

durch Verreiben des Chlorhydrats mit wenig gesättigter Natriumacetat-Lösung bezw. Ammoniak gewonnen. Das grüne Natriumsalz löst sich in konz. Alkalien mit rotbrauner Farbe auf. Das in Wasser überaus lösliche Ammoniumsalz geht mit dem geringsten Überschuß von konz. Ammoniak mit brauner Farbe in Lösung, aus der es bei 0° in gut ausgebildeten, hellgrünen Krystallen sich wieder abscheidet. Durch Aussalzen mit starken Ammoniumsalz-Lösungen wird noch eine weitere Krystallmenge erhalten. Das Ammoniumsalz läßt sich aus den gebräuchlichen organischen Solvenzien nicht umkrystallisieren. Es wird im lufttrocknen Zustand in absol. Methylalkohol, in den trocknes Ammoniakgas eingeleitet ist, gelöst und mit absol. Äther unter Kühlung in kleinen, grünen Flocken gefällt. Der grüne Körper wird abgesaugt, mit absol. Äther, der ein paar Tropfen absol. alkoholisches Ammoniak enthält, ausgewaschen und lufttrocken analysiert. Aus dem Ergebnis der Stickstoff-Analyse geht hervor, daß beim Trocknen an der Luft das Ammoniumsalz etwas Ammoniak zu verlieren scheint.

0.1145 g Sbst.: 0.1921 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.1075 g Sbst.: 21.03 ccm N über 33-proz. Kalilauge (27°, 752 mm Hg, Hg: 25°). — 0.1152 g Sbst.: 22.9 ccm N über 33-proz. Kalilauge (26°, 763 mm Hg, Hg: 24°).

C₇H₉O₂N₃ (183.10). Ber. C 45.88, H 4.96, N 22.95.

Gef. » 45.76, » 5.00, » 21.46, 22.24.

274. Emil Fischer†, Max Bergmann und Artur Rabe: Über Acetobrom-rhamnose und ihre Verwendung zur Synthese von Rhamnosiden ¹⁾.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1920.)

Von den beiden allgemeinen Verfahren zur Synthese der Alkohol-Glucoside — Behandlung des Zuckers mit dem Alkohol in Gegenwart von Salzsäure nach Emil Fischer²⁾ oder Umsetzung von Aceto-

¹⁾ Nach dem Tode Emil Fischers habe ich diese Arbeit mit Hrn. Dr. Rabe fortgeführt und dafür noch die wertvolle Mitarbeit von Frau Dr. Gerda Dangschat gewonnen. Frau Dangschat hat nicht nur alle anderen Versuche wiederholt, sondern auch vor allem an der experimentellen Bearbeitung des γ -Methylrhamnosid-monoacetats, des δ -Methyl-rhamnosid-triacetats und der Rhamnose-triacetate wesentlichen Anteil. Ich bin Frau Dr. Dangschat für ihre ausgezeichnete Hilfe sehr zu Dank verpflichtet.

Die Versuchsergebnisse des Hrn. Rabe sind in seiner Inaugural-Dissertation: »Über einige neue Derivate der Rhamnose«, Berlin 1920, niedergelegt.

²⁾ B. 26, 2400 [1893].

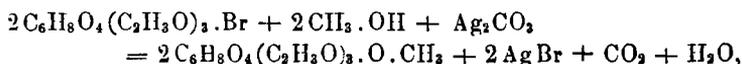
M. Bergmann.

bromglucose mit dem Alkohol bei Anwesenheit von halogenwasserstoffbindenden Mitteln und nachfolgende Acetyl-Abspaltung¹⁾ — hat in schwierigeren Fällen fast stets den Vorzug erhalten. Die Mühe, welche hier der Umweg über die acetylierten Glucoside mit sich bringt, wird wieder aufgewogen durch die größere Einheitlichkeit der Reaktionsprodukte; denn in den zahlreichen, bisher untersuchten Beispielen²⁾ scheint stets nur ein Glucosid beobachtet worden zu sein, das zumeist als β -Glucosid erkannt wurde. Die Umwandlung der Aceto bromglucose in der ersten Phase der Glucosid-Bildung schien also im wesentlichen auf einen Ersatz des Halogens durch den Rest des Alkohols hinauszukommen:



Das Bild hat sich aber völlig geändert, als wir jetzt das Verfahren von Königs und Knorr auf die Acetobrom-rhamnose anwendeten.

Ihre Umsetzung mit Methylalkohol und Silbercarbonat verläuft zwar recht weitgehend nach der Gleichung:



aber dabei entstehen neben einander drei isomere Methylrhamnosid-triacetate. Sie sind alle drei verschieden von dem Triacetat, das wir uns zum Vergleich aus dem einzigen bisher bekannten Methylrhamnosid³⁾ bereitet haben. Man kennt demnach jetzt im ganzen vier Methylrhamnosid-triacetate der Zusammensetzung $C_{13}H_{20}O_8$, die sämtlich Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren reduzieren, also das Methoxyl am sogenannten Aldehyd-Kohlenstoffatom des Zuckers tragen. Drei von diesen Isomeren sind gut krystallisiert, während das vierte nur als farbloser, destillierbarer Sirup erhalten wurde. In der folgenden Tabelle (S. 2364) werden die wichtigsten Konstanten dieser Triacetate sowie der zugehörigen freien Methylrhamnose, soweit sie bekannt sind, zusammengestellt.

Als α -Triacetat bezeichnen wir das Produkt, das man durch Methylierung von Rhamnose mit salzsaurem Methylalkohol und nachträgliche Acetylierung erhält.

¹⁾ W. Königs und E. Knorr, B. 34, 957 [1901].

²⁾ Vergl. z. B. E. Fischer und K. Raske, B. 42, 1465 [1909]; E. Fischer und B. Helferich, A. 383, 68 [1911].

³⁾ Dieses entsteht nach Fischer (B. 26, 2410 [1893] und 28, 1158 [1895]) aus wasserfreier Rhamnose mittels methylalkoholischer Salzsäure.

Methyl-rhamnoside.

	Triacetate		Freie Rhamnoside	
α -Verbindung	Schmp. 87°	$[\alpha]_D = -53.5^{(1)}$	Schmp. 109°	$[\alpha]_D = -67.2^{(2)}$
β - »	» 152°	$[\alpha]_D = +45.7^{(1)}$	» 140°	$[\alpha]_D = +95.2^{(2)}$
γ - »	» 85°	$[\alpha]_D = +28^{(1)}$	—	—
δ - »	Sdp. 0.2 mm Bad 150°	$[\alpha]_D = +32-34^{(1)}$	—	—

Von den drei andern Acetaten, welche aus dem Acetobromzucker neben einander entstehen, lassen sich die β - und γ -Verbindung leicht als krystallinisches Gemenge erhalten und von dem sirupösen δ -Acetat trennen. Viel größere Schwierigkeit bereitet dagegen die Abscheidung der reinen Komponenten aus dem Gemisch von β - und γ -Acetat. Vorerst hat uns nur ein recht mühsames Verfahren, eine Verknüpfung von fraktionierter Krystallisation und mechanischer Trennung, zum Ziele geführt. Die beiden Acetate verhalten sich nun bei der Verseifung ganz verschieden:

Das β -Methyl-rhamnosid-triacetat zeigt das gewohnte Bild acetylierter Glucoside. Bei der Behandlung mit Alkalien verliert es seine drei Essigsäure-Gruppen und liefert das ebenfalls krystallisierte, stark rechtsdrehende, freie β -Methyl-rhamnosid.

Ganz anders die γ -Verbindung. IhowbO eis ebenfalls die Zusammensetzung eines dreifach acetylierten Methyl-rhamnosids besitzt, lassen sich mit Alkalien nur zwei Essigsäure-Reste nachweisen, und bei deren Abspaltung entsteht ein gut krystallisierter, nicht reduzierender Stoff von der Formel $C_9H_{16}O_6$, der eine bemerkenswerte Widerstandskraft gegen Basen besitzt. Wärmer Baryt, alkoholische Ammoniaklösung, selbst flüssiges Ammoniak wirken kaum ein. Dagegen greifen saure Agenzien die Glucosid-Gruppe leicht an. Schon $\frac{1}{100}$ -Salzsäure bewirkt in der Wärme rasch vollständige Hydrolyse. Dabei wird aber nicht nur Methylalkohol, sondern allmählich, allerdings erheblich langsamer, auch noch 1 Molekül Essigsäure abgespalten, und es entsteht Rhamnose.

Wir ziehen aus diesen Beobachtungen den Schluß, daß die alkalibeständige Verbindung $C_9H_{16}O_6$ das Acetat eines Methyl-rhamnosids ist. Wir geben ihr deshalb den Namen γ -Methyl-rhamnosid-monoacetat und nehmen an, ihr Ringsystem sei von solcher Beschaffenheit, daß es den Acetyl-Rest vor der Einwirkung alkalischer Reagenzien bewahrt. Säuren greifen offenbar zunächst die Glucosid-Bindung an, lösen damit das Gefüge der Sauerstoffbrücke und heben so die geschützte Stellung des Essigsäure-Restes auf.

¹⁾ In Acetylen-tetrachlorid.

²⁾ In Wasser.

Das Auftreten von struktureller Behinderung bei einem so einfach gebauten Zuckerderivat scheint uns beachtenswert. Man wird erwarten dürfen, noch in andern Fällen, besonders bei komplizierteren Kohlehydraten, wie den Polysacchariden, des öfteren Beispiele zu finden, daß einzelne Atomgruppen durch den Bau des Moleküls verhindert werden, ihre wahre chemische Natur zu verraten. In solchen Fällen kann z. B. die Zahl abspaltbarer, oder auch einführbarer, Acyl- oder Alkylgruppen nur das Mindestmaß der vorhandenen Hydroxyl- bzw. Estergruppen vorstellen. Man wird darum die Feststellung der Acyle oder Alkyle, welche ein Kohlehydrat aufnehmen kann, nur mit entsprechender Vorsicht als alleinige Grundlage für die Entscheidung von Konstitutionsfragen benutzen dürfen. Daß diese Gesichtspunkte nicht nur für die Zuckerarten, sondern auch für andere Stoffklassen Geltung haben, bedarf kaum der Erwähnung.

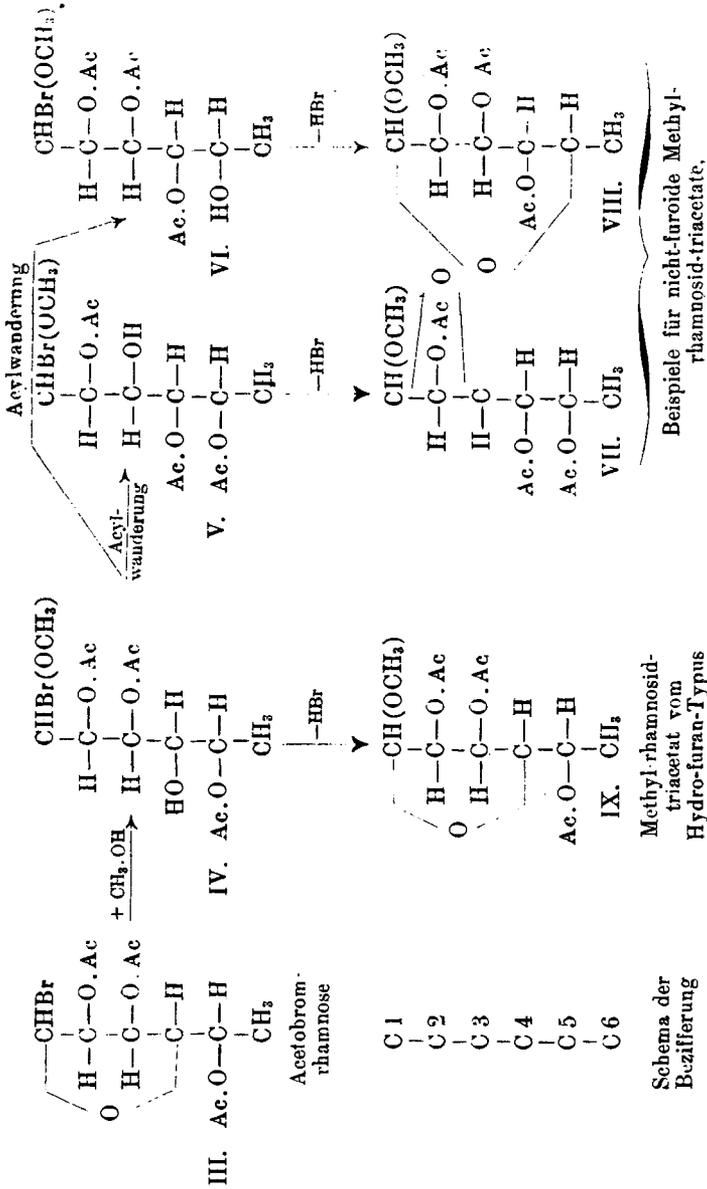
Das dritte Produkt der Synthese, das sirupöse Methyl-rhamnosid-acetat, läßt sich durch vielfach wiederholte Destillation im Hochvakuum von reduzierenden Beimengungen befreien. Seiner Zusammensetzung $C_7H_{11}O_5 (C_2H_5O)_3$ entspricht sein chemisches Verhalten. Denn bei alkalischer Hydrolyse gibt es genau 3 Mol. Essigsäure ab — ein Beweis dafür, daß es keine erkennbaren Mengen des γ -Acetats enthält. Nach Entfernung der Acetyle bleibt ein Rhamnosid zurück, das schon bei längerem Stehen an freier Luft langsam in Rhamnose übergeht. Von heißer $\frac{1}{100}$ -Salzäure wird es erheblich rascher als die α - und β -Verbindung gespalten. Die leichte Veränderlichkeit ist neben der geringen Neigung zur Krystallisation Schuld daran, daß wir das Rhamnosid bisher noch nicht rein erhalten haben. Sie zeigt aber auch, daß hier nicht etwa ein bloßes Gemisch des beständigeren β -Rhamnosids mit geringen Mengen der α -Verbindung vorliegt, wie es nach dem Betrag der spez. Drehung denkbar wäre. Vielmehr muß es sich um das Derivat eines Methyl-rhamnosids handeln, das die zuvor entwickelte Reihe von Isomeren um ein viertes Glied bereichert. Wenn wir es in der Tabelle als δ -Triacetat bezeichnet haben, so soll bei der öligen Beschaffenheit des Präparates natürlich nicht behauptet werden, daß es ganz einheitlich und frei von weiteren Isomeren ist. Auch die leidliche Konstanz der an verschiedenen Präparaten beobachteten Drehungswerte kann dafür keine Garantie bieten.

Da die übliche Formulierung der Glucoside als Hydro-furan-Derivate bei Gleichheit des Zuckerrestes nur für zwei Stereoisomere Raum bietet, müssen einige von unsern Methyl-rhamnosid-acetaten einen andern Bau besitzen, also eine 1.3- oder 1.5-Sauerstoffbrücke enthalten. Nach allem, was wir über derartige Strukturen wissen,

kelter als beim Traubenzucker-Derivat, weil beide verschieden gebaut sind, weil etwa die Rhamnose-Verbindung statt der Furan-Struktur ein anderes, labileres Ringsystem enthält? Auf diese Frage geben Versuche Antwort, über die demnächst in anderem Zusammenhang berichtet werden soll. Wie dann ausführlicher dargelegt wird, kann Acetobrom-rhamnose unschwer in einen Stoff von ausgeprägten Furan-Eigenschaften, das sogen. Rhamnal, übergeführt werden. Wir betrachten die Rhamnal-Bildung als hinreichenden Beweis dafür, daß auch in der Acetobrom-rhamnose die charakteristische Sauerstoffbrücke des Furans vorhanden ist. Da aber ein erheblicher Teil unserer Methyl-rhamnosid-acetate — wahrscheinlich außer der γ -Verbindung noch die δ -Form — nicht furoid gebaut sind, so muß bei ihrer Bildung aus dem Aceto-halogenzucker eine Verengung oder Erweiterung des Sauerstoff-Ringes und gleichzeitig damit ein Platzwechsel von Acetyl stattgefunden haben. Der Prozeß der Glucosid-Bildung ist demnach weit verwickelter, als es die beiden ersten Gleichungen dieser Abhandlung erkennen lassen. Er muß aus mehreren Phasen bestehen, die sich im Zusammenhang mit dem Ersatz des Halogens gegen Methoxyl nacheinander, vielleicht zum Teil auch gleichzeitig abspielen, und eine der Zwischenstufen muß Gelegenheit zur Entwicklung in verschiedener Richtung geben. Vielleicht ist der Schlüssel zum Verständnis des komplexen Vorganges in der Annahme zu suchen, daß die Glucosid-Bildung eingeleitet wird durch eine Anlagerung des Alkohols an den Acetobrom-zucker in der Weise, daß zunächst eine Öffnung des Furan-Ringes stattfindet, also durch einen Prozeß, der auch bei vielen andern Umwandlungen in der Zuckergruppe eine wesentliche Rolle spielt. Wie man sich das in unserm Falle vorzustellen hätte, zeigen die folgenden Formeln III und IV (S. 2368).

Das Produkt der Formel IV. leitet sich von der Oxo-Form der Rhamnose ab. Es weist nun die Merkmale eines teilweise acylierten mehrwertigen Alkohols auf. Solche Stoffe besitzen, wie die Beobachtungen der letzten Jahre an Abkömmlingen des Glycerins, des Dulcits und der Phenol-carbonsäuren¹⁾ gezeigt haben, häufig eine ausgesprochene Tendenz zu intramolekularer Umlagerung unter Verschiebung der Säuregruppen. Diese Neigung dürfte bei unserem Beispiel der eigentliche Anlaß für das zuvor geschilderte, verwickelte Ergebnis der Rhamnosid Synthese sein. Wenn sich näm-

¹⁾ Emil Fischer und M. Bergmann, B. 49, 289 [1916]; Emil Fischer, M. Bergmann und W. Lipschitz, B. 51, 46 [1918] und Emil Fischer, B. 53, 1621 [1920].



lich in der Verbindung IV. das Acetyl aus Stellung 3 oder das aus Stellung 5 in das freie Hydroxyl des Kohlenstoffatoms 4 begeben, so werden Stoffe der Strukturen V. oder VI. entstehen, die zum Teil noch weiterer Umlagerung anheimfallen könnten. Macht sich jetzt

die Wirkung des zugesetzten bromwasserstoff-bindenden Mittels — in unserem Falle des Silbercarbonats — geltend, so erfolgt Ringschluß zwischen dem halogen-tragenden Aldehyd-Kohlenstoffatom und den Hydroxylen der Verbindungen V. und VI. mit dem Ergebnis, daß jetzt Methyl-rhamnosid-triacetate der Formeln VII. und VIII. entstehen, d. h. zum Schluß wäre in der Tat eine Verschiebung der Sauerstoffbrücke und damit auch von Acetyl bewirkt. Setzt sich dagegen das Silbercarbonat schon vor der Umlagerung mit der Verbindung IV. um, so bildet sich ein Rhamnosid-acetat vom Hydro-furan-Typ (Formel IX.)¹⁾. Nach dieser Auffassung, welche den entschiedenen Vorzug hat, den verwickelten Verlauf bei der Rhamnosid-Bildung auf bekannte und gut definierte Vorgänge zurückzuführen, kommt die ganze Erscheinung hinaus auf eine Konkurrenz zwischen der direkten Bromwasserstoff-Abspaltung aus Verbindung IV. und dem Bestreben dieses Stoffes, sich zuvor umzulagern. Man kann sich wohl vorstellen, daß in manchen Fällen die eine oder andere der in Wettbewerb stehenden Reaktionen so stark bevorzugt ist, daß der Eindruck eines einheitlichen und einfachen Verlaufs entstehen kann. Auf diese Weise dürfte es zu erklären sein, daß die Darstellung von Alkohol-Glucosiden aus der Aceto-bromverbindung des Traubenzuckers einen verhältnismäßig so einheitlichen Verlauf nimmt. Das Ergebnis wird sich aber, wenn unsere Anschauung zutreffend ist, mehr oder weniger verschieben, sobald das Verfahren von Königs und Knorr auf andere Zuckerarten als Glucose angewandt wird. Es läßt sich darum erwarten, daß unsere Beobachtungen über den Verlauf der Rhamnosid-Bildung nicht lange vereinzelt bleiben, sondern an anderen Zuckern ihre Bestätigung finden werden. Ein Gleiches gilt, wenn auch vielleicht in geringerem Umfang, für Variationen der alkoholischen Komponente. Schließlich wird bei gleichzeitiger Bildung mehrerer isomerer Glucoside ihr quantitatives Verhältnis wechseln mit der Natur des zugesetzten bromwasserstoff-bindenden Mittels. Hierfür können wir schon ein Beispiel anführen.

Als wir nämlich bei der Umsetzung von Acetobrom-rhamnose mit Methylalkohol an Stelle von Silbercarbonat das milder wirkende Chinolin anwandten, konnten wir unter den Reaktionsprodukten das β -Methyl-rhamnosid-triacetat überhaupt nicht auffinden. Dagegen war viel γ -Triacetat neben erheblichen Mengen sirupöser Acetate entstanden.

Schließlich ist noch die Tatsache zu erwähnen, daß auch die Umsetzung der Acetobrom-rhamnose mit Menthol zu mehreren

¹⁾ Die entsprechende Formel I. des freien Rhamnosids ist schon weiter oben (S. 2266) bei der Besprechung des β -Methyl-rhamnosids angeführt.

isomeren Produkten führte. Bis jetzt haben wir die Entstehung der Acetate von zwei Menthol-rhamnosiden nachweisen können, zweifeln aber nicht daran, daß in der Mutterlauge noch weitere Isomere zu finden sind.

Über die Darstellung verschiedener Rhamnose-acetate und der Acetobrom-rhamnose, die als Ausgangsmaterial für die Arbeit diente, ist kurz Folgendes zu sagen:

Bei der Acetylierung von Rhamnose — auch von krystallwasserfreier — entsteht ein sirupöses Gemisch von Tetracetaten, aus dem nur selten eine Komponente vom Schmp. 99° und einer spez. Drehung von $+14^{\circ}$ in geringer Menge freiwillig krystallisiert, die wir zunächst als α -Tetracetat bezeichnen wollen. Die unschönen Eigenschaften des öligen Rohproduktes mögen schuld daran sein, daß man sich bisher kaum mit Rhamnose-acetaten beschäftigt hat. Bei der Einwirkung einer starken Bromwasserstoff-Lösung in Eisessig wird von den vier Acetylgruppen des Tetracetats eine durch Brom ersetzt. Die entstehende Acetobrom-rhamnose (*l*-Rhamnose-1-bromhydrin-2.3.5-triacetat, III.) krystallisiert gut und ist im Gegensatz zum verwendeten Ausgangsmaterial, wie schon zuvor erwähnt, völlig einheitlich. Durch Behandlung mit feuchtem Silbercarbonat kann man das Halogen gegen Hydroxyl austauschen. Man erhält dann das schön krystallisierende α -Rhamnose-triacetat. Es schmilzt wie das α -Tetracetat bei 98° , dreht nach rechts ($[\alpha]_D = +28^{\circ}$), zeigt aber in verschiedenen Lösungsmitteln Mutarotation und schließlich negative Enddrehung. Dann kann ein links drehendes Triacetat krystallisiert abgeschieden werden, dessen spezifische Drehung (-19°) der Enddrehung der α -Form entspricht. Wir nennen es vorerst β -Triacetat, ohne dabei aus dem Auge zu verlieren, daß es wahrscheinlich ein Gemisch von Isomeren ist. Wird das α -Triacetat erneut acetyliert, so kann man leicht ein schön krystallisiertes Tetracetat gewinnen, das sich als identisch mit dem oben erwähnten α -Tetracetat erweist.

Diese Untersuchung konnte nur durchgeführt werden, weil wir durch die Güte des Hrn. Dr. R. Geigy in Basel in den Besitz einer größeren Menge Rhamnose kamen. Es ist uns eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. Geigy für die Überlassung des kostbaren Materials unseren verbindlichsten Dank zu sagen.

Tetracetyl-rhamnose.

Über Acetate der Rhamnose ist bisher recht wenig bekannt geworden. Nur Raymann¹⁾ beschreibt Gemische verschieden hoch

¹⁾ Bl. [2] 47, 668 [1887].

acetylierter Zucker und ein amorphes Tetracetat. Wir halten es darum nicht für überflüssig, das Verfahren zu beschreiben, nach dem wir gewöhnlich unser Tetracetat bereitet haben.

100 g krystallisierte Rhamnose werden in 400 ccm warmem Pyridin gelöst, die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit unter steter Eiskühlung allmählich mit 400 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt und das Gemisch noch 20 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Eingießen der Lösung in 2 l Eiswasser fällt jetzt ein zähes Öl aus. Man nimmt es mit Äther auf, behandelt die ätherische Lösung zur Entfernung von Pyridin und Essigsäure erst mit Schwefelsäure, dann mit Kaliumbicarbonat-Lösung und wäscht schließlich mit Wasser. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird der Äther verdampft. Hierbei hinterbleibt ein hellgelb gefärbter Sirup in einer Menge von 135 g (etwa 75% der Theorie), der ohne weiteres für die später beschriebene Umwandlung in Acetobrom-rhamnose verwendet werden kann.

Für die Analyse wurde zweimal im Hochvakuum (0.3 mm, Badtemperatur etwa 160°) destilliert.

0.1924 g Sbst.: 0.3556 g CO₂, 0.1064 g H₂O.

C₁₄H₂₀O₉ (332.23). Ber. C 50.59, H 6.07.

Gef. » 50.42, » 6.19.

Das Präparat enthält also keine erheblichen Mengen anderer Acetate, denn für die Triacetylverbindung würde schon der Kohlenstoffgehalt viel geringer sein (C₁₂H₁₈O₈. Ber. C 49.64 und H 6.26). Dagegen scheint der Sirup ein Gemisch von Isomeren zu sein, deren Trennung aber nicht ganz leicht sein dürfte.

Ab und zu gelingt es, einen geringen Teil des Präparates krystallisiert zu erhalten. Durch Behandlung mit einem Gemisch von Äther und Petroläther befreien wir die Krystalle von den großen Mengen des anhaftenden Sirups und konnten sie dann ohne Schwierigkeit aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Weitere Versuche zur direkten Darstellung des krystallisierten Tetracetats haben wir aber unterlassen, als sich zeigte, daß es viel sicherer auf dem Umweg über das weiter unten beschriebene Triacetat vom Schmp. 98° erhalten werden kann.

Analyse des krystallisierten Tetracetats aus Rhamnose:

0.1898 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator getrocknet): 0.3505 g CO₂.
0.1034 g H₂O.

C₁₄H₂₀O₉ (332.23). Ber. C 50.59, H 6.07.

Gef. » 50.38, » 6.10.

Optische Untersuchung der Krystalle:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+2.048 \times 2.2554}{1 \times 1.548 \times 0.2144} = +13.92^{\circ} \text{ (in Acetylen-tetrachlorid).}$$

Nach nochmaligem Umkrystallisieren war $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +14.08^{\circ}$.

Farblose, gut ausgebildete Prismen vom Schmp. 98—99°. Sie lösen sich leicht in Methylalkohol, Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform, Benzol, warmem Äther, warmem Alkohol und heißem Petroläther, beträchtlich auch in heißem Wasser.

Acetobrom-rhamnose (*l*-Rhamnose-1-bromhydrin-triacetat), $C_6H_8O_4(C_2H_3O)_3.Br$.

Für die Bereitung der Acetobrom-Verbindung¹⁾ kann man, wie schon erwähnt, direkt das rohe, sirupöse Tetracetat verwenden, das bei der Acetylierung der Rhamnose entsteht. 100 g werden in 50 ccm Eisessig gelöst, bei 0° mit 200 g der käuflichen gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig versetzt und die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur 1½ Stdn. aufbewahrt. Dann verdünnt man mit 400 ccm Chloroform, wäscht die Lösung 2—3-mal sorgfältig mit eiskaltem Wasser, trocknet sie sogleich durch kurzes Schütteln mit Chlorcalcium und verjagt schließlich das Lösungsmittel möglichst vollständig bei vermindertem Druck, wobei man zuletzt die Badtemperatur bis zu 50° erhöht. Es hinterbleibt ein etwas gelb gefärbter Sirup. Wird er mit wenig Äther aus dem Destillationsgefäß herausgespült und allmählich mit der 2—3-fachen Menge Petroläther versetzt, so beginnt bei dauerndem Reiben mit dem Glasstab bald die Krystallisation, und bei längerem Stehen in Kältemischung verwandelt sich die Flüssigkeit schließlich in einen dicken Brei. Die Krystalle werden nach dem Absaugen und oberflächlichen Trocknen an der Luft in 120 ccm warmem Amylalkohol gelöst. Zu der etwas abgekühlten Lösung fügt man 240 ccm Petroläther bis zur bleibenden Trübung. Beim Reiben und Abkühlen krystallisiert dann die Acetobrom-rhamnose in farblosen, vielfach konzentrisch angeordneten Nadeln. Ausbeute etwa 70 g oder 65% der Theorie.

Zur Analyse wurde mehrmals aus einer Mischung von Äther und Petroläther krystallisiert.

0.1510 g Sbst. (bei 56° und 11 mm über P_2O_5 getrocknet): 0.2263 g CO_2 , 0.0646 g H_2O . — 0.1593 g Sbst.: 0.0830 g Ag Br.

$C_{12}H_{17}O_7Br$ (353.12). Ber. C 40.80, H 4.85, Br 22.64.

Gef. » 40.88, » 4.79, » 22.18.

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in Acetylen-tetrachlorid:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-20.79^\circ \times 4.3825}{1 \times 1.5757 \times 0.3422} = -168.97^\circ.$$

Andere Präparate zeigten:

$$[\alpha]_D^{11} = \frac{-25.63^\circ \times 4.0450}{1 \times 1.5874 \times 0.3867} = -169.2^\circ,$$

ferner $[\alpha]_D^{20} = -168.88^\circ$ und $[\alpha]_D^{20} = -168.2^\circ$.

¹⁾ Vergl. a. E. Fischer, B. 46, 4035 Anm. [1913].

Die Acetobrom-rhamnose schmilzt bei 71—72°. Sie löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Aceton, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Eisessig und warmem Amylalkohol, etwas schwerer in heißem Ligroin und nur wenig in kaltem. Gegen Wasser ist sie ziemlich empfindlich und zersetzt sich deshalb an feuchter Luft bald vollständig. Dagegen kann sie in reinem Zustand über Phosphorpentoxyd und Natronkalk monatelang ohne erhebliche Veränderung aufbewahrt werden.

Aus verschiedenen Gründen haben wir der Frage Beachtung geschenkt, ob die Acetobrom-Verbindung einheitlich oder wie das als Ausgangsmaterial verwendete Rhamnose-acetat ein Gemisch von Isomeren ist. Mehrere systematisch durchgeführte Versuche, das Präparat vom Schmp. 72° in Fraktionen von abweichenden physikalischen Eigenschaften zu zerlegen, sind indessen ganz negativ verlaufen.

Triacetyl-rhamnose, $C_6H_8O(OH)(O.COCH_3)_3$.

Das Halogen der Acetobrom-rhamnose kann unschwer gegen Hydroxyl ausgetauscht werden, wenn man Silbercarbonat in Gegenwart von Wasser darauf einwirken läßt, und es entsteht das in der Überschrift genannte Produkt. Je nach den experimentellen Bedingungen haben wir zwei verschiedene krystallisierte Triacetate erhalten. Das eine davon, das ziemlich scharf bei 96—98° schmilzt, zeigt Mutarotation. Es soll vorerst als

α -Triacetat

bezeichnet werden. Für seine Darstellung empfiehlt sich folgende Arbeitsweise: Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 10 g Acetobrom-rhamnose in 100 ccm feuchtem Aceton wird unter ständiger Eiskühlung mit 8 g trockenem Silbercarbonat 30 Min. geschüttelt, bis das Brom vollständig abgespalten ist. Dann wird die von den Silbersalzen abfiltrierte farblose Flüssigkeit unter vermindertem Druck aus einem Bad von nicht mehr als 25—30° verdampft und der zurückbleibende, schwach gelblich gefärbte Sirup unter Erwärmen und kräftigem Umschütteln in 20 ccm trockenem Äther möglichst rasch gelöst. Beim Abkühlen und Reiben setzt sofort die Krystallisation von 4—6-seitigen Platten ein. Nach einstündigem Stehen in Kältemischung wiegen sie etwa 6 g, entsprechend 73% der Theorie. Durch Verdunsten der Mutterlauge und mehrmaliges Umkrystallisieren des Rückstandes aus Äther oder Essigester und Petroläther gewinnt man noch in kleinen Mengen die andere, in stäbchenförmigen Prismen krystallisierende Form, von der etwas weiter unten ausführlicher die Rede sein wird.

Zur Analyse gelangte ein mehrmals umkrystallisiertes Präparat des α -Triacetats:

0.1245 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 getrocknet): 0.2257 g CO_2 , 0.0705 g H_2O .

$C_{12}H_{18}O_6$ (290.20). Ber. C 49.64, H 6.26.

Gef. » 49.47, » 6.34.

Das α -Acetat schmilzt, wie schon zuvor erwähnt, nach kurzem Sintern bei $96-98^\circ$ und krystallisiert in gut ausgebildeten, meist 6-seitigen Tafeln. Es ist leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, Eisessig, Benzol und wird selbst von Wasser schon in der Kälte vollständig gelöst. Schwerer löst es sich in Tetrachlorkohlenstoff und in Äther, besonders wenn er ganz wasserfrei ist und noch schwerer in Petroläther.

Sowohl in alkoholischer Lösung als auch in Chloroform und Acetylen-tetrachlorid zeigte die Substanz Mutarotation. Genauer untersucht wurde bei verschiedenen Präparaten das Drehungsvermögen in absol. Alkohol.

10 Minuten nach der Auflösung wurde beobachtet:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+2.32^\circ \times 1.0170}{1 \times 0.8204 \times 0.1024} = +28.09^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Ein nochmals umkrystallisiertes Präparat zeigte unter den gleichen Umständen:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+2.31^\circ \times 1.4716}{1 \times 0.8204 \times 0.1474} = +28.11^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Bei anderen Präparaten wurde $[\alpha]_D = +27.9^\circ$, $+27.6^\circ$, $+27.6^\circ$, $+27.8^\circ$ gefunden.

Allmählich ging aber die Drehung zurück und wurde schließlich sogar negativ. Bei $15-20^\circ$ war in einem Versuch der Endwert nach etwa 8 Tagen erreicht mit $[\alpha]_D = -18.6^\circ$. Temperaturerhöhung, ebenso Zusatz von Wasser und besonders von Pyridin wirkten wie in anderen ähnlichen Fällen stark beschleunigend auf den Vorgang. Darum ist es notwendig, wenn man reines α -Triacetat aus der Acetobrom-Verbindung bereiten will, jede längere Erwärmung zu vermeiden und die ganzen dafür erforderlichen Operationen möglichst rasch und, soweit angängig, bei Eistemperatur auszuführen.

Bewahrt man Lösungen des α -Acetats auf, bis ihre Drehung sich nicht mehr ändert, so läßt sich aus der Lösung durch Verdunsten ein schön krystallisiertes Präparat abscheiden, das noch dieselbe Zusammensetzung, aber ein anderes Drehungsvermögen als das Ausgangsmaterial hat. Wir nennen es

β -Triacetat.

Es krystallisiert in Stäbchen. Der Schmelzpunkt ist recht unscharf. Schon gegen 100° tritt Sinterung ein, die weiterhin stark zunimmt; aber erst bei 115° erfolgt unter kräftiger Gasentwicklung,

doch ohne Verfärbung, völlige Verflüssigung. Die Löslichkeit ist ähnlich wie bei der α -Form. Nur Wasser löst erst in der Wärme leicht, und beim Erkalten krystallisiert aus der nicht zu verdünnten Lösung wieder ein großer Teil in konzentrisch angeordneten Nadelchen.

Bei der optischen Untersuchung eines solchen Präparates wurde gefunden:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-1.670^\circ \times 1.5751}{1 \times 0.8223 \times 0.1652} = -19.4^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Nach nochmaligem Umlösen aus einem Gemisch von Essigäther und Petroläther war $[\alpha]_D = -19.2^\circ$.

Mehrere andere Präparate, die zum Teil durch Auflösen der α -Form in Alkohol mit oder ohne Zusatz von Pyridin und Aufbewahren bis zur Erreichung der Enddrehung gewonnen waren, zum andern Teil direkt aus Acetobrom-rhamnose bei Sommertemperatur bereitet waren, zeigten Drehungswerte zwischen -19.0° und -19.5° .

Mutarotation wurde an dem β -Acetat in keinem Fall beobachtet. Dies in Verbindung mit dem unscharfen Schmelzpunkt des Präparates läßt es mehr als zweifelhaft erscheinen, daß die als β -Verbindung bezeichnete Form des Triacetats als einheitliche Substanz mit dem zuvor beschriebenen α -Acetat in Parallele gesetzt werden darf. Vielleicht handelt es sich um eine Mischung des α -Acetats mit einer noch unbekanntem, stärker linksdrehenden, isomeren Form.

In diesem Zusammenhang mag noch erwähnt werden, daß bei der erschöpfenden Acetylierung des β -Triacetats wieder nur sirupöses Tetracetat erhalten werden konnte. Dagegen läßt sich aus dem einheitlichen α -Triacetat unschwer schön krystallisierte Tetracetyl-rhamnose gewinnen, wie der nächste Abschnitt zeigt.

α -Tetracetyl-rhamnose (*l*-Rhamnose- α -tetracetat),
 $C_6H_8O(O.COCH_3)_4$.

Sie ist neben anderen Stoffen gleicher Zusammensetzung in dem sirupösen Produkt enthalten, das man bei der Acetylierung der Rhamnose erhält. Aber die Abtrennung von den Isomeren ist hier so schwierig, daß sie uns nur sehr selten geglückt ist. Umständlicher, aber sicherer ist ihre Gewinnung aus dem schon beschriebenen Triacetat vom Schmp. 98° .

Hierfür werden 2 g reine α -Triacetyl-rhamnose mit einem auf 0° gekühlten Gemisch von je 1.5 ccm trockenem Pyridin und frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid übergossen, durch kurzes Schütteln in Lösung gebracht, und die farblose Flüssigkeit 20 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Meist haben sich dann schon rosettenförmige Krystalldrusen ausgeschieden. Beim Eingießen in 20 ccm Eiswasser fällt noch ein Öl aus, das aber beim Reiben auch schnell völlig krystallinisch er-

starrt. Nach zweistündigem Stehen bei 0° wird abgesaugt und nochmals mit Eiswasser verrieben. Die Ausbeute an diesem farblosen, krystallisierten Präparat beträgt 1.85 g oder etwa 80% der Theorie.

Zur völligen Reinigung haben wir das Rohprodukt in 10 ccm heißem 50-proz. Alkohol gelöst. Bei langsamem Abkühlen krystallisierte das Tetracetat in hübschen, konzentrisch angeordneten Prismen, deren Abscheidung durch kurzes Aufbewahren bei 0° vervollständigt wurde. Es schmolz bei 98—99°, zeigte bei der optischen Untersuchung $[\alpha]_D^{16} = +13.75^\circ$ (in Acetylen-tetrachlorid) und entsprach auch sonst der schon weiter oben gegebenen Beschreibung.

Umsetzung von Acetobrom-rhamnose mit Methylalkohol in Gegenwart von Silbercarbonat.

Die Reaktion von Acetobrom-rhamnose mit Methylalkohol verläuft recht schnell, wenn man als bromwasserstoff-bindendes Mittel Silbercarbonat zusetzt. Aber der Vorgang ist recht verwickelt. Außer zwei krystallisierten Methyl-rhamnosid-triacetaten, welche den geringeren Teil der Reaktionsprodukte ausmachen, wird viel sirupöses Material erhalten, das aber in der überwiegenden Hauptmenge ebenfalls aus Acetaten von Methyl-rhamnosiden besteht. Wir schildern zunächst Darstellung und Trennung der beiden krystallisierten Acetate.

Werden 25 g Acetobrom-rhamnose in 250 ccm trockenem Methylalkohol gelöst und mit 25 g getrocknetem Silbercarbonat versetzt, so beginnt beim Schütteln sofort die Entwicklung von Kohlensäure, und allmählich ist leichte Erwärmung zu fühlen. Schon nach etwa 40 Min. ist die Lösung völlig bromfrei. Sie wird durch Filtration von den Silbersalzen getrennt, der Methylalkohol unter vermindertem Druck aus einem Bad von 35° verjagt, der zurückbleibende, oft durch Silber dunkel gefärbte Sirup in 40 ccm Alkohol heiß gelöst und in Kältemischung abgekühlt. Beim Reiben, schneller beim Impfen, erfolgt bald Krystallisation, die durch mehrstündiges Stehen in Kältemischung und langsames Hinzufügen von 20 ccm Wasser noch vermehrt werden kann. Zur Entfärbung löst man das Rohprodukt (11—12 g), das aus Krystallen von zweierlei Form besteht, noch einmal in 40 ccm heißem Methylalkohol, kocht mit Tierkohle, filtriert und fügt 120 ccm Wasser hinzu. Beim Abkühlen auf 0° krystallisieren langsam etwa 7—8 g eines rein weißen Produktes aus, das aber noch immer ein Gemisch ist aus nadelförmigen Krystallen mit derberen, würfelähnlichen Gebilden. Erstere werden im Folgenden als β -Methyl-rhamnosid-triacetat und die letzteren als γ -Methyl-rhamnosid-triacetat bezeichnet werden.

Für ihre Trennung haben wir bisher keinen einfachen Weg auffinden können. Wir mußten darum ein Verfahren benutzen, das in einer Kombination von mechanischer Abtrennung der verschieden ausgebildeten Krystalle und von fraktionierter Lösung in Benzin besteht. Beim Erwärmen mit der zehnfachen Menge Ligroin auf 60° blieb zunächst nur eine kleine Menge, meist Nadeln (β -Form), ungelöst. Beim ungestörten Erkalten der abgegossenen Ligroinlösung schieden sich aber zuerst die derben Formen des γ -Acetats ab, von denen rasch abgegossen wurde, als gegen Schluß wieder ein Gemisch beider Isomeren auskrystallisierte. Diese letzte Fraktion wurde zunächst in trockenem Zustand durch geeignete Schüttelbewegungen auf Papier grob in zwei Anteile verschiedener Kristallform zerlegt, dann die verschiedenen Portionen des γ -Glucosids vereinigt, mit der zehnfachen Menge kaltem Ligroin dauernd umgeschüttelt, solange sich noch von den unten schwimmenden Würfeln die anhaftenden Nadelchen ablösen und mit dem überstehenden Lösungsmittel abgießen ließen. Manchmal mußte mit einzelnen Fraktionen die eine oder andere Operation wiederholt werden, auf jeden Fall wurden zum Schluß zwei Hauptfraktionen erhalten, die schon ziemlich einheitliches β - und γ -Rhamnosid-acetat waren und durch ein- bis zweimalige Krystallisation aus verd. Alkohol ganz rein erhalten werden konnten. Allerdings war die Ausbeute an beiden Formen infolge der vielen Operationen verhältnismäßig gering geworden. Sie betrug im Durchschnitt etwa 1 g an β -Acetat und 3–5 g der γ -Form.

β -Methyl-rhamnosid-triacetat.

Das eben erwähnte Produkt wurde zur Analyse noch zweimal aus verd. Alkohol krystallisiert. Es schmolz dann bei 151–152° (korr.), war sehr leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, Eisessig, warmem Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in warmem Äther und noch schwerer in heißem Wasser und heißem Petroläther. Die Verbindung hat eine große Krystallisationstendenz und kann leicht in zentimeterlangen, dünnen Prismen erhalten werden. Unter vermindertem Druck wurde schon bei 100° deutliche Sublimation beobachtet.

0.1430 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.2683 g CO₂, 0.0857 g H₂O. —
0.1509 g Sbst. (anderes Präparat): 0.2830 g CO₂, 0.0920 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₈ (304.23) Ber. C 51.30, H 6.63.
Gef. » 51.16, 51.16, » 6.71, 6.82.

Zur Acetyl-Bestimmung wurden 0.2318 g Sbst. angewandt. Ber. 22.86 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH, gebr. 22.68 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

Für die optische Untersuchung diente die Lösung in Acetylen-tetrachlorid:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 5.92^\circ \times 2.3985}{1 \times 1.5348 \times 0.2028} = + 45.73^\circ.$$

Bei einem anderen Präparat war:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+7.37^{\circ} \times 2.4667}{1 \times 0.2563 \times 1.552} = +45.70^{\circ}.$$

γ -Methyl-rhamnosid-triacetat.

Für die Analyse wurde aus verdünntem Methylalkohol krystallisiert und im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpenoxyd getrocknet. Erwärmung ist dabei überflüssig, bewirkt vielmehr, selbst wenn man nur bis 60° oder 70° geht, schon geringe Sublimation.

0.1542 g Sbst.: 0.2891 g CO₂, 0.0922 g H₂O. — 0.1592 g Sbst.: 0.2984 g CO₂, 0.0927 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₈ (304.23). Ber. C 51.30, H 6.63.
Gef. » 51.15, 51.14, » 6.69, 6.52.

Methyl-Bestimmung nach Zeisel: 0.1937 g Sbst.: 0.1570 g AgJ.

C₁₂H₁₇O₈.CH₃ (304.23). Ber. CH₃ 4.94. Gef. CH₃ 5.06.

Optische Untersuchung:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+4.00^{\circ} \times 2.2804}{1 \times 0.2085 \times 1.5586} = +28.05^{\circ} \text{ (in Acetylen-tetrachlorid).}$$

Andere Präparate zeigten +27.9° und +28.3°.

Das γ Triacetyl methyl-rhamnosid schmilzt bei 83—85°. Es zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die zuvor beschriebene isomere β -Form, nur wird es bedeutend leichter von warmem Äther und Petroläther aufgenommen.

β -Methyl-rhamnosid, C₆H₁₁O₄.O.CH₃.

5 g reines, fein gepulvertes β -Triacetyl-methyl-rhamnosid werden mit 50 ccm bei 0° gesättigtem, methylalkoholischem Ammoniak übergossen und geschüttelt, bis nach etwa 10 Min. klare Lösung eingetreten ist. Man bewahrt noch 3 Stdn. bei 15—20° auf und verjagt dann unter vermindertem Druck Ammoniak und Methylalkohol. Wird der hinterbleibende farblose, krystallinische Rückstand in 50 ccm Essigester heiß gelöst, so erhält man beim Abkühlen das Methyl-rhamnosid in langen, verfilzten Nadeln. Ausbeute 2.3 g oder 78% der Theorie.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Essigester umkrystallisiert und im Exsiccator getrocknet.

0.1391 g Sbst.: 0.2394 g CO₂, 0.0998 g H₂O.

C₇H₁₄O₅ (178.15). Ber. C 47.17, H 7.92.
Gef. » 46.95, » 8.03.

Ein mehrmals umkrystallisiertes Präparat zeigte:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+9.93^{\circ} \times 1.5812}{1 \times 1.028 \times 0.1601} = +95.39^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

Bei anderen Präparaten war $[\alpha]_D^{20} = +95.1^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +95.5^\circ$.

Molekulargewicht in Phenol-Lösung: Ber. 178, gef. 193 (Mittel aus 3 gut übereinstimmenden Werten).

Das β -Methyl-rhamnosid schmilzt bei $138-140^\circ$ (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Es ist leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Eisessig, ferner in Aceton, Essigester, Chloroform und Alkohol in der Wärme, dagegen schwerer in heißem Benzol, nur recht wenig in Äther und fast gar nicht in Petroläther. Es reduziert die Fehling'sche Lösung auch bei längerem Erhitzen nicht und wird weder von den Enzymen des Emulsins noch von denen der gewöhnlichen Berliner Bierhefen gespalten.

Hydrolyse: 0.100 g Rhamnosid wurden mit 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure 60 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Flüssigkeit reduzierte dann 14.9 ccm Fehling, das entspricht einer Spaltung von etwa 83%. Der gleiche Versuch mit $\frac{1}{100}$ -Salzsäure ergab eine Spaltung von 18-19%.

γ -Methyl-rhamnosid-monacetat, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$.

Bei der Behandlung des weiter oben beschriebenen γ -Triacetats mit Alkalien oder Baryt haben wir, selbst wenn wir in der Hitze arbeiteten, stets nur eine Menge Essigsäure abspalten können, die zwei Molekülen entsprach. Auch mit wässrigen oder alkoholischen Lösungen von Ammoniak, und sogar, als wir längere Zeit die reine verflüssigte Base einwirken ließen, konnte keine weiter gehende Ablösung von Essigsäure erreicht werden. Von unseren verschiedenen Versuchen führen wir nur zwei an, deren Ausführungsweise die bei Acetyl-Bestimmungen übliche war:

0.1568 g Triacetat verbrauchten bei längerem Stehen mit alkoholischer Lauge davon soviel, als 10.50 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH entsprach, während sich für 2 Acetyle 10.31 ccm und für 3 Acetylgruppen 15.46 ccm berechnen. Bei einem anderen Versuch wurde die Lösung von 0.3671 g Triacetat in 25 ccm säurefreiem Aceton nach Zusatz von 25 ccm *n*-Natronlauge 5 Stdn. bei 20° aufbewahrt, dann mit 25 ccm *n*-Schwefelsäure versetzt, kurz aufgeköcht und mit $\frac{1}{10}$ -Lauge und Phenol-phthalein titriert. Verbraucht wurden 23.8 ccm Lauge (statt 24.1 ccm für 2 Acetyle).

Dementsprechend erhält man bei der präparativen Einwirkung von Basen auf das Triacetat das in der Überschrift genannte Produkt, das Monacetat eines vorerst noch hypothetischen γ -Methyl-rhamnosids. Es entsteht in guter Ausbeute und ist leicht in kristallisiertem Zustand zu gewinnen, wie folgender Versuch zeigt:

Die Lösung von 2 g reinem Triacetat in 25 ccm trockenem, bei 0° gesättigtem, methylalkoholischem Ammoniak wurde 12 Stdn. bei 20° aufbewahrt, dann unter vermindertem Druck aus einem Bad

von 35° verdampft und der krystallinische Rückstand in 6 ccm warmem Essigäther gelöst. Beim Erkalten begann bald die Abscheidung kleiner prismatischer Nadeln, die sich durch Abkühlung in Kältemischung noch vermehren ließen. Ausbeute etwa 1,1 g oder 76% der Theorie.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Essigäther krystallisiert.

0.1546 g Sbst. (bei 15 mm über P₂O₅ getr.): 0.2735 g CO₂, 0.1020 g H₂O.

0.1426 g eines andern Präparats: 0.2564 g CO₂, 0.0896 g H₂O.

C₉H₁₆O₆ (220.18). Ber. C 49.06, H 7.33.

Gef. » 49.14, 49.05, » 7.38, 7.03.

Für freies Methyl-rhamnosid würden sich dagegen 47.16 C und 7.92 H berechnen.

Die optische Untersuchung wurde in wäßriger Lösung vorgenommen:

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{+ 1.473^\circ \times 1.5622}{1 \times 1.023 \times 0.1381} = + 16.3^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Nach noch zweimaliger Umkrystallisation wurde + 16.3° gefunden. Kryoskopische Bestimmungen in Phenol-Lösungen ergaben als Molekulargewicht 209, während 220 berechnet ist.

Daß es sich bei dem Präparat wirklich um ein Monoacetat handelt, zeigen folgende Versuche:

0.1101 g Sbst. wurden mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure 3 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Dann wurden bei der Titration mit Phenolphthalein 9.85 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge verbraucht. Es war also genau 1 Mol. Essigsäure abgespalten (berechnet 10.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge). Um die Essigsäure analytisch nachzuweisen, wurden 0.40 g Sbst. mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure 2 Stdn. auf 100° erhitzt, dann die Schwefelsäure mit Barytwasser gefällt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure abgeschieden und das auf kleines Volumen eingedampfte Filtrat mit konz. Silbernitratlösung versetzt.

Das sofort ausfallende, schön krystallisierte Silbersalz wog 0.16 g und hatte den Metallgehalt des essigsäuren Silbers.

0.1268 g Sbst. gaben beim Glühen 0.0818 g metallisches Ag.

C₂H₃O₂Ag. Ber. Ag 64.63. Gef. Ag 64.51.

Wir haben noch verschiedene Versuche ausgeführt, durch energische Einwirkung von Basen alle drei Acetyloxygruppen aus dem Triacetat zu entfernen, sind aber dabei immer nur zum Monoacetat gelangt:

0.5 g Triacetyl- γ -methyl-rhamnosid wurden mit 5 ccm flüssigem Ammoniak 24 Stdn. bei 20° aufbewahrt, dann verdampft, und der Rückstand zur Entfernung des Acetamids aus Essigäther umkrystallisiert. Die Ausbeute an Monoacetat vom Schmp. 143—144° (korr.) war nahezu quantitativ. Ganz ähnlich verlief ein Versuch, bei dem das Triacetat mit einem Überschuß von Baryt in wäßrig-alkoholischer Lösung 3 Stdn. auf 75° erwärmt wurde. Hier wurde der Überschuß des Baryts mittels Kohlensäure gefällt, aus dem eingedampften Filtrat das Glucosid mit Alkohol ausgelaugt und umkrystallisiert.

Ausbeute 60% d. Th. Schmelzpunkt, Löslichkeiten und die übrigen Eigenschaften stimmten mit denen des Monacetats anderer Darstellung überein ebenso die folgende Mikrobestimmung des Drehungsvermögens:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{16} = \frac{+0.855^{\circ} \times 0.22553}{0.5 \times 1.029 \times 0.02389} = +15.7^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

Das γ -Methyl-rhamnosid-monacetat krystallisiert in Prismen, die häufig schön ausgebildet sind und, wie schon erwähnt, bei 143–144° (korr.) schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, ferner in Aceton, Essigäther, Chloroform und Benzol in der Wärme. Viel schwerer wird es von Äther und warmem Ligroin aufgenommen. Fehlingsche Lösung wird auch beim längeren Kochen nicht reduziert, dagegen ist das Rhamnosid gegen warme Säuren sehr empfindlich, auch wenn sie stark verdünnt sind.

Als z. B. 0.10 g Substanz mit 1 ccm $\frac{1}{100}$ -Salzsäure 30 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt wurden, entsprach das Reduktionsvermögen 14 ccm Fehlingscher Lösung. Also war die Hydrolyse quantitativ. Bei einem zweiten Versuch wurden 13.9 ccm Fehlingscher Lösung reduziert.

Bei der Reacetylierung des Monacetats mittels Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin wurde das ursprüngliche γ -Triacetat vom Schmp. 83–85° zurückgewonnen.

Sirupöses Triacetyl-methyl-rhamnosid.

Bei der Einwirkung von trockenem Methylalkohol auf Acetobromrhamnose in Gegenwart von Silbercarbonat erhält man, wie zuvor berichtet wurde, einen Teil der Reaktionsprodukte in Form zweier krystallinischer Methyl-rhamnosid-triacetate. Daneben entstehen aber noch sehr große Mengen sirupöser Stoffe, welche im wesentlichen ebenfalls die Zusammensetzung eines dreifach acetylierten Methyl-rhamnosides haben. Sie befinden sich in der alkoholischen Mutterlauge, welche nach der Krystallisation des Gemisches von β - und γ -Triacetyl-methyl rhamnosid zurückbleibt. Verdampft man den Alkohol im Vakuum, nimmt mit Äther auf, entfernt mit Tierkohle die letzten Reste Silberverbindungen und verjagt den Äther wieder unter vermindertem Druck, so erhält man einen dicken, farblosen Sirup, der noch geringe Mengen reduzierender Substanz enthält. Um diese zu entfernen, haben wir 4–5 Mal bei 0.2 mm aus einem Bad von etwa 150° destilliert, mit der Vorsicht, daß die Operation jedesmal unterbrochen wurde, wenn etwa $\frac{1}{10}$ übergegangen waren. Der schließlich erhaltene farblose oder höchstens ganz schwach gelbe Sirup reduzierte kaum mehr Fehlingsche Lösungen.

0.1422 g Subst.: 0.2684 g CO₂, 0.0865 g H₂O. — 0.1715 g eines anderen Präparates: 0.3227 g CO₂, 0.1027 g H₂O.

C₁₃H₂₇O₈ (304.23). Ber. C 51.30, H 6.63.

Gef. » 51.49, 51.33, » 6.81, 6.70.

Bei der Bestimmung der Acetyle, die in der üblichen Weise ausgeführt wurde, verbrauchten 0.1273 g 12.30 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge, während für drei Acetylgruppen 12.55 ccm berechnet wären. Von einem anderen Präparat verbrauchten 0.2172 g 21.1 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge statt 21.42 ccm.

Bei der optischen Prüfung in Acetylen-tetrachlorid-Lösung wurde an 4 verschiedenenen Präparaten gefunden: $[\alpha]_D^{20} = + 33.3^\circ$, $+ 33.8^\circ$, $+ 32.2^\circ$ und $+ 34.2^\circ$.

Bei der Abspaltung der Acetyle mit Baryt und nachträglichen genauen Fällung des Baryts mittels Schwefelsäure wurde ein Sirup erhalten. In frischem Zustand enthielt er meist etwas über 10% reduzierende Substanz, bei längerem Aufbewahren zersetzte er sich allmählich unter Bildung von Rhamnose. Wir haben ihn nicht zur Krystallisation bringen können und das darin enthaltene Rhamnosid auch nicht durch Destillation reinigen können, weil dabei Zersetzung eintrat. Bei der Behandlung mit Säuren nahm das Reduktionsvermögen bis zum vielfachen Betrag zu. Es dürfte also kein Zweifel sein, daß das Präparat zum größten Teil aus einem oder mehreren Methyl-rhamnosiden bestanden hat.

Für die folgenden hydrolytischen Versuche dienten ganz frisch bereitete Präparate. 0.111 g wurden 60 Minuten mit 1 ccm $\frac{1}{100}$ -Salzsäure auf 100° erwärmt. Das Reduktionsvermögen war von 2.8 ccm Fehlingscher Lösung auf 14 ccm gestiegen, was einer Spaltung der vorhandenen Rhamnoside im Betrage von etwa 66 % entsprechen dürfte. Dieser Berechnung ist die Annahme zugrunde gelegt, daß die Höchstzunahme des Reduktionsvermögens, die sich beim Erwärmen mit Säuren verschiedener Konzentration erreichen läßt, einer vollständigen Hydrolyse entspricht. Nach unseren Beobachtungen tritt diese schon beim Erhitzen des Rhamnosids mit der 10-fachen Menge $\frac{1}{10}$ -Salzsäure auf 100° in längstens einer Stunde ein.

Zwei Molekulargewichts-Bestimmungen in Phenol-Lösungen ergaben 200 und 184, während für ein Methyl-rhamnosid 178 berechnet wäre. Natürlich haben sie bei der fehlenden Einheitlichkeit des Präparates nur begrenzten Wert.

Umsetzung von Acetobrom-rhamnose mit Methylalkohol bei Gegenwart von Chinolin.

Als 10 g Acetobrom-rhamnose mit 4.4 g Chinolin und 10 ccm wasserfreiem Methylalkohol übergossen wurden, trat beim Umschütteln sofort klare Lösung ein. Nach 1½-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur war alles Brom abgespalten. Nun wurde mit Silbercarbonat geschüttelt, bis alles Halogen ausgefällt war, die filtrierte

Lösung unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand wiederholt mit Wasser versetzt und wieder unter geringem Druck eingeeengt, um mit den Wasserdämpfen einen Teil des Chinolins zu entfernen. Der Rückstand war meist von Silberverbindungen dunkel gefärbt. Er wurde in wenig heißem Alkohol gelöst, die Flüssigkeit in Kältemischung gekühlt und langsam mit der gleichen Wassermenge versetzt. Bei längerem Stehen krystallisierte γ -Methyl-rhamnosid-triacetat in Mengen von 20—40 % des theoretisch möglichen Betrages aus. Ein erheblicher Teil dürfte durch das vorhandene Chinolin noch in Lösung gehalten worden sein.

Außerdem enthielt die Mutterlauge erhebliche Mengen einer rhamnosid-artigen Substanz, die sich durch wiederholte Destillation im Hochvakuum (0.2 mm und 150° Badtemperatur) fast ganz von reduzierenden Stoffen befreien ließ.

0.1450 g Sbst.: 0.2746 g CO₂, 0.0853 g H₂O. — 0.1874 g Sbst. eines anderen Präparates: 0.3537 g CO₂, 0.1095 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₈. (304.23). Ber. C 51.30, H 6.63.

Gef. » 51.66, 51.49, » 6.58, 6.54.

Während also die Elementaranalyse auf ein Methyl-rhamnosid-triacetat hinzuweisen scheint, gaben zwei Acetylbestimmungen verschiedener Präparate Werte, die nur etwas mehr als $\frac{2}{3}$ der hierfür berechneten Menge Essigsäure entsprachen. Wir waren vorerst nicht in der Lage festzustellen, ob es sich hier um Substanzen vom Typus des γ -Methyl-rhamnosid-triacetats handelt, das ja, wie vorher mitgeteilt, unter diesen Umständen nur zwei von seinen drei Acetylen erkennen läßt. Jedenfalls dürfte aber ein erheblicher und wechselnder Teil γ -Triacetat in dem Gemische noch vorhanden gewesen sein.

Dementsprechend wurden bei der optischen Prüfung verschiedener Präparate keine übereinstimmenden Werte erhalten, sondern z. B. in zwei Fällen für das spez. Drehungsvermögen + 15.4° und + 21°. Die weitere, vielleicht schwierige Untersuchung dieser Verhältnisse muß einer späteren Arbeit überlassen bleiben. Vorerst kam es uns hauptsächlich darauf an, festzustellen, ob auch mit Chinolin als bromwasserstoff-bindendem Mittel dieselben Rhamnose und in gleicher Menge entstehen, wie mit Silbercarbonat. Offenbar ist das nicht der Fall.

α -Methyl-rhamnosid-triacetat, C₆H₈O₄(OCH₃)(C₂H₅O)₃.

Zum Vergleich mit den zuvor beschriebenen acetylierten Rhamnosiden haben wir auch Rhamnose nach dem Verfahren von Emil Fischer¹⁾ mit schwacher methylalkoholischer Salzsäure in das Me-

¹⁾ B. 28, 1158 [1895]. — Die Krystallisation des α -Methyl-rhamnosids, wie das nach diesem Verfahren bereitete Rhamnosid genannt werden soll, ist uns bisher leider nicht gelungen. Wir vermögen nicht zu sagen,

thyl-rhamnosid verwandelt und daraus das Triacetat bereitet. Dieses ist schön krystallisiert.

5 g Methyl-rhamnosid wurden in der üblichen Weise mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid acetyliert. Beim Eingießen in Wasser schied sich dann ein dickes Öl aus, das beim Verreiben mit der wäßrigen Flüssigkeit bald erstarrte. Ausbeute 6 g oder 73 % der Theorie. Aus 50-proz. Alkohol erhielten wir das Acetat in glänzenden dünnen Blättchen.

0.1589 g Sbst.: 0.2994 g CO₂, 0.0976 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₈ (304.23). Ber. C 51.29, H 6.63.

Gef. » 51.39, » 6.87.

Optische Untersuchungen in Acetylen-tetrachlorid.

3 mal umkrystallisiertes Präparat: $[\alpha]_D^{16} = \frac{-8.32^\circ \times 2.3881}{1 \times 0.2400 \times 1.5487} = -53.49^\circ$.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren war $[\alpha]_D^{16} = -53.66^\circ$.

Bei der Acetyl-Bestimmung verbrauchten 0.3227 g Sbst. 32.05 ccm *n*-Natronlauge, während sich für C₇H₁₁O₅(C₂H₃O)₃ 31.8 ccm berechnen.

Das α-Methyl-rhamnosid-triacetat schmilzt bei 86–87° (korr.) und wird von Äther, Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht aufgenommen, etwas schwerer von Alkohol und Methylalkohol und so gut wie gar nicht von Wasser und Petroläther.

Acetobrom-rhamnose und *l*-Menthol.

Schüttelt man die Lösung von 5 g Acetobrom-rhamnose und 9 g Menthol in 50 ccm wasserfreiem Äther mit 5 g scharf getrocknetem Silbercarbonat, so tritt rasch unter Entbindung von Kohlensäure Reaktion ein, und nach 2 Stdn. ist alles Halogen an Silber gebunden. Man filtriert von den Silberverbindungen ab und verjagt Äther und überschüssiges Menthol möglichst schnell durch einen kräftigen Dampf-

worauf das zurückzuführen ist. Trotzdem zweifeln wir nicht an der Identität unseres Produktes mit dem Rhamnosid von Fischer; weil das Drehungsvermögen genau den früheren Angaben entsprach, besonders wenn das Rhamnosid über das krystallisierte Acetat (vergl. oben) gereinigt und im Hochvakuum destilliert war. Es schien uns erwünscht, das Verhalten eines solchen Präparates gegen heiße verdünnte Säure kennen zu lernen.

0.103 g α-Methyl-rhamnosid wurden mit der 10-fachen Menge $\frac{1}{10}$ -Salzsäure im zugeschmolzenen Röhrchen 60 Min. auf 100° erhitzt. Die Lösung reduzierte dann 11 ccm Fehling, entsprechend einer 60-proz. Hydrolyse. Nach 2 Stdn. waren etwa 71 % gespalten. Als derselbe Versuch mit $\frac{1}{100}$ -Salzsäure wiederholt wurde, waren nach 60 Min. nur 13–14 % hydrolysiert.

Das α-Methyl-rhamnosid wird also noch etwas langsamer als das β-Rhamnosid gespalten.

strom. Kühlt man jetzt rasch ab, so setzen sich die Rhamnose-Verbindungen gut ab, so daß sie ohne erheblichen Verlust von der überstehenden wäßrigen Flüssigkeit durch Abgießen getrennt und nochmals mit Wasser gewaschen werden können. Löst man sie nach dem Trocknen in 10 ccm Ligroin und kühlt auf 0° ab, so scheidet sich bald ein Teil der Reaktionsprodukte krystallisiert ab. Aus der eingengten Mutterlauge kann noch eine weitere kleine Menge gewonnen werden, so daß im ganzen etwa 1.3 g erhalten werden. Die Verbindung ist ein

l-Menthol-rhamnosid-diacetat $C_6H_9O_4(O.C_{10}H_{19})(C_2H_3O)_2$.

Sie wurde zur Analyse 2-mal aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und so in dünnen Nadeln erhalten. Die exsiccator-trockne Substanz verlor bei 100° und 15 mm kaum an Gewicht.

0.1294 g Sbst.: 0.2944 g CO₂, 0.1028 g H₂O.

C₂₀H₃₄O₇ (386.37). Ber C 62.14, H 8.87.

Gef. » 62.07, » 8.89.

$$[\alpha]_D^{11} = \frac{+1.13^{\circ} \times 1.2467}{1 \times 0.8235 \times 0.1289} = +13.3^{\circ} \text{ (in Alkohol).}$$

0.2789 g Sbst. verbrauchten bei der Acetyl-Bestimmung 14.9 ccm ₁₀-Natronlauge, während für obige Formel 14.5 ccm berechnet wären. Ein Triacetat würde für drei Acetyls 18.99 und für 2 Acetyls 13.1 erfordern. Bei einer anderen Bestimmung verbrauchten 0.3250 g Sbst. 17.25 ccm ₁₀-Natronlauge statt der berechneten 16.8 ccm.

α-l-Menthol-rhamnosid-diacetat, wie es vorerst genannt werden soll, bildet Nadeln oder schön ausgebildete Prismen, die häufig büschelförmig vereinigt sind. Es schmilzt bei 134–135° (korr.). Beim Reiben wird es stark elektrisch. Es löst sich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und Petroläther. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

Aus der Mutterlauge, welche bei der Darstellung des eben beschriebenen Acetats verbleibt, konnten wir noch ein weiteres Menthol-rhamnosid-acetat isolieren durch Verdampfen des Lösungsmittels und Destillation des kaum reduzierenden, schwach gelben Sirups unter 0.25 mm Druck aus einem Bad von 180–190°. Es gab aber Analysenzahlen, die noch nicht einwandfrei auf ein einheitliches Rhamnosid-acetat stimmten. Wir konnten um so mehr auf die völlige Reinigung der Substanz verzichten, als sie bei der Abspaltung beider Acetyls ein schön krystalliertes, leicht rein zu erhaltendes Rhamnosid liefert. Es wird weiter unten unter dem Namen *β*-Menthol-rhamnosid beschrieben werden. Jetzt soll erst von der *α*-Verbindung die Rede sein.

α , *l*-Menthol-rhamnosid, $C_6H_{11}O_4(O.C_{10}H_{19})^1$.

Es entsteht aus dem krystallisierten Diacetat auf folgende Weise: 5 g davon werden in 100 ccm Methylalkohol gelöst, die Flüssigkeit bei 0° mit trockenem Ammoniak gesättigt und nach 5-stündigem Stehen bei 20° im Vakuum verdampft. Behandelt man den sirupösen Rückstand mit warmem Wasser, so wird er beim Erkalten vollständig krystallinisch. Die Menge der Krystalle beträgt 3.5 g. Die Umkrystallisation ist leider wegen der großen Löslichkeit des Rhamnosids verlustreich. Am besten sind wir zum Ziel gelangt, als wir in der 30—40 fachen Menge Aceton lösten, mit Wasser bis zur Trübung versetzten und unter vermindertem Druck eindunsteten. Bald begann die Abscheidung von Krystallen. Wir mußten aber, um sie möglichst vollständig zu machen, auf ganz geringes Volumen einengen.

Die exsiccator-trockne Substanz verlor bei 78° und 15 mm kaum mehr an Gewicht.

0.1309 g Sbst.: 0.3045 g CO_2 , 0.1198 g H_2O . — 0.1180 g eines anderen Präparates: 0.2754 g CO_2 , 0.1074 g H_2O .

$C_{16}H_{30}O_5$ (302.32). Ber. C 63.54, H 10.01.
Gef. » 63.46, 63.67, » 10.24, 10.18.

Die optische Untersuchung der analysierten Präparate ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0.57^\circ \times 1.3308}{1 \times 0.8097 \times 0.1252} = -7.48^\circ \text{ (in absol. Alkohol).}$$

Zweites Präparat:

$$[\alpha]_D^{17} = -8.05^\circ.$$

Nach nochmaliger Krystallisation aus wäßrigem Aceton war $\alpha_D = +7.67^\circ$.

Die Molekulargewichts-Bestimmung in Phenol-Lösung nach der Gefrierpunktmethode ergab $M = 297$ statt 302.

Das α -Menthol-rhamnosid bildet meist farblose mikroskopische Prismen, die bei 114—115° (korr.) schmelzen. Es löst sich leicht in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Trotz der geringen Löslichkeit des Rhamnosids in Wasser ist sein Geschmack stark bitter.

Die Hydrolyse durch Salzsäure wurde wegen der geringen Löslichkeit des Rhamnosids in Wasser an seiner Lösung in einem Gemisch aus Eisessig und verd. Salzsäure untersucht.

¹⁾ Es mag hier noch eigens darauf hingewiesen werden, daß die Bezeichnung der beiden Menthol-rhamnoside als α - und β -Verbindung zunächst nur bestimmt ist, ihre Unterscheidung zu ermöglichen, ohne daß damit vorerst über die strukturellen oder konfigurativen Beziehungen der beiden Stoffe zu den Methyl-rhamnosiden oder den Menthol- und Methyl-glucosiden etwas ausgesagt werden soll.

0.100 g α -Menthol-rhamnosid wurden mit der zehnfachen Menge eines Gemisches aus gleichen Teilen Eisessig und $\frac{1}{5}$ -Salzsäure im Bad von 100° erhitzt. Bei kräftigem Schütteln trat rasch klare Lösung ein. Nach 60 Min. wurde unter guter Kühlung die Essigsäure mit Kalilauge neutralisiert. Die Flüssigkeit reduzierte dann 9.8 ccm Fehlingsche Lösung. Mithin war die Hydrolyse quantitativ.

Als 0.100 g mit einem Gemisch von 0.5 ccm Eisessig und 0.1 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure ebenso behandelt wurden, waren nach 60 Min. 60 % Rhamnosid gespalten (entspr. 6.2 ccm Fehlingscher Lösung).

β -*l*-Menthol-rhamnosid, $C_6H_{11}O_4(O.C_{10}H_{19})$.

Wie schon erwähnt, entsteht es aus dem sirupösen Acetat, das sich neben dem kristallisierten α -Diacetat bei der Einwirkung von Acetobrom-rhamnose auf Menthol in Gegenwart von Silbercarbonat bildet. Seine Bereitung aus dem Acetat ist ganz ähnlich, wie es eben für die α -Verbindung beschrieben wurde. Aus verd. Alkohol erhält man es in mikroskopischen Plättchen. Die Ausbeute betrug nur 2.5 g auf 5 g Acetylkörper. Die Ursache dieses geringen Ertrages dürfte hauptsächlich in der fehlenden Einheitlichkeit des als Ausgangsmaterial verwandten Acetates zu suchen sein.

Zur Analyse wurde noch 2-mal aus 50-proz. Alkohol kristallisiert. Die exsiccator-trockne Substanz enthielt noch $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, das bei 100° und 15 mm leicht abgegeben wurde.

0.1507 g Sbst. verloren dabei 0.0038 g an Gewicht — 0.1325 g Sbst. verloren 0.0034 g an Gewicht.

2 $C_{16}H_{30}O_5 + H_2O$ (622.66). Ber. H_2O 2.89. Gef. H_2O 2.52, 2.57.

0.1204 g getr. Sbst.: 0.2796 g CO_2 , 0.1082 g H_2O . —

$C_{16}H_{30}O_5$ (302.32). Ber. C 63.54, H 10.01.

Gef. » 63.34, » 10.06.

Die wasserfreie Substanz zeigte bei der optischen Prüfung in absolut-alkoholischer Lösung:

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{-7.79^\circ \times 1.3175}{1 \times 0.0972 \times 0.8045} = -131.3^\circ.$$

Nach nochmaliger Krystallisation war $[\alpha]_D^{21} = -130.70^\circ$.

In Phenol-Lösung wurde nach der kryoskopischen Methode das Molekulargewicht zu 297 gefunden statt des theoretischen Wertes von 302.

Das β -Menthol-rhamnosid schmilzt bei 164—166°. Es wird leicht von den üblichen organischen Lösungsmitteln aufgenommen, fast gar nicht dagegen vom Wasser. Auf der Zunge entwickelt es allmählich einen langanhaltenden bitteren Geschmack. Fehlingsche Lösung wird auch bei Siedehitze nicht reduziert.

Die Hydrolyse durch Salzsäure verläuft träger als bei der α -Verbindung.

0.100 g β -Menthol-rhamnosid wurden unter anfänglichem kräftigen Schütteln mit 0.5 ccm Eisessig und 0.5 ccm $\frac{1}{5}$ -Salzsäure im zugeschmolzenen Röhrchen 60 Min. auf 100° erhitzt. Nach vorsichtiger Abstumpfung der Säure entsprach das Reduktionsvermögen 7 ccm Fehlingscher Lösung. Mithin hydrolysiert 68 $\frac{0}{0}$ Rhamnosid.

Als 0.100 g mit 0.5 ccm Eisessig und 0.1 ccm $\frac{1}{10}$ Salzsäure ebenfalls 60 Min. auf 100° erhitzt waren, entsprach das Reduktionsvermögen einer Hydrolyse von 19 $\frac{0}{0}$ des angewandten Rhamnosids.

Berichtigung.

Jahrg. 53, Heft 7, S. 1247, 96 mm v. o. lies: »Ausbeute 6 g«
statt: »Ausbeute 9 g«.
