zähes Öl aus. Sie wird mehrmals mit Essigäther ausgeschüttelt und die vereinigten Auszüge nach sorgfältigem Waschen mit wenig Wasser unter stark vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand ist eine nur ganz schwach bräunlich gefärbte, spröde, amorphe Masse, ähnlich dem Tannin. Zur völligen Entfernung des Essigäthers wird er in nicht zu viel warmem Wasser gelöst und wiederum unter geringem Druck verdampft. Ausbeute 80 % der Theorie.

0.1572 g Sbst. (bei 100° und 11 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet): 0.3068 g CO<sub>2</sub>, 0.0607 g H<sub>2</sub>O. — 0.1642 g Sbst. (anderer Darstellung): 0.3210 g CO<sub>2</sub>, 0.0631 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>18</sub> (676.22). Ber. C 53.24, H 4.17.  
Gef. » 53.23, 53.32, » 4.32, 4.30.

Der Unterschied in den berechneten Werten zwischen dieser und der vorhergehenden Substanz ist ziemlich gering, so daß die Analyse keinen sicheren Maßstab für die Reinheit gibt. Da aber das optische Drehungsvermögen stark differiert und wir bei verschiedenen Präparaten fast übereinstimmende Werte erhielten, so glauben wir doch, daß unser Präparat ziemlich einheitlich war:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-3.08^\circ \times 2.5362}{1 \times 0.8127 \times 0.1030} = -93.32^\circ \text{ (in trockenem Aceton).}$$

Eine zweite Bestimmung mit einem anderen Präparat ergab:

$$[\alpha]_D^{21} = -92.75^\circ.$$

Die Trigalloyl-aceton-glucose ist bisher nur als amorphe, spröde, blätterige Masse mit einem ganz schwachen Stich ins Bräunliche erhalten worden. Sie ist ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, und die nicht zu verdünnte Lösung scheidet bei 0° wieder einen großen Teil aus. Sie ist ferner leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigäther und Aceton, sehr schwer dagegen in Benzol und Chloroform. Sie gibt mit Eisenchlorid eine tiefblauviolette Färbung. Die einprozentige wäßrige Lösung gibt eine starke Fällung mit Leimlösung und starke milchige Niederschläge mit den wäßrigen Lösungen von Brucin-, Chinin- und Chinolin-acetat oder Pyridin. Der Geschmack ist stark adstringierend, aber nicht sauer. Die 20-prozentige alkoholische Lösung mit dem gleichen Volumen 10-prozentiger alkoholischer Arsensäurelösung gemischt, geseht nach ½—1 Minute zu einer Gallerte, dagegen bleibt die 10-prozentige Lösung unter gleichen Umständen stundenlang flüssig.

Trigalloyl-glucose, [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>.CO]<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>.

Für ihre Bereitung ist die Isolierung des Acetonkörpers nicht nötig. Man kann vielmehr die Acetylgruppen und das Aceton direkt hintereinander abspalten.

50 g Tri-(triacetyl-galloyl)-aceton-glucose werden zuerst in der zuvor beschriebenen Weise mit Alkali behandelt, dann neutralisiert, Äther und Alkohol verjagt und nun die Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser und Schwefelsäure auf 500 ccm verdünnt, so daß der Säuregrad halbnormal ist. Diese Lösung wird 2 Stunden auf 70°, dann noch rasch bis auf 95° erhitzt, schnell abgekühlt, mit Alkali genau gegen Lackmus neutral gemacht und mit Essigäther mehrmals ausgeschüttelt, bis die wäßrige Flüssigkeit optisch inaktiv ist. Die vereinigten Auszüge werden mit wenig Wasser gewaschen, dann

eine Stunde mit wenig Tierkohle auf der Maschine geschüttelt und unter vermindertem Druck verdampft. Es hinterbleibt eine spröde, etwas gefärbte, tanninartige Masse. Zur Entfernung des Essigäthers wurde sie zweimal in Wasser gelöst und wieder unter vermindertem Druck verdampft. Ausbeute etwa 65 % der Theorie.

Für die Analyse waren die Präparate bei 100° und 0.5 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet:

0.1695 g Subst.: 0.3163 g CO<sub>2</sub>, 0.0581 g H<sub>2</sub>O. — 0.1434 g Subst. (anderes Präparat): 0.2676 g CO<sub>2</sub>, 0.0513 g H<sub>2</sub>O. — 0.1943 g Subst.: 0.3653 g CO<sub>2</sub>, 0.0693 g H<sub>2</sub>O.— 0.1309 g Subst.: 0.2468 g CO<sub>2</sub>, 0.0444 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>18</sub> (636.19).

Ber. C 50.93,

H 3.80.

Gef. » 50.89, 50.89, 51.28, 51.42, » 3.84, 4.00, 3.99, 3.80.

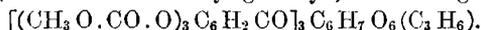
Die Zahlen stimmen so gut überein, wie man es bei der amorphen Beschaffenheit des Körpers erwarten kann. Dagegen schwankt das Drehungsvermögen bei verschiedenen Präparaten für die Lösung in trockenem Aceton:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{-3.92^{\circ} \times 3.2598}{1 \times 0.8167 \times 0.1319} = -118.6^{\circ}.$$

Ein zweites Präparat gab — 107.2°, und die Drehung der Acetonlösung stieg etwas bei zweitägigem Aufbewahren. Man braucht sich über diese Schwankungen der Drehung nicht zu wundern, da mit der Abspaltung des Acetons die aldehydartige Gruppe des Traubenzuckers frei wird, die bekanntlich sehr zu Veränderungen neigt.

Die Trigalloyl-glucose ist ähnlich dem Tannin eine amorphe, spröde, ganz schwach gelbbraun gefärbte Masse. Sie schmeckt bitter und etwas adstringierend<sup>1)</sup>. Sie löst sich schon in eiskaltem Wasser und unterscheidet sich dadurch von dem in der Kälte schwer löslichen chinesischen Tannin. Sie löst sich ferner leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Essigäther und Pyridin, schwerer in Äther und nur sehr schwer in Chloroform und Benzol. Die einprozentige wäßrige Lösung fällt Leimlösung sehr stark und gibt milchige oder ölige Fällungen mit Pyridin- und wäßrigen Lösungen von Brucin-, Chinin- und Chinolin-acetat. Wie beim Acetonkörper entsteht mit Eisenchlorid eine tiefviolettblaue Färbung. Schon die 10-prozentige alkoholische Lösung gibt mit der gleichen Menge 10-prozentiger alkoholischer Arsensäurelösung nach kurzer Zeit (1—2 Minuten) eine Gallerte.

Tri-(tricarbo-methoxy-galloyl)-aceton-glucose,



11 g scharf getrocknete Monoaceton-glucose wurden mit 67 g Tricarbo-methoxy-galloylchlorid (3.7 Mol.), 29 g Chinolin (4.5 Mol.) und 50 ccm trockenem Chloroform gemischt. Beim Durchschütteln ging rasch der größere Teil in

<sup>1)</sup> Chebulinsäure schmeckt süß (Adolphi, Ar. 230, 684 [1892]).

Lösung, wobei eine mäßige Erwärmung durch Eiskühlung vermindert wurde. Beim weiteren Aufbewahren bei 20° und gelegentlichem Umschütteln fand nach mehreren Stunden völlige Lösung statt. Diese war gelb und dickflüssig und trübte sich nach 1—2 Tagen. Wegen einer geringen Gasentwicklung war es nötig, die Flasche manchmal zu öffnen. Nach 8—10 Tagen wurde in 1 l stark gekühlten Methylalkohol unter Rühren in dünnem Strahl eingegossen, wobei das Reaktionsprodukt in fast farblosen, amorphen Flocken ausfiel. Ausbeute 48—53 g oder 80—90 % der Theorie.

Zur Reinigung wurde zweimal in 100 ccm Chloroform gelöst und wieder in 1 l möglichst kalten Methylalkohol gegossen.

0.1608 g Sbst. (bei 78° und 0.5 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.): 0.2830 g CO<sub>2</sub>, 0.0568 g H<sub>2</sub>O. — 0.1732 g Sbst.: 0.3051 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>48</sub>H<sub>46</sub>O<sub>26</sub> (1198.37). Ber. C 48.07, H 3.87.

Gef. » 48.00, 48.04, » 3.94, 3.85.

Zur optischen Untersuchung diente eine Lösung in Acetylentetrachlorid:

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{-2.98^\circ \times 3.2194}{1 \times 1.588 \times 0.1074} = -56.25^\circ.$$

Die Carbomethoxyverbindung ist leicht löslich in Chloroform, Essigäther und Aceton, etwas schwerer in Benzol und viel schwerer in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff.

Tri-(trimethyl-galloyl)-aceton-glucose,  
 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}]_3\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6 \cdot (\text{C}_3\text{H}_6).$

11 g scharf getrocknete Aceton-glucose wurden mit 42 g Trimethyl-gallussäurechlorid (3.6 Mol.), 32 g Chinolin (fast 5 Mol.) und 60 ccm trockenem Chloroform übergossen. Beim Schütteln erfolgte nach wenigen Minuten klare Lösung, die 5 Tage bei 50° blieb. Sie wurde dann mit Chloroform verdünnt, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck verdampft. Der ölige, gefärbte Rückstand gab nach dem Lösen in etwa 400 ccm warmem Äther beim Aufbewahren eine Krystallisation von Trimethyl-gallussäure-anhydrid (2 g)<sup>1)</sup>. Die filtrierte Ätherlösung wurde abermals verdampft und der gelbbraune, zähflüssige Rückstand in 200 ccm warmem Methylalkohol gelöst. Beim Aufbewahren der Flüssigkeit im Eisschrank schied sich das Reaktionsprodukt als gallertähnliche Masse ab, die nach 48 Stunden abgesaugt und gepreßt wurde, wobei sie ein hornähnliches Aussehen bekam. Zur Reinigung wurde sie noch zweimal in gleicher Weise aus 150 ccm Methylalkohol umgelöst und jedesmal abgepreßt. Ausbeute 31 g oder 77 % der Theorie.

<sup>1)</sup> Die Bildung von Säureanhydriden bei der Acylierung mit Säurechloriden und Chinolin wurde auch bei den früheren Versuchen öfters beobachtet und ist vielleicht durch Anwesenheit von etwas Wasser bedingt. Auf die Entfernung dieser Anhydride, die z. T. auffallend beständig sind, muß besondere Sorgfalt verwendet werden.

0.1678 g Sbst. (bei 78° und 1 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet): 0.3576 g CO<sub>2</sub>, 0.0865 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>39</sub>H<sub>46</sub>O<sub>18</sub> (802.37). Ber. C 58.33, H 5.78.  
Gef. » 58.12, » 5.78.

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in reinem, trockenem Aceton:

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-7.08^\circ \times 2.4911}{1 \times 0.8188 \times 0.2412} = -89.30^\circ.$$

Ein zweites Präparat ergab:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-7.92^\circ \times 3.6178}{1 \times 0.8289 \times 0.3650} = -94.71^\circ.$$

Die Tri-(trimethyl-galloyl)-aceton-glucose bildet ein farbloses, amorphes Pulver. Sie löst sich leicht in Benzol, Essigäther, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, heißem Methyl- und Äthylalkohol. Die heiße alkoholische Lösung scheidet beim Abkühlen den allergrößten Teil als zähe Masse aus, die bei Eiskühlung hart und spröde wird. Die alkoholische Lösung gibt keine Färbung mit Eisenchlorid.

Tri-(trimethyl-galloyl)-glucose, [(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.CO]<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>.

10 g Acetonkörper wurden in 60 ccm Eisessig gelöst und dazu bei gewöhnlicher Temperatur 15 ccm konzentrierte, wäßrige Salzsäure (D 1.19) gefügt. Die farblose, klare Lösung blieb 3 Stunden bei 20° stehen. Als sie dann in viel Wasser gegossen wurde, fiel eine farblose, zähe Masse aus. Sie wurde mit Essigäther extrahiert, nachdem zuvor die Flüssigkeit mit festem Kaliumbicarbonat neutralisiert war. Die mit Wasser gewaschene Essigätherlösung gab beim Verdampfen unter vermindertem Druck einen amorphen Rückstand, der in Methylalkohol gelöst wurde. Beim abermaligen Verdampfen unter vermindertem Druck blieb eine farblose, spröde Masse zurück. Ausbeute nahezu quantitativ.

Zur Analyse wurde bei 56° und 0.5 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf konstantes Gewicht gebracht.

0.1679 g Sbst.: 0.3472 g CO<sub>2</sub>, 0.0834 g H<sub>2</sub>O. — 0.1560 g Sbst. (anderes Präparat): 0.3235 g CO<sub>2</sub>, 0.0785 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>O<sub>18</sub> (762.34). Ber. C 56.67, H 5.55.  
Gef. » 56.40, 56.56, » 5.56, 5.63.

Die Lösung in Aceton zeigte ein ähnliches Drehungsvermögen wie diejenige der Tri-(trimethyl-galloyl)-aceton-glucose:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-6.76^\circ \times 2.3067}{1 \times 0.8237 \times 0.2036} = -92.99^\circ$$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-7.44^\circ \times 2.6573}{1 \times 0.8332 \times 0.2456} = -96.61^\circ.$$

Die Drehung blieb beim Aufbewahren unverändert.

Die Trimethylgalloyl-glucose wurde bisher nur in amorphem Zustande erhalten. Sie löst sich leicht in kaltem Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, Essigäther, Aceton, viel schwerer in Tetrachlorkohlenstoff und fast gar nicht in Wasser. Die wäßrig-alkoholische Lösung gibt keine Färbung mit Eisenchlorid.

Zum Vergleich mit der methylierten Chebulinsäure haben wir auf die Tri-(trimethyl-galloyl)-glucose *p*-Brom-benzoylchlorid in Gegenwart von überschüssigem Chinolin einwirken lassen. Hierbei werden zwei Brombenzoyle aufgenommen.

1.5 g Tri-(trimethyl-galloyl)-glucose (scharf getrocknet) wurden mit 1.3 g *p*-Brom-benzoylchlorid (3 Mol.) und 1.2 g Chinolin (fast 5 Mol.) 48 Stunden auf 60—70° erwärmt, dann die in der Kälte halbfeste, braune Masse mit Chloroform gelöst, zweimal mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen und das Chloroform unter vermindertem Druck verjagt. Der zähe Rückstand, der in sehr geringer Menge Krystalle ausschied, wurde erst zweimal mit 50 ccm Methylalkohol aufgekocht und nach starker Abkühlung abgesaugt. Hierbei war die Substanz schon zum großen Teil von den färbenden Verunreinigungen befreit, enthielt aber noch eine kleine Menge Brom-benzoesäure-anhydrid. Um dieses zu entfernen, wurde in 15 ccm Essigäther gelöst und mit 45 ccm Petroläther bis zur dauernden Trübung versetzt. Nach einigem Stehen hatte sich eine dunkelbraune, zähe Masse abgesetzt, und die darüberstehende klare Flüssigkeit konnte abgossen werden. Sie hinterließ beim Verdampfen unter geringem Druck eine fast farblose, blätterige, amorphe Masse, die zur Analyse bei 56° und 0.2 mm auf konstantes Gewicht gebracht wurde.

0.2012 g Sbst.: 0.0677 g Ag Br.

Gef. Br 14.32.

$C_{50}H_{48}O_{20}Br_2$  (1128.22). Ber. Br 14.17.

Methylierung der Trigalloyl-glucose mit Diazomethan.

Um den Vergleich zwischen der Chebulinsäure und den künstlichen Galloyl-glucosen zu vervollständigen, haben wir die Trigalloyl-glucose der Einwirkung von Diazomethan unterworfen. Sie geht dabei über in eine Substanz, welche mit Eisenchlorid keine Färbung mehr gibt, also wahrscheinlich keine freien Phenolgruppen mehr enthält.

2 g scharf getrocknete Trigalloyl-glucose wurden in 20 ccm trockenem Aceton gelöst und unter Kühlung in Eis-Kochsalz-Mischung mit einer ätherischen Diazomethanlösung (aus 15 ccm Nitroso-methyl-urethan) langsam versetzt. Dabei fand lebhaftige Stickstoff-Entwicklung statt. Die klare, noch stark gelb gefärbte Flüssigkeit blieb noch 5 Stunden bei 18°. Dann wurde die Hauptmenge des überschüssigen Diazo-

methans durch tropfenweisen Zusatz von Eisessig zerstört, die Lösung unter vermindertem Druck auf ein kleines Volumen verdampft und in dünnem Strahl in viel Petroläther eingegossen. Dabei fiel die Hauptmenge des Reaktionsproduktes als schwach gefärbte zähe Masse aus, von der sich die Mutterlauge leicht abgießen ließ. Der Rückstand wurde noch zweimal in Methylalkohol gelöst und wieder verdampft, um den Petroläther möglichst zu entfernen. Beim Aufbewahren des Rückstandes unter 12 mm Druck im schwach erwärmten Sandbad geht er schließlich in eine amorphe spröde Masse über. Sie wurde zur Analyse bei 78° und 12 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet; dabei wurde sie wieder zähflüssig. Ausbeute 1.9 g.

0.1855 g Sbst.: 0.3910 g CO<sub>2</sub>, 0.0983 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 57.49, H 5.93.

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in trockenem Aceton:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-0.36^\circ \times 2.1444}{1 \times 0.8270 \times 0.1995} = -4.68^\circ.$$

Das Präparat ist also verschieden von der vorher beschriebenen Tri-(trimethyl-galloyl)-glucose, die  $[\alpha]_D^{20} = -93^\circ$  zeigte.

Es reduziert aber wie diese die Fehlingsche Lösung, enthält also offenbar noch die leicht veränderliche Gruppe des Traubenzuckers. In alkoholischer Lösung gibt es mit Eisenchlorid keine Färbung.

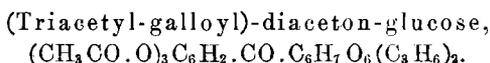
Um die Zahl der noch unversehrten Hydroxylgruppen festzustellen, haben wir 1 g in 3 ccm trockenem Chloroform gelöst und in der bei der Tri-(trimethyl-galloyl)-glucose beschriebenen Weise der Einwirkung von 3 Mol. *p*-Brom-benzoylchlorid in Gegenwart von Chinolin unterworfen. Nach 3 Tagen wurde die Chloroformlösung mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, nach Entfernung des Chloroforms der Rückstand zweimal mit 20 ccm Methylalkohol ausgekocht und durch fraktionierte Lösung in einem Gemisch von Essigäther und Petroläther (1:3) vom schwer löslichen *p*-Brom-benzoesäure-anhydrid abgetrennt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb eine amorphe, spröde Masse, die bei 100° und 0.1 mm auf konstantes Gewicht gebracht wurde.

0.1948 g Sbst.: 0.0766 g AgBr.  
Gef. Br 16.78.

Dieses Präparat wurde einer nochmaligen Fraktionierung durch teilweise Lösung in einem Gemisch von Essigäther und Petroläther unterzogen, wobei die schwerer lösliche Hälfte verworfen wurde.

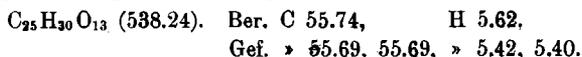
0.1812 g Sbst.: 0.0721 g AgBr.  
Gef. Br 16.93.

Nach der Analyse ist es nicht wahrscheinlich, daß ein einheitlicher Körper vorliegt. Da aber die Menge des Broms größer ist als bei dem entsprechenden Körper, der aus Tri-(trimethyl-galloyl)-glucose mit Brom-benzoylchlorid entsteht, so darf man annehmen, daß nach der Behandlung mit Diazomethan noch mindestens 2 Hydroxyle zur Fixierung von Brombenzoyl vorhanden sind.



Wenn 22 g reine Diaceton-glucose und 30 g Triacetyl-gallussäurechlorid (über 1.1 Mol.) mit einer Lösung von 15 g trockenem Chinolin (fast 1.4 Mol.) in 50 ccm trockenem Chloroform kräftig geschüttelt werden, tritt schnell klare Mischung ein. Diese wird 2—3 Tage bei 60° aufbewahrt, wobei sie sich etwas bräunt, dann mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen und schließlich unter vermindertem Druck verdampft. Es hinterbleibt eine hellbraune, klare, fadenziehende Masse. Beim Übergießen mit 400 ccm Äther geht sie zum größten Teil in Lösung, während etwa 3.3 g hellbrauner Flocken hinterbleiben. Die filtrierte Ätherlösung wird nun 24 Stunden mit der gleichen Menge Wasser geschüttelt. Dabei bildet sich eine Emulsion, die aber durch Zusatz einer reichlichen Menge Essigäther leicht in zwei Schichten zu trennen ist. Die ätherische Flüssigkeit wird mit etwas Kaliumbicarbonat-Lösung, dann wieder mit Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck verdampft. Der sirupartige Rückstand wird schließlich in 100 ccm warmem Benzol gelöst und in dünnem Strahl in einen Liter eiskalten Petroläthers gegossen. Durch nochmaliges Umfällen erhält man amorphe, farblose Flocken, die unter stark vermindertem Druck von der anhaftenden Mutterlauge befreit werden müssen, da sie sonst wieder ölig werden. Ausbeute 34 g oder 75 % der Theorie.

Zur Analyse wurde bei 56° und 0.5 mm auf konstantes Gewicht gebracht. 0.1548 g Sbst.: 0.3161 g CO<sub>2</sub>, 0.0750 g H<sub>2</sub>O. — 0.1404 g Sbst. (anderer Darstellung): 0.2867 g CO<sub>2</sub>, 0.0677 g H<sub>2</sub>O.



Zur optischen Untersuchung wurde die Substanz in trockenem Aceton gelöst:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = \frac{-2.59^\circ \times 2.3668}{1 \times 0.8246 \times 0.2467} = -30.13^\circ.$$

Ein anderes Präparat gab:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = \frac{-2.45^\circ \times 2.8171}{1 \times 0.8322 \times 0.2745} = -30.22^\circ.$$

Die Acetylgalloyl-diaceton-glucose löst sich sehr leicht in Äther, Essigäther, Aceton, Benzol, schwerer in kaltem Alkohol und recht schwer in Ligroin und Petroläther. Ihre alkoholische Lösung gibt keine Färbung mit Eisenchlorid.

Verwendet man bei obiger Darstellung Pyridin an Stelle von Chinolin, so entsteht ein Produkt, das nicht allein dieselben äußeren Eigenschaften, sondern auch in Aceton dieselbe spezifische Drehung:  $[\alpha]_D^{18} = -30.41^\circ$  zeigt. Wir halten deshalb beide Präparate für identisch.

Galloyl-diaceton-glucose,  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ .

32 g Acetylkörper wurden mit 300 ccm absolutem Alkohol und 180 ccm Äther übergossen und zu dieser Lösung im Wasserstoffstrom unter dauerndem Schütteln 240 ccm 2-n. Natronlauge im Verlauf von 10 Minuten zugegeben. Die Temperatur wurde bei etwa  $18^\circ$  gehalten. Dabei entstand zuerst eine trübe, gelbbraune Flüssigkeit, die sich weiterhin aber wieder klärte. Schließlich wurden abermals im Verlauf von 10 Minuten 200 ccm Wasser zugefügt, die klare Lösung noch 40 Minuten bei  $18^\circ$  aufbewahrt, dann mit Schwefelsäure bis zur eben bemerkbaren sauren Reaktion auf Lackmus versetzt, wobei die Lösung nahezu völlig entfärbt wurde, und zur Entfernung des Äthers und der Hauptmenge des Alkohols unter vermindertem Druck stark eingeengt. Dabei schied sich die Galloyl-diaceton-glucose zum Teil als etwas gefärbtes Öl ab. Sie wurde durch mehrmaliges Schütteln mit Essigäther aufgenommen, die vereinigten Auszüge mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum verdampft. Schließlich hinterblieb eine schwach gelbbraun gefärbte, amorphe, spröde Masse. Sie enthielt noch Natriumverbindungen, von denen sie durch Behandlung mit Chloroform abgetrennt werden konnte. Beim Verdampfen des Chloroforms unter vermindertem Druck hinterblieb eine wenig gefärbte, blasige Masse. Sie wurde zur Entfernung des Chloroforms zweimal in Alkohol gelöst und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd wieder vom Lösungsmittel befreit. Ausbeute etwa 20 g oder 80% der Theorie.

Zur Analyse war bei  $56^\circ$  und 0.5 mm auf konstantes Gewicht gebracht: 0.1818 g Sbst.: 0.3678 g  $\text{CO}_2$ , 0.0955 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1566 g Sbst. (anderer Darstellung): 0.3175 g  $\text{CO}_2$ , 0.0832 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$  (412.19). Ber. C 55.31, H 5.87,  
Gef. » 55.18, 55.29, » 5.88, 5.95.

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in trockenem Aceton:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-2.58^\circ \times 2.1935}{1 \times 0.8327 \times 0.2071} = -33.82^\circ.$$

Zwei weitere Bestimmungen mit anderen Präparaten ergaben:

$$[\alpha]_D^{18} = -35.04^\circ \text{ und } -34.74^\circ.$$

Die Galloyl-diaceton-glucose bildet eine amorphe, blättrige, spröde Masse und schmeckt stark bitter. Sie löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in warmem. Sie löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Essigäther und Aceton, ziemlich schwer in Benzol. Die wäßrig-alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Sie gibt ferner in einprozentiger, wäßriger Lösung mäßig starke Fällungen mit Pyridin und wäßrigen Lösungen von Brucin-, Chinin- und Chinolinacetat. Mit einprozentiger Leimlösung entsteht in etwa zweiprozentiger Lösung eine schwache Fällung, sie ist aber nicht charakteristisch. Die 20-prozentige alkoholische Lösung gibt mit der gleichen Menge 10-prozentiger alkoholischer Arsensäurelösung keine Gallerte. Ferner wird die alkoholische Lösung durch eine ebenfalls alkoholische Lösung von Kaliumacetat nicht gefällt.

Aus der Galloyl-diaceton-glucose lassen sich durch Mineralsäuren die beiden Acetonreste nacheinander abspalten.

Galloyl-monoaceton-glucose,  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6(\text{C}_3\text{H}_5)$ .

Zu ihrer Bereitung wurden 2 g der eben beschriebenen Diacetonverbindung mit 20 ccm Wasser auf 70° erwärmt, dann das gleiche Volumen  $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure zugesetzt und die Mischung unter möglichst kräftigem Schütteln schnell wieder im Bad von 70° erwärmt, bis klare Lösung entstanden war. Nun wurde rasch auf 0° gekühlt und mit stark verdünnter Natronlauge bis zur neutralen Reaktion auf Kongo versetzt. Die ganze Operation dauerte kaum mehr als 1 Minute. Beim Verdampfen der klaren, farblosen Lösung unter vermindertem Druck fiel zuletzt ein Öl in reichlicher Menge aus. Es konnte durch mehrmaliges Schütteln mit Essigäther leicht vom Glaubersalz getrennt werden. Beim Verdampfen des Essigäthers hinterblieb eine kaum gefärbte, blättrige Masse, die in wenig absolutem Alkohol gelöst und unter stark vermindertem Druck über Phosphor-pentoxyd wieder vom Lösungsmittel befreit wurde. Ausbeute sehr gut.

0.1529 g Sbst. (bei 78° und 12 mm über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet): 0.2893 g  $\text{CO}_2$ , 0.0777 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1901 g Sbst. (anderes Präparat): 0.3631 g  $\text{CO}_2$ , 0.0932 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  (372.16). Ber. C 51.59, H 5.42.  
Gef. » 51.60, 52.09, » 5.69, 5.49.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = \frac{-1.680 \times 1.6637}{1 \times 0.8350 \times 0.1579} = -21.20^\circ \text{ (in trockenem Aceton).}$$

Ein anderes Präparat gab:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{-1.74^\circ \times 2.0327}{1 \times 0.8344 \times 0.2096} = -20.22^\circ.$$

Die Galloyl-monoaceton-glucose bildet eine amorphe, spröde, farblose Masse. Sie löst sich zum Unterschied von der Diacetonverbindung leicht in Wasser, ferner leicht in Alkohol, Essigäther, Aceton, etwas schwerer in Äther und sehr schwer in Benzol. Sie schmeckt stark bitter und gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Eine 5-prozentige wäßrige Lösung gibt mäßig starke, amorphe Fällungen mit wäßrigen Lösungen von Pyridin, Chinolin-, Brucin- und Chininacetat; besonders die mit Pyridin und Brucinacetat erzeugten Niederschläge lösen sich im Überschuß des Fällungsmittels leicht wieder auf. Sie gibt ferner mit einprozentiger Leimlösung einen geringen Niederschlag, der sich im Überschuß der Leimlösung wieder löst. Die Reaktion ist aber so schwach, daß sie vielleicht der reinen Substanz nicht zukommt. Die Galloyl-monoaceton-glucose gibt in alkoholischer Lösung mit essigsauerm Kalium keinen Niederschlag.

Monogalloyl-glucose,  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$ .

Beim Erhitzen von 5 g Galloyl-diaceton-glucose mit 50 ccm  $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure im Bad von 70° und Schütteln entstand rasch eine klare, kaum gefärbte Lösung. Nach einstündigem Erhitzen auf dieselbe Temperatur wurde sie auf etwa zwei Drittel im Vakuum eingedampft, um das abgespaltene Aceton zu entfernen, dann durch Zugabe von Wasser auf das ursprüngliche Volumen ergänzt und wieder eine Stunde im Bad von 70° aufbewahrt. Nach dem Abkühlen wurde mit verdünnter Natronlauge abgestumpft, bis die Flüssigkeit eben neutral auf Kongopapier reagierte. Beim Verdampfen unter 12—15 mm hinterblieb neben Natriumsulfat ein dicker Sirup. Er wurde in sehr wenig Wasser gelöst und dreimal mit 30 ccm Essigäther ausgeschüttelt, um etwa vorhandene Aceton-Verbindungen und freie Gallussäure zu entfernen. Als nun der Rückstand zweimal mit 50 ccm Alkohol ausgezogen und die filtrierte, alkoholische Lösung unter geringem Druck verdampft wurde, hinterblieb eine nahezu farblose, amorphe, spröde Masse. Ausbeute etwa 3 g oder 75 % der Theorie. Da dieses Präparat nach dem Trocknen bei 76° und 0.5 mm keine stimmenden Analysen, sondern in der Regel etwa 1 % Kohlenstoff zu wenig und 1 % Wasserstoff zu viel gab, so wurde es über das Kaliumsalz gereinigt. Dieses fällt als farbloser, amorpher, aber hübsch aussehender Niederschlag, wenn die mäßig erwärmte alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat versetzt wird. Es läßt sich gut absaugen, mit Alkohol waschen und abpressen. Es wurde nochmals mit Alkohol verrieben, abermals abgesaugt, im Vakuum getrocknet, dann in wenig Wasser gelöst und solange mit Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit auf Kongo gerade ganz schwach sauer reagierte.

Dann wurde unter stark vermindertem Druck verdampft, der Rückstand mit kaltem Alkohol ausgelaugt, das Filtrat im Vakuum verdampft und abermals mit absolutem Alkohol ausgelaugt. Die alkoholische Flüssigkeit hinterließ beim Verdunsten im Vakuum die Galloyl-glucose als farblose, amorphe Masse. Sie wurde in wenig Wasser gelöst und zur Entfernung des Alkohols im Vakuum verdunstet. Für die Analyse wurde dieses Präparat, das frei von Asche und Schwefelsäure war, bei 76° und 12 mm getrocknet, wobei es sich in eine schaumige, spröde, farblose Masse verwandelte.

0.1700 g Sbst.: 0.2907 g CO<sub>2</sub>, 0.0825 g H<sub>2</sub>O. — 0.1956 g Sbst. (anderes Präparat): 0.3334 g CO<sub>2</sub>, 0.0928 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>10</sub> (332.13). Ber. C 46.97, H 4.86.  
Gef. » 46.64, 46.49, » 5.43, 5.31.

Da die gefundenen Zahlen immer noch etwas von den berechneten Werten abweichen, hielten wir es für angezeigt, die Zusammensetzung des Präparates durch die hydrolytische Spaltung zu kontrollieren. Für diesen Zweck haben wir 3 g des analysierten zweiten Präparates mit 30 ccm 5-prozentiger Schwefelsäure im siedenden Wasserbad erhitzt und die Spaltprodukte ähnlich wie bei der früher beschriebenen Hydrolyse des Tannins bestimmt. An Gallussäure wurden insgesamt 1.40 g statt 1.70 erhalten und an Traubenzucker 1.51 g (Mittel aus den gut übereinstimmenden Zahlen, die auf polarimetrischem, gravimetrischem und titrimetrischem Wege erhalten wurden) statt 1.63 g.

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in absolutem Alkohol:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+1.86^\circ \times 2.5869}{1 \times 0.8174 \times 0.1266} = +46.50^\circ.$$

Die Drehung stieg um ein geringes beim Aufbewahren.

Eine zweite Bestimmung mit einem anderen Präparat ergab:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+1.96^\circ \times 1.7514}{1 \times 0.8180 \times 0.0890} = +47.15^\circ.$$

Die Galloyl-glucose wurde bisher nur als amorphe, farblose Masse erhalten, die sich leicht in Wasser und Alkohol, viel schwerer aber in Aceton, Essigäther und besonders Äther löst. Sie gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung.

Die 20-prozentige wäßrige Lösung gibt weder mit Pyridin, Chinolin-, Chinin- und Brucinacetat noch mit einprozentiger Leimlösung eine Fällung und bleibt auch auf Zusatz starker Mineralsäuren klar. Mit Cyankalium tritt höchstens spurenweise Rotfärbung ein.

Bei Anstellung der Osazonprobe in der üblichen Weise wird die Galloyl-glucose rasch gespalten, und es entsteht *d*-Phenylglucosazon. Als wir 0.5 g Galloyl-glucose mit 0.8 g Phenylhydrazin-Hydrochlorid, 1.2 g Natriumacetat und 3 ccm Wasser im Wasserbad erhitzten, be-

gann schon nach 15—20 Minuten die Krystallisation der gelben Nadeln, die sich rasch vermehrten und dunkler färbten. Nach 1½ Stunden wurde abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen. Das dunkelgefärbte Rohprodukt wurde mit eiskaltem Aceton sorgfältig verrieben, abgesaugt und umkrystallisiert. Ausbeute 0.19 g. Zersetzungspunkt gegen 210° (korr.). Es zeigte im Pyridin-Alkohol-Gemisch nach Neuberg die für *d*-Glucosazon charakteristische Drehung, ferner bei der Elementaranalyse nach Pregl N 15.80 statt 15.64 %.

Wie schon erwähnt, hat K. Feist<sup>1)</sup> seiner sogenannten Glucogallussäure zuletzt die Formel einer Galloyl-glucose,  $C_6H_5O_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_{11}O_6$ , zugeschrieben und angenommen, daß die Gallussäure mit dem Carboxyl an die aldehydartige Gruppe der Glucose gekuppelt sei. Ein solcher Körper wäre isomer mit der eben beschriebenen Monogalloyl-glucose. Ihre Übereinstimmung beschränkt sich aber darauf, daß beide mit Gelatinelösung und Alkaloidsalzen die charakteristischen Reaktionen der Tannine nicht geben. Im Gegensatz zur Gluco-gallussäure, die in der Löslichkeit dem Tannin gleichen soll, ist unsere Galloyl-glucose in Aceton und Essigäther ziemlich wenig löslich und wird auch aus sehr konzentrierter, wäßriger Lösung durch Mineralsäuren nicht gefällt. Da weiterhin Feist an seinem Präparat die für eine Galloyl-glucose auffällige Beobachtung gemacht hat, daß sie sich bei der Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Alkali und Phenol-phthalein wie eine einbasische Säure verhält, so hielten wir es für angezeigt, unser Präparat auch darauf zu prüfen.

0.192 g getrocknete Galloyl-glucose (Mol.-Gew. 332) in 3.6 ccm Wasser gelöst, verbrauchten etwa 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge bis zur amphoteren Reaktion auf Lackmus und etwa 3.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion auf Phenol-phthalein, während 5.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Alkali äquimolekular sind. Es muß aber betont werden, daß beide Punkte recht unscharf sind. Bei 0.176 g eines anderen Präparates waren die entsprechenden Zahlen 1.1 ccm und 3.5 ccm. Nach Feist verbrauchen 0.1904 g Gluco-gallussäure (bezw. 0.2355 g) bis zur Rotfärbung des zugesetzten Phenolphthaleins 6.08 ccm  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge (bezw. 7.4 ccm).

Ähnlich wie das Monoderivat verhält sich die Trigalloyl-glucose (Mol.-Gew. 636). 0.244 g, in 5 ccm Wasser gelöst, verbrauchten 2.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge bis zur amphoteren Reaktion auf Lackmus und 8.3 ccm bis zur Rötung von Phenol-phthalein, während 3.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Alkali für 1 Molekül berechnet sind. In einem anderen Versuch verbrauchten 0.2417 g Substanz 2.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge bis zur amphoteren Reaktion auf Lackmus. Im Gegensatz dazu verhält sich bekanntlich die Gallussäure ausgesprochen wie eine einbasische Säure,

<sup>1)</sup> Ar. 251, 483 [1913].

was auch der folgende Versuch von neuem zeigt. 0.1843 g wasserhaltige Säure (Mol.-Gew. 188) verbrauchten 9.93 ccm  $\frac{N}{10}$ -Natronlauge bis zur amphoteren Reaktion auf Lackmus (während sich 9.8 ccm für 1 Mol. Alkali berechnen), und wenig mehr bis zur alkalischen Reaktion auf Phenolphthalein. Dieser Punkt ist aber wegen der raschen Färbung der Lösung nicht sehr deutlich.

#### Chebulinsäure (Eutannin).

Die von Fridolin<sup>1)</sup> in den Myrobalanen entdeckte Chebulinsäure ist einer der wenigen krystallinischen Gerbstoffe, die sich von der Gallussäure ableiten. Der Entdecker hat dafür die Formel  $C_{28}H_{24}O_{19} + H_2O$  aufgestellt und angegeben, daß das Krystallwasser bei 100° entweicht. Er hat ferner ermittelt, daß sie bei der Hydrolyse in 2 Mol. Gallussäure und eine neue Gerbsäure zerfällt. Zucker konnte er als Bestandteil der Chebulinsäure nicht nachweisen. Seine grundlegenden Beobachtungen wurden 1892 teils bestätigt, teils erweitert durch W. Adolphi<sup>2)</sup>. Dieser bestimmte die spezifische Drehung in alkoholischer Lösung und fand das Molekulargewicht nach der Siedepunktmethode ungefähr übereinstimmend mit der Formel von Fridolin, beschrieb mehrere Salze, eine amorphe Benzoylverbindung und stellte fest, daß bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure je nach der Konzentration wechselnde Mengen Gallussäure (50–70 % rohe Säure) entstehen. Er hat dabei ebenfalls keinen Zucker beobachtet. In neuerer Zeit hat sich H. Thoms an der Untersuchung der Chebulinsäure beteiligt. Seine erste vorläufige Mitteilung<sup>3)</sup> aus dem Jahre 1906 wurde vervollständigt durch eine Publikation vom Jahre 1912 unter dem Titel »Über das Eutannin«<sup>4)</sup>. Er stellte fest, daß das unter jenem Namen bekannte Handelsprodukt identisch mit der Chebulinsäure ist. Bei der Hydrolyse mit Alkali erhielt er ebenfalls Gallussäure und sogenannten Spaltgerbstoff. Über die Bildung von Traubenzucker bei dieser Zersetzung haben seine Versuche kein entscheidendes Resultat ergeben. Er hält es aber für wenig wahrscheinlich, daß Glucose in der Chebulinsäure mit Gallussäure glucosidartig verkettet ist. Thoms hat auch eine vorläufige Strukturformel für die Chebulinsäure zur Diskussion gestellt, in der auch kein Glucose-rest vorhanden ist. Eine ausführliche Untersuchung hat er endlich

<sup>1)</sup> Dissertation, Dorpat 1884; Pharm. Zeitschr. f. Rußland 23, 393 ff. [1884].

<sup>2)</sup> Ar. 230, 684 ff. [1892].

<sup>3)</sup> C. 1906, I 1829.

<sup>4)</sup> Arbeiten aus dem Pharmazeut. Institut der Universität Berlin, 9, 78 [1912].

durch seinen Schüler Wilhelm Richter<sup>1)</sup> ausführen lassen, in der viele ältere Versuche von Fridolin und Adolphi wiederholt sind und besonders das durch Diazomethan entstehende Methylderivat unter dem Namen Methyl-eutannin ausführlich beschrieben ist. Richter hat ferner die Hydrolyse durch Alkalien und Säuren vor neuem untersucht. Auch er hat keinen Traubenzucker erhalten.

Im Gegensatz hierzu fanden E. Fischer und K. Freudenberg<sup>2)</sup>, daß bei lang andauernder Hydrolyse der Chebulinsäure mit verdünnter Schwefelsäure Traubenzucker gebildet wird. Dieses nur ganz kurz erwähnte Resultat wird durch die nachfolgenden ausführlichen Mitteilungen außer Zweifel gestellt und damit der endgültige Beweis geliefert, daß die Chebulinsäure den Tanninen nahesteht.

Als Rohmaterial benutzten wir das käufliche Eutannin. Das aus Acetonlösung durch Wasser in hübschen Nadeln abgeschiedene und an der Luft getrocknete Präparat enthielt etwa 16.5 % Wasser, das schon beim dreistündigen Erhitzen auf 100° unter gewöhnlichem Druck bis auf etwa 1 % zurückging. Dieser letzte Rest entwich aber rasch bei 100° unter 15 mm Druck.

0.4102 g lufttrockne Subst. verloren bei 100° und 15 mm 0.0687 g. —  
0.4195 g lufttrockne Subst. verloren bei 100° und 15 mm 0.0694 g. — 0.3025 g  
lufttrockne Subst. verloren bei 100° und 15 mm 0.0498 g.

Gef. H<sub>2</sub>O 16.75, 16.54, 16.46.

Analyse der getrockneten Substanz:

0.1448 g Subst.: 0.2692 g CO<sub>2</sub>, 0.0469 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 50.70, H 3.63.

Dieses Resultat stimmt sowohl mit den alten Analysen des Entdeckers Fridolin, wie auch mit den späteren Analysen von Adolphi, sowie denen von Thoms und Richter überein. Zum Vergleich stellen wir die Zahlen zusammen, die sich nach der Formel der Trigalloylglucose, C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>18</sub>, der Formel der Chebulinsäure nach Fridolin und einer zweiten von Thoms und Richter in Erwägung gezogenen Formel berechnen:

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>18</sub> (636.19). Ber. C 50.93, H 3.80.

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>19</sub> (664.19). » » 50.59, » 3.64.

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>19</sub> (662.18). » » 50.74, » 3.35.

Es liegt auf der Hand, daß die Analyse hier nicht entscheiden kann.

#### Hydrolyse der Chebulinsäure mit verdünnter Schwefelsäure.

Für jeden Versuch dienten 10 g getrocknete Chebulinsäure. Sie wurden mit 100 ccm *n*-Schwefelsäure behandelt und die Produkte in derselben Weise getrennt, wie es früher beim Tannin beschrieben ist.

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 85.

<sup>2)</sup> B. 45, 918 [1912].

Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt und zum Vergleich die Beobachtungen bei der synthetischen Trigalloyl-glucose zugefügt. Ferner haben wir auch einen Versuch mit 20-prozentiger Schwefelsäure angestellt, aber das Erhitzen auf 24 Stunden beschränkt. Die Menge der gefundenen Glucose ist hier kleiner, wahrscheinlich, weil sie teilweise durch die starke Säure zerstört wurde. Die quantitativen Bestimmungen der Glucose sind, wie wir früher betont haben, mit einem ziemlich großen Fehler verbunden. Es kommt aber auch hier mehr auf den qualitativen Nachweis, als die quantitative Ermittlung an. Zuverlässiger ist, wie auch beim Tannin schon bemerkt wurde, die Bestimmung der Gallussäure.

Material	Dauer des Erhitzens mit der 10-fachen Menge $n\text{-H}_2\text{SO}_4$	Gallussäure, wasserfrei	Gerbstoffrest	Glucose in Prozenten				Summe
				polarimetrisch	titrimetrisch	gravimetrisch	Durchschnitt	
Chebulinsäure (bei 100° und 1.5 mm getrocknet)	72 Std.	49.8	30.0	10.0	10.8	13.8	11.5	91.3
	69 »	55.0	—	9.1	9.0	12.0	10.0	—
Trigalloyl-glucose	76 »	80.5	6.0	—	—	—	—	—
	74 »	82.0	6.0	16.0	12.0	12.4	13.1	101.1

Hydrolyse mit 20-prozentiger Schwefelsäure.

Chebulinsäure	24 Std.	46.1	43.9	6.6	6.3	7.0	6.6	96.6
---------------	---------	------	------	-----	-----	-----	-----	------

Man sieht aus der Tabelle, daß die Trigalloyl-glucose unter den angegebenen Bedingungen fast vollständig in Gallussäure und Zucker gespalten wird, da die Menge des Gerbstoffrestes sehr gering ist. Umgekehrt ist bei der Chebulinsäure in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen von Fridolin und seinen Nachfolgern die Zerlegung auch bei Anwendung von 20-prozentiger Schwefelsäure recht unvollständig, da die Menge der Gallussäure etwa 50 %, dagegen die des Spaltgerbstoffes etwa 30 % beträgt.

Daß der Zucker aus Chebulinsäure *d*-Glucose ist, ergibt sich aus folgenden Beobachtungen: Mit Bierhefe rasche Gärung, und die Menge der Kohlensäure entsprach ungefähr der für Traubenzucker berechneten. Das in gewöhnlicher Weise bereitete Phenylsazon schmolz nach sorgfältiger Reinigung beim raschen Erhitzen gegen 213° (korr.) unter Zersetzung, drehte in Pyridin-Alkohol-Lösung bei der von Neuberg angegebenen Konzentration <sup>1)</sup> 1.28° nach links und zeigte den richtigen Stickstoffgehalt.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$  (358.22). Ber. N 15.64. Gef. N 15.47, 15.83.

<sup>1)</sup> B. 32, 3386 [1899].

Endlich haben wir noch den Zucker in der üblichen Weise mit Salpetersäure zu Zuckersäure oxydiert und das saure Kaliumsalz der letzteren analysiert:

$C_6H_9O_8K$  (248.17). Ber. K 15.76. Gef. K 15.50.

#### Einwirkung von Diazomethan auf Chebulinsäure.

Diese Reaktion ist schon von Thoms und ausführlicher von W. Richter<sup>1)</sup> studiert worden. Letzterer gibt an, daß zur vollständigen Methylierung wiederholte Behandlung einer acetonischen Lösung mit einer ätherischen Diazomethanlösung in der Siedehitze nötig ist. Wir haben gefunden, daß man auch in der Kälte ein Präparat erhalten kann, das keine Färbung mit Eisenchlorid mehr zeigt, und wir halten diese Operation für sicherer.

20 g sorgfältig getrocknete Chebulinsäure wurden in 100 ccm trockenem Aceton gelöst, in der Kältemischung abgekühlt und eine ätherische Diazomethanlösung, die aus 50 g Nitroso-methyl-urethan hergestellt war, langsam zugefügt. Dabei fand starke Stickstoff-Entwicklung statt, und vorübergehend schied sich eine amorphe Masse ab, die sich bei wenig höherer Temperatur wieder löste. Die Flüssigkeit blieb dann 6 Stunden bei 20° stehen und war zum Schluß noch stark gelb gefärbt. Durch tropfenweisen Zusatz von Eisessig wurde das überschüssige Diazomethan zerstört und nun die Flüssigkeit sofort in 1 l Petroläther eingegossen. Hierbei entstand ein Niederschlag, der teils flockig, teils klebrig war und nach dem Abgießen der Mutterlauge und sorgfältiger Behandlung mit frischem Petroläther bald ganz bröcklig wurde. Dieses Präparat gab in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid noch eine ziemlich starke Grünfärbung. Es wurde deshalb nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator von neuem in Aceton gelöst, wiederum mit einer ätherischen Diazomethanlösung aus 30 g Nitroso-methyl-urethan 3 Stunden bei 20° behandelt und die Lösung in der eben beschriebenen Weise verarbeitet. Ausbeute 22 g.

Die farblose, amorphe, aber ganz harte und bröcklige Substanz gab jetzt mit Eisenchlorid keine Färbung mehr. Um das organische Lösungsmittel möglichst auszutreiben, wurde mit kochendem Wasser übergossen und das hierbei entstehende Öl mit dem Wasser sorgfältig verrührt. Beim Erkalten erstarrte es wieder vollständig und wurde dann zur Analyse bei 56° und 1 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1517 g Sbst.: 0.3159 g  $CO_2$ , 0.0760 g  $H_2O$ . — 0.1542 g Sbst.: 0.3205 g  $CO_2$ , 0.0731 g  $H_2O$ .

Gef. C 56.79, 56.69, H 5.61, 5.30.

Richter gibt für sein methyliertes Eutannin an:

C 56.14, 56.05, H 5.35, 5.40.

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 83 und 103 ff.

Zur optischen Untersuchung haben wir die Acetonlösung verwendet:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 5.18^\circ \times 1.8298}{1 \times 0.835 \times 0.1888} = + 60.0^\circ.$$

Die Drehung sank beim Aufbewahren, nach 6 Stdn. war  $[\alpha]_D^{18} = + 56.5^\circ$ .

Methylo-chebulinsäure und *p*-Brom-benzoylchlorid.

4 g der zuvor beschriebenen Methylverbindung, die sorgfältig getrocknet war, wurden mit 3.5 g Chinolin und 3.5 g *p*-Brom-benzoylchlorid versetzt und das Gemisch auf 70° erwärmt. Bald entstand eine wenig getrübe, schwach braune Lösung, die schon nach etwa einer Stunde Krystalle von salzsaurem Chinolin ausschied. Die Mischung wurde im ganzen 24 Stunden unter Feuchtigkeitsabschluß bei 70–80° aufbewahrt, dann der dicke Brei in Chloroform gelöst, wiederholt mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und schließlich das Chloroform unter vermindertem Druck verdampft. Der dunkle, zähe Rückstand wurde in 50 ccm heißem Alkohol gelöst, durch Abkühlen in einer Kältemischung wieder abgeschieden, die amorphe Masse abgesaugt und die ganze Operation wiederholt. Als jetzt die Substanz mit einem Gemisch von gleichen Teilen Essigäther und Petroläther ausgelaugt wurde, blieb etwas *p*-Brom-benzoesäureanhydrid zurück. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde nochmals aus Alkohol umgelöst. Das Produkt war schließlich ein schwach gelbes, amorphes Pulver. Ausbeute gut. Krystallisationsversuche hatten bisher keinen Erfolg.

0.2041 g Sbst.: 0.0453 g AgBr. — 0.2400 g Sbst.: 0.0502 g AgBr.  
Gef. Br 9.45, 8.90.

Man sieht daraus, daß die Menge des Broms viel geringer ist, als bei den auf gleiche Art dargestellten Körpern aus Tri-(trimethyl-galloyl)-glucose oder aus der methylierten Trigalloyl-glucose. Wir haben uns mit dieser Feststellung begnügt, da eine weitergehende Untersuchung über die Struktur der Chebulinsäure nicht im Rahmen unserer Arbeit lag.

#### Rückverwandlung der Tribenzoyl-glucose in Tribenzoyl-aceton-glucose.

2 g der Verbindung von Tribenzoyl-glucose mit Tetrachlorkohlenstoff<sup>1)</sup> lösten sich klar beim Übergießen mit der 40-fachen Menge trocknen Acetons, das 1 % Chlorwasserstoff enthält. Nach 16-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Lösung mittels Silbercarbonats von der Salzsäure befreit, nach der Filtration unter Zusatz

<sup>1)</sup> E. Fischer und Ch. Rund, B. 49, 100 [1916].

von etwas Silbercarbonat im Vakuum verdampft und der dicke, farblose Rückstand mit 30 ccm kochendem Ligroin aufgenommen. Aus der filtrierten Lösung fiel beim Abkühlen ein zähes Öl, das bald zu krystallisieren begann. Die Mutterlauge wurde zum nochmaligen Auskochen des Silbersalz-Rückstandes verwendet. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank konnten 1.6 g einer krystallinischen, noch etwas klebrigen Masse abgesaugt werden, das sind etwa 97 % der Theorie. Zur Reinigung genügte Umkrystallisieren aus einer Mischung von Äther und Petroläther, wobei die Substanz in farblosen, mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 119—120° erhalten wurde.

0.1591 g Sbst.: 0.3957 g CO<sub>2</sub>, 0.0776 g H<sub>2</sub>O:

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>9</sub> (532.22). Ber. C 67.64, H 5.30.

Gef. » 67.83, » 5.46.

Die optische Untersuchung ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-6.41^\circ \times 4.4352}{1 \times 0.1983 \times 1.579} = -90.8^\circ,$$

während früher  $-91.9^\circ$  gefunden ist.

Verhalten der Chebulinsäure gegen Aceton und Salzsäure.

Nachdem die Rückverwandlung der Tribenzoyl-glucose in den Acetonkörper so leicht gelungen war, schien es uns nicht überflüssig, auch das Verhalten der Chebulinsäure unter gleichen Bedingungen zu prüfen. Der Versuch ist aber ganz negativ ausgefallen.

5 g scharf getrocknete Chebulinsäure wurden in der 30-fachen Menge trockenem Aceton, das 1 % Chlorwasserstoff enthielt, gelöst und die hellgelbe Flüssigkeit 24 Stunden bei 20° aufbewahrt. Nachdem die Salzsäure durch Schütteln mit Kupferoxydul entfernt war, wurde das Filtrat nach Zusatz von etwas Kupferoxydul unter stark vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand wurde mit wenig Aceton ausgelaugt und die Acetonlösung mit Wasser versetzt. Bald schied sich die Chebulinsäure in hübschen Nadeln ab. Der allergrößte Teil der angewandten Chebulinsäure konnte so zurückgewonnen werden. Zur Identifizierung diente die Bestimmung des Krystallwassers und der Drehung.

0.3516 g lufttrockne Sbst. verloren bei 0.2 mm und 100° 0.0589 g an Gewicht.

Gef. H<sub>2</sub>O 16.75.

Dieses getrocknete Präparat zeigte folgende Drehung:

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{+0.41^\circ \times 7.9446}{1 \times 0.802 \times 0.0675} = +60.2^\circ \text{ (in Aceton).}$$

## Einwirkung von Diazomethan auf Tribenzoyl-glucose.

Für den Versuch dienten 3 g der Verbindung von Tribenzoyl-glucose mit Tetrachlorkohlenstoff, die durch wiederholtes Verdampfen im Vakuum erst mit Benzol, dann mit Aceton möglichst vom Tetrachlorkohlenstoff befreit waren. Der Rückstand wurde im Hochvakuum scharf getrocknet, dann in 15 ccm trockenem Aceton gelöst und nach Versetzen mit der ätherischen Diazomethan-Lösung aus 6 ccm Nitrosomethyl-urethan (großer Überschuß) 5 Stunden bei 18° aufbewahrt. Nun wurde die noch stark gelbe Lösung im Vakuum verdampft, der schwach gelbe, spröde Rückstand in Methylalkohol gelöst, wieder verdampft und zur Analyse bei 76° und 0.5 mm getrocknet. Dabei wurde die spröde, blättrige Masse wieder zähflüssig.

0.1464 g Sbst.: 0.3617 g CO<sub>2</sub>, 0.0668 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 67.38, H 5.11.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-0.18^\circ \times 2.5529}{1 \times 0.8178 \times 0.1775} = -3.20^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Die Drehung stieg etwas beim Aufbewahren, nach 20 Stunden war  $[\alpha]_D^{18} = -3.9^\circ$ . Unter den gleichen Bedingungen zeigt die Tribenzoyl-Tetrachlorkohlenstoff-Verbindung eine Anfangsdrehung von  $[\alpha]_D^{20} = -75.24^{(1)}$ .

Das durch Einwirkung von Diazomethan erhaltene Produkt reduziert noch sehr stark Fehlingsche Lösung. Dies spricht dafür, daß die charakteristische Zuckergruppe noch erhalten ist. Versuche, das Präparat aus Tetrachlorkohlenstoff-Lösung krystallisiert zu erhalten, hatten bisher keinen Erfolg.

Schließlich haben wir noch 1.2 g des scharf getrockneten Präparates in 2 ccm trockenem Chloroform gelöst, 72 Stunden bei 55° der Einwirkung von 1.5 g *p*-Brom-benzoylchlorid (etwa 3 Mol.) und 1.5 g Chinolin ausgesetzt und das Reaktionsprodukt in der schon mehrfach geschilderten Weise aufgearbeitet. Dabei wurde ein amorphes Präparat erhalten, das nach dem Trocknen bei 100° und 0.1 mm 22.01 % Brom enthielt.

Eine Di-(*p*-brom-benzoyl)-tribenzoyl-glucose würde die Formel C<sub>41</sub>H<sub>30</sub>O<sub>11</sub>Br<sub>2</sub> haben und 18.7 % Brom enthalten.

Es ist schwer, sich nach diesen dürftigen Resultaten ein Bild von der Wirkung des Diazomethans zu machen. Jedenfalls zeigen unsere Beobachtungen aber, daß auch unter günstigen äußeren Bedingungen die reduzierende Gruppe der Glucose durch die Behandlung mit Diazomethan nicht in eine Methylglucosid-Gruppe verwandelt wird.

<sup>1)</sup> B. 49, 101 [1916].