

Bestandteile des natürlichen Tannins, die nicht krystallisieren, blieben auch dann noch in ihrer chemischen Individualität unbekannt.

Solche Substanzen wie das Tannin gibt es nun in der Lebewelt eine recht große Anzahl. Ich erinnere hier nur an die Proteine und die komplizierten Kohlenhydrate. Ihnen steht die Forschung anders gegenüber als den einfachen Substanzen, die krystallisieren oder unzersetzt flüchtig sind und dadurch als einheitliche Stoffe charakterisiert werden können.

Meine Meinung geht dahin, daß es selbstverständlich die letzte Aufgabe des Chemikers ist, alle komplizierten Gemische organischer Substanzen, welche die Natur uns darbietet, in die einzelnen Bestandteile zu zerlegen und deren Struktur durch Analyse und Synthese aufzuklären. Wo aber diese Aufgabe vorläufig nicht zu lösen ist, da braucht der Forscher keineswegs resigniert die Hände in den Schoß zu legen. Denn er kann auf einen Teilerfolg hinarbeiten, indem er solche Stoffe nicht als Einzelindividuen, sondern als Gruppe verwandter Körper behandelt und ihnen womöglich durch Synthese ähnlicher Substanzen zu Leibe geht.

Je enger die Gruppe umgrenzt werden kann, um so größer wird der Teilerfolg sein. Wie weit man auf solche Weise kommen kann, hoffe ich an dem Tannin gezeigt zu haben.

96. Emil Fischer und Max Bergmann: Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe. VI.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. März 1919.)

Für die Bereitung der Galloyl- und Digalloyl-glucosen aus ihren Acetaten diente früher die Verseifung mit kaltem Alkali oder mit einer warmen Lösung von Natriumacetat. Wie in der letzten Mitteilung schon angedeutet wurde, kann sie aber auch durch Salzsäure in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz einer mäßigen Menge von starker wäßriger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelligt werden. Ist der Acetylkörper in Methylalkohol zu schwer löslich, so verwendet man ein Gemisch mit Aceton. Die Entfernung der Acetylgruppen gelingt auf diese Weise ebenso vollständig wie mit Alkali oder Natriumacetat, und die aus α - oder β -Glucose gewonnenen Präparate zeigen eine größere Differenz im Drehungsvermögen, sind also offenbar optisch etwas reiner als die früher beschriebenen Substanzen. Man wird deshalb das Verfahren

auch in anderen Fällen, wo die zu erwartenden Körper gegen Alkali empfindlich sind, mit Vorteil verwenden können, um Acetate der Phenole und Phenol-carbonsäuren zu zerlegen. Als Beispiel dafür ist später die Verseifung der Acetyl-salicylsäure und der Triacetyl-gallussäure geschildert.

Für die Reinigung des Tannins ist schon von Berzelius das Kaliumsalz benutzt worden. Nach unseren Erfahrungen läßt es sich am bequemsten darstellen durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Tannin und Kaliumacetat, wobei allerdings das Präparat etwas Kaliumacetat enthält. Wir haben es auch benutzt, um die synthetisch bereiteten Penta-*m*-digalloyl-glucosen mit dem chinesischen Tannin zu vergleichen. Merkwürdigerweise ist der Metallgehalt bei den Penta-digalloyl-glucosen und Penta-galloyl-glucosen prozentig fast gleich. Die Verhältnisse werden im experimentellen Teil ausführlicher geschildert.

Das Verfahren, durch welches die 1-Galloyl-glucose aus dem leicht zugänglichen Heptacetat gewonnen wurde, schien anfänglich für die Bereitung von 1-Acyl-glucosen allgemein brauchbar zu sein. Diese Hoffnung hat sich aber nicht erfüllt. Es ist uns zwar ohne allzu große Mühe gelungen, noch das Derivat der *p*-Oxybenzoesäure, also die 1-(*p*-Oxybenzoyl)-glucose, $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{CO.O.C}_6\text{H}_4\text{O}_5$, darzustellen. Aber bei der Benzoylverbindung haben wir den acetyl-freien Körper nicht isolieren können. Vielleicht entsteht er in kleiner Menge, aber zum größten Teil wird das Benzoyl aus der Tetracetylbenzoyl-glucose bei der Verseifung zugleich mit den 4 Acetylgruppen abgespalten. Dieser Unterschied zwischen Benzoyl- und Oxybenzoylverbindungen ist beachtenswert. Wahrscheinlich wird durch die Salzbildung, die an der Phenolgruppe nach der hier besonders leicht erfolgenden Ablösung des Acetyls eintritt, der verseifende Angriff der Base auf das aromatische Acyl abgeschwächt; denn nach den früheren Beobachtungen über den Einfluß der Salzbildung auf die Verseifung von Amidn und Estern durch Alkalien¹⁾ sind die Ester der Phenol-carbonsäuren allgemein beständiger als die neutralen Ester ihrer Methylverbindungen.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch die bekannte katalytische Wirkung²⁾ von Natriumalkoholat auf Ester in alko-

¹⁾ E. Fischer, B. 31, 3266 [1898].

²⁾ Vgl. Claisen, B. 20, 646 [1887]. — Marschall und Purdie, B. 20, 1555 [1887]; Soc. 53, 391 [1888]. — Kremann, M. 26, 783 [1905] u. 29, 23 [1908]. — Kossel und Krüger, H. 15, 321 [1891]. — Henriques, Z. Ang. 1898, 336. — H. Leuchs und Theodorescu, B. 47, 1249 [1910]. — Pfannl, M. 31, 301 [1910] und M. 32, 509 [1911]. — Komnenos, M. 32, 77 [1911].

holischer Lösung benutzt. Bei der (Acetyl-*p*-oxybenzoyl)-tetracetylglucose konnten wir feststellen, daß zur völligen Entfernung der 5 Acetyls in alkoholischer Lösung 1 Mol Natronlauge bei Zimmertemperatur genügt, und diese Bedingungen sind sogar für die Erzielung einer guten Ausbeute besonders günstig. Die Reaktion ist schon öfters zur Alkoholverdrängung und zur Darstellung von einfachen Estern aus komplizierten Stoffen, z. B. den Fetten, verwandt worden, aber nicht zur präparativen Gewinnung von Zuckern und Glucosiden aus ihren Acetaten. Wir haben es deshalb nicht für überflüssig gehalten, darüber einige Versuche anzustellen und werden im experimentellen Teil die Bedingungen angeben, unter denen man auf diese Art Glucose aus ihrem Pentacetat oder Methylglucosid aus dem Tetracetat auf bequeme Art und mit befriedigender Ausbeute gewinnen kann. Wir glauben, daß das Verfahren in manchen ähnlichen Fällen von praktischem Nutzen sein kann.

Die mit dem Gluco-gallin identische 1-Galloyl-glucose ist nach den verschiedenen Bildungsarten, dem optischen Drehungsvermögen und dem Verhalten gegen Emulsin als Derivat der β -Glucose anzusehen. Zweifellos existiert auch das entsprechende Derivat der α -Glucose, und wir haben Grund zu der Annahme, daß es leicht aus der ersten durch Umlagerung gebildet wird. Wie früher schon erwähnt, verändert sich nämlich das Drehungsvermögen der 1-Galloyl- β -glucose in wäßriger Lösung beim Schütteln mit Calciumcarbonat. Viel rascher geht die Veränderung vonstatten bei Einwirkung von Natriumcarbonat oder Pyridin. Die Drehung schlägt dann von links nach rechts um und erreicht schließlich ein Maximum. Es ist uns aber nicht gelungen, die α -Galloyl-glucose aus dem Gemisch zu isolieren. Jedenfalls verdient die leichte Veränderung der 1-Galloyl-glucose durch schwache Basen im Gegensatz zu den ganz beständigen Alkylglucosiden Beachtung; denn sie erinnert an die noch viel raschere gegenseitige Verwandlung der α - und β -Glucose ineinander. Dieselbe sterische Umlagerung findet, wie wir längst vermutet haben, höchstwahrscheinlich auch bei den Pentagalloyl-glucosen statt, wenn sie aus ihren Carbomethoxy- oder Acetylverbindungen durch Alkali bei gewöhnlicher Temperatur bereitet werden. Denn unter diesen Bedingungen geben die Derivate der α - und β -Glucose das gleiche Endprodukt¹⁾.

Nach dem vergeblichen Anlauf zur direkten Gewinnung der 1-Galloyl- α -glucose aus der β -Verbindung haben wir einen an-

¹⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 915 [1912] und B. 47, 2485 [1914].

deren Weg eingeschlagen, der auch zu ihrer krystallisierten Heptacetylverbindung geführt hat. Sie entsteht auf folgende Weise: Wird die krystallisierte Tetracetyl- β -glucose in alkoholischer Lösung lange aufbewahrt, so verwandelt sie sich in einen sirupösen Stoff, der stark nach rechts dreht¹⁾. Wie schon früher vermutet wurde, enthält er in erheblicher Menge die Tetracetyl- α -glucose. Nach unseren neueren Erfahrungen erfolgt die gleiche Veränderung sehr viel rascher, wenn die alkoholische Lösung unter Zusatz von Pyridin kurze Zeit gekocht wird. Dieses amorphe Präparat haben wir nun mit Triacetyl-galloylchlorid bei Gegenwart von Chinolin gekuppelt und ein Präparat erhalten, das die Zusammensetzung einer Heptacetyl-galloyl-glucose besitzt. Es ist aber ein Gemisch, aus dem erst durch wiederholte Krystallisation eine Substanz isoliert werden konnte, deren Drehungsvermögen bei $[\alpha]_D + 100^\circ$ konstant blieb. Wir halten uns für berechtigt, diese als Heptacetyl-1-galloyl- α -glucose anzusehen. Wird sie in der gleichen Weise mit Ammoniak verseift, wie wir es früher für die Darstellung der 1-Galloyl- β -glucose beschrieben haben, so entsteht ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher amorpher Stoff, der stark nach rechts dreht, ganz das Verhalten einer 1-Galloyl-glucose zeigt und bei der Reacetylierung wieder erhebliche Mengen der Heptacetylverbindung von $[\alpha]_D + 100^\circ$ liefert. Wir sind deshalb überzeugt, daß in diesem Sirup große Mengen von 1-Galloyl- α -glucose enthalten sind. Da aber die Krystallisation bisher nicht gelang, so ist die Bereitung der reinen 1-Galloyl- α -glucose noch ein ungelöstes Problem.

Auf dieselbe Art konnten wir aus der amorphen Tetracetyl-glucose die entsprechenden, leicht krystallisierenden Derivate der Benzoesäure und der *p*-Oxybenzoesäure, d. h. die Tetracetyl-1-benzoyl- α -glucose und die Tetracetyl-1-(acetyl-*p*-oxybenzoyl)- α -glucose bereiten. Die letzte haben wir dann noch benutzt, um durch vorsichtige Verseifung, ähnlich wie bei der β -Verbindung die freie 1-*p*-Oxybenzoyl- α -glucose zu bereiten. Leider gelang ihre Krystallisation ebenfalls nicht; infolgedessen ist bis jetzt noch keine 1-Acyl- α -glucose in reinem Zustande bekannt.

Die Galloylderivate der Zucker unterscheiden sich durch das Verhalten gegen Leimlösung. Während Penta- und Trigalloylverbindungen ähnlich den Gerbstoffen die Gelatine in wäßriger Lösung fällen, fehlt diese Eigenschaft den verschiedenen Monogalloylglucosen und der Monogalloylfructose. Da ähnliche Unterschiede bei den mehrwertigen Alkoholen zu erwarten waren, wurden die

¹⁾ E. Fischer und K. Delbrück, B. 42, 2776 [1909].

Derivate des Glykols, Trimethylenglykols, Glycerins, Erythrits und Mannits auf diese Eigenschaft geprüft. Sie lassen sich aus den Alkoholen leicht durch Kuppelung mit Triacetyl-galloylchlorid und nachträgliche Abspaltung der Acetylgruppen bereiten. Die Glykol- und Glycerinverbindungen sind von uns selbst und die Derivate des Trimethylenglykols, Erythrits und Mannits von Frl. Hertha von Pelchrzim auf unsere Anregung dargestellt worden.

Der Vergleich hat Folgendes ergeben: Das leicht krystallisierende Äthylenglykol-digalloat ist in Wasser und Alkohol so schwer löslich, daß sich weder die Leim- noch die Arsensäureprobe ausführen läßt. Auch bei dem krystallisierenden Trimethylenglykol-digalloat ist die Leimprobe wenig charakteristisch. Dagegen findet die Gallertbildung durch Arsensäure in alkoholischer Lösung deutlich statt. Das ebenfalls krystallisierende Tetragalloat des Erythrits ist in Wasser in erheblicher Menge löslich und gibt dementsprechend die Leimfällung. Dagegen ist die alkoholische Lösung zu verdünnt für die Arsensäureprobe. Das amorphe Trigalloat des Glycerins und das ebenfalls amorphe Hexagalloat des Mannits sind in Wasser leicht löslich (kolloidal) und verhalten sich bei beiden Proben wie die Gerbstoffe.

Verseifung von acetylierten Phenol-carbonsäuren mit Methylalkohol und Salzsäure.

Acetyl-salicylsäure: Eine Lösung von 5 g in 50 ccm Methylalkohol wurde mit 5 ccm konzentrierter wäßriger Salzsäure (D 1.19) versetzt und das Gemisch 4 Stdn. bei 18° aufbewahrt. Als jetzt nach Zusatz von 100 ccm Wasser der Methylalkohol unter geringem Druck bei gewöhnlicher Temperatur zum größeren Teil verdampft wurde, schied sich die entstandene Salicylsäure vom Schmp. 155° in farblosen Nadeln aus. Ausbeute 3.2 g oder 84 %, der Theorie.

Triacetyl-gallussäure: Eine Mischung von 2 g krystallwasserhaltiger Triacetyl-gallussäure, 20 ccm Methylalkohol und 2 ccm Salzsäure (D 1.19) blieb 2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und wurde dann ebenfalls bei Zimmertemperatur unter geringem Druck eingedampft. Der Rückstand war Gallussäure, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Wasser völlig rein erhalten und durch die Bestimmung des Krystallwassers und die Elementaranalyse identifiziert wurde. Ausbeute 1.02 g wasserhaltige Gallussäure oder 85 %, der Theorie.

Bereitung der Pentagalloyl- und Pentadigalloylglucosen aus den Acetaten durch Methylalkohol und Salzsäure.

Penta-(*m*-digalloyl)- β -glucose: Versetzt man die Lösung von 5 g Acetylkörper¹⁾ in 50 ccm Aceton bei Zimmertemperatur mit einem Gemisch von 50 ccm Methylalkohol und 7 ccm wäßriger Salzsäure (D 1.19), so erfolgt zunächst eine amorphe Fällung, die aber bei dauerndem Schütteln in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde wieder verschwindet. Man bewahrt noch 24 Stunden bei 15—20° auf, verdünnt dann mit etwas Wasser, versetzt unter Kühlung und dauerndem Umschütteln mit 75 ccm *n*-Natronlauge und verdampft Aceton und Methylalkohol unter stark vermindertem Druck zum größten Teil. Dabei scheidet sich der Gerbstoff als braune, zähe Masse ab. Sie wird nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure mit Essigäther aufgenommen, der Essigäther mehrmals mit Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck verdampft. Da die zurückbleibende braune Masse noch eine kleine Menge Acetyl (einige Prozent der Gesamtmenge) enthält, so wird die Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure genau in der zuvor beschriebenen Weise einmal wiederholt. Man erhält schließlich ein amorphes Produkt vom Aussehen der Tannine, dessen Menge nach dem Trocknen bei 100° und 15 mm über Phosphorpentoxyd etwa 2.8 g beträgt. Ein Gehalt an Acetyl ließ sich durch die von uns mehrfach beschriebene quantitative Methode²⁾ nicht mehr nachweisen.

0.1860 g Sbst.: 0.3648 g CO₂, 0.0557 g H₂O.

C₇₆H₅₂O₄₆ (1700.8). Ber. C 53.64, H 3.08.

Gef. » 53.51, » 3.35.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0.21^\circ \times 1.5810}{0.5 \times 0.809 \times 0.0758} = +10.8^\circ \text{ (in Alkohol, ca. 5-proz. Lösung).}$$

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+0.23^\circ \times 1.3820}{0.5 \times 0.814 \times 0.0720} = +10.8^\circ \text{ (in Aceton, ca. 5-proz. Lösung).}$$

Unsere früheren synthetischen Präparate³⁾ die aus dem Acetylkörper durch alkalische Hydrolyse bei 0° bereitet waren, zeigten in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D + 17.9^\circ$ (2 $\frac{1}{2}$ proz. Lösung), $+ 17.4^\circ$ (10%) und nach Entfernung der in Wasser besonders schwer löslichen Anteile $+ 13.9^\circ$ (Alkohol, 3%), $+ 14.9^\circ$ (Alkohol, 10%) und $+ 13.1^\circ$ (Aceton, 10%). Für gereinigtes, natürliches Tannin aus chinesischen Zackengallen betragen die entsprechenden Werte⁴⁾ $+ 17.6^\circ$ und $+ 18.4^\circ$ (Alkohol, 10%) und $+ 12.9^\circ$ (Aceton, 10%).

Im übrigen stimmt das neue Präparat mit dem früher mit Alkali bei 0° erhaltenen synthetischen Produkt überein. Das gilt auch von der geringen Löslichkeit in kaltem Wasser. Während beim natür-

¹⁾ E. Fischer und M. Bergmann, B. 51, 1768 [1918].

²⁾ E. Fischer und M. Bergmann, B. 51, 1768 [1918].

³⁾ B. 51, 1770, 1771 [1918]. ⁴⁾ B. 51, 1771 [1918].

lichen chinesischen Tannin auch eine ziemlich konzentrierte wäßrige Lösung (10—20-proz.) noch bei Zimmertemperatur klar bleibt, tritt für unseren letzten synthetischen Körper bei einem Gehalt von 0.2 % durch Abkühlen der warmen wäßrigen Lösung unter 30° schon eine ziemlich starke milchige Trübung ein, und erst bei einem Gehalt von 0.1 % Gerbstoff bleibt die Lösung bei 20° klar. Sie zeigte bei 25° im 1-dm-Rohr eine Drehung von + 0.04°. Das entspricht ungefähr einer spez. Drehung von + 21°. Fast derselbe Wert wurde mit einer 1/2-proz. wäßrigen Lösung des synthetischen Gerbstoffes bei 60° beobachtet.

Als eine 1-proz., warme wäßrige Lösung des künstlichen Gerbstoffs bei 18° durch wiederholte, recht mühsame Filtration durch Papier von der milchigen Trübung befreit war, blieb etwa 0.3 % in Lösung, und in dieser Flüssigkeit betrug dann das spezifische Drehungsvermögen ungefähr + 25°.

Wie schon früher bemerkt, können wir diesen Zahlen keinen besonderen Wert beilegen, da es sich bekanntlich um kolloidale Lösungen handelt. Wir führen sie nur an, weil sich darin am deutlichsten ein gewisser Unterschied vom chinesischen Tannin zeigt.

Penta-(*m*-digalloyl)- α -glucose: Sie wurde aus dem Acetat mit Methylalkohol und Salzsäure genau so wie der β -Körper bereitet. Ausbeute auch hier etwa 90 % der Theorie.

0.1784 g Subst. (bei 100° und 11 mm über P₂O₅ getrocknet): 0.3496 g CO₂, 0.0524 g H₂O.

C₇₆H₅₂O₄₆ (1700.8). Ber. C 53.64, H 3.08.

Gef. » 53.47, » 3.29.

Das Präparat enthielt keine nachweisbaren Mengen von Acetyl

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 1.61^\circ \times 2.2780}{1 \times 0.810 \times 0.1096} = + 41.3^\circ \text{ (in Alkohol, 5-proz. Lösung).}$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0.88^\circ \times 1.6170}{0.5 \times 0.818 \times 0.0780} = + 44.6^\circ \text{ (in Aceton, 5-proz. Lösung).}$$

Die früher¹⁾ unter dem gleichen Namen beschriebenen Präparate, die aus dem Acetylkörper mittels Alkalis erhalten waren, zeigten in 10-proz. Lösungen: $[\alpha]_D = + 36.1^\circ$ bis $+ 36.5^\circ$ (in Alkohol) und $+ 41.0^\circ$ (in Aceton). Nach der Entfernung der schwer in Wasser löslichen Anteile war damals $[\alpha]_D + 35.8^\circ$ (in Alkohol) und $+ 40.1^\circ$ (in Aceton).

Es muß aber bei allen diesen Zahlen immer wieder darauf hingewiesen werden, daß die untersuchten Präparate in optischer Beziehung nicht einheitlich sind, weil schon in den als Ausgangsmaterial dienenden Acetylkörpern viel α -Körper mit weniger β -Derivat gemischt ist.

¹⁾ B. 51, 1776 [1918].

Die Löslichkeit in Wasser war ähnlich wie beim β -Körper. Eine warme Lösung von 0.4 % Gehalt trübte sich bei 25° schon stark, während bei 0.2 % Gehalt auch beim Abkühlen auf 18° nur geringe Trübung auftrat. Eine wäßrige Lösung von 0.5 % zeigte bei 60° eine spezifische Drehung von ungefähr + 46°, und als durch Abkühlen auf 18° und häufige Filtration die schwer löslichen Teile entfernt waren, zeigte der leichter lösliche Teil in der wäßrigen Lösung eine spezifische Drehung von ungefähr + 51°.

Hydrolyse des acetylierten chinesischen Tannins mit Methylalkohol und Salzsäure. Zum Vergleich mit den synthetischen Präparaten haben wir auch das völlig acetylierte Tannin, das mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid hergestellt war, geprüft. Die hierzu verwendete »Gerbsäure Kahlbaum« war gereinigt nach der Essigäthermethode und zeigte in Alkohol $[\alpha]_D + 17.6^\circ$ und in 1-proz. wäßriger Lösung + 71.4°. Das daraus bereitete Acetyltannin hatte $[\alpha]_D + 3.7^\circ$. Für die Verseifung wurden 5 g Acetyltannin in 50 ccm Aceton gelöst, dann mit dem Gemisch von 50 ccm Methylalkohol und 7 ccm wäßriger Salzsäure (D 1.19) versetzt, bis zur Lösung der entstehenden Fällung geschüttelt und nach 24-stündigem Stehen genau so verarbeitet, wie es zuvor bei den Penta-digalloyl-glucosen beschrieben ist. Auch hier mußte die Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure wiederholt werden, um sicher alle Acetyle zu entfernen. Erhalten 2.9 g eines Präparates, das in allen Eigenschaften, einschließlich der Löslichkeit in Wasser, dem ursprünglichen Tannin glich, aber in Alkohol und Aceton etwas höhere Drehungen zeigte.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 1.04^\circ \times 1.5165}{0.5 \times 0.840 \times 0.1541} = + 24.4^\circ \text{ (in Alkohol, 10-proz. Lösung).}$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0.86^\circ \times 1.7955}{0.5 \times 0.840 \times 0.1755} = + 20.95^\circ \text{ (in Aceton, 10-proz. Lösung).}$$

Dagegen war die Drehung des regenerierten Tannins in Wasser die gleiche wie beim ursprünglichen Tannin.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0.74^\circ \times 1.4510}{1 \times 1.003 \times 0.0150} = + 71.4^\circ \text{ (in Wasser),}$$

während das mit Alkali aus der Acetylverbindung erhaltene Präparat in Wasser unter ähnlichen Bedingungen nur $[\alpha]_D + 40.3^\circ$ zeigte.

Pentagalloyl-glucosen. Sie wurden früher¹⁾ am reinsten aus den Acetylkörpern durch Hydrolyse mit Natriumacetat in wäßrig-acetonischer Lösung bei 70° unter Luftabschluß bereitet. Bequemer ist die Entfernung der Acetyle mit Salzsäure in methylalkoholisch-

¹⁾ E. Fischer und M. Bergmann, B. 51, 1779 ff. [1918].

acetonischer Lösung genau nach der Vorschrift, die zuvor für die Pentadigalloyl-Verbindungen gegeben wurde. Die Ausbeute ist befriedigend, und die Produkte enthalten keine nachweisbaren Mengen Acetyl mehr. Da die Präparate ganz mit den früheren, durch Natriumacetat erhaltenen übereinstimmten, verzichten wir auf ihre genaue Beschreibung und begnügen uns mit der Auführung einiger Analysen und Drehungen.

α -Verbindung:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+ 0.60^\circ \times 4.4004}{1 \times 1.003 \times 0.0439} = + 60^\circ \text{ (in Wasser).}$$

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+ 1.435^\circ \times 2.6750}{1 \times 0.788 \times 0.0598} = + 81.5^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Die früheren Präparate zeigten in Wasser $[\alpha]_D + 66^\circ$ und in Alkohol $+ 76^\circ$ bis $+ 81.5^\circ$.

β -Verbindung:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0.15^\circ \times 1.7921}{1 \times 1.005 \times 0.0179} = + 15^\circ \text{ (in Wasser).}$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0.405^\circ \times 2.7370}{1 \times 0.785 \times 0.0585} = + 24^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Die früheren Präparate zeigten in Wasser $[\alpha]_D + 13^\circ$ und in Alkohol $[\alpha]_D + 23.3^\circ$.

Kaliumsalze der verschiedenen synthetischen Galloylglucosen, und des chinesischen Tannins.

Das neutral reagierende Kaliumsalz des Tannins ist wegen seiner geringen Löslichkeit in Alkohol leicht zu isolieren. Nach unseren Beobachtungen wird es am bequemsten dargestellt durch Vermischen des Gerbstoffs mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung. Ist ein erheblicher Überschuß von Kaliumacetat zugegen, so hat das Salz einen konstanten Metallgehalt von ungefähr 10.3%. Es enthält aber etwas Kaliumacétat. Man stellt es am besten auf folgende Art dar:

In 50 ccm einer 5-proz. alkoholischen Kaliumacetat-Lösung gießt man ebenfalls 50 ccm einer 5-proz. alkoholischen Lösung von chinesischem Tannin bei gewöhnlicher Temperatur unter dauerndem Umrühren. Der farblose amorphe Niederschlag wird abgesaugt und zum Schluß mit Alkohol und Äther gewaschen. Das im Vakuum-exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknete Präparat verlor bei 70° und 15 mm Druck nur wenig mehr an Gewicht und gab folgende Zahlen:

0.5011 g Sbst.: 0.1141 g K_2SO_4 .

Gef. K 10.22,

Das Salz ist in warmem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Wie schon bemerkt, enthält es etwas Essigsäure, offenbar gebunden an Kalium. Ihre Menge betrug ungefähr $\frac{1}{6}$ Mol (0.87 g Substanz verbrauchten bei der üblichen Acetylbestimmung 4.8 ccm Lauge). Als das Präparat in der 6-fachen Menge warmen Wassers gelöst und durch Eingießen in viel Alkohol wieder gefällt war, zeigte es einen etwas niedrigeren Kaliumgehalt (9.94%). Dementsprechend war auch die Menge der Essigsäure auf die Hälfte (1.4%) gesunken. Daraus geht hervor, daß das Kaliumacetat nur locker, wahrscheinlich durch Adsorption, gebunden ist.

Für die optische Prüfung diene eine 1-proz. wäßrige Lösung, da bei höherer Konzentration, z. B. 2.5%, durch Abkühlen auf 20° schon starke Trübung entsteht.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0.46^\circ \times 2.4850}{1 \times 1.008 \times 0.0246} = +46.3^\circ \text{ (in Wasser).}$$

In der gleichen Art wurden die Kaliumsalze der beiden Pentadigalloyl-glucosen und der Penta-galloyl- β -glucose bereitet. Merkwürdigerweise hat das letzte den gleichen Kaliumgehalt.

Kaliumsalz der Pentadigalloyl- α -glucose:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+0.142^\circ \times 2.3950}{0.5 \times 1.001 \times 0.12} = +56.6^\circ \text{ (in Wasser).}$$

0.2708 g Sbst.: 0.0622 g K_2SO_4 .

Gef. K 10.33.

Kaliumsalz der Pentadigalloyl- β -glucose:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0.17^\circ \times 2.9760}{1 \times 1.001 \times 0.0150} = +33.7^\circ \text{ (in Wasser).}$$

0.2971 g Sbst.: 0.0680 g K_2SO_4 .

Gef. K 10.28.

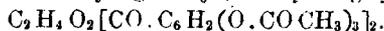
Kaliumsalz der Pentagalloyl- β -glucose:

0.2365 g Sbst.: 0.0548 g K_2SO_4 . — 0.3461 g Sbst.: 0.0760 g K_2SO_4 .

Gef. K 10.40, 9.85.

Das Salz ist also wohl geeignet, um künstliche Tannine von manchen anderen Stoffen zu trennen und zu reinigen, aber nicht, um die einzelnen Galloyl-glucosen von einander zu unterscheiden.

Di-(triacetyl-galloyl)-äthylenglykol,



1.2 g frisch destilliertes, wasserfreies Äthylenglykol, 15 g fein gepulvertes Triacetyl-gallussäurechlorid (2.4 Mol.), 5.7 g trocknes Chinolin und 12 ccm ebenfalls trocknes Chloroform werden unter mäßiger Kühlung geschüttelt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Sie bleibt dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei nach einigen Stunden Krystallisation eintritt. Nach 24 Stunden löst man in mehr Chloroform, wäscht zuerst sorgfältig mit stark verdünnter

Schwefelsäure, dann mit Wasser, verdampft die abgehobene Chloroformlösung unter vermindertem Druck und entfernt den Rest des Chloroforms durch Lösen in Aceton und abermaliges Verdampfen. Der krystallinische Rückstand wird in 250 ccm warmem Aceton gelöst. Bei allmählichem Zusatz von Wasser beginnt bald die Abscheidung farbloser, lanzettförmiger Blättchen. Ausbeute 10.1 g oder 84% der Theorie.

Zur Analyse war nochmals in der gleichen Weise umkrystallisiert und bei 100° und 11 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1559 g Sbst.: 0.3116 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

C₂₈H₂₆O₁₆ (618.35). Ber. C 54.36, H 4.24.

Gef. » 54.53, » 4.45.

Die Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 172—173° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Chloroform, zunehmend schwerer in Benzol, warmem Aceton, warmem Essigäther und heißem Alkohol.

Digalloyl-äthylenglykol, C₂H₄O₂[CO.C₆H₃(OH)₃]₂.

Zu einer Lösung von 6 g Acetylkörper in 75 ccm warmem Aceton werden im Wasserstoffstrom unter Umschütteln und dauernder Eiskühlung im Lauf von 10 Minuten 80 ccm *n*-Natronlauge (fast 8 Mol.) zugetropft, und die klare, gelbrote Flüssigkeit noch zwei Stunden bei 0° aufbewahrt. Man versetzt dann mit 80 ccm *n*-Schwefelsäure und etwas Wasser und verdampft das Aceton unter vermindertem Druck. Dabei fällt das Äthylenglykol-digalloat in farblosen, mikroskopischen Nadeln aus. Ausbeute etwa 2.6 g oder 73% der Theorie.

Zur Reinigung löst man in der 30-fachen Menge eines Gemisches von 2 Raumteilen Wasser und 3 Tln. Aceton durch Kochen und verjagt das Aceton, wobei in der Hitze plötzlich die Krystallisation von Nadeln erfolgt.

0.1561 g Sbst.: 0.2991 g CO₂, 0.0551 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₁₀ (366.19). Ber. C 52.45, H 3.85.

Gef. » 52.27, » 3.95.

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt. Sie zersetzt sich beim Erhitzen im Capillarrohr gegen 287° (korr.). In Wasser löst sie sich auch in der Hitze nur wenig und fällt in der Kälte wieder krystallinisch aus. Auch in Aceton, Eisessig und Alkohol ist sie selbst in der Hitze schwer löslich. Viel leichter wird sie von Gemischen dieser Solvenzien mit Wasser aufgenommen. Ein gutes Lösungsmittel ist heißes Glycerin, aus dem sie durch Wasser wieder gefällt wird. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue

Färbung, ähnlich der Gallussäure. Mit Kaliumacetat in nicht zu verdünnter alkoholischer Lösung entsteht eine reichliche amorphe Fällung.

Das Krystallisationsvermögen der Substanz ist so groß, daß es bisher nicht gelang, einigermaßen konzentrierte oder kolloidale wäßrige Lösungen herzustellen. Infolgedessen macht auch die Leimprobe Schwierigkeiten, und sie ist hier jedenfalls nicht charakteristisch. Wegen ihrer geringen Löslichkeit in absolutem Alkohol ist auch die für die Tannine charakteristische Probe mit Arsensäure nicht ausführbar.

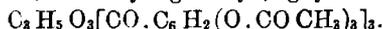
Durch Acetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid in der früher mehrfach beschriebenen Weise läßt sich die Substanz sehr leicht und mit einer Ausbeute von etwa 90% in das Hexacetat zurückverwandeln, das durch Schmp. (172°) und Analyse identifiziert wurde.

Zur Bereitung des Di-galloyl-glykols aus dem Hexacetat kann man die Verseifung statt mit Alkali auch durch Salzsäure in essigsaurer Lösung bewerkstelligen. Löst man 1 g Hexacetat in 5 ccm kochendem Eisessig, fügt 5 ccm warme 5-n. Salzsäure hinzu und erwärmt weiter auf dem lebhaft siedenden Wasserbad, so beginnt schon nach etwa 5 Minuten die Abscheidung farbloser, mikroskopischer Nadeln. Wird nach 20 Minuten abgekühlt, so beträgt die Ausbeute etwa 0.33 g oder 55% der Theorie.

0.0952 g Sbst.: 0.1821 g CO₂, 0.0335 g H₂O.

Gef. C 52.18, H 3.94.

Tri-(triacetyl-galloyl)-glycerin,



1.2 g wasserfreies, reines Glycerin wird mit 14 g Triacetyl-galloylchlorid, 6 g Chinolin und 20 ccm trockenem Chloroform unter gelinder Kühlung bis zur völligen Lösung geschüttelt und das klare Gemisch 48 Std. bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Verdünnt man dann mit mehr Chloroform, entfernt das Chinolin durch sorgfältiges Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser und verdampft die abgehobene Chloroformlösung unter vermindertem Druck, so bleibt ein schwach gelber, zähflüssiger Rückstand, dessen Krystallisation bisher nicht gelang. Er wurde zweimal in je 50 ccm warmem Essigäther gelöst, durch Eingießen in 400 ccm Petroläther wieder gefällt, dann zweimal bei etwa 10° mit je 100 ccm Methylalkohol und schließlich mit kaltem Wasser verrieben. Die nunmehr bröcklige Masse wurde nach mehrstündigem Stehen mit frischem Wasser abgesaugt und erst im Vakuumexsiccator, später bei 78° und 11 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet, wobei Sinterung eintrat. Das Präparat war farblos und amorph.

0.1536 g Sbst.: 0.3062 g CO₂, 0.0571 g H₂O.

C₄₂H₃₈O₂₄ (926.51). Ber. C 54.43, H 4.13.

Gef. » 54.37, » 4.16.

Leicht löslich in Chloroform, Essigäther und Aceton, erheblich schwerer in kaltem Benzol, auch ziemlich leicht in heißem Alkohol, und beim Abkühlen der nicht zu verdünnten Lösung erfolgt wieder Abscheidung als Öl. Die Substanz hat also ähnliche Eigenschaften wie das früher beschriebene Tri-[tricarbomethoxy-galloyl]-glycerin¹⁾.

Trigalloyl-glycerin, C₃H₅O₃[CO.C₆H₂(OH)₃]₃.

Zur Lösung von 4 g Acetylörper in 30 ccm Aceton tropft man bei 0° im Wasserstoffstrom unter dauerndem Schütteln 60 ccm *n*-Natronlauge im Lauf von 10 Minuten. Man bewahrt noch 2 Stdn. bei der gleichen Temperatur. Dann versetzt man mit 60 ccm *n*-Schwefelsäure und konzentriert unter vermindertem Druck. Schließlich fügt man noch etwas Schwefelsäure zu, extrahiert dreimal mit je 25 ccm Essigäther, wäscht die vereinigten Essigätherauszüge mit wenig Wasser und verjagt den Essigäther unter geringem Druck. Der amorphe, spröde, hellbraune Rückstand enthält noch Essigsäure. Um sie zu entfernen, löst man mehrmals in Wasser und verdampft wieder unter vermindertem Druck. Ausbeute sehr gut.

0.1738 g Sbst.: 0.3353 g CO₂, 0.0607 g H₂O.

C₂₄H₂₀O₁₅ (548.28). Ber. C 52.54, H 3.68.

Gef. » 52.63, » 3.91.

Schwach gelbbraune, amorphe, spröde, tanninartige Masse. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigäther und Aceton, erheblich in warmem Äther. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Tinte und einen blauschwarzen Niederschlag, mit Leimlösung eine starke Fällung, ferner Niederschläge mit Pyridin und wäßrigen Lösungen von Chinolin-, Chinin- und Brucin-acetat. Kaliumacetat erzeugt in alkoholischer Lösung einen starken Niederschlag. Die 20-proz. Lösung erstarrt nach Zugabe des gleichen Volumens einer 10-proz. alkoholischen Arsensäurelösung nach wenigen Sekunden zu einer klaren, steifen Gallerte.

Di-(triacetyl-galloyl)-trimethylenglykol²⁾,

C₃H₅O₂[CO.C₆H₂(O.COCH₃)₂]₂.

1 g trocknes, reines Trimethylenglykol (aus Trimethylenbromid), 9.5 g Triacetyl-galloylchlorid, 4.3 g Chinolin und 10 ccm trocknes

¹⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 935 [1912].

²⁾ Diese und die folgenden Derivate des Erythrits und Mannits sind von Fr. Hertha v. Pelchrzim bearbeitet.

Chloroform werden unter mäßiger Kühlung kurze Zeit bis zur Lösung geschüttelt und das Gemisch einige Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann wird in üblicher Weise mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure mehrmals gewaschen und die Chloroformlösung unter vermindertem Druck verdampft. Löst man den amorphen Rückstand in etwa 30 ccm warmem Essigester, so erfolgt beim Abkühlen rasch die Abscheidung von lanzettförmigen Blättchen. Ausbeute 7 g oder 84% der Theorie.

0.1641 g Subst. (bei 100° und 12 mm getr.): 0.3311 g CO₂, 0.0688 g H₂O.
 C₇₉H₂₈O₁₆ (632.37). Ber. C 55.06, H 4.46.
 Gef. » 55.06, » 4.69.

Schmp. 159—160°. Leicht löslich in Chloroform, auch ziemlich leicht in warmem Essigäther und warmem Benzol, schwerer in warmem Alkohol, sehr wenig in Petroläther.

Digalloyl-trimethylenglykol, C₂H₆O₂[CO.C₆H₂(OH)₂]₃.

Die Abspaltung der Acetylgruppen wurde hier mit Salzsäure bewerkstelligt. Versetzt man die Lösung von 1 g Acetylkörper in 2 ccm heißem Eisessig mit 4 ccm 5n.-Salzsäure und erwärmt 10 Minuten auf 90—95°, so fällt beim Erkalten das Digalloat in länglichen Blättchen aus. Ausbeute 0.5 g oder 83% der Theorie. Zur Reinigung wurde in einem Gemisch von Aceton und Wasser gelöst und durch Wegkochen des Acetons die Krystallisation bewirkt.

0.1500 g Subst. (bei 100° und 12 mm getr.): 0.2952 g CO₂, 0.0580 g H₂O.
 C₁₇H₁₆O₁₀ (380.22). Ber. C 53.68, H 4.24.
 Gef. » 53.69, » 4.33.

Die Substanz schmilzt unter Zersetzung gegen 270°. Ziemlich leicht löslich in Aceton und warmem Alkohol, schwerer in warmem Wasser und in Essigäther, sehr schwer in Chloroform und Benzol.

Wegen der geringen Löslichkeit in kaltem Wasser gibt auch die warm bereitete wäßrige Lösung nach dem Abkühlen mit Leimlösung keine charakteristische Fällung, zeigt also ein ähnliches Verhalten wie das Digalloat des Äthylenglykols. Dagegen war die Arsensäureprobe positiv; denn die 10-proz. alkoholische Lösung gab mit dem gleichen Volumen einer 10-proz. alkoholischen Arsensäurelösung sehr rasch eine starke Gallerte und mit Kaliumacetat einen starken Niederschlag.

Tetra-(triacetyl-galloyl)-erythrit,
 C₄H₆O₄[CO.C₆H₂(O.COCH₃)₂]₄.

1 g fein gepulverter und gebeutelter inaktiver Erythrit wird mit 11 g Triacetyl-galloylchlorid, 5 g trockenem Chinolin und 10 ccm Chloroform bis zur völligen Lösung geschüttelt, wozu mehrere Stunden nötig

sind. Die Mischung bleibt noch einige Tage bei Zimmertemperatur stehen, wobei Krystallisation erfolgt. Zum Schluß löst man wieder in Chloroform und verarbeitet die Flüssigkeit wie wiederholt beschrieben. Wenn nach Verjagung des Chloroforms der Rückstand in etwa 30 ccm Aceton gelöst und mit etwa 10 ccm Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt wird, so erfolgt beim Reiben nach einiger Zeit die Abscheidung farbloser, biegsamer Nadelchen, die schließlich die Flüssigkeit breiartig erfüllen. Ausbeute etwa 6 g, das sind fast 60 % der Theorie.

0.1361 g Sbst. (bei 100° und 12 mm getr.): 0.2703 g CO₂, 0.0484 g H₂O.
 C₅₆H₅₁O₂₃ (1234.68). Ber. C 54.45, H 4.08.
 Gef. » 54.18, » 3.98.

Die Substanz hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt. Von etwa 165° an tritt starke Sinterung zu einer durchscheinenden Masse ein, die gegen 185° ganz klar und wenige Grad höher dünnflüssig wird. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, viel schwerer in Benzol und besonders in Alkohol.

Tetragalloyl-erythrit, C₄H₆O₄[CO.C₆H₅(OH)₂]₄.

3 g Acetat werden in 6 ccm heißem Eisessig gelöst, mit 4 ccm 5*n*.-Salzsäure versetzt und auf 90—95° erhitzt, bis wieder Lösung eingetreten ist. Die Flüssigkeit wird dann noch 10 Minuten auf der gleichen Temperatur gehalten und abgekühlt, wobei der Tetragalloylerythrit in kleinen Drusen ausfällt. Die Mutterlauge gibt bei Zusatz von Wasser eine zweite Krystallisation. Ausbeute 1.4 g oder 79 % der Theorie. Zur Reinigung wird in einer Mischung von gleichen Teilen Aceton und Wasser heiß gelöst und das Aceton weggekocht, wobei Krystallisation erfolgt.

0.1533 g Sbst. (bei 100° und 12 mm getr.): 0.2946 g CO₂, 0.0511 g H₂O
 C₃₂H₂₆O₂₀ (730.37). Ber. C 52.60, H 3.58.
 Gef. » 52.43, » 3.73.

Die Substanz färbt sich im Capillarrohr bei raschem Erhitzen von etwa 288° braun und zersetzt sich ungefähr 20° höher völlig. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, auch in heißem Wasser ziemlich schwer, ebenso in Alkohol und Aceton, dagegen leichter in Gemischen dieser beiden Lösungsmittel mit Wasser. Die Fällung von Gelatine ist deutlich vorhanden, wenn man die Substanz erst in warmem, verdünntem Alkohol löst, rasch abkühlt und sofort mit einer 1-proz. Leimlösung versetzt. Mit der Lösung der Substanz in reinem Wasser tritt die Erscheinung nur undeutlich hervor wegen zu großer Verdünnung. Auch die alkoholische Lösung ist für die Anstellung der Arsenprobe zu verdünnt, gibt aber mit Kaliumacetat noch eine deutliche, allerdings schwache Fällung.

Hexa-(triacetyl-galloyl)-mannit,
 $C_6H_8O_6[CO.C_6H_2(O.COCH_3)_3]_6$.

Beim Schütteln von 2 g gebeuteltem und getrocknetem Mannit mit 24 g Triacetyl-galloylchlorid, 10 g trockenem Chinolin und 20 ccm trockenem Chloroform tritt nach 1—2 Tagen Lösung ein. Sie wird noch 2 Tage aufbewahrt und dann in der üblichen Weise verarbeitet. Das Produkt wird durch Eingießen der Essigätherlösung in Petroläther gereinigt. Es ist amorph und klebrig, wird aber beim Verreiben mit Wasser allmählich fest und pulverig. Ausbeute sehr gut.

0.1540 g Sbst. (bei 80° und 12 mm Druck über P_2O_5 getr.): 0.3061 g CO_2 , 0.0602 g H_2O .

$C_{34}H_{74}O_{48}$ (1851.01). Ber. C 54.48, H 4.03.
 Gef. » 54.22, » 4.37.

Zur Bestimmung der Acetylgruppen wurden 0.3813 g in acetonisch-wässriger Lösung im Wasserstoffstrom mit Natronlauge verseift und nach Ansäuern mit Phosphorsäure, wie früher beschrieben, verfahren. Verbraucht 37 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.

Ber. Acetyl 41.8. Gef. Acetyl 41.7.

Die amorphe, pulvrige, schwach braun gefärbte Substanz löst sich leicht in Aceton, Essigäther, Chloroform, schwer in Alkohol, Benzol und Äther.

Hexagalloyl-mannit, $C_6H_8O_6[CO.C_6H_2(OH)_3]_6$.

Er wurde aus der Acetylverbindung ähnlich wie die Galloylglucosen durch Verseifung mit überschüssigem Alkali in acetonisch-wässriger Lösung durch zweistündige Einwirkung bei 0° bereitet, nach Neutralisation mit Schwefelsäure das Aceton vorsichtig verdampft, nach stärkerem Ansäuern mit Essigäther ausgeschüttelt und der Gerbstoff in der üblichen Weise von der Essigsäure befreit. Ausbeute sehr gut. Amorphe, schwach braune Masse.

0.1687 g Sbst. (bei 100° und 12 mm getr.): 0.3251 g CO_2 , 0.0589 g H_2O .

$C_{48}H_{38}O_{30}$ (1094.54). Ber. C 52.65, H 3.49.
 Gef. » 52.54, » 3.90.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0.225^{\circ} \times 1.5322}{0.5 \times 0.785 \times 0.0317} = +27.0^{\circ} \text{ (in Alkohol).}$$

Eine zweite Bestimmung gab $[\alpha]_D = +27.1^{\circ}$.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigäther, ziemlich schwer in Äther, sehr schwer in Benzol und Chloroform. Die wässrige Lösung gibt stark die Eisenchloridreaktion sowie die Fällungen durch Leimlösung und die üblichen Alkaloidacetate. Auch die Gallertbildung mit Arsensäure sowie die Fällung durch Kaliumacetat in alkoholischer Lösung treten leicht ein.

1-(Triacetyl-galloyl)-tetracetyl- α -glucose
 (Heptacetat der 1-Monogalloyl- α -glucose),
 $(\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_4$.

Wie in der Einleitung erwähnt, entsteht sie aus der rohen amorphen Tetracetyl- α -glucose, die durch Umlagerung der β -Verbindung bereitet wird, bei der Behandlung mit Chinolin und Triacetyl-galloylchlorid.

7 g krystallisierte, reine Tetracetyl- β -glucose werden in 70 ccm warmem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 0.6 g Pyridin 20 Minuten in gelindem Sieden erhalten. Man verdampft dann unter vermindertem Druck. Um den Rest des Alkohols zu entfernen, löst man den amorphen Rückstand zweimal in 50 ccm Benzol und verdampft wiederum unter geringem Druck. Dabei bleibt eine farblose, zähe Masse, die jedenfalls zum großen Teil aus Tetracetyl- α -glucose besteht. Sie wird mit 8 g Triacetyl-galloylchlorid, 4 g trockenem Chinolin und 30 ccm trockenem Chloroform bis zur Lösung geschüttelt und dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Man wäscht jetzt zweimal mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure und wiederholt mit Wasser. Beim Verdampfen des Chloroforms unter geringem Druck bleibt eine wenig gefärbte, sirupöse oder blasige Masse. Löst man sie in 30 ccm warmem Benzol, so beginnt in der Kälte, besonders beim Reiben, ziemlich bald die Abscheidung undeutlicher Krystalle, die nach einiger Zeit die Flüssigkeit in eine Gallerte verwandeln. Wenn diese Abscheidung nur in geringem Maße eintritt, so ist es ratsam, etwas Petroläther zuzusetzen. Die Masse wird auf der Nutsche so weit wie möglich abgesaugt und abgepreßt, dann mit einem Gemisch von Benzol und Petroläther und schließlich mit Petroläther allein gewaschen. Dabei wird sie allmählich bröckelig. Ausbeute etwa 8 g. Spezifische Drehung in Acetylentetrachlorid etwa $+70^\circ$. Ist die Ausbeute durch Anwendung von mehr Petroläther größer, so ist die Drehung in der Regel kleiner.

Das Rohprodukt enthält noch ziemlich viel β -Verbindung, deren Entfernung allerdings mit erheblichem Verluste auf folgende Weise gelingt: Man löst zunächst in 12 ccm heißem Benzol, läßt in der Kälte über Nacht stehen, saugt ab und entfernt die Mutterlauge wie zuvor beschrieben. Die gleiche Operation wird nochmals wiederholt. Das so erhaltene Präparat wird in 12 ccm warmem Essigäther gelöst und dazu allmählich 6 ccm Petroläther gesetzt. Beim Reiben scheiden sich bald mikroskopische Nadeln ab, die schließlich einen ziemlich dicken Brei bilden. Sie werden nach mehrstündigem Stehen bei 0° abgesaugt. Ausbeute 3.2 g. Sie sind schon ziemlich reine α -Verbindung

und werden durch ein- bis zweimalige Wiederholung der Krystallisation aus Essigäther und Petroläther völlig rein.

0.1535 g Sbst. (bei 100° und 11 mm getr.): 0.2904 g CO₂, 0.0671 g H₂O.

C₂₇H₃₀O₁₇ (626.38). Ber. C 51.74, H 4.83.

Gef. » 51.61, » 4.89.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = \frac{+4.97^{\circ} \times 1.6236}{0.5 \times 1.5755 \times 0.1018} = +100.6^{\circ} \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Nach nochmaliger Krystallisation war

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = \frac{+4.84^{\circ} \times 1.6378}{0.5 \times 1.575 \times 0.1007} = +99.9^{\circ} \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Die (Triacetyl-galloyl)-tetracetyl- α -glucose bildet meist mikroskopische, dünne Nadelchen, die bei 158—159° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Sie löst sich leicht in Chloroform, Essigäther und Aceton, schwerer in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Tetracblorkohlenstoff und nur sehr wenig in Petroläther und Wasser.

Wird sie genau so wie die (Triacetyl-galloyl)-tetracetyl- β -glucose¹⁾ mit alkoholischem Ammoniak verseift, das Reaktionsprodukt durch Fällung mit basischem Bleiacetat und später durch Auskochen mit Essigäther gereinigt, so resultiert eine in Wasser leicht lösliche Substanz, die jedenfalls zum erheblichen Teil aus 1-Galloyl- α -glucose besteht, die aber nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Sie dreht ziemlich stark nach rechts, unterscheidet sich von der reinen β -Verbindung (Glucogallin) durch die viel größere Löslichkeit in kaltem Wasser und Alkohol und gibt bei der Reacetylierung wieder in großer Menge die ursprüngliche (Triacetyl-galloyl)-tetracetyl- α -glucose.

1-Benzoyl-tetracetyl- α -glucose,



Sie entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Chinolin auf Tetracetyl- α -glucose. Ihre Reinigung ist aber auch recht umständlich, da das Rohprodukt noch erhebliche Mengen der β -Verbindung enthält.

7 g Tetracetyl- β -glucose werden wie zuvor beschrieben umgelagert, dann der Alkohol durch mehrmaliges Abdampfen mit Benzol sorgfältig entfernt und der Rückstand mit einem Gemisch von 3 g Benzoylchlorid, 3 g Chinolin und 15 ccm trockenem Chloroform bis zur völligen Lösung geschüttelt. Diese bleibt 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wobei etwas Benzoyl-tetracetyl-glucose auskrystallisiert. Man versetzt mit mehr Chloroform bis zur Lösung und wäscht

¹⁾ E. Fischer und M. Bergmann, B. 51, 1794 [1918].

sorgfältig mit Schwefelsäure, später mit Bicarbonat und zum Schluß mit Wasser. Nach Verjagung des Chloroforms wird der Rückstand in 6 ccm warmem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen krystallisiert ein Gemisch von α - und β -Benzoat. Die Menge beträgt meist 7—7.5 g mit einer spezifischen Drehung von etwa $+45^\circ$. Sie werden mit der 5-fachen Menge Äther bei -10 bis -15° $\frac{1}{4}$ Stunde sorgfältig ausgelaut und der Äther verdampft. Der Rückstand krystallisiert beim Verreiben mit einigen Tropfen Alkohol vollständig. Er dreht jetzt über 90° nach rechts und besteht schon zum größten Teil aus α -Verbindung. Seine Menge beträgt etwa 2.8 g. Um die letzten Anteile β -Verbindung zu entfernen, verreibt man mit der 10-fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff bei 0° gründlich, wobei die Ausbeute auf etwa die Hälfte zurückgeht. Schließlich wird der Rückstand in wenig Essigäther gelöst, falls die Flüssigkeit gefärbt ist, mit Tierkohle gekocht und mit Petroläther versetzt, wobei lange, farblose Nadelchen ausfallen.

0.1339 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 getr.): 0.2732 g CO_2 , 0.0656 g H_2O .

$C_{21}H_{24}O_{11}$ (452.80). Ber. C 55.74, H 5.35.

Gef. » 55.64, » 5.48.

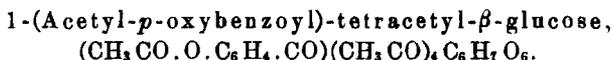
$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+3.31^\circ \times 3.2450}{1 \times 1.467 \times 0.0648} = +113^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Nach nochmaliger Krystallisation aus dem Gemisch von Essigäther und Petroläther war

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+3.25^\circ \times 2.2290}{1 \times 1.467 \times 0.0435} = +113.5^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, Benzol, Essigäther und Aceton, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther und besonders in Wasser.

Der Schmelzpunkt wurde manchmal zu 60 — 63° , häufig aber auch 10 — 20° niedriger gefunden, ohne daß die Drehung der verschiedenen Präparate einen Unterschied zeigte. Wahrscheinlich handelt es sich um Dimorphie, die wir aber nicht näher studiert haben.



Übergießt man ein Gemisch von 10 g Tetracetyl- β -glucose und 6.5 g Acetyl-*p*-oxybenzoylchlorid (etwa 1.1 Mol) mit der Lösung von 4.1 g trockenem Chinolin (etwa 1.1 Mol) in 20 ccm trockenem Chloroform, so erfolgt beim Umschütteln bald Lösung und in der Regel scheiden sich nach einigem Stehen Krystalle ab. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird durch Zusatz von Chloroform wieder gelöst, dann in der üblichen Weise mit Schwefelsäure und

Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck verdampft. Der wenig gefärbte, krystallinische Rückstand wird in 20 ccm heißem Benzol gelöst und die beim Abkühlen eintretende Krystallisation durch Zusatz von etwas Petroläther vervollständigt. Ausbeute 13.8 g oder 94 % der Theorie. Zur völligen Reinigung löst man in der 5-fachen Menge warmem Aceton und fügt allmählich die halbe Menge kaltes Wasser zu. Dabei entsteht ein dicker Brei langer, farbloser Nadeln.

0.1513 g Sbst. (bei 100° und 11 mm über P₂O₅ getr.): 0.2986 g CO₂, 0.0705 g H₂O.

C₂₃H₂₆O₁₃ (510.32). Ber. C 54.09, H 5.13.
Gef. » 53.82, » 5.21.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-4.72^\circ \times 2.3550}{1 \times 1.560 \times 0.2327} = -30.6^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Schmp. 172—173° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Essigäther und Aceton, etwas schwerer in Benzol, viel schwerer in Alkohol und fast garnicht in Petroläther und in Wasser.

Zur Kontrolle obiger Formel diene eine Bestimmung sämtlicher Acylgruppen. Zu dem Zweck wurde die Lösung von 0.1955 g Substanz in 10 ccm Aceton mit 25 ccm *n*-Natronlauge allmählich versetzt und die klare, farblose Lösung 4 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach Zusatz von 25 ccm *n*-Schwefelsäure wurde aufgekocht und nach dem Abkühlen mit $\frac{n}{10}$ -Lauge und Phenolphthalein titriert. Verbraucht 23 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge, berechnet für 6 Acyle (5 Acetylcyle und 1 Oxybenzoylcyle) 23 ccm $\frac{n}{10}$ -Alkali.

1-(*p*-Oxybenzoyl)- β -glucose [β -Glucose-1-(*p*-oxybenzoat)],
HO.C₆H₄.CO.O.C₆H₁₁O₅.

Sie läßt sich aus dem Pentacetat sowohl durch Alkali wie durch Ammoniak in alkoholischer Lösung bereiten. Da im ersten Fall die Ausbeute wesentlich besser ist, soll er zuerst geschildert werden.

Verseifung des Pentacetats mit alkoholischer Natronlauge: 5 g fein gepulvertes Pentacetat werden in 50 ccm Alkohol suspendiert und dazu unter Umschütteln bei Zimmertemperatur 1 ccm wäßrige 10*n*-Natronlauge (etwa 1 Mol.) gefügt. Die Krystalle verschwinden rasch und an ihre Stelle tritt eine starke ölige Trübung. Gleichzeitig wird der Geruch von Essigäther wahrnehmbar. Fügt man im Laufe der nächsten halben Stunde in 5 Portionen 50 ccm Wasser zu, so erfolgt erst Abscheidung einer zähen Masse, die aber wieder in Lösung geht. Nach einer weiteren Stunde ist die Verseifung beendet. Zur Isolierung der Oxybenzoyl-glucose dient das Bleisalz. Man versetzt die alkalisch reagierende Flüssigkeit mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 15 g Bleiacetat und fügt so lange in kleinen Portionen starkes Ammoniak zu, bis sich der starke farb-

lose Niederschlag nicht mehr vermehrt. Jetzt wird abgesaugt, mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen, in 250 ccm Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff völlig zersetzt, nach Zugabe von 150 ccm Alkohol bis nahe zum Sieden erhitzt und filtriert. Beim Verdampfen des Filtrats unter geringem Druck erfolgt Krystallisation. Wenn auf 20 ccm eingeeengt ist, bewahrt man kurze Zeit bei 0° und filtriert. Die Menge der kaum gefärbten mikroskopischen Nadeln beträgt jetzt etwa 1.65 g oder 56 % der Theorie. Man krystallisiert aus 75 ccm kochendem Wasser, wobei meist hübsche flache Nadeln entstehen.

Zur Analyse wurde nochmals aus Wasser krystallisiert und bei 100° und 15 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1642 g Sbst.: 0.3123 g CO₂, 0.0802 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₈(300.19). Ber. C 51.98, H 5.37.

Gef. » 51.90, » 5.45.

Die optische Bestimmung wurde in einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Wasser vorgenommen.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-0.225^\circ \times 3.7070}{1 \times 0.9313 \times 0.0374} = -23.9^\circ.$$

Zur Kontrolle der Formel diene die Bestimmung der Acyle: 0.2961 g wasserfreie Substanz wurden in 25 ccm *n*-Natronlauge gelöst, 2 Stdn. damit aufbewahrt und nach Zugabe von 25 ccm *n*-Schwefelsäure und Aufkochen mit $\frac{1}{10}$ -Lauge und Phenolphthalein titriert. Verbraucht 9.65 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, berechnet für 1 Oxybenzoyl 9.87 ccm.

Die *p*-Oxybenzoyl-glucose schmilzt bei ziemlich raschem Erhitzen gegen 228° (korr.) unter Braunfärbung und Aufschäumen. Sie löst sich nur wenig in Essigäther, Alkohol und Aceton, reichlicher in warmem Wasser und warmem Methylalkohol, aus dem sie sich besonders nach dem Einengen der Lösung in hübschen, mikroskopischen Nadelchen abscheidet. Viel leichter löst sie sich in Alkohol, Methylalkohol und Aceton, wenn dieselben mit Wasser verdünnt sind. Sie reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme stark.

Darstellung der *p*-Oxybenzoyl-glucose aus dem Pentacetat mit alkoholischem Ammoniak: Als Zwischenprodukt konnte ein Tetracetat isoliert werden.

Trägt man 5 g Pentacetat in 50 ccm absoluten Alkohol ein, der bei 0° mit trockenem Ammoniakgas gesättigt ist, so tritt beim Umschütteln völlige Lösung ein. Man bewahrt die farblose Flüssigkeit 5 Stdn. im geschlossenen Gefäß bei 0° und noch 1 Std. bei 18° und verjagt dann Ammoniak und Lösungsmittel unter geringem Druck aus einem Bade von etwa 30°. Der zähflüssige Rückstand wird in 50 ccm Wasser gelöst, auf die zuvor beschriebene Art mit essigsaurem Blei und Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zer-

setzt und das Filtrat vom Schwefelblei unter stark vermindertem Druck verdampft. Als Rückstand bleibt ein Gemisch von mikroskopischen dünnen Nadelchen und etwas farblosem Sirup. Man laugt mit 30 ccm kaltem Aceton aus, schlämmt dann die Krystalle in etwa 10 ccm Wasser auf und filtriert. Ausbeute an Oxybenzoyl-glucose etwa 1 g, also niedriger als bei dem ersten Verfahren. Zur Reinigung löst man in 50 ccm kochendem Wasser.

0.1632 g Sbst. (bei 100° und 15 mm über P₂O₅ getr.): 0.3094 g CO₂, 0.0790 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₆ (300.19). Ber. C 51.98, H 5.37.

Gef. » 51.72, » 5.42.

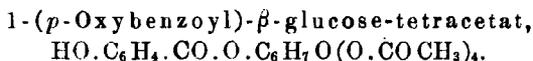
$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-0.22^\circ \times 3.6540}{1 \times 0.9315 \times 0.0364} = -23.7^\circ \text{ (in verdünntem Alkohol 1:1).}$$

Für die Acylbestimmung wurden 0.3819 g behandelt, wie oben beschrieben. Verbrauch 13 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge, berechnet für 1 Acyl 12.70 ccm.

Rückverwandlung der Oxybenzoyl- β -glucose in das Pentacetat: 0.5 g wurden mit einem Gemisch von 1.5 ccm Essigsäure-anhydrid, und 1.5 ccm trockenem Pyridin bis zur rasch eintretenden Lösung geschüttelt. Bald begann die Krystallisation zentrisch angeordneter Nadeln. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit Eis und stark verdünnter Schwefelsäure verrieben, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute fast quantitativ.

Die Substanz wurde durch Mischschmelzpunkt mit dem ursprünglichen Pentacetat identifiziert.

Bei der oben beschriebenen Isolierung der Oxybenzoyl-glucose aus dem Rohprodukt durch Auslaugen mit kaltem Aceton geht ein Körper in Lösung, der ein Monoacetat der Oxybenzoyl-glucose zu sein scheint, schön krystallisiert und bei 177—178° (korr.) schmilzt. Die Ausbeute ist gering. Sie kann etwas gesteigert werden, wenn die Wirkung des Ammoniaks nach 4—5 Stdn. unterbrochen wird. Leider haben die Analysen keine ganz scharfen Zahlen gegeben (etwa 0.3 % C und 0.5 % H zu viel), während die Acetylbestimmung auf 1 Mol. Essigsäure paßt. Da der Körper nur ein geringes Interesse bietet, so verzichten wir auf die genaue Beschreibung.



Wie zuvor erwähnt, tritt sie als Zwischenprodukt auf bei der Darstellung der Oxybenzoyl-glucose und läßt sich bei kurzer Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks auf das Pentacetat in größerer Menge gewinnen. Löst man 5 g Pentacetat durch Schütteln in 50 ccm Alkohol, der bei 18° mit Ammoniak gesättigt ist, und verdampft nach 45 Minuten unter geringem Druck zur Trockne, so erhält man nach dem Lösen des krystallinischen Rückstandes in wenig Alkohol und

Fällen mit Wasser 3 g Tetracetat, das nach 1- bis 2-maliger Krystallisation rein ist. Die lufttrockne Substanz enthält Krystallwasser, das bei 100° und 15 mm rasch entweicht.

0.1884 g Sbst. verloren 0.0070 g H₂O. — 0.3857 g Sbst. (anderes Präparat) verloren 0.0144 g H₂O.

C₂₁H₂₄O₁₂ + H₂O (486.31). Ber. H₂O 3.71. Gef. H₂O 3.92, 3.73.

0.1546 g getr. Sbst.: 0.3066 g CO₂, 0.0721 g H₂O.

C₂₁H₂₄O₁₂ (468.3). Ber. C 53.85, H 5.16.

Gef. » 54.10, » 5.22.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-3.18^{\circ} \times 1.4310}{1 \times 0.840 \times 0.1412} = -38.4^{\circ} \text{ (in Aceton).}$$

Zur Bestimmung der Acylgruppen wurden 0.1584 g wasserfreie Substanz in 10 ccm Aceton gelöst, mit 25 ccm *n*-Natronlauge 2 Stdn. aufbewahrt, dann mit 25 ccm *n*-Schwefelsäure versetzt und nach kurzem Erwärmen mit ⁿ/₁₀-Lauge und Phenolphthalein titriert. Verbraucht 17.0 ccm ⁿ/₁₀-Natronlauge, berechnet für 5 Acyle (4 Acetyle und 1 Oxybenzoyl) 16.9 ccm.

Schmp. 196—197° (korr.). Leicht löslich in Essigäther und Aceton, auch recht leicht in Chloroform, Alkohol und Methylalkohol, schwerer in kaltem Benzol. Nur wenig löslich in kochendem Wasser, krystallisiert daraus beim Abkühlen in mikroskopischen, flachen Formen. Fehlingsche Lösung wird stark reduziert.

Bei der Einwirkung von 1½ Mol. alkoholischer Natronlauge lieferte das Tetracetat genau wie das Pentacetat mit guter Ausbeute (über 50 %) freie Oxybenzoyl-glucose.

1-(Acetyl-*p*-oxybenzoyl)-tetracetyl- α -glucose,
(CH₃CO.O.C₆H₄.CO).C₆H₇O₆(CO.CH₃)₄.

Als Ausgangsmaterial dient die zuvor beschriebene amorphe Tetracetyl- α -glucose. 10 g davon werden mit 6.5 g Acetyl-*p*-oxybenzoylchlorid, 4.1 g Chinolin und 20 ccm trockenem Chloroform 24 Stdn. aufbewahrt, dann Chinolin und Chloroform in der üblichen Weise entfernt und der krystallinische Rückstand durch Lösen in 20 ccm Benzol und langsamen Zusatz von Benzin umkrystallisiert. Ausbeute 14 g oder 95 % der Theorie. Das Präparat ist ein Gemisch der Acetate von α - und β -Oxybenzoyl-glucose, dessen spezifische Drehung etwa +50° bis +55° beträgt. Um sie zu trennen, löst man in 25—30 ccm warmem Benzol und kühlt auf Zimmertemperatur. Beim Reiben beginnt bald Krystallisation. Man saugt nach mehrstündigem Stehen ab, wäscht erst sorgfältig mit 20 ccm Benzol, das bis zum Gefrieren abgekühlt ist, und schließlich mit Benzin. Die Krystalle sind ziemlich reine β -Verbindung (2—3 g). Das Filtrat gibt bei allmählichem Zusatz von Petroläther eine sehr beträchtliche Krystallisation (9—11 g), deren Drehung etwa +75 bis 80° beträgt. Sie ent-

hält aber immer noch ziemlich viel β -Verbindung, denn das Drehungsvermögen der Substanz stieg bei fünfmaliger Krystallisation aus der 15-fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff noch um 40° . Leider ist die Reinigung mit großem Verlust verbunden, der auch durch systematische Aufarbeitung der Mutterlaugen nur teilweise wieder gut gemacht werden kann. Für die Analyse diente ein Präparat vom Schmp. $134\text{--}135^\circ$ (korr.) von folgenden Löslichkeiten: Leicht in Chloroform, Benzol, Essigäther und Aceton, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol, sehr schwer in Petroläther.

0.1627 g Sbst. (bei 100° und 12 mm getr.): 0.3212 g CO_2 , 0.0778 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$ (510.32). Ber. C 54.09, H 5.13.

Gef. » 53.84, » 5.35.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = \frac{+ 8.84^\circ \times 1.8600}{0.5 \times 1.560 \times 0.1826} = + 115.4^\circ \text{ (in Acetyltetrachlorid).}$$

Nach weiterer zweimaliger Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff war $[\alpha]_{\text{D}} + 116^\circ$. Ob damit der Höchstwert erreicht ist, müssen wir unentschieden lassen.

Wir haben dann noch versucht, die freie *p*-Oxybenzoyl- α -glucose darzustellen, und zwar mit einer Acetylverbindung von $[\alpha]_{\text{D}} + 112^\circ$. Die Abspaltung der Acetylgruppen mit alkoholischer Natronlösung, die Fällung als Bleisalz und die weitere Verarbeitung geschah genau in der für die β -Verbindung beschriebenen Weise. Schließlich resultierte ein in Wasser äußerst leicht löslicher Sirup, der stark nach rechts drehte, die Fehlingsche Lösung stark reduzierte, leicht in Phenylglucosazon übergang und viel Oxybenzoesäure enthielt. Seine Krystallisation ist aber ebensowenig gelungen, wie die Rückverwandlung in das reine Pentacetat. Wir müssen es deshalb unentschieden lassen, ob er in der Hauptsache die 1-(*p*-Oxy-benzoyl)- α -glucose ist.

Gewinnung von *d*-Glucose aus ihrem Pentacetat durch Natriumalkoholat.

Werden 1.5 g fein gepulverte β -Pentacetyl-glucose mit 25 ccm wasserfreiem Alkohol und 3.8 ccm $\frac{1}{2}$ -Natriumäthylatlösung ($\frac{1}{2}$ Mol.) übergossen, so geht der größere Teil schnell in Lösung. Schon nach wenigen Minuten tritt starker Geruch nach Essigäther auf und es entsteht ein etwas gefärbter amorpher Niederschlag. Das Gemisch wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde bis zur völligen Lösung der Pentacetyl-glucose geschüttelt und dann 24 Stdn. bei $15\text{--}18^\circ$ aufbewahrt. Zur quantitativen Bestimmung des gebildeten Äthylacetats haben wir jetzt die Mischung aus einem Bad von 18° an der Wasserstrahlpumpe destilliert und die Dämpfe in einer durch flüssige Luft gekühlten Vorlage aufgefangen. Das Destillat wurde mit Wasser und 25 ccm

n-Natronlauge versetzt, 24 Stdn. aufbewahrt und dann das überschüssige Alkali mit *n*-Schwefelsäure zurücktitriert. Zur Zersetzung des Äthylacetats waren verbraucht 18 ccm *n*-Natronlauge, während zur Neutralisation der 5-Acetyls 19.2 ccm nötig gewesen wären. Mithin waren mehr als 90 % des Acetyls als Essigester abgespalten.

Daß ein kleiner Gehalt des Alkohols an Wasser für die Reaktion nicht schädlich ist, und daß auch noch eine erheblich kleinere Menge Alkali genügt, beweist ein zweiter Versuch, bei dem 1.5 g Pentacetyl-glucose mit 35 ccm Alkohol und 2.3 ccm wäßriger $\frac{1}{2}$ -Natronlauge ($\frac{1}{2}$ Mol.) ebenso behandelt wurde. Auch hier waren 18 ccm Natronlauge durch das entstandene Äthylacetat neutralisiert. Als aber der zweite Versuch mit der Hälfte der dort angewandten wäßrigen $\frac{1}{2}$ -Natronlauge wiederholt wurde, genügten zur Neutralisation des Äthylacetats 11.6 ccm *n*-Natronlauge. Hier war also die Abspaltung des Acetyls als Essigäther nur unvollkommen.

Zur Gewinnung der Glucose wurden 5 g Tetracetat mit 100 ccm Alkohol und 12 ccm $\frac{1}{2}$ -Natriumäthylatlösung ($\frac{1}{2}$ Mol.) 24 Stdn. behandelt, dann der entstandene Niederschlag durch Zugabe von 15 ccm Wasser gelöst und das Natrium durch Zusatz der berechneten Menge *n*-Schwefelsäure (6 ccm) als Sulfat abgeschieden. Beim Verdampfen des Filtrats unter geringem Druck blieb ein braun gefärbter Sirup, der deutlich nach Acetessigester roch. Er wurde zunächst in wenig Wasser gelöst, im Exsiccator wieder verdunstet und der Rückstand mit Alkohol verrieben. Dabei gingen die dunklen Verunreinigungen in Lösung und die zurückgebliebene, zunächst amorphe Glucose erstarrte allmählich krystallinisch. Sie wurde durch das Drehungsvermögen, die Gärung mit Hefe und die Osazonprobe als *d*-Glucose gekennzeichnet. Die Ausbeute betrug 1.2 g, also etwas mehr als 50 % der Theorie. Der Verlust ist wohl größtenteils durch die sekundäre Wirkung des Alkalis auf den Zucker entstanden.

Gewinnung von α -Methylglucosid aus dem Tetracetat durch Alkohol und Natriumäthylat.

Die Reaktion verlief glatter als bei der Glucose, weil das Glucosid gegen Alkali beständig ist.

3.6 g Tetracetat wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 20 ccm alkoholischer $\frac{1}{4}$ -Natriumäthylatlösung ($\frac{1}{2}$ Mol.) versetzt und 24 Stdn. bei 15° aufbewahrt. Aus der farblosen Flüssigkeit hatte sich ein Teil des entstandenen Methylglucosids (0.4 g) in glänzenden Prismen abgeschieden. Die Mutterlauge wurde zur Entfernung des Natriums mit

5 ccm *n*-Schwefelsäure versetzt, filtriert und unter geringem Druck auf etwa 5 ccm eingengt. Dabei erfolgte eine zweite Krystallisation des Glucosids (1 g). Die Gesamtausbeute betrug also 75 % der Theorie. Schmp. 166–167° (unkorr.). $[\alpha]_D^{18} + 157.3^{\circ}$ (in Wasser).

**97. Emil Fischer und Gerda Anger:
Synthese des Linamarins und Glykolnitril-cellosids).**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlip.]

(Eingegangen am 18 März 1919.)

Das Verfahren, das für die Synthese des Mandelnitrilglucosids und Sambunigrins gedient hat¹⁾, läßt sich, wie zu erwarten war, auf die aliphatischen Oxysäuren übertragen. Wir haben so ohne Schwierigkeiten das Glucosid des Aceton-cyanhydrins, $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$, erhalten, das im Pflanzenreich recht verbreitet zu sein scheint und wegen seiner Entdeckung im Flachs (*Linum usitatissimum*) den Namen Linamarin erhalten hat.

Als Ausgangsmaterialien für die Synthese dienten Aceto-bromglucose und α -Oxyisobuttersäure-äthylester. Der durch ihre Vereinigung entstehende Tetracetylglucosido- α -oxyisobuttersäure-äthylester ist ein einheitlicher Körper, da die Oxysäure kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. Bei der Behandlung mit Ammoniak werden die 4 Acetyl abgespalten und gleichzeitig die Estergruppe in die Amidgruppe verwandelt. Um nun die letztere in das Nitril überzuführen, ist es nötig, den Zuckerrest wieder durch Einführung von 4 Acetyl widerstandsfähig gegen Phosphoroxychlorid zu machen. Dann geht die Umwandlung in das Tetracetat des Linamarins ziemlich glatt vonstatten, und durch nachträgliche Abspaltung der Acetylgruppen mit methylalkoholischem Ammoniak entsteht das Linamarin selbst. Der Gang der Synthese wird übersichtlicher durch folgendes Schema:

¹⁾ Der erste, das Linamarin betreffende Teil dieser Abhandlung ist im wesentlichen schon in den Sitzungsberichten der Berliner Akademie der Wissenschaften 1918, XI 203 (vergl. auch C. 1918, I 1163) veröffentlicht. Er ist aber ergänzt durch Angaben über die Glucosido- α -oxyisobuttersäure und einige Abänderungen in der Darstellung des α -Oxy-isobuttersäureamidglucosids und seines Tetracetats.

²⁾ E. Fischer und M. Bergmann, B. 50, 1047 [1917].