

**32. Emil Fischer und Hartmut Noth: Teilweise Acylierung der mehrwertigen Alkohole und Zucker. IV.¹⁾:
Derivate der *d*-Glucose und *d*-Fructose.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1917.)

Der Vorteil, den die Benutzung der Aceton-Verbindungen für die teilweise Acylierung der Zucker gewährt, ist in den früheren Mitteilungen an verschiedenen Beispielen dargelegt²⁾. Bei dem Interesse, welches speziell die Derivate des Traubenzuckers für die Biologie bieten, schien es wünschenswert, hier eine vollständige Reihe von der Monoacyl- bis zur Pentacylverbindung herzustellen. Aus experimentellen Gründen haben wir dafür die Benzoylverbindungen gewählt. Schon bekannt sind zwei stereoisomere Pentabenzoyl-glucosen³⁾ und eine Tribenzoyl-glucose, die durch eine krystallisierte Verbindung mit Tetrachlorkohlenstoff gekennzeichnet ist⁴⁾. Die übrigen, von Berthelot, Baumann u. a. erwähnten, unvollständig benzoylierten Glucosen waren offenbar Gemische⁵⁾, und selbst bei den krystallisierten Substanzen, die L. Kueny⁶⁾ als Tribenzoyl- und Tetrabenzoyl-glucose beschrieben hat, ist die Einheitlichkeit nicht sicher. Mit Hilfe der Aceton-Verbindungen ist es uns nun gelungen, die Lücken in obiger Reihe auszufüllen durch Gewinnung von krystallisierter Monobenzoyl-, Dibenzoyl- und Tetrabenzoyl-glucose, deren Bereitungsweise eine Gewähr für ihre Einheitlichkeit gibt.

Die erste entsteht aus der Monobenzoyl-diaceton-glucose, die wir ebenfalls krystallisiert erhielten, durch Abspaltung der beiden Acetonreste. Die Tetrabenzoyl-glucose gewannen wir aus der Benzobrom-*d*-glucose⁷⁾ durch Behandlung mit Silbercarbonat in acetonischer Lösung. Für die Bereitung der Dibenzoyl-glucose war folgender Umweg nötig: Diaceton-glucose wurde zunächst in das Acetylderivat ver-

¹⁾ Vorgelegt der Akad. d. Wissenschaften Berlin am 21. Dezember 1916. Siehe Sitzungsberichte 1916, 1294. Vergl. auch C. 1917, I 486.

²⁾ E. Fischer, B. 48, 266 [1915]; 49, 88, 289 [1916]; vergl. ferner Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1916, 570 (C. 1916, II 132).

³⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 2725 [1912], Skraup, M. 10, 395 [1889]; Kueny, H. 14, 336 [1890]; Panormoff, C. 1891, II 853.

⁴⁾ E. Fischer und Ch. Rund, B. 49, 100 [1916].

⁵⁾ M. Berthelot, Chimie organique fondée sur la synthèse, 1860. Darin Literaturzusammenstellung, Bd. II, S. 166 und 271; E. Baumann, B. 19, 3218 [1886].

⁶⁾ H. 14, 330 f. [1890].

⁷⁾ E. Fischer und B. Helferich, A. 383, 88 [1911].

wandelt, und daraus durch Abspaltung von einem Acetonrest die kristallisierte Monacetyl-monaceton-glucose bereitet. Diese nimmt bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Pyridin leicht zwei Benzoylgruppen auf. Die so entstehende, gut kristallisierende Acetyl-dibenzoyl-aceton-glucose verliert nun bei partieller Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren nicht allein den Acetonrest, sondern auch das Acetyl und verwandelt sich in Dibenzoyl-glucose, die ebenfalls kristallisiert. Wie man sieht, wird hier neben der Abspaltung des Acetons ein neuer Kunstgriff benutzt, der auf der leichteren Lösung des Acetyls gegenüber den fester haftenden Benzoylgruppen beruht, und man darf hoffen, daß ersich auch in anderen, ähnlichen Fällen bewähren wird.

Wir stellen die jetzt sicher bekannten sechs Benzoylderivate der Glucose in folgender Tabelle zusammen:

	Schmp. (korr.)	[α] _D in etwa 5-prozentiger alkoholischer Lösung	
		nach 10 Minuten	nach 1—6 Tagen
Monobenzoyl-glucose + H ₂ O . .	104—106°	+ 47.3°	+ 49.3°
Dibenzoyl-glucose	145—146°	+ 56.2°	+ 66.7°
Tribenzoyl-glucose + CCl ₄ . .	65—80° unscharf	— 81.1° rasch veränderlich	— 95.3°
Tetrabenzoyl-glucose + Pyridin	103—104°	+ 62.1°	+ 59.7°
Tetrabenzoyl-glucose	119—120°	+ 70.6°	—
Pentabenzoyl-glucose α	157—177° unscharf	+ 107.6°	in Chloroform (a. u. O.)
Pentabenzoyl-glucose β	187 unscharf	+ 23.7°	

Mit Ausnahme der Pentaverbindungen enthalten alle diese Stoffe die reduzierende Gruppe der Glucose in freiem Zustand.

So erfreulich es auch ist, nunmehr eine solche Reihe zu kennen, so bescheiden müssen andererseits die Resultate noch erscheinen, wenn man sie mit der großen Zahl von isomeren Substanzen vergleicht, welche die Theorie voraussieht; denn allein an Strukturisomeren sind möglich 5 Monobenzoyl- und 5 Tetrabenzoylderivate, ferner 10 Dibenzoyl- und 10 Tribenzoylverbindungen; mit Einschluß der Pentabenzoyl-glucose also 31 Formen, die sich noch verdoppeln, wenn man die Stereoisomerie der α - und β -Glucose mit in Betracht zieht.

Immerhin ist auch das bisherige Resultat für die Biologie von einigem Nutzen, da die Kenntnis der synthetischen Stoffe ihre Auf-

suchung unter den natürlichen Körpern erleichtern wird. Wir können dafür gleich ein praktisches Beispiel anführen. Unsere synthetische Monobenzoyl-glucose ist enthalten in dem amorphen Vacciniin, das C. Griebel¹⁾ in den Preiselbeeren gefunden und bereits als Monobenzoyl-glucose angesprochen hat. Der Beweis dafür ist uns wiederum gelungen durch Benutzung der Aceton-Verbindungen, die aus der Benzoyl-glucose durch Behandlung mit acetonischer Salzsäure regeneriert werden können, und die leichter krystallisieren als die Monobenzoyl-glucose selbst. Die allgemeine Verwendung dieser Methode für die Isolierung von mehrwertigen Alkoholen oder Zuckern und ihren Derivaten aus natürlichen Gemischen pflanzlichen oder tierischen Ursprungs werden wir später besprechen.

Bei den Benzoylderivaten der Fructose sind unsere Beobachtungen lückenhafter geblieben. Wir haben zwar eine Reihe von Benzoyl-, *p*-Brom-benzoyl- und Acetyl-aceton-Derivaten der Fructose rein erhalten, aber die Gewinnung von krystallisierter Monobenzoyl- und Tribenzoyl-fructose ist noch nicht möglich gewesen.

Besser war der Erfolg bei folgenden Galloylderivaten: Die Diaceton-fructose nimmt leicht eine Triacetyl-galloyl-Gruppe auf. Durch Einwirkung von Alkali lassen sich, geradeso wie bei dem entsprechenden Glucosederivat²⁾, die drei Acetylgruppen abspalten, und es entsteht die krystallisierte Galloyl-diaceton-fructose. Aus ihr wurde durch weitere Abspaltung der beiden Acetongruppen die Monogalloyl-fructose bereitet. Als schön krystallisierter Stoff verdient sie Beachtung, denn unter den zahlreichen Galloylderivaten der Zucker und mehrwertigen Alkohole, die synthetisch bereitet wurden, befand sich bisher nur eine einzige krystallisierte Substanz. Das ist die Penta-(trimethyl-galloyl)- β -glucose, die durch Einwirkung von Trimethyl-galloylchlorid auf β -Glucose gewonnen wurde³⁾.

Die Monogalloyl-fructose gleicht durchaus der amorphen Monogalloyl-glucose, und ihre Nichtfällbarkeit durch Leimlösung bestätigt besonders auch die frühere Beobachtung⁴⁾, daß eine einzige Galloylgruppe nicht genügt, um die Zucker in Gerbstoffe zu verwandeln.

¹⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 19, 241—252 [1910].

²⁾ E. Fischer und M. Bergmann, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1916, 581; vergl. C. 1916, II 134; B. 51, 298 [1918].

³⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 47, 2501, 2489 [1914].

⁴⁾ E. Fischer und M. Bergmann, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1916, 581; B. 51, 298 [1918].

Benzoyl-diaceton-glucose, $C_6H_7O_6 \cdot (C_3H_6)_2C_7H_5O$.

Wie früher berichtet ¹⁾, wurde diese Verbindung schon 1914 von Hrn. Kálmán v. Fodor im hiesigen Institut als Öl erhalten, das im Hochvakuum unzersetzt destillierte, dessen Analyse aber keine scharfen Zahlen gab. Wir haben die Verbindung kristallisiert und dadurch rein erhalten.

Für ihre Darstellung werden 10 g Diaceton-glucose mit 5.7 g Chinolin und 5.5 g Benzoylchlorid im verschlossenen Gefäß bei 50–55° aufbewahrt. Allmählich scheidet sich Chinolin-Hydrochlorid ab, und schließlich wird die ganze Masse fest. Nach 2½–3 Tagen wird mit Wasser und Äther bis zur Lösung geschüttelt, dann die ätherische Schicht durch sukzessives Waschen mit 2-prozentiger Schwefelsäure, 2-prozentiger Kaliumbicarbonat-Lösung und Wasser gereinigt, schließlich filtriert und unter geringem Druck verdampft. Löst man den zähflüssigen Rückstand in wenig Aceton und läßt diese Lösung langsam im Exsiccator verdunsten, so entsteht eine schwach gelbe, größtenteils kristalline Masse. Zur Reinigung löst man in etwa 70 ccm heißem Ligroin (Sdp. 90°), wobei eine kleine Menge (0.5–1 g) eines gelblichen Pulvers zurückbleibt. Die Lösung wird mit etwas Tierkohle gekocht, filtriert, auf etwa 1/5 ihres Volumens eingeengt, abgekühlt und geimpft, wobei bald Krystallisation erfolgt. Bei Aufarbeitung der Mutterlauge betrug die Ausbeute an fast reinem Produkt 12.6 g oder 90% der Theorie.

Bei der Darstellung der Benzoyl-diaceton-glucose kann an Stelle des Chinolins auch Pyridin verwendet werden.

Zur Analyse war noch zweimal in derselben Weise umkristallisiert und im Hochvakuum bei 57° und 0.5 mm getrocknet.

0.1607 g Sbst.: 0.3707 g CO₂, 0.0977 g H₂O.

C₁₉H₂₄O₇ (364.19). Ber. C 62.60, H 6.64.

Gef. » 62.91, » 6.80.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-2.000 \times 1.5140}{1 \times 0.8068 \times 0.0755} = -49.7^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-2.000 \times 1.7385}{1 \times 0.8065 \times 0.0869} = -49.6^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Die Substanz schmilzt nach Sintern von 60° ab bei 63–64° (korr.). Sie destilliert im Hochvakuum unzersetzt. Auch bei gewöhnlichem Druck kann sie in kleiner Menge destilliert werden. Sie schmeckt mäßig bitter und reduziert die Fehlingsche Lösung nicht. In Wasser ist sie sehr schwer löslich, dagegen löst sie sich recht leicht in den gewöhnlichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin.

Benzoyl-monaceton-glucose, $C_6H_9O_6(C_3H_6)C_7H_5O$.

10 g Benzoyl-diaceton-glucose werden in 45 ccm Alkohol von 50° gelöst, mit 15 ccm 2-n. Schwefelsäure von 50° vermischt und 70 Minuten bei 50°

¹⁾ E. Fischer, B. 48, 268 [1915].

aufbewahrt. Die gekühlte Lösung wird dann mit *n*-Natronlauge gegen Lackmus neutralisiert, unter geringem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Essigäther ausgekocht. Der filtrierte Essigäther hinterläßt beim Verdampfen unter vermindertem Druck eine krystallinische Masse, die zum größten Teil aus Benzoyl-monaceton-glucose besteht, aber auch noch etwas Benzoyl-diaceton-glucose enthalten kann. Um diese zu entfernen, wird mit trockenem Äther ausgelaugt, worin die Benzoyl-monaceton-glucose sehr schwer löslich ist. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus heißem Methylalkohol erhält man ein reines Präparat. Ausbeute 6.8 g entsprechend 76 % der Theorie.

Zur Analyse war nochmals aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert und unter 11 mm bei 100° getrocknet.

0.1530 g Sbst.: 0.3327 g CO₂, 0.0864 g H₂O. — 0.1569 g Sbst.: 0.3396 g CO₂, 0.0890 g H₂O.

C₁₆H₂₀O₇ (324.16). Ber. C 59.23, H 6.22.
Gef. » 59.30, 59.03, » 6.32, 6.35.

Für die optische Untersuchung diente die Lösung in Äthylalkohol, die aber nur 1/2-prozentig hergestellt werden konnte. Infolgedessen sind die Ablesungsfehler von verhältnismäßig großem Einfluß auf den Wert der spezifischen Drehung:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+0.059^\circ \times 3.8250}{2 \times 0.0191 \times 0.7944} = +7.4^\circ.$$

Zwei weitere Bestimmungen ergaben (Gehalt 0.535 %): $[\alpha]_D^{20} = +8.5^\circ$ und (Gehalt 0.493 %) $[\alpha]_D^{14} = +7.6^\circ$.

Die reine Benzoyl-monaceton-glucose schmilzt bei 195—197° (korr.) ohne Bräunung und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

Sie ist in kaltem Wasser, Äther, Petroläther sehr schwer löslich, auch von kaltem Alkohol wird sie nur wenig aufgenommen. Viel leichter löst sie sich in der Hitze in Alkohol, Aceton, Essigäther und Chloroform. Auch von warmem Eisessig wird sie ziemlich leicht gelöst.

Die

Verwandlung in Tribenzoyl-aceton-glucose

geht unter den gewöhnlichen Bedingungen so glatt von statten, daß sie mit recht kleinen Mengen durchgeführt werden kann. 0.3 g Benzoyl-monaceton-glucose wurden mit 0.29 g (2.2 Mol.) Benzoylchlorid und zur Lösung mit einem Überschuß von Chinolin (0.6 g) 14 Stunden bei 60° aufbewahrt. Dabei erstarrte die Masse krystallinisch. Nachdem sie mit Wasser und Äther in Lösung gebracht worden war, wurde der abgehobene ätherische Teil mit 1-prozentiger Schwefelsäure und Wasser gewaschen, filtriert und nach Zusatz von etwas Ligroin

verdunstet. Dabei krystallisierten farblose Nadelchen. Sie wurden nach dem Absaugen wieder in Äther gelöst und mit 12-prozentiger Kaliumbicarbonat-Lösung mehrere Stunden geschüttelt, um Spuren von Benzoylchlorid zu entfernen. Die abgehobene ätherische Schicht wurde mit Wasser gewaschen, filtriert und nach Ligroinzusatz erneut krystallisiert. Ausbeute 0.3 g oder 61 % der Theorie.

Das Präparat zeigte den Schmp. 120—121° (korr.), die optischen Eigenschaften (gefunden $[\alpha]_D^{19} = -92.0^\circ$ in Tetrachlorkohlenstoff) und die Zusammensetzung der früher beschriebenen Tribenzoyl-monaceton-glucose¹⁾).

Monobenzoyl-glucose, $C_6H_{11}O_6 \cdot C_7H_5O$.

Für ihre Darstellung kann man sowohl die Benzoyl-diaceton-glucose wie die Benzoyl-monaceton-Verbindung als Ausgangsmaterial benutzen. Die Arbeitsweise ist die gleiche, nur geht im zweiten Falle die Reaktion etwas rascher von statten. Das bequemere Ausgangsmaterial bildet natürlich die Diacetonverbindung.

Man löst 15 g bei 70° in 150 ccm 50-prozentiger Essigsäure und fügt 150 ccm *n*-Schwefelsäure und 75 ccm Wasser von derselben Temperatur zu. Dabei scheidet sich ein Öl aus. Bewahrt man jetzt das Gemisch unter häufigem Umschütteln 4 Stunden bei 70° auf, so geht das Öl größtenteils wieder in Lösung, und die Flüssigkeit reduziert zum Schluß sehr stark die Fehling'sche Lösung. Sie wird nach dem Abkühlen mit reinem Bariumcarbonat neutralisiert, filtriert und der schlammige Rückstand sorgfältig mit Alkohol und Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird unter geringem Druck zur Trockne verdampft und mit viel Aceton ausgelaugt, wobei das Bariumacetat zurückbleibt. Beim Verdunsten des Acetons hinterbleibt gewöhnlich eine amorphe Masse. Wir haben daraus zuerst Krystalle erhalten durch Lösen in heißem Essigäther und Verdunsten im Exsiccator, wobei sich lange, weiße Strähnen bilden, die zum größeren Teil aus dem krystallisierten Hydrat der Benzoyl-glucose bestehen, aber auch etwas amorphe, wasserfreie Substanz enthalten. Bequemer zur Reinigung ist die Krystallisation aus Aceton, wobei man das krystallisierte Hydrat erhält. Dasselbe scheidet sich manchmal direkt in derben, glänzenden Krystallen ab, wenn man die eben erwähnte acetonische Lösung des Rohproduktes auf ungefähr 15 ccm einengt und längere Zeit stehen läßt. Rascher erfolgt die Krystallisation natürlich beim Impfen. Zur Reinigung der Krystalle löst man in etwa der 10-fachen Menge warmem Aceton und läßt nach dem Impfen bei Zimmertemperatur stehen. Die Ausbeute an umkrystallisiertem Hydrat betrug bei gut geleiteter Operation die Hälfte der angewandten Diacetonverbindung oder 60 % der Theorie.

Zur Analyse war das Präparat nochmals umkrystallisiert und 4 Stunden im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

¹⁾ E. Fischer und Ch. Rund, B. 49, 99 [1916].

0.1520 g Sbst.: 0.2862 g CO₂, 0.0834 g H₂O. — 0.1623 g Sbst. (nochmals umkrystallisiert): 0.3052 g CO₂, 0.0881 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₇ + H₂O (302.14). Ber. C 51.63, H 6.00.

Gef. » 51.35, 51.29, » 6.14, 6.07.

Zur optischen Untersuchung diente die wäßrige, zum Vergleich mit den anderen Benzoyl-glucosen die alkoholische Lösung.

In Wasser:

$$\text{nach 10 Minuten: } [\alpha]_{\text{D}}^{21} = \frac{+ 4.59^{\circ} \times 3.1085}{2 \times 0.1542 \times 1.011} = + 45.76^{\circ},$$

$$\text{nach 24 Stunden: } \alpha = + 4.47^{\circ}, \quad [\alpha]_{\text{D}}^{21} = + 44.57^{\circ}.$$

Ein zweites Präparat gab nach 10 Minuten $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = + 46.3^{\circ}$, nach 24 Std. = + 44.9°.

In Alkohol:

$$\text{nach 10 Minuten: } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+ 1.88^{\circ} \times 2.2312}{1 \times 0.1093 \times 0.811} = + 47.32^{\circ}$$

(zweites Präparat + 47.2°),

$$\text{nach 24 Stunden: } \alpha = + 1.96^{\circ}, \quad [\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 49.34^{\circ}$$

(zweites Präparat + 49.9°).

Das Hydrat hat keinen konstanten Schmelzpunkt, es beginnt gegen 95° zu sintern und schmilzt gegen 104—106° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich gegen 120° aufbläht und bei höherer Temperatur langsam bräunt.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde im Hochvakuum bei 56° getrocknet. Dabei geht aber das Wasser sehr langsam weg.

314.4 mg verloren bei 56° und 0.2 mm binnen 6 Tagen 19.3 mg.

C₁₃H₁₆O₇ + H₂O (302.14). Ber. H₂O 5.96. Gef. H₂O 6.14.

Bei weiterem 10-stündigem Trocknen betrug der Gewichtsverlust nur mehr 0.3 mg.

Die wasserfreie Benzoyl-glucose gab folgende Zahlen:

0.1438 g Sbst.: 0.2874 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 0.1141 g Sbst. (anderer Darstellung): 0.2300 g CO₂, 0.0588 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₇ (284.13). Ber. C 54.90, H 5.68.

Gef. » 54.51, 54.98, » 5.93, 5.77.

Die wasserfreie Substanz ist amorph und hygroskopisch, während das krystallisierte Monohydrat diese Eigenschaft nicht hat. Wasserfreie Verbindung und Hydrat sind in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Sie lösen sich auch leicht in Aceton und Methylalkohol, ziemlich leicht in Alkohol, warmem Essigäther und Pyridin, dagegen schwer in Benzol, Chloroform und fast gar nicht in Äther oder Petroläther. Die wäßrige Lösung reagiert neutral und schmeckt stark bitter. Die Substanz reduziert die Fehlingsche Lösung nahezu ebenso stark wie die entsprechende Menge Glucose. Mit alkoholischer Kalilauge gibt sie sehr bald den Geruch nach Benzoesäure-äthylester.

Durch Erhitzen mit *n.* Salzsäure auf dem Wasserbade wird die Benzoyl-glucose ziemlich rasch in Benzoesäure und Traubenzucker gespalten. Schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde läßt sich Benzoesäure in reichlicher Menge nachweisen.

Bei der amorphen *p*-Brombenzoyl-glucose wurde früher¹⁾ die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß schon beim Erhitzen auf 100° ziemlich rasch starke Abnahme des Reduktionsvermögens eintritt und ein in Wasser sehr schwer lösliches, amorphes Produkt entsteht, das ein Molekül Wasser weniger zu enthalten scheint. Wir haben mit dem alten Präparate den Versuch mit dem gleichen Ergebnis wiederholt. Im Gegensatz dazu zeigte die kristallisierte Monobenzoyl-glucose beim mehrstündigen Erhitzen auf 100° keine wesentliche Veränderung, vor allen Dingen keine Abnahme des Reduktionsvermögens. Selbst bei zweistündigem Erhitzen auf 110—120° wurde nur die Bildung von wenig Benzoesäure beobachtet. Worauf dieser Unterschied zwischen der Benzoyl- und der *p*-Brom-benzoylverbindung, die nach der Synthese die gleiche Struktur haben sollten, beruht, ist nicht klar. Man kann nur vermuten, daß das amorphe *p*-Brombenzoyl-derivat entweder eine andere Konfiguration hat, oder daß die darin enthaltenen Verunreinigungen katalytisch die erwähnte Veränderung hervorrufen.

Rückverwandlung in Benzoyl-diaceton-glucose. Löst man die Monobenzoyl-glucose oder ihr Hydrat in der 20-fachen Menge trockenem Aceton, das 1% Chlorwasserstoff enthält, und läßt bei Zimmertemperatur stehen, so ist nach 2 Tagen das Reduktionsvermögen verschwunden. Zur Isolierung der Aceton-Verbindung neutralisiert man mit Silbercarbonat, verdampft das Filtrat unter Zusatz von etwas Silbercarbonat unter vermindertem Druck, extrahiert den Rückstand wieder mit trockenem Aceton und verdampft abermals. Aus dem zurückbleibenden gelblichen Öl läßt sich die Benzoyl-diaceton-glucose in sehr guter Ausbeute auf die früher beschriebene Weise kristallisiert gewinnen. Sie wurde durch den Schmp. 62—63° (korr.) und eine Mikrodrehung $[\alpha]_D^{20} = +47^\circ$ identifiziert.

Verhalten der Monobenzoyl-glucose gegen Phenylhydrazin. In kalter, wäßriger Lösung vereinigen sich beide zu einem Produkt von der Zusammensetzung des Hydrazons. Für dessen Bereitung werden 0.5 g Benzoyl-glucose in 20 ccm Wasser gelöst und eine klare Mischung von 0.75 g Phenylhydrazin-Hydrochlorid und 1.5 g kristallisiertem Natriumacetat in 5 ccm Wasser zugegeben. Das Gemisch färbt sich schnell gelb und wird dann trübe durch Ausschei-

¹⁾ E. Fischer und Ch. Rund, B. 49, 105 [1916].

zung eines Öles. Dieses erstarrt bei längerem Aufbewahren, schneller bei längerem Schütteln mit demselben Volumen Wasser, teilweise krystallinisch. Rascher erfolgt die Krystallisation beim Impfen. Nach Entfernen der wäßrigen Lösung wird die teilweise feste Masse mit Äther gewaschen, wobei das Öl in Lösung geht, und die Krystalle durch Lösen in wenig warmem Methylalkohol und Zusatz der gleichen Menge Wasser wieder abgeschieden. Man erhält so hellgelbe, schräg abgeschnittene, schmale Prismen, welche die Zusammensetzung des Phenylhydrazons haben. Die Ausbeute ist schlecht, sie beträgt etwa 0.1 g. Das Hauptprodukt bleibt ölig, vielleicht ist es ein isomeres Phenylhydrazon.

Zur Analyse war bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet:

0.0764 g Sbst.: 0.1703 g CO₂, 0.0402 g H₂O.

Stickstoffbestimmung nach Pregl (anderes Präparat):

8.93 mg Sbst.: 0.595 ccm N (20°, 760 mm über 50% KOH).

C₁₉H₂₂O₆N₂ (374.20). Ber. C 60.93, H 5.93, N 7.50.

Gef. » 60.79, » 5.89, » 7.76.

Mikrodrehung in Pyridin:

$$\text{nach 23 Minuten } [\alpha]_D^{20} = \frac{+0.142^{\circ} \times 0.30965}{0.5 \times 0.00806 \times 0.982} = +11.1^{\circ}$$

$$\text{nach 7 Stunden } \alpha = +0.16^{\circ}, \quad [\alpha]_D^{20} = +12.5^{\circ}.$$

Die Substanz beginnt im Capillarrohr gegen 140° zu sintern und schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 146—147° (korr.) zu einer rotbraunen Flüssigkeit, die sich bald nachher unter Aufblähen zersetzt. Sie schmeckt stark bitter, löst sich sehr schwer in Wasser, auch schwer in Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther, leichter in Alkohol und Pyridin. Mit alkoholischer Natronlauge gibt sie deutlichen Geruch von Benzoesäure-äthylester.

Komplizierter verläuft die Einwirkung des Phenylhydrazins in der Hitze. Werden 0.5 g Benzoyl-glucose, 1 g Phenylhydrazin-Hydrochlorid und 1.5 g Natriumacetat mit 3.5 ccm Wasser auf dem Wasserbad erwärmt, so tritt rasch Lösung, Gelbfärbung und Abscheidung eines Öles ein. Nach etwa einer halben Stunde ist die ölige Schicht dunkelbraun, später schwärzlich und teilweise krystallinisch. Nach $\frac{5}{4}$ Stunden wurde abgesaugt, mit warmem Wasser, dann mit kaltem Aceton gewaschen, wobei der ölige und dunkle Teil sich löste, und der Rückstand von 0.15 g aus 60-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Das Präparat besaß dann alle Eigenschaften des Phenylglucosazons.

Nach dem geschilderten Verlaufe der Reaktion ist es möglich, daß zuerst ein benzyliertes Phenylglucosazon entsteht, das nachträg-

lich der Spaltung in Benzoesäure und Phenylglucosazon unterliegt. Wir haben uns aber vergeblich bemüht, den Beweis dafür zu finden.

Die Bildung des Phenylglucosazons aus der Benzoyl-glucose erinnert an die gleiche Verwandlung der Galloyl-glucose¹⁾, nur erfolgt im letzten Falle die Reaktion rascher, und das Produkt ist von vornherein viel reiner.

Vergleich der Monobenzoyl-glucose mit dem Vacciniin.

Wie schon erwähnt, hat C. Griebel²⁾ vor sechs Jahren aus dem Saft der Preiselbeeren in geringer Menge einen Stoff isoliert, den er Vacciniin nannte und als eine Monobenzoyl-glucose ansprach. Allerdings gelang ihm die Krystallisation nicht, und auch auf die Analyse des amorphen Präparates, das zudem noch etwas Asche enthielt, mußte er verzichten, aber die Hydrolyse durch Alkali gab Benzoesäure und *d*-Glucose ungefähr in äquivalenter Menge. Ferner erhielt er durch Phenylhydrazin ein krystallisiertes Derivat von der Zusammensetzung eines Phenylhydrazons, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_{11}O_5 : N_2H \cdot C_6H_5$, das bei 135—136° schmolz. Endlich fand er die spezifische Drehung des amorphen Vacciniins in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = +48^\circ$. Man sieht daraus, daß das Vacciniin manche Ähnlichkeit mit unserer synthetischen Monobenzoyl-glucose zeigt; denn die Differenz im Schmelzpunkt des Phenylhydrazons, die etwa 11° beträgt, ist nicht groß genug, um die Verschiedenheit zu beweisen, da die Schmelzpunkte solcher Hydrazone durch geringe Verunreinigungen stark beeinflusst werden. Da auch in den Löslichkeitsverhältnissen, dem Geschmack und dem Verhalten gegen Fehlingsche Lösung zwischen dem natürlichen und künstlichen Stoff große Ähnlichkeit besteht, so haben wir geglaubt, einen Vergleich beider vornehmen zu sollen. Leider waren wir nicht in der Lage, das Vacciniin aus Preiselbeersaft selbst zu isolieren, aber Hr. Griebel hatte die Freundlichkeit, uns den Rest seiner Präparate zur Verfügung zu stellen. Das eine war eine wäßrige Lösung von Rohvacciniin, die beim Verdunsten etwa 0.9 g hinterließ, das zweite eine alkoholische Lösung von reinem Vacciniin mit einem Gehalt von 0.2 g. Es ist möglich, daß bei dem jahrelangen Aufbewahren der Lösungen eine teilweise Veränderung des Stoffes stattgefunden hat. In der Tat war es uns nicht möglich, aus diesen beiden Präparaten durch Impfen mit unserem krystallisierten Stoffe die Benzoyl-glucose krystallisiert abzuschneiden. Dagegen ist es gelungen, aus dem

¹⁾ E. Fischer und M. Bergmann, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. 1916, 586; B. 51, 298 [1918].

²⁾ Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahr.- u. Genußmittel 19, 241—252 [1910].

Rückstand der wäßrigen Lösung durch Acetonnylierung auf folgende Weise Benzoyl-monaceton-glucose zu erhalten:

Die durch Verdunsten der wäßrigen Lösung erhaltene amorphe, hygroskopische Masse im Gewicht von 0.94 g wurde mit 30 ccm trockenem Aceton, das 1 % Chlorwasserstoff enthielt, übergossen und mechanisch durchgearbeitet. Dabei ging der größte Teil in Lösung, während eine zähe, bräunliche, stark reduzierende Masse zurückblieb. Die acetonische Lösung hatte nach 14-stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur die Fähigkeit, Fehlingsche Lösung zu reduzieren, verloren. Nach weiterem 2-tägigen Stehen wurde sie mit Silbercarbonat neutralisiert, das Filtrat unter Zusatz von wenig Silbercarbonat unter vermindertem Druck zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Aceton ausgelaugt und das Filtrat im Exsiccator verdunstet. Der Rückstand (0.97 g) war ein Gemisch von viereckigen Plättchen mit einem gelblichen Öle, die sich beide in Ligroin kaum lösten. Die Gesamtmasse wurde in warmem Methylalkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser die Abscheidung der Krystalle bewerkstelligt. Ausbeute 0.25 g. Die völlige Reinigung der noch gefärbten Krystalle gelang, allerdings unter erheblichem Verlust, durch mehrmaliges Umlösen aus wenig warmem Methylalkohol unter Behandlung mit Tierkohle. Schließlich erhielten wir etwa 35 mg feine, farblose Nadeln, die ab 195° sinterten und den Schmp. 201—202° (korr.), die Löslichkeitsverhältnisse und auch die spezifische Drehung der zuvor beschriebenen Benzoyl-monaceton-glucose besaßen.

Hr. Prof. F. Pregl in Graz hatte die Güte, mit dem Präparat zwei Mikroanalysen ausführen zu lassen, und stellte uns die von Hrn. Dr. Lieb erhaltenen Werte zur Verfügung.

I. 4.486 mg Sbst.: 9.615 mg CO₂, 2.44 mg H₂O. — II. 4.345 mg Sbst.: 9.305 mg CO₂, 2.32 mg H₂O.

Das Präparat enthielt noch 0.4 % Asche. Wenn man danach obige Zahlen korrigiert, so ergeben sich Werte, die mit der Formel leidlich übereinstimmen.

C₁₆H₂₀O₇ (324.16). Ber. C 59.23, H 6.22.
Gef. » 58.69, 58.64, » 6.11, 6.00.

Wir sind deshalb überzeugt, daß die aus dem Vacciniin erhaltene Aceton-Verbindung mit der synthetischen Benzoyl-monaceton-glucose identisch ist. Daraus ergibt sich ferner, daß das Vacciniin, welches wir von Hrn. Griebel erhielten, die gleiche Monobenzoyl-glucose enthält, die von uns synthetisch bereitet wurde. Andererseits muß man aber aus der schlechten Ausbeute an Benzoyl-monaceton-glucose den Schluß ziehen, daß noch erhebliche Mengen anderer Stoffe zugegen waren. Ob das auch für das frische Präparat, wie es von Hrn.

Griebel beschrieben wurde, zutrifft, können wir nicht sagen. Es wäre aber immerhin möglich, daß in den Preiselbeeren verschiedene Monobenzoyl-glucosen enthalten sind, und wir beabsichtigen deshalb, nach Beendigung des Krieges den frischen Preiselbeersaft darauf zu prüfen.

Unter den angewendeten Versuchsbedingungen hätte allerdings aus der Monobenzoyl-glucose nicht die Monaceton-, sondern die Diacetonverbindung entstehen müssen. Wir vermuten deshalb, daß durch irgend einen Zufall, vielleicht durch eine Spur von Säure, die ursprünglich entstandene Diacetonverbindung in die Benzoyl-monaceton-glucose zurückverwandelt wurde, deren Isolierung oben beschrieben ist. Jedenfalls zeigt unser positives Resultat die Vorteile, welche die vorher schon besprochene Acetonilyierungsmethode zur Isolierung von Zuckerderivaten aus natürlichen Gemischen organischer Stoffe hat.

Das gleiche Verfahren dürfte sich auch in anderen Fällen zur Isolierung von manchen mehrwertigen Alkoholen oder Zuckern aus komplizierten Gemischen, z. B. pflanzlichen oder tierischen Säften, eignen, da die Aceton-Verbindungen ganz andere Löslichkeitsverhältnisse besitzen, als die Ausgangsmaterialien. Wir haben darüber bereits einige Versuche angestellt und beabsichtigen, später das Ergebnis ausführlicher mitzuteilen.

Tetra benzoyl-glucose, $C_6H_8O_6(C_7H_5O)_4$.

Ähnlich der Tetraacetyl-glucose entsteht sie aus der Benzobrom-*d*-glucose¹⁾ durch Behandlung mit Silbercarbonat. Zu dem Zweck löst man 10 g Benzobrom-*d*-glucose, die nicht krystallisiert zu sein braucht, in 30 ccm Aceton, fügt $\frac{1}{2}$ ccm Wasser und 7 g frisch dargestelltes Silbercarbonat zu und schüttelt $\frac{5}{4}$ Stunden auf der Maschine, wobei es nötig ist, von Zeit zu Zeit die frei werdende Kohlensäure abzulassen. Die halogenfreie, farblose Flüssigkeit wird über ein mit Tierkohle gedichtetes Filter abgesaugt, mit Aceton nachgewaschen und das Filtrat unter stark vermindertem Druck verdunstet. Der Rückstand ist eine farblose, amorphe, blasige Masse, und die Ausbeute ist fast quantitativ (8.7 g).

Zur Analyse wurde zwei Tage im Hochvakuum bei Zimmer-temperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1435 g Sbst.: 0.3596 g CO_2 , 0.0644 g H_2O .

$C_{34}H_{36}O_{10}$ (596.22). Ber. C 68.43, H 4.73.

Gef. » 68.34, » 5.02.

¹⁾ E. Fischer und B. Helferich, A. 393, 88 [1911].

Dieses amorphe Präparat ist sehr wahrscheinlich ein Gemisch von zwei Stereoisomeren, deren Entstehung aus der Bromverbindung nichts Überraschendes hat. Dementsprechend besitzt es auch keinen bestimmten Schmelzpunkt. Es begann schon gegen 75° zu sintern, schmolz dann allmählich bei 105—110° und zeigte schon bei 130° Blasenbildung. Auch das optische Verhalten steht damit in Einklang, denn die alkoholische Lösung zeigt deutliche Mutarotation.

$$\text{Nach 10 Minuten: } [\alpha]_{\text{D}}^{17} = \frac{+1.88^{\circ} \times 1.9337}{1 \times 0.0937 \times 0.8054} = +48.17^{\circ},$$

$$\text{nach 3 Tagen: } \alpha = +2.47^{\circ}, \quad [\alpha]_{\text{D}}^{17} = +63.29^{\circ}.$$

Die amorphe Tetrabenzoyl-glucose ist in Wasser fast unlöslich. Auch in kaltem, verdünntem Alkali löst sie sich, im Gegensatz zu der entsprechenden Tetraacetyl-glucose¹⁾, kaum. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, ist sie leicht löslich.

Die Gewinnung der krystallisierten Tetrabenzoyl-glucose hat einige Mühe gekostet. Zwar erhält man leicht Krystalle aus Methylalkohol oder aus Pyridin, aber in beiden Fällen entstehen Additionsprodukte. Dagegen haben wir die reine, krystallisierte Substanz auf folgende Weise aus Ligroin erhalten:

Das amorphe Präparat wird in viel heißem Ligroin (Sdp. 90—120°) gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich zunächst Öl ab, und aus der filtrierten Flüssigkeit fallen beim Stehen feine, farblose Nadelchen aus, die oft zentrisch angeordnet sind. Sie wurden abfiltriert, dann im Exsiccator über Paraffin und zum Schluß bei 78° im Hochvakuum getrocknet, wobei zwar Gewichtsverlust, aber keine Verwitterung bemerkbar war.

0.1535 g Subst.: 0.3853 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1710 g Subst. (anderes Präparat): 0.4289 g CO₂, 0.0771 g H₂O.

C₃₄H₂₈O₁₀ (596.22). Ber. C 68.43, H 4.73.
Gef. » 68.46, 68.40, » 4.78, 5.04.

Das Präparat schmolz nach geringem Sintern bei 119—120° (korr.) zu einer zähen Flüssigkeit. Die alkoholische Lösung zeigte bei anderthalbtägigem Aufbewahren keine Mutarotation:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{21} = \frac{+3.01^{\circ} \times 1.7819}{1 \times 0.0943 \times 0.806} = +70.6^{\circ}.$$

Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß das Präparat einheitlich ist.

¹⁾ E. Fischer und K. Delbrück, B. 42, 2779 [1909].

Will man die Tetrabenzoyl-glucose aus Methylalkohol kristallisieren, so löst man das amorphe Rohprodukt in der doppelten Menge warmen Methylalkohols und läßt langsam eindunsten. Dabei scheiden sich lange, biegsame, oft kugelig angeordnete Nadeln ab. Im lufttrockenen Zustand zeigten sie keine bestimmte Zusammensetzung. Der Kohlenstoffgehalt war etwa 3 % kleiner als derjenige der freien Tetrabenzoyl-glucose, und der Wasserstoffgehalt war etwas höher. Auch der Schmelzpunkt war ganz unkonstant. Sie scheinen sowohl Methylalkohol als auch Wasser zu enthalten. Schon im Vakuumexsiccator verwittern sie, und nach dem Trocknen bei 78° im Hochvakuum bleibt unter einem Gewichtsverlust von ungefähr 4.8 % eine glasige, nicht hygroskopische Masse zurück, welche die Zusammensetzung der Tetrabenzoyl-glucose zeigt.

0.2005 g Sbst.: 0.5035 g CO₂, 0.0877 g H₂O. — Anderes Präparat: 0.1537 g Sbst.: 0.3854 g CO₂, 0.0684 g H₂O.

C₃₄H₂₈O₁₀ (596.22). Ber. C 68.43, H 4.73.
Gef. » 68.49, 68.39, » 4.89, 4.98.

Die alkoholische Lösung dieses glasigen Produktes zeigte geringe Mutarotation.

Nach 10 Min.: $[\alpha]_D^{17} = \frac{+ 2.46^\circ \times 2.4221}{1 \times 0.1203 \times 0.8056} = + 61.5^\circ$,

nach 4 Tagen: $\alpha = + 2.56^\circ$, $[\alpha]_D^{17} = + 64.0^\circ$.

Verbindung der Tetrabenzoyl-glucose mit Pyridin. Löst man 3 g amorphe Tetrabenzoyl-glucose in 1.2 ccm heißem Pyridin, so verwandelt sich die Masse bei langsamem Abkühlen in einen dicken Brei von farblosen Nadeln. Diese wurden abgesaugt, gepreßt und im Vacuumexsiccator über Paraffin und Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Sie riechen dann nicht mehr nach Pyridin. Sie wurden zur Analyse 1½ Tage im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet und zeigten die Zusammensetzung C₃₉H₃₃O₁₀N (675.27), enthalten mithin Tetrabenzoyl-glucose und Pyridin im molekularen Verhältnis.

0.1779 g Sbst.: 0.4521 g CO₂, 0.0821 g H₂O. — 0.1643 g Sbst. (anderes Präparat): 3.2 ccm N (20°, 760 mm) über 33-prozentiger Kalilauge gemessen.

C₃₉H₃₃O₁₀N (675.27). Ber. C 69.31, H 4.93, N 2.07.
Gef. » 69.31, » 5.16, » 2.24.

Die Verbindung schmilzt im Capillarrohr ziemlich scharf bei 103—104° (korr.). Von etwa 150° an tritt starke Zersetzung ein, wobei Pyridin entweicht. Eine ähnliche Zersetzung erfolgt langsam schon bei 100°, und der Gewichtsverlust entspricht dann dem Pyridin-gehalt.

0.5891 g Sbst. verloren bei 4-tägigem Erhitzen auf 78—100° im Hochvakuum über Chlorcalcium 0.0697 g.

C₃₄H₂₈O₁₀ + C₅H₅N. Ber. 11.70 % Pyridin. Gef. 11.83 % Pyridin.

Dabei bräunte sich die Masse allmählich, und zum Schluß sublimierte eine geringe Menge von Benzoesäure. Auch beim Kochen mit Wasser entweicht Pyridin, und beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird das Pyridin gleichfalls entfernt. Trotzdem haben wir die Drehung in alkoholischer Lösung noch bestimmt, weil die Pyridinverbindung wegen ihrer schönen Eigenschaften für die Identifizierung der Tetrabenzoyl-glucose geeignet erscheint.

$$\text{Nach 7 Min.: } [\alpha]_{\text{D}}^{24} = \frac{+ 2.39^{\circ} \times 1.4867}{1 \times 0.0715 \times 0.8006} = + 62.07^{\circ},$$

$$\text{nach 24 Stunden: } \alpha = + 2.30^{\circ}, \quad [\alpha]_{\text{D}}^{24} = + 59.73^{\circ}.$$

$$\text{Eine zweite Bestimmung gab nach 7 Min. } [\alpha]_{\text{D}}^{24} = + 62.71^{\circ},$$

$$\text{» 24 Std. } [\alpha]_{\text{D}}^{24} = + 60.45^{\circ}.$$

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

20 g Diaceton-glucose werden mit einer auf 0° gekühlten Mischung von 15 g trockenem Pyridin und 9.5 g Essigsäureanhydrid bis zur rasch eintretenden Lösung geschüttelt und 14 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Gießt man dann die gelbliche Flüssigkeit in die doppelte Gewichtsmenge 1-prozentiger Schwefelsäure, die auf 0° gekühlt ist, so scheidet sich ein Öl ab, das bei mechanischer Durcharbeitung mit der Säure nach einiger Zeit zu einer festen, nahezu weißen Masse erstarrt. Ausbeute etwa 21 g oder 90 % der Theorie. Zur Reinigung löst man in 60 ccm warmem Methylalkohol, fügt 30 ccm Wasser zu und kühlt die etwas trübe Flüssigkeit auf 0° . Man erhält so farblose Plättchen. Zur Analyse war nochmals umkrystallisiert und im Hochvakuum über Phosphorperoxyd getrocknet.

0.1538 g Subst.: 0.3122 g CO_2 , 0.1042 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_7$ (302.18). Ber. C 55.59, H 7.34.

Gef. » 55.36, » 7.58.

Zur optischen Untersuchung diente die alkoholische Lösung:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = \frac{- 1.23^{\circ} \times 2.1865}{1 \times 0.1067 \times 0.8002} = - 31.5^{\circ},$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = \frac{- 1.25^{\circ} \times 2.0828}{1 \times 0.1031 \times 0.8002} = - 31.56^{\circ}.$$

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei $62-63^{\circ}$. Sie beginnt im Hochvakuum schon gegen $50-60^{\circ}$ zu sublimieren und läßt sich darin unzersetzt destillieren. Sie schmeckt sehr bitter und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. In warmem Wasser ist sie verhältnismäßig leicht löslich, auch in kaltem Wasser keineswegs unlöslich. Von den üblichen organischen Solvenzien wird sie leicht bis sehr leicht aufgenommen, selbst in Petroläther und Ligroin ist sie

ziemlich leicht löslich. Beim Verdunsten der methyalkoholischen Lösung bilden sich meist viereckige Plättchen, oft auch charakteristische zehneckige Formen.

Acetyl-monaceton-glucose, $C_6H_9O_6(C_3H_6) \cdot C_2H_5O$.

10 g Acetyl-diaceton-glucose werden in 40 ccm Alkohol bei 50° gelöst, dann 16 ccm 2*n*.-Schwefelsäure von 50° zugegeben und die Mischung 70 Minuten bei derselben Temperatur gehalten. Man neutralisiert nun die eiskühlte Lösung mit *n*.-Natronlauge gegen Lackmus, verdunstet die Flüssigkeit unter geringem Druck und extrahiert den Rückstand mehrmals mit warmem Essigäther. Beim Verdampfen dieser Lösung unter vermindertem Druck bleibt die Acetyl-monaceton-glucose als farblose Krystallmasse zurück. Ausbeute etwa 7 g oder 80 % der Theorie.

Zur Analyse wurde zweimal in der 10fachen Menge warmem Aceton gelöst und die auf die Hälfte eingeeengte Flüssigkeit durch Abkühlen zur Krystallisation gebracht.

0.1468 g Subst. (bei 78° und 0.2 mm getrocknet): 0.2711 g CO₂, 0.0932 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₇ (262.14). Ber. C 50.35, H 6.92.

Gef. » 50.37, » 7.10.

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{-0.25^\circ \times 2.2696}{1 \times 0.1130 \times 0.8002} = -6.27^\circ \text{ (in Alkohol),}$$

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{-0.22^\circ \times 1.7003}{1 \times 0.0848 \times 0.8002} = -5.5^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Die Substanz beginnt im Capillarrohr gegen 140° zu sintern und schmilzt bei 144–146° (korr.). Im Hochvakuum läßt sie sich unzerstört destillieren. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Geschmack bitter und etwas fade.

Sie löst sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Chloroform und dann sukzessive schwerer in Äther, Benzol und Petroläther.

Acetyl-dibenzoyl-aceton-glucose,

C₆H₇O₆(C₃H₆)(C₇H₅O)₂ · C₂H₅O.

5 g Acetyl-monaceton-glucose werden in 6.5 g Pyridin (4.3 Mol.) gelöst, auf 0° abgekühlt und unter dauernder Kühlung mit 5.6 g Benzoylchlorid (2.1 Mol.) versetzt. Die Mischung erstarrt bald krystallinisch. Zur Vervollständigung der Reaktion wird sie noch 12 Stunden bei 50° aufbewahrt, dann in Wasser und wenig Äther gelöst, der abgehobene Äther noch mit Wasser gewaschen und in der Kälte verdunstet. Dabei scheidet sich die Substanz in mehrseitigen, oft langgestreckten Plättchen ab. Ausbeute 7.1 g oder fast 80 % der Theorie.

Zur Analyse wurden sie zweimal aus wenig warmem Methylalkohol unter Kühlung auf 0° umkrystallisiert.

0.1403 g Sbst.: 0.3282 g CO₂, 0.0701 g H₂O.

C₂₅H₂₆O₉ (470.21). Ber C 63.80, H 5.57.

Gef. » 63.80, » 5.59.

Für die optische Untersuchung diente die Lösung in trockenem Aceton:

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-2.95^\circ \times 2.7980}{1 \times 0.1384 \times 0.8047} = -73.98^\circ.$$

Ein anderes Präparat gab $[\alpha]_D^{22} = -74.41^\circ$.

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 114–115° (korr.). Sie ist in Wasser sehr schwer löslich und löst sich auch ziemlich schwer in kaltem Methyl- oder Äthylalkohol; denn eine in der Wärme bereitete 5-prozentige äthylalkoholische Lösung schied bei Zimmertemperatur noch reichlich Krystalle ab. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin ist sie leicht löslich.

Dibenzoyl-glucose, C₆H₁₀O₆(C₇H₅O)₂.

Sie entsteht aus dem vorhergehenden Körper durch Hydrolyse mit Schwefelsäure. Es ist aber nötig, ein Lösungsmittel zuzusetzen und, da Alkohol sekundäre Veränderungen hervorrufen kann, so haben wir dafür Aceton gewählt.

4 g Acetyl-dibenzoyl-monaceton-glucose werden in 40 ccm gewöhnlichem Aceton gelöst, mit 10 ccm 5n.-Schwefelsäure versetzt und das Gemisch in einer Druckflasche 2 Stunden bei 90° aufbewahrt. Die Flüssigkeit bräunt sich dabei und reduziert zum Schluß stark die Fehlingsche Lösung. Sie wird nun mit 200 ccm Wasser versetzt, wobei ein braunes Öl ausfällt, und unter geringem Druck auf das ursprüngliche Volumen eingedampft. In zwei Fällen haben wir durch wiederholte Zugabe von Wasser und mehrmalige Destillation die Essigsäure ganz abgetrieben und durch Titration bestimmt. Ihre Menge entsprach ungefähr der berechneten. Die Säure wurde auch noch in Form des Silbersalzes isoliert. Handelt es sich ausschließlich um die Isolierung der Dibenzoyl-glucose, so wird der beim erstmaligen Eindampfen und Abtreiben des Acetons ausfallende Sirup direkt mehrmals ausgeäthert, der ätherische Auszug zuerst mit wenig einprozentiger Kaliumbicarbonat-Lösung, dann mit Wasser gewaschen, filtriert und schließlich unter vermindertem Druck verdampft. Den braunen, sirupösen oder blasigen Rückstand löst man in warmem, käuflichem Chlorbenzol, konzentriert diese Lösung unter vermindertem Druck auf ungefähr 10 ccm und läßt bei Zimmertemperatur langsam verdunsten. Dabei scheidet sich die Dibenzoyl-glucose in feinen, schwach gelblichen

Nädelchen (1.7 g) ab. Die Mutterlauge gab noch eine geringe zweite Krystallisation. Gesamtausbeute 1.9 g oder 57 % der Theorie.

Zur völligen Reinigung wurde 1 g wieder in warmem Chlorbenzol gelöst und unter vermindertem Druck auf ungefähr 15 ccm eingeengt. Beim eintägigen Stehen fielen 0.8 g farblosere kurzer Nadeln aus. An Stelle der Nadeln erhält man zuweilen wetzsteinähnliche Formen oder wohlausgebildete, sechseckige Plättchen. Die lufttrockene Substanz verlor bei 78° und 0.2 mm nur sehr wenig an Gewicht.

0.1485 g Sbst.: 0.3374 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.1156 g Sbst.: 0.2617 g CO₂, 0.0530 g H₂O (anderes Präparat).

C₂₀H₂₀O₃ (388.16). Ber. C 61.83, H 5.19.
Gef. » 61.97, 61.74, » 5.25, 5.13.

Zur optischen Bestimmung diente die alkoholische Lösung:

$$\text{Nach 10 Minuten: } [\alpha]_{\text{D}}^{19} = \frac{+ 2.30^{\circ} \times 1.2621}{1 \times 0.0637 \times 0.8105} = + 56.2^{\circ},$$

$$\text{nach 6 Tagen: } \alpha = + 2.73^{\circ}; \quad [\alpha]_{\text{D}}^{19} = + 66.7^{\circ}.$$

Ein zweites Präparat zeigte nach 10 Minuten: $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = + 55.0^{\circ}$.

Im Capillarrohr beginnt die Substanz gegen 141° zu sintern und schmilzt bei 145—146° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die über 180° anfängt, braun zu werden, und sich gegen 200° stark zersetzt.

Sie löst sich in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem etwas leichter, kommt aber beim Erkalten nicht wieder heraus. In Alkohol, Essigäther, Aceton, Pyridin ist sie leicht löslich, schwerer in Äther, Chloroform, Acetylentetrachlorid, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Ligroin. Sie läßt sich auch aus Äther, Essigäther, Benzol, leichter aus Äthylbutyrat, Bromoform und Diäthylmalonsäureester krystallisieren, aber nicht so gut wie aus Chlorbenzol. In kaltem Kaliumbicarbonat ist sie nahezu unlöslich. Von alkoholischem Alkali wird sie in der Kälte rasch verseift, wobei der Geruch nach Benzoesäureäthylester auftritt, und die mit Wasser versetzte Flüssigkeit reduziert dann stark die Fehlingsche Lösung.

Die Behandlung mit 3.5 Mol. *p*-Brom-benzoylchlorid und 7.5 Mol. Pyridin¹⁾, die 2 Tage bei 70—75° dauerte, gab eine Substanz, die nach der sorgfältigen Entfernung von *p*-Brombenzoesäure-anhydrid ein farbloses Pulver bildete, dessen Einheitlichkeit nicht sicher ist; denn es sinterte schon von 137° an und schmolz um 160° zu einer zähen Flüssigkeit, die erst gegen 175° leichtflüssig wurde. Es war in Wasser, Alkohol und Petroläther sehr schwer löslich, viel leichter in Essig-

¹⁾ Vergl. Sitzungsber. d. Akademie d. Wissensch. 1916, 570 (C. 1916, II 132); B. 51, 298 [1918].

äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig. Nach einer Brombestimmung enthielt das Präparat dreimal die Gruppe Brombenzoyl:

0.1855 g Sbst.: 0.1115 g AgBr.

$C_{41}H_{29}O_{11}Br_3$ (937.11). Ber. Br 25.59. Gef. Br 25.58.

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+ 2.10^0 \times 2.4066}{1 \times 0.1049 \times 1.505} = + 32.0^{\circ}.$$

Trotz der ungenügenden Kennzeichnung der Substanz sprechen doch ihre Bildung und Zusammensetzung sehr zu Gunsten der Formel, die wir für die Dibenzoyl-glucose angenommen haben.

Benzoyl-diaceton-fructose, $C_6H_7O_6(C_6H_5)_2 \cdot C_7H_5O$.

Wenn man 10 g trockene Diaceton-fructose in 6.5 g trockenem Chinolin (1.3 Mol.) und 5.9 g Benzoylchlorid (1.1 Mol.) unter gelindem Anwärmen löst und bei 70° gut verschlossen aufbewahrt, so erstarrt die rötlich gewordene Flüssigkeit binnen 1 $\frac{3}{4}$ Stunden zu einer festen Masse. Nach weiterem zweistündigem Erhitzen riecht sie nur noch schwach nach Benzoylchlorid. Der abgekühlte Krystallkuchen wird nun durch Schütteln mit 20 ccm Wasser und 40 ccm Äther gelöst, die abgehobene ätherische Lösung nacheinander mit 50 ccm 1-prozentiger Schwefelsäure, 50 ccm 1-prozentiger Kaliumbicarbonat-Lösung und 150 ccm Wasser durchgeschüttelt und durch Natriumsulfat getrocknet. Nachdem der Äther unter vermindertem Druck entfernt ist, bleiben 13.6 g eines gelblichen, schwach nach Benzoylchlorid riechenden Öles zurück, das beim Erkalten krystallin erstarrt. Zur Entfernung des öligen Teiles wird der Krystallbrei hydraulisch gepreßt, wobei der noch anhaftende Geruch nach Benzoylchlorid verschwindet. Man erhält so 12.8 g Rohprodukt oder 91 % der Theorie.

An Stelle von Chinolin läßt sich bei obigem Verfahren auch trockenes Pyridin verwenden, und die Ausbeute ist noch etwas besser. Da die Reaktion anfänglich unter starker Erwärmung vor sich geht, so ist es nötig, sie durch Kühlung, oder durch Zugabe von etwas trockenem Chloroform zu mäßigen.

Das Rohprodukt wird aus der sechsfachen Menge heißem Ligroin (Sdp. 90°) unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Die Gesamtausbeute an reiner, zweimal umkrystallisierter Substanz betrug 10.2 g, entsprechend 73 % der Theorie.

Zur Analyse war im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1241 g Sbst.: 0.2856 g CO₂, 0.0739 g H₂O.

$C_{19}H_{24}O_7$ (364.19). Ber. C 62.60, H 6.64.

Gef. » 62.77, » 6.66.

Das Drehungsvermögen wurde in etwa 5-prozentiger alkoholischer Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-5.68^\circ \times 1.9223}{1 \times 0.0844 \times 0.8024} = -161.2^\circ.$$

Ein anderes Präparat zeigte:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-6.50^\circ \times 2.8600}{1 \times 0.1427 \times 0.8061} = -161.6^\circ.$$

Die Benzoyl-diaceton-fructose schmilzt nach geringem Sintern bei 107–108° (korr.) und destilliert bei vorsichtigem Erwärmen im Hochvakuum unzersetzt. Sie schmeckt schwach bitter. In kaltem Wasser löst sie sich kaum, in warmem schwer. Sie ist leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin.

Sie reduziert weder Fehlingsche Lösung, noch reagiert sie in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin.

Wenn die Aceton-Verbindung ähnlich wie das entsprechende Glucosederivat mit Schwefelsäure in essigsaurer Lösung behandelt wird, so entsteht ein Produkt, welches wir für Monobenzoylfructose halten. Wir haben es als schaumige, amorphe, schwach gelbe Masse isoliert, die in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich war und die Fehlingsche Lösung stark reduzierte. Die Krystallisation ist aber bisher nicht gelungen und deshalb auch keine Analyse ausgeführt worden.

Benzoyl-monaceton-fructose, $C_6H_5O_6(C_3H_5)_2.C_7H_5O$.

Wird eine Lösung von 8 g Benzoyl-diaceton-fructose in 20 ccm Aceton mit 6 ccm *n*-Salzsäure versetzt, so bilden sich zwei Schichten, die sich beim Erwärmen auf 50° klar mischen. Gibt man, immer bei 50°, nach 10 Minuten 4 ccm *n*-Salzsäure, nach weiteren 10 Minuten nochmals 4 ccm *n*-Salzsäure zu und läßt abkühlen, so entsteht ein dicker Brei von feinen Nadelchen. Sie werden nach dem Abkühlen in Eis abgesaugt. Aus der Mutterlauge erhält man durch Verdunsten des Acetons noch eine erhebliche Menge. Die Gesamtausbeute an dieser ziemlich reinen Substanz betrug 6.8 g oder 95% der Theorie. An Stelle von Aceton kann man bei obigem Versuch auch Alkohol als Lösungsmittel anwenden.

Die Substanz läßt sich leicht reinigen durch Umkrystallisieren aus warmem Aceton, Methyl- oder Äthylalkohol. Zur Analyse war bei 100° und 15 mm über Phosphorperoxyd getrocknet.

0.1463 g Sbst.: 0.3173 g CO₂, 0.0837 g H₂O. — 0.2022 g Sbst. (anderes Präparat): 0.4397 g CO₂, 0.1186 g H₂O.

C₁₆H₂₀O₇ (324.16). Ber. C 59.23, H 6.22.

Gef. » 59.15, 59.31, » 6.40, 6.29.

Für die optische Untersuchung diene die alkoholische Lösung, die sich leider nur sehr verdünnt herstellen läßt:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-2.41^{\circ} \times 3.2626}{2 \times 0.0326 \times 0.7953} = -151.64^{\circ},$$

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-2.42^{\circ} \times 3.5030}{2 \times 0.0350 \times 0.7954} = -152.25^{\circ}.$$

Der Schmelzpunkt ist nicht ganz konstant. Im Capillarrohr aus Jenaer Glas sintert sie von etwa 185° (korr.) in wachsendem Maße und schmilzt bei 202—204° (korr.). Sie schmeckt sehr bitter. Sie löst sich in kaltem Wasser äußerst schwer, in warmem etwas mehr. Von heißem Alkohol wird sie leicht aufgenommen, aber in der Kälte scheidet schon die 5-prozentige Lösung viel Krystalle ab. Leichter ist sie in kaltem Aceton löslich. Sie löst sich schwer in Petroläther, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, leichter in Chloroform, warmem Benzol und Eisessig, sehr leicht in Pyridin. Sie reduziert die Fehlingsche Lösung nicht und reagiert gegen Lackmus neutral.

Die Benzoyl-monaceton-fructose läßt sich, ebenso wie das entsprechende Glucosederivat leicht weiter benzoylieren. Dabei entsteht ein Produkt von der Zusammensetzung der Tribenzoyl-monaceton-fructose. Obschon wir es nicht krystallisiert erhalten haben, wollen wir doch seine Darstellung und Eigenschaften beschreiben.

5 g Benzoyl-monaceton-fructose werden in eine Mischung von 4.5 g Benzoylchlorid (2.1 Mol.) und 4 g trockenem Pyridin (3.3 Mol.) eingetragen, wobei Erwärmung und Krystallisation stattfindet. Nachdem das Gemisch noch 18 Stunden bei 50° aufbewahrt ist, wird es in Äther und Wasser gelöst und die ätherische Schicht zuerst mit 1-prozentiger Schwefelsäure, dann mit 1-prozentiger Kaliumbicarbonat-Lösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Beim Verdampfen des Äthers bleibt dann ein amorpher, farbloser, blasiger Rückstand. Ausbeute etwa 6.7 g oder 82% der Theorie.

Zur Analyse war im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

0.1859 g Sbst.: 0.4579 g CO₂, 0.0899 g H₂O.

C₃₀H₂₈O₉ (532.22). Ber. C 67.64, H 5.30.

Gef. > 67.18, > 5.41.

Wie die Zahlen zeigen, war das Präparat nicht ganz rein, und auch weitere Analysen gaben stets für Kohlenstoff etwas zu niedrige Werte (bis zu 1%).

Die Substanz ist in Wasser äußerst schwer löslich, dagegen leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin. Sie reduziert die Fehlingsche Lösung nicht.

Durch mäßige Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren läßt sich das Aceton leicht abspalten, und man gelangt zu einem Produkt, das die Fehlingsche Lösung stark reduziert und die Zusammen-

setzung der Tribenzoyl-fructose hat. Aber auch hier ist die Krystallisation nicht gelungen.

Für seine Darstellung werden 5 g Tribenzoyl-aceton-fructose in 40 ccm Eisessig gelöst und 20 ccm konzentrierte Salzsäure ($D = 1.19$) zugegeben. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus, der bei kurzem Erwärmen auf etwa 40° und tüchtigem Umschütteln wieder in Lösung geht. Man kühlt dann wieder auf Zimmertemperatur und läßt eine Stunde stehen. Man fügt Eis und Wasser zu, wobei ein zähes Öl ausfällt, extrahiert mit Äther, neutralisiert die ätherische Lösung durch Schütteln mit 25-prozentiger Kaliumbicarbonat-Lösung, wäscht schließlich mit Wasser, schüttelt dann mit Tierkohle und verdampft die filtrierte, ätherische Flüssigkeit unter vermindertem Druck. Dabei bleibt eine farblose, amorphe, blasige Masse zurück. Ausbeute etwa 3.6 g oder 78 % der Theorie.

Zur Reinigung löst man in etwa 40 ccm kaltem Benzol und gießt in dünnem Strahl in 100 ccm stark gekühlten Petroläther. Das abgeschiedene Öl wird nach Abgießen der Mutterlauge noch mit Petroläther durchgearbeitet, mit Äther gelöst und die mit etwas Tierkohle geklärte ätherische Flüssigkeit im Vakuum verdampft. Die zurückbleibende farblose, blasige Masse war zur Analyse 15 Stunden bei 18° und 0.2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1623 g Sbst.: 0.3900 g CO_2 , 0.0743 g H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_9$ (492.19). Ber. C 65.83, H 4.91.

Gef. » 65.53, » 5.12.

Für die optische Untersuchung diente die alkoholische Lösung:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-10.09^\circ \times 1.4182}{1 \times 0.0707 \times 0.8104} = -249.75^\circ.$$

Eine zweite Bestimmung gab $[\alpha]_D^{15} = -248.4^\circ$. Selbstverständlich können diese Zahlen keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, da die Einbeitlichkeit der amorphen Substanz zweifelhaft ist. Sie zeigt auch keinen scharfen Schmelzpunkt, ist in Wasser sehr schwer, in den üblichen organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, aber leicht löslich. Sie reduziert die Fehlingsche Lösung ungefähr so stark wie die entsprechende Menge Traubenzucker, nur muß man bei der Probe ebenso wie in ähnlichen Fällen durch kurze Verseifung mit kaltem, alkoholischem Alkali die Benzoylgruppen teilweise abspalten und dadurch die Substanz in Wasser löslich machen.

p-Brombenzoyl-diaceton-fructose, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_4\text{OBr}$.

10 g Diaceton-fructose werden mit 6 g trockenem Chinolin und 8.9 g *p*-Brombenzoylchlorid 4 Stunden auf 70° erhitzt, wobei die ölige Mischung allmählich fest wird. Die Masse wird nun mit 20 ccm Wasser und 100 ccm Äther gelöst, die abgehobene ätherische Schicht erst mit 100 ccm 1-prozentiger Schwefelsäure, dann mit 100 ccm 1-prozentiger Kaliumbicarbonat-Lösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Der Äther hinterläßt beim Verdampfen eine gelbliche, krystallinische Masse, die aus 150 ccm heißem Al-

kohol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute betrug 14.9 g oder 87% der Theorie.

Die Analyse, zu der nochmals aus Alkohol umkrystallisiert war, hat leider keine scharfen Zahlen gegeben.

I. 0.1703 g Sbst.: 0.3196 g CO₂, 0.0810 g H₂O. — 0.2004 g Sbst.: 0.0875 g AgBr. — II. Anderes Präparat, dreimal aus Ligroin (Sdp. 90°) umkrystallisiert: 0.1601 g Sbst.: 0.3001 g CO₂, 0.0780 g H₂O. — 0.2043 g Sbst.: 0.0895 g AgBr.

C₁₉H₂₃O₇Br (443.14). Ber. C 51.45, H 5.23, Br 18.04.

Gef. I. » 51.18, » 5.32, » 18.58.

» II. » 51.12, » 5.10, » 18.65.

Die Substanz schmolz nach geringem Sintern bei 136—137° (korr.). Sie ist leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol und krystallisiert daraus in Prismen oder Nadeln.

p-Brombenzoyl-monaceton-fructose, C₆H₅O₆(C₃H₅)₂.C₇H₄OBr.

2.5 g *p*-Brombenzoyl-diaceton-fructose werden in 25 ccm Aceton gelöst, mit 15 ccm *n*-Salzsäure versetzt und solange auf dem Wasserbad erwärmt bis die entstandene Trübung wieder verschwunden ist. Man fügt dann weitere 10 ccm *n*-Salzsäure zu und erwärmt von neuem bis zur Klärung. Wird das Aceton bei ungefähr 50° langsam verdunstet, so krystallisiert die *p*-Brombenzoyl-monaceton-fructose allmählich. Schließlich wird auf 0° abgekühlt. Die Ausbeute betrug dann 2.1 g oder 92% der Theorie.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt mit Äther gewaschen, dann zweimal aus warmem Methylalkohol umkrystallisiert, abermals mit Äther gewaschen und schließlich bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

0.1567 g Sbst.: 0.2730 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1878 g Sbst.: 0.0871 g AgBr.

C₁₆H₁₉O₇Br (403.07). Ber. C 47.63, H 4.75, Br 19.83.

Gef. » 47.51, » 4.86, » 19.74.

Die Substanz zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie sinterte im Jenaer Capillarrohr schwach von etwa 203° ab und schmolz zwischen 222—225° (korr.). Sie ist in Wasser äußerst wenig löslich, auch schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin, ziemlich leicht in Essigäther und noch leichter in Alkohol, Aceton und Pyridin. Zum Umkrystallisieren eignen sich Methylalkohol und Essigäther.

Tri-(*p*-brom-benzoyl)-aceton-fructose,

C₆H₇O₆(C₃H₅)(C₇H₄OBr)₃.

10 g *p*-Brombenzoyl-monaceton-fructose werden mit 8.3 g trockenem Chinolin und 12 g *p*-Brombenzoylchlorid 2 Stunden auf 75° erhitzt, dann die erstarrte Masse durch Schütteln mit Wasser und Äther gelöst, die abgehobene ätherische Schicht in der üblichen Weise mit Schwefelsäure und Kaliumbicarbonat gewaschen, schließlich filtriert und verdunstet. Nach einmaliger Kry-

tallisation aus etwa der achtfachen Menge heißem Alkohol betrug die Ausbeute 16.5 g oder 86 % der Theorie.

Zur Analyse war zweimal aus heißem Methylalkohol umgelöst und bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

0.1560 g Sbst.: 0.2676 g CO₂, 0.0481 g H₂O. — 0.1985 g Sbst.: 0.1469 g AgBr.

C₃₀H₂₅O₉Br₃ (768.96). Ber. C 46.82, H 3.28, Br 31.18.

Gef. > 46.78, > 3.45, > 31.49.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in trockenem Aceton:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-14.87^\circ \times 1.6132}{1 \times 0.0805 \times 0.8164} = -365.0^\circ,$$

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-29.68^\circ \times 3.1687}{2 \times 0.1582 \times 0.8164} = -364.1^\circ.$$

Die Substanz schmilzt bei 142—143° (korr.). Sie ist in Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Äther, Essigäther, Chloroform, Aceton, schwerer in kaltem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Petroläther.

Die durch Hydrolyse der Aceton-Verbindung mit Salzsäure in essigätherischer Lösung entstehende freie Tri-(*p*-brom-benzoyl)-fructose reduziert die Fehlingsche Lösung stark und bildet eine in Wasser schwer lösliche, amorphe Masse. In den gebräuchlichen organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, ist sie leicht löslich. Da sie nicht krystallisierte, wurde sie nicht analysiert.

Acetyl-diaceton-fructose, C₆H₇O₆(C₃H₅)₂.C₂H₃O.

Die Acetylierung der Diaceton-fructose gelingt leicht mit Essigsäureanhydrid und Pyridin.

10 g gepulverte und trockne Diaceton-fructose werden mit einer auf 0° gekühlten Mischung von 7.6 g (2.5 Mol.) trockenem Pyridin und 4.7 g (1.2 Mol.) destilliertem Essigsäureanhydrid bis zur Lösung geschüttelt und verschlossen 14 Stunden bei 0° aufbewahrt. Gießt man die gelbliche Mischung in dünnem Strahl unter Umrühren in 100 ccm Eiswasser, so scheidet sich ein dickes Öl ab, das bald krystallinisch erstarrt. Die abgesaugte Masse wird in 100 ccm warmem Ligroin (Sdp. 70—75°) gelöst, nach dem Abkühlen zum völligen Entfernen des Pyridins mit 30 ccm ⁿ/₄-Schwefelsäure kurz geschüttelt und die abgehobene Ligroinlösung auf etwa die Hälfte eingedampft. Beim Kühlen in Kältemischung krystallisiert die Acetyl-diaceton-fructose in farblosen, spießartigen Nadeln oder harten Warzen. Ausbeute 8.6 g oder 74 % der Theorie.

Zur Analyse war nochmals aus warmem Ligroin umkrystallisiert und bei 1 mm und 56° getrocknet, wobei ein Teil der Substanz bereits sublimierte.

0.1769 g Sbst.: 0.3603 g CO₂, 0.1194 g H₂O.

C₁₄H₂₂O₇ (302.18). Ber. C 55.59, H 7.34.

Gef. > 55.55, > 7.55.

Für die optische Untersuchung diene die alkoholische Lösung:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-6.56^\circ \times 1.7977}{1 \times 0.0832 \times 0.8040} = -176.3^\circ,$$

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-6.74^\circ \times 1.6615}{1 \times 0.0788 \times 0.8040} = -176.75^\circ.$$

Die Substanz schmilzt bei 76—77°. Wie schon erwähnt, sublimiert sie im Vakuum leicht und läßt sich, auch bei gewöhnlichem Druck, in kleiner Menge destillieren. Geschmack bitter. Sie löst sich in heißem Wasser in nicht unerheblicher Menge und krystallisiert in der Kälte teilweise in langen, glänzenden Nadeln. Eine weitere Menge läßt sich durch Kochsalz fällen. Sie löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin. Auch von den letzteren wird sie in der Wärme ziemlich leicht gelöst und krystallisiert daraus in farblosen, ziemlich starken Nadeln. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

Acetyl-monaceton-fructose, $C_6H_9O_6(C_3H_6)C_2H_3O$.

10 g Acetyl-diaceton-fructose werden in 40 ccm Alkohol gelöst und bei 40° mit 40 ccm $\frac{n}{3}$ -Schwefelsäure von der gleichen Temperatur versetzt. Die klare Mischung bleibt eine Stunde bei derselben Temperatur, wird dann mit reinem Bariumcarbonat gegen Kongo neutralisiert, abfiltriert, der Niederschlag nochmals mit warmem Alkohol ausgelaugt und die vereinigten Filtrate unter geringem Druck völlig verdampft. Der Rückstand ist farblos und krystallinisch. Ausbeute 7.3 g, entsprechend 84 % der Theorie. Er wird aus warmem Essigäther umkrystallisiert. Zur Analyse war bei 100° und 0.6 mm getrocknet, wobei geringe Sublimation eintrat.

0.1472 g Sbst.: 0.2717 g CO_2 , 0.0933 g H_2O .

$C_{11}H_{18}O_7$ (262.14). Ber. C 50.35, H 6.92.

Gef. » 50.34, » 7.09.

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-7.00^\circ \times 1.7447}{1 \times 0.0840 \times 0.8052} = -180.6^\circ \text{ (in Alkohol),}$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-7.00^\circ \times 2.3999}{1 \times 0.1160 \times 0.8063} = -179.6^\circ.$$

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 154—155° (korr.). Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, schwerer in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen in warmem Benzol und Tetrachlorkohlenstoff werden beim Abkühlen gallertig. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

Durch stärkere Hydrolyse, z. B. durch Erhitzen mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure auf 70°, wird die Aceton-Verbindung ziemlich rasch in ein Produkt umgewandelt, das Fehlingsche Lösung stark reduziert. Wir vermuten, daß hierbei zuerst die freie Monacetyl-fructose gebildet

wird, die allerdings durch weitere Hydrolyse in Fructose übergehen kann. Es ist uns bisher nicht gelungen, das Acylderivat in reinem Zustand zu isolieren.

Triacetyl-monaceton-fructose, $C_6H_7O_6(C_2H_5)(C_2H_3O)_3$.

10 g trockne Acetyl-monaceton-fructose werden mit einem auf 0° gekühlten Gemisch von 11.2 g (3.7 Mol) trockenem Pyridin und 8.6 g (2.2 Mol) Essigsäureanhydrid bis zur Lösung geschüttelt und 14 Stunden bei 0° aufbewahrt. Gießt man dann die klare Lösung in feinem Strahl in 100 ccm $\frac{1}{4}$ -Schwefelsäure, so fällt ein zähes Öl aus, das bald krystallinisch erstarrt. Es wird scharf abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und in 500 ccm heißem Wasser gelöst. Beim Abkühlen krystallisiert ein Teil der Substanz. Die unter geringem Druck verdampfte Mutterlauge gibt eine zweite Krystallisation. Ausbeute 9.4 g oder 71% der Theorie.

Zur Analyse war nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 56° getrocknet:

0.1497 g Sbst.: 0.2847 g CO_2 , 0.0889 g H_2O .

$C_{15}H_{22}O_9$ (346.18). Ber. C 52.00, H 6.41.

Gef. » 51.87, » 6.65.

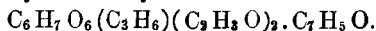
$$[\alpha]_D^{23} = \frac{-5.83^\circ \times 1.0644}{1 \times 0.0575 \times 0.8002} = -134.9^\circ \text{ (in Alkohol),}$$

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-5.92^\circ \times 1.3686}{1 \times 0.0751 \times 0.7956} = -135.6^\circ.$$

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 99—101° (korr.) und destilliert bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung. Sie krystallisiert aus Wasser in farblosen Prismen, die vielfach zentrisch verwachsen sind. Sie löst sich leicht in den üblichen organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, in denen sie etwas schwerer löslich ist. Sie schmeckt sehr bitter und reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

In der 10-fachen Menge einer Mischung von 1 Tl. rauchender Salzsäure und 9 Tln. 50-proz. Essigsäure löst sie sich bei 50° rasch. Erwärmt man dann eine Stunde auf dieselbe Temperatur, so ist das Aceton abgespalten und eine stark reduzierende Substanz entstanden. Wir vermuten, daß diese teilweise aus Triacetyl-fructose besteht, haben sie aber bisher nicht krystallisiert erhalten.

Benzoyl-diacetyl-monaceton-fructose,



5 g trockne Benzoyl-monaceton-fructose werden in 6 g trockenem Pyridin (4.9 Mol.) und 3.8 g destilliertem Essigsäureanhydrid (2.4 Mol.) durch kurzes Erwärmen auf 40° gelöst, sofort wieder abgekühlt und 18 Stunden im Eisschrank verschlossen aufbewahrt. Dann gießt man die Mischung in dünnem

Strahl unter gutem Röhren in 100 ccm Eiswasser und arbeitet unter Erneuerung des Wassers das abgeschiedene Öl kräftig durch, bis es zähe und fadenziehend wird. Zur Entfernung der letzten Pyridinreste kann man das Öl mit 150 ccm Ligroin (Sdp. 90°) und 10 ccm Essigäther aufnehmen und mit 1-proz. Schwefelsäure (50 ccm) schnell durchschütteln. Die Lösung wird dann abgehoben, filtriert und im Vakuum zur Hälfte eingedampft. Beim langen Stehen scheiden sich Krystalle ab. Rascher erfolgt die Krystallisation beim Impfen, aber auch hier muß man mehrere Tage stehen lassen, und selbst dann läßt die Ausbeute an krystallisierter Substanz zu wünschen übrig. Nebenher entsteht ein Sirup. Die aus blumenkohl-ähnlichen Aggregaten bestehende Krystallmasse wird abgepreßt und aus warmem Ligroin (Sdp. 90°) umkrystallisiert.

Zur Analyse war bei 56° und 0.3 mm getrocknet:

0.1596 g Sbst.: 0.3430 g CO₂, 0.0864 g H₂O.

C₂₀H₂₄O₉ (408.19). Ber. C 58.79, H 5.92.

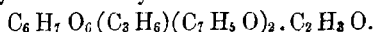
Gef. » 58.61, » 6.06.

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-5.34^\circ \times 1.2071}{-1 \times 0.0604 \times 0.8054} = -132.5^\circ \text{ (in Alkohol),}$$

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-5.32^\circ \times 1.4171}{1 \times 0.0708 \times 0.8089} = -131.6^\circ.$$

Die Substanz sintert gegen 75°, schmilzt bei 77—78° und läßt sich schon bei gewöhnlichem Druck in geringer Menge destillieren. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht und schmeckt bitter. Während sie sich in Wasser nur sehr schwer löst, ist sie in den üblichen organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich.

Acetyl-dibenzoyl-monaceton-fructose,



Acetyl-monaceton-fructose wird mit 2.3 Mol. Chinolin und 2.1 Mol. Benzoylchlorid 12 Stunden bei 55° aufbewahrt und die Masse in der gewöhnlichen Weise aufgearbeitet. Wenn der nach Entfernung des Äthers im Kolben bleibende Rückstand mit heißem Methylalkohol gelöst und bis zur Trübung mit Wasser versetzt wird, so krystallisiert die Substanz beim Abkühlen in scharfumrissenen Plättchen. Gesamtausbeute 70% der Theorie.

Zur Analyse wurde die zweimal aus heißem Methylalkohol unter Wasserzusatz umkrystallisierte Substanz bei 0.2 mm und 56° getrocknet:

0.1469 g Sbst.: 0.3439 g CO₂, 0.0746 g H₂O.

C₂₅H₂₆O₉ (470.21). Ber. C 63.80, H 5.57.

Gef. » 63.85, » 5.68.

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-21.34^\circ \times 2.0658}{2 \times 0.1023 \times 0.8014} = -269.4^\circ \text{ (in Alkohol),}$$

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{-5.33^\circ \times 1.4422}{0.5 \times 0.0712 \times 0.8014} = -269.4^\circ.$$

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 108–109° (korr.). Sie ist in Wasser äußerst schwer löslich und wahrscheinlich deshalb auch geschmacklos. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin löst sie sich leicht.

Acetyl-di-(*p*-brom-benzoyl)-aceton-fructose,
 $C_6H_7O_6(C_6H_5)(C_7H_4OBr)_2 \cdot C_2H_3O$.

Löst man 2 g Acetyl-monaceton-fructose in 2.6 g trockenem Chinolin (2.6 Mol.), fügt 3.7 g *p*-Brom-benzoylchlorid zu (2.2 Mol.) und erwärmt auf 60°, so beginnt schon nach etwa einer halben Stunde eine Krystallisation, und nach 3 Stunden ist die Masse ganz fest geworden. Man löst in Wasser (10 ccm) und Äther (40 ccm), wäscht die abgehobene ätherische Schicht erst mit 2-proz. Schwefelsäure (60 ccm), dann mit 2-proz. Kaliumbicarbonat-Lösung (75 ccm) und endlich mit 100 ccm Wasser. Wird schließlich die filtrierte ätherische Lösung verdampft, so bleibt die Acetyl-di-(*p*-brom-benzoyl)-aceton-fructose in fast quantitativer Ausbeute krystallinisch zurück. Bei langsamem Abdunsten der ätherischen Lösung entstehen 1/2 cm große Krystalle. Zur Analyse war zweimal aus heißem Alkohol umkrystallifiziert:

0.1498 g Sbst.: 0.2628 g CO₂, 0.0537 g H₂O. — 0.2022 g Sbst.: 0.1223 g AgBr.

$C_{25}H_{24}O_9Br_2$ (628.03). Ber. C 47.77, H 3.85, Br 25.45.
 Gef. » 47.85, » 4.01, » 25.74.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-23.53^\circ \times 2.8167}{2 \times 0.1408 \times 0.8171} = -288.0^\circ \text{ (in Aceton),}$$

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-23.45^\circ \times 3.8843}{2 \times 0.1939 \times 0.8149} = -288.2^\circ.$$

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 146–147° (korr.). Sie ist in Wasser kaum löslich und schmeckt nicht. Sie löst sich ziemlich leicht in Essigäther, Benzol und noch leichter in heißem Alkohol.

(Triacetyl-galloyl)-diaceton-fructose,
 $C_6H_7O_6(C_6H_5)_2[CO \cdot C_6H_2(C_2H_3O_2)_3]$.

10 g Diaceton-fructose werden in 23 g trockenem Chloroform und 6.4 g trockenem Chinolin gelöst und nach Zusatz von 13.3 g pulverisiertem Triacetyl-galloylchlorid¹⁾ in verschlossener Flasche 60 Stunden auf 60° erwärmt. Jetzt wird die klare, schwach gelbliche Mischung mit 100 ccm 1-proz. Salzsäure durchgeschüttelt, die abgehobene Chloroformschicht noch mit Wasser gewaschen, dann filtriert und unter vermindertem Druck verdampft. Löst man den Rückstand in 300 ccm warmem, trockenem Äther, so bleiben etwa

¹⁾ B. 51, 55 [1918].

2 g eines bräunlichen Pulvers zurück, das nicht näher untersucht wurde. Zur Zerstörung von Säureanhydrid, das bei der Reaktion entstehen kann, wird nun die filtrierte ätherische Lösung 20 Stunden mit der gleichen Menge Wasser auf der Maschine geschüttelt. Dabei entsteht eine Emulsion, zu deren Beseitigung man Essigäther zufügt. Die ätherische Schicht wird wiederholt mit je 100 ccm einer 2-proz. Kaliumbicarbonat-Lösung geschüttelt, um alle Säure zu entfernen, dann mit Wasser mehrmals gewaschen, filtriert und unter vermindertem Druck verdampft. Den zum Teil öligen Rückstand löst man in der 16-fachen Menge (400 ccm) heißem Methylalkohol. Bei längerem Stehen scheiden sich aus der kalten methylalkoholischen Lösung gut ausgebildete Prismen ab. Es ist aber zweckmäßiger, erst die methylalkoholische Lösung unter vermindertem Druck auf etwa $\frac{1}{6}$ einzuengen, wobei schon starke Krystallisation erfolgt. Bei Aufarbeitung der Mutterlauge betrug die Ausbeute 14.3 g gut krystallisierter Substanz oder 69% der Theorie.

Zur Analyse wurde dieses Produkt nochmals in etwa 20 Tln. warmem Methylalkohol gelöst und durch starkes Abkühlen krystallisiert:

0.1454 g Sbst. (bei 100° und 0.3 mm über Pentoxyd getr.): 0.2967 g CO_2 , 0.0779 g H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_{13}$ (538.24). Ber. C 55.74, H 5.62.

Gef. » 55.65, » 5.99.

Das Drehungsvermögen wurde in trockenem Aceton bestimmt:

$$(\text{Gehalt } 5\%) [\alpha]_{\text{D}}^{16} = \frac{-4.81^{\circ} \times 2.7549}{1 \times 0.1379 \times 0.8121} = -118.33^{\circ},$$

$$(\text{Gehalt } 1\%) [\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{-0.94^{\circ} \times 2.2795}{1 \times 0.0228 \times 0.7953} = -118.17^{\circ}.$$

Die Substanz zeigt geringes Sintern von 154° und schmilzt bei 157—159° (korr.). Sie ist in Wasser fast unlöslich. Aus warmem Methylalkohol und Aceton krystallisiert sie in hübschen Prismen bzw. Nadeln. Sie ist leicht löslich in Essigäther und Benzol, sehr leicht in Chloroform, ziemlich schwer dagegen in kaltem Alkohol und Äther und fast unlöslich in Petroläther.

Galloyl-diaceton-fructose, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{C}_3\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4$.

Die Verseifung der Acetylverbindung durch Alkali muß bei Luftabschluß erfolgen. Man übergießt 15 g gepulverte Triacetylgalloyl-diaceton-fructose in einem Kolben, durch den Wasserstoff geleitet wird, mit 140 ccm Alkohol und läßt, wenn alle Luft verdrängt ist, aus einem Tropftrichter binnen 10 Minuten 112 ccm 2*n*-Natronlauge unter starkem Umschütteln zutropfen. Dabei tritt nur sehr geringe Erwärmung ein. Die Substanz geht binnen wenigen Minuten in Lösung, und die Farbe der Mischung schlägt von grünlichgelb über gelb in braun um. Man fügt nun 95 ccm Wasser zu und läßt eine Stunde stehen, während dauernd ein Wasserstoffstrom das Gefäß durchstreicht. Schließlich wird, auch noch im Wasserstoffstrom, mit *n*-Schwefelsäure gegen Lackmus neutralisiert und dann der Alkohol ohne weitere Vor-

sichtsmaßregeln unter geringem Druck abdestilliert. Dabei scheidet sich ein Teil der Galloyl-diaceton-fructose als bräunlicher Sirup ab. Sie wird mit Essigäther extrahiert, diese Lösung abgehoben, mit wenig Wasser gewaschen, filtriert und unter geringem Druck verdampft. Dabei bleibt ein amorpher, bräunlicher Rückstand. Übergießt man ihn mit 60 ccm Chloroform, so geht er allmählich in Lösung, aber schon nach kurzer Zeit findet die Abscheidung eines mikrokristallinen Niederschlages statt. Wenn die ganze amorphe Masse in dieser Weise umgewandelt ist, wird der Krystallbrei scharf abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Bei Verarbeitung der Mutterlauge betrug die Ausbeute 10.8 g oder 94 % der Theorie.

Zur Reinigung wurden 9 g in 45 ccm Essigäther gelöst und die filtrierte Flüssigkeit mit 100 ccm Petroläther vermischt. Läßt man diese Flüssigkeit nach Eintragen von Impfkristallen langsam verdunsten, so scheiden sich allmählich mikroskopische Nadelchen ab, die meist zu Aggregaten verwachsen sind.

Zur Analyse wurde sie bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

0.1276 g Subst.: 0.2590 g CO₂, 0.0692 g H₂O.

C₁₉H₂₄O₁₀ (412.19). Ber. C 55.31, H 5.87.

Gef. » 55.36, » 6.07.

Für die optische Untersuchung diente die Lösung in trockenem Aceton:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-5.75^\circ \times 2.2569}{1 \times 0.1130 \times 0.8131} = -141.24^\circ,$$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-5.78^\circ \times 1.7721}{1 \times 0.0886 \times 0.8153} = -141.79^\circ.$$

Die Substanz hat keinen konstanten Schmelzpunkt. Sie sintert im Capillarrohr aus Jenaer Glas von ungefähr 180° an und schmilzt unter gelinder Bräunung bei 199—200° (korr.). Sie schmeckt sehr bitter und schwach adstringierend. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Essigäther, Äther, schwerer in Chloroform, Ligroin und kaltem Wasser, fast gar nicht in kaltem Benzol und Petroläther. Aus den meisten Lösungsmitteln kommt sie beim Verdunsten amorph heraus. Benzol- und Chloroformlösung gaben allerdings Nadelchen, aber sie nehmen so wenig auf, daß sie für die praktische Krystallisation nicht geeignet sind. Löst man dagegen in Äther, fügt Chloroform zu und läßt dann im Exsiccator verdunsten, so findet im Laufe von einigen Tagen reichliche Krystallisation statt. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Farbe.

Monogalloyl-fructose, C₆H₁₁O₆.CO.C₆H₂(OH)₃.

Gibt man 5 g Galloyl-diaceton-fructose zu 50 ccm $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure von 70°, so entsteht beim Umschütteln binnen weniger Minuten eine klare Lösung, die $1\frac{1}{2}$ Stunden bei derselben Temperatur aufbewahrt wird. Nach dem Abkühlen auf 0° wird die schwach gelb-

liche Lösung mit *n*-Natronlauge neutralisiert und unter geringem Druck verdampft. Der Rückstand wird mit lauwarmem Alkohol mehrmals ausgezogen und die filtrierte Lösung unter vermindertem Druck abermals zur Trockne gebracht. Der farblose Rückstand ist schaumig und amorph. Die Ausbeute ist sehr gut.

Zur Krystallisation wurde dieses Produkt in wenig warmem Propylalkohol gelöst, filtriert, im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz eingengt und an der Luft langsam verdunstet. Nach ungefähr zwei Tagen war die ganze Masse in verfilzten Nadeln krystallisiert.

Zur Analyse wurde hydraulisch abgepreßt, nochmals auf die beschriebene Weise aus Propylalkohol umkrystallisiert und wieder abgepreßt. Für die Verbrennung war bei 56° im Hochvakuum getrocknet, wobei erheblicher, aber bei verschiedenen Präparaten wechselnder Gewichtsverlust eintrat.

0.1568 g Sbst.: 0.2696 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.1960 g Sbst. (anderes Präparat): 0.3389 g CO₂, 0.0900 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₁₀ (332.13). Ber. C 46.97, H 4.86.

Gef. » 46.89, 47.16, » 4.82, 5.14.

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-3.86^\circ \times 2.2317}{1 \times 0.1054 \times 1.0169} = -80.4^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Eine zweite Bestimmung gab $[\alpha]_D^{18} = -80.9^\circ$. Mutarotation wurde nicht beobachtet.

Beim Erhitzen im Capillarrohr tritt schon bei 110° Sinterung und bei 150—155° starkes Aufschäumen ein. Die Monogalloyl-fructose löst sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, Propylalkohol, Pyridin, schwer in Essigäther, Aceton, Benzol, Acetylen-tetrachlorid und ist in Äther, Petroläther und Chloroform fast unlöslich. Beim spontanen Eindunsten der acetonischen und wäßrigen Lösungen entstehen feine Nadeln.

Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus neutral. Sie schmeckt nur schwach bitter und reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen stark. Die alkoholische Lösung gibt mit einer 10-proz. alkoholischen Lösung von Kaliumacetat sofort einen farblosen, amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen zähflüssig wird. Eisenchlorid ruft in der wäßrigen Lösung sehr starke Blaufärbung hervor. Eine 5-proz. wäßrige Lösung gibt mit den wäßrigen Lösungen von Pyridin, Chinin- und Brucinacetat oder auch einer 1-proz. Leimlösung keine Fällungen.

In allen diesen Reaktionen gleicht die Monogalloyl-fructose der entsprechenden Monogalloyl-glucose. Sie unterscheidet sich aber von dieser durch die Gallertbildung mit Arsensäure. Versetzt man nämlich ihre 25-proz. alkoholische Lösung mit der gleichen Menge einer

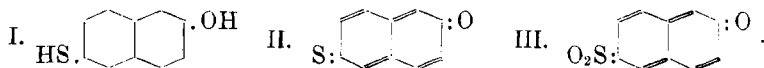
10-proz. alkoholischen Lösung von Arsensäure, so geseht die Mischung rasch zu einer dicken Gallerte. Auch bei Anwendung einer 10-proz. Lösung der Galloylverbindung ist die Gallertbildung noch deutlich, aber das Gemisch geseht nicht mehr. Da die Monogalloyl-glucose die Erscheinung nicht zeigt ¹⁾, so ergibt sich, daß diese von kleinen Unterschieden der Zusammensetzung abhängig ist. In Einklang damit steht die Beobachtung, daß die Galloyl-diaceton-fructose die Gallertbildung auch nicht gibt. Andererseits haben wir gefunden, daß die letzte Verbindung im Gegensatz zu der Galloyl-fructose in fast 1-proz. wäßriger Lösung sowohl mit wäßrigen Lösungen von Pyridin (20 %) wie von Brucinacetat (10 % Brucin) milchige Trübungen bildet.

33. Th. Zincke und R. Dereser²⁾: Über 2-Naphthol-6-mercaptan.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 17. November 1917.)

Die Untersuchung des 2-Naphthol-6-mercaptans (I) ist von denselben Gesichtspunkten aus unternommen worden, wie die der isomeren 1.5-Verbindung³⁾; aber auch hier sind die Resultate hinter den Erwartungen zurückgeblieben. Die Darstellung von Ketochloriden ist uns nicht gelungen, ebensowenig haben wir chinoide Verbindungen, den Formeln II und III entsprechend, erhalten können. Auch die Überführung der Sulfinsäure (XVII.) in das zugehörige Schwefelbromid (XVIII.) ist vergebens versucht worden; wir haben uns schließlich mit der Darstellung der wichtigeren Derivate des 2-Naphthol-6-mercaptans begnügen müssen, die sämtlich leicht zugänglich sind.



Als Ausgangsmaterial diente die technische 2-Naphthol-6-sulfosäure, welche zunächst in das 2-carbäthoxy-naphthol-6-

¹⁾ E. Fischer und M. Bergmann, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss., 1916, 571; B. 51, 298 [1918].

²⁾ Dissert., Marburg 1915.

³⁾ B. 48, 459 [1915].