

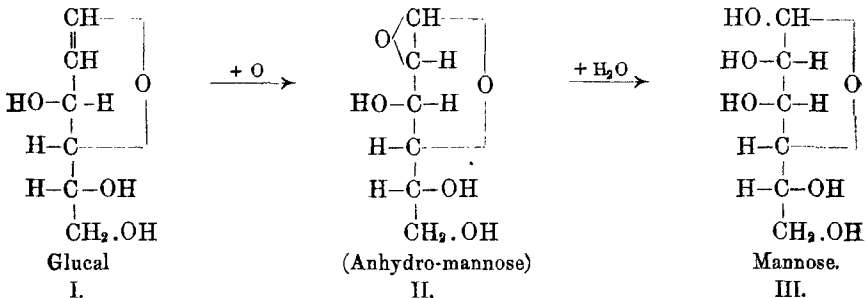
Der spezifische Unterschied, den Freund und Speyer zwischen der Wirkung des Platinmohrs, mit dem sie Dihydro-thebain, und dem kolloiden Palladium, mit dem sie Dihydro-thebainon fanden, besteht nach diesen Ergebnissen nicht mehr. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die Wasserstoff-Katalyse des Platinmohrs infolge der kleineren wirksamen Oberfläche bloß bis zum Dihydro-thebain führte, während sie mit kolloidem Palladium, dessen Ultramikronen-Oberfläche eine viel größere ist, zum Dihydro-thebainon führte.

Der Chemischen Fabrik Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. spreche ich meinen Dank für das mir für diese Versuche erforderliche Thebain aus, das sie mir in bereitwilliger Weise zur Verfügung gestellt hat.

**182. Max Bergmann und Herbert Schotte: Über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten und ihre Umwandlungen, II.: Neue Anhydrozucker. Synthese einer Glucosido-mannose. Struktur der Cellobiose.**

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 12. April, vorgetragen in der Sitzung am 11. April 1921.)

Als wir jüngst<sup>1)</sup> den Beweis für die Struktur des Glucals (I.) durch seine Oxydation mit Benzopersäure erbrachten, die zu Mannose (III.) führt, gaben wir an, daß der Prozeß über das Anhydrid einer Hexose von der Formel II führt.



Die Abscheidung des anhydrischen Zwischenproduktes bereitet Schwierigkeiten wegen seiner großen Empfindlichkeit gegen Wasser und hydroxyhaltige Mittel. Dennoch kann seine Natur mit genügender Sicherheit aus folgenden Tatsachen erschlossen werden: Glucal verbraucht auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit bei 0° sehr

<sup>1)</sup> B. 54, 440 [1921].

schnell ein Atom Sauerstoff aus Benzopersäure. Fügt man nachträglich Wasser oder einen Alkohol hinzu, so entsteht in einem Fall Mannose, im anderen ein Alkylmannosid. Genau so liegen die Verhältnisse bei der Oxydation von Rhamnal (Bildung von Anhydro-rhamnose) und von Cellobial (Bildung von Glucosido-anhydromannose). Wegen der experimentellen Einzelheiten, insbesondere der Darstellung von  $\alpha$ -Methyl-mannosid aus Glucal und von  $\alpha$ -Methyl-rhamnosid aus Rhamnal sei auf den Versuchsteil hingewiesen.

Mit diesen Beobachtungen ist zugleich ein neuer Weg zur Bereitung von Glucosiden gegeben, der zwar in seinem Anwendungsbereich noch gewissen Beschränkungen unterworfen ist, andererseits aber die bekannten Verfahren durch die Milde der Arbeitsbedingungen übertrifft. Wir erwarten darum, daß er in der Glucosid-Chemie noch öfters mit Nutzen verwendet wird. In den bisherigen Beispielen erhielten wir immer nur  $\alpha$ -Glucoside. Man könnte darum denken, diese Tatsache für die Interpretation der räumlichen Anordnung der Substituenten am glucosid-bildenden Kohlenstoffatom auszuwerten; denn es scheint, daß beim Übergang des Anhydro-zuckers in das Glucosid Umkehrerscheinungen nicht auftreten. Wir möchten aber doch Spekulationen hierüber unterdrücken, bis über den letztgenannten Punkt noch eindeutigere Versuche vorliegen.

Bei der Bedeutung, welche die Anhydride der Zucker zweifellos für die Chemie der Polysaccharide haben, erscheint eine Zusammenstellung der bisher bekannten Mitglieder dieser Klasse lohnend, soweit sie mit unsern neuen Stoffen strukturähnlich sind. Die Anhydroglucose von Fischer und Zach<sup>1)</sup> scheidet dabei von vornherein aus, weil hier die für die Zuckernatur maßgebenden Struktur-Elemente von der Anhydrierung nicht betroffen werden. Übrig bleiben dann nur das Glucosan von Gélis<sup>2)</sup> und das Lävoglucosan von Tanret<sup>3)</sup>. Legt man die von Pictet zuletzt angegebenen Strukturformeln zugrunde, so läßt sich folgende Reihe von Zuckeranhydriden, geordnet nach wachsender Beständigkeit gegen hydrolytische Agenzien, aufstellen.

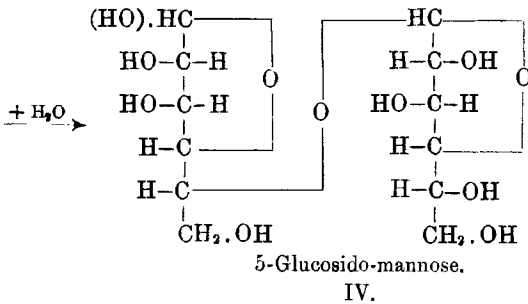
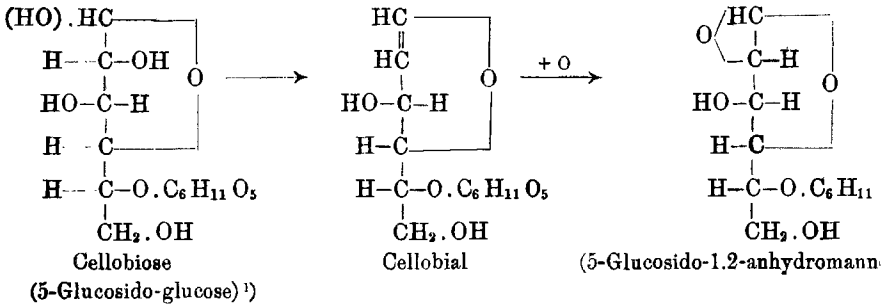
<sup>1)</sup> B. 45, 456 u. 2068 [1912].

<sup>2)</sup> C. r. 51, 331 [1860]; vergl. A. Pictet und P. Castan, *Helv. chim. act.* 3, 645 [1920].

<sup>3)</sup> Bl. [3] 11, 949 [1894]; vergl. A. Pictet u. J. Sarasin, *Helv. chim. act.* 1, 87 [1918] u. bes. A. Pictet u. M. Cramer, *Helv. chim. act.* 3, 640 [1920].



Beweis für die Struktur der Cellobiose, des Cellobials und des neuen Disaccharids weiter unten erbringen.



Die Glucosido-mannose krystallisiert mit 1 Mol. Wasser. Sie schmilzt wasserfrei bei 176°, mithin erheblich tiefer als Cellobiose. Auch das Drehungsvermögen (Mutarotation von anfangs  $[\alpha]_D = +15.1^\circ$  nach  $+10.7^\circ$ ) ist hier geringer. Von Emulsin wird sie langsam gespalten. Ihr Octacetat vom Schmp. 196° zeigt  $[\alpha]_D = +33.2^\circ$ .

Wir glauben nicht fehl zu gehen mit der Vermutung, daß die Glucosido-mannose ein Bestandteil vieler Manno-cellulosen ist.

Es sollen Versuche angestellt werden, um nach demselben Verfahren eine Reihe unbekannter Disaccharide und Glucoside herzustellen.

Versuche, die wir am Cellobial vornahmen, haben uns auch Material für die Strukturfrage der Cellobiose geliefert. Es handelt sich hier bekanntlich um die Feststellung, an welchem Hydroxyl des reduzierenden Zuckerrestes die zweite Zuckerkomponente eingefügt

<sup>1)</sup> Bei der rasch wachsenden Zahl strukturbekannter Disaccharide wird eine rationelle Stellenbezeichnung erforderlich. Wir betrachten dafür den Zuckerrest, dessen Aldehydgruppe für die Saccharidbindung verbraucht wird, als Substituenten des anderen Zuckers und setzen ihm die Ziffer der Stelle voraus, welche er im zweiten Zuckerrest einnimmt. So sind die oben benutzten Namen entstanden.

ist. Die Struktur der aus methylierter Cellulose erhaltenen Trimethylglucose läßt Haworth und Leitch<sup>1)</sup> vermuten, daß in der Cellobiose das Hydroxyl am Kohlenstoff 5 den zweiten Zuckerrest trägt. Unbewiesen bleibt dabei die Voraussetzung, daß die reduzierende Gruppierung der Cellobiose eine 1.4-Sauerstoffbrücke trägt. So kommt denn auch F. Wrede<sup>2)</sup> zu einer anderen Cellobiose-Formel mit 1.5-Oxydring und glucosidischer Haftstelle in 4.

Folgendes, von dem Gedankengang der englischen Forscher ganz unabhängige Tatsachenmaterial schafft hier Klarheit: Bei der Umwandlung von Cellobiose in Cellobial werden zwei Hydroxyle des Disaccharids durch eine Doppelbindung ersetzt. Lagert man an die Doppelbindung katalytisch 2 Atome Wasserstoff an und spaltet dann mit Emulsin, so erhält man genau dasselbe Hydro-glucal<sup>3)</sup>, das man auch aus Glucal durch Reduktion direkt erhalten kann. Der ungesättigte Komplex des Cellobials hat demnach dieselbe Struktur wie beim Glucal, die wir jüngst eindeutig festlegen konnten. Das heißt, bei der Cellobial-Entstehung werden die beiden Hydroxyle an den Kohlenstoffatomen 1 und 2 zur Ausbildung der Doppelbindung verbraucht, und die furoide Sauerstoffbrücke im Cellobial verbindet die Kohlenstoffatome 1 und 4. Damit scheidet das Hydroxyl in 4 (natürlich auch die in 1 und 2) als Vermittler der Disaccharid-Bindung aus, und der noch strittige Punkt im Konstitutionsbild der Cellobiose ist beseitigt<sup>4)</sup>.

Um unseren Strukturbeweis zu einem vollständigen zu gestalten, kann man noch folgende Beobachtungen heranziehen: Hexacetyl-cellobial enthält im Glucal-Anteil genau wie Triacetyl-glucal eine labile Acetylgruppe. Sie wird schon beim kurzen Kochen der Verbindung mit Wasser abgelöst unter gleichzeitiger Umwandlung des Dihydrofuran-Ringes. Wir werden in der nächsten Mitteilung über Glucal zeigen, daß es sich um das Acetyl an dem Hydroxyl, das im Furanring sitzt, handelt, also das am Kohlenstoff 3. Es bleibt somit nur noch die Wahl zwischen den Hydroxylen in 5 und 6. Wir hoffen, hier bald die Entscheidung zu finden auf Grund der Einwirkung von

<sup>1)</sup> Haworth und Leitch, Soc. 115, 709 [1919]; vergl. auch Denham und Woodhouse, Soc. 105, 2357 [1914]; 111, 244 [1917].

<sup>2)</sup> H. 112, 4 Anm. [1920].

<sup>3)</sup> E. Fischer und K. v. Fodor, B. 47, 2057 [1914].

<sup>4)</sup> Auf analoge Weise läßt sich aus der Struktur des Lactals, die ebenfalls glucal-ähnlich sein muß, die Annahme von Haworth und Leitch (Soc. 113, 188 [1918]) als richtig erweisen, daß die Stellung am Glucose-Kohlenstoff 4 des Milchzuckers (wegen Beteiligung an der Sauerstoffbrücke) für die Bindung der Galaktose nicht in Frage kommt.

Bromwasserstoff-Acetyl bromid auf Cellobiose. Dabei entsteht scheinbar eine Acetodibrom-glucose, deren Kohlenstoffatom 6 halogenfrei ist.

### Versuche.

Verwandlung von Triacetyl-glucal in  $\alpha$ -Methyl-mannosid.

5 g Triacetyl-glucal wurden mit methylalkoholischem Ammoniak auf die kürzlich angegebene Weise<sup>1)</sup> in freies Glucal verwandelt. Andererseits stellten wir uns eine ätherische Benzopersäure-Lösung her in solcher Menge, daß nach dem Verdampfen des Äthers, völligem Trocknen im Hochvakuum bei 15° und Aufnehmen in wasserfreiem Essigäther ihre Menge wenig mehr als 1 Mol. Persäure für 1 Mol. des angewandten Triacetyl-glucals betrug. Als nun die Persäure-Lösung zu dem Glucal in kleinen Portionen und unter kräftigem Schütteln gefügt wurde, mußte durch dauernde Eiskühlung starke Erwärmung verhindert werden. Bei dieser Operation ging das Glucal nur zum geringen Teil in Lösung, verwandelte sich aber unter Verbrauch der Persäure rasch in eine zähe, farblose Masse, den in der Einleitung genannten Anhydrozucker; mit Wasser lieferte er Mannose. Da diese Umwandlung in präparativer Hinsicht gegen die früheren Ausführungen<sup>2)</sup> nicht allzuviel Neues bietet, kann auf seine Beschreibung verzichtet werden.

Wurde dagegen der rohe Anhydrozucker nebst der essigätherischen Mutterlauge mit 25 ccm trockenem Methylalkohol in der Kälte versetzt, nach einigem Stehen verdampft, mit Wasser und Äther aufgenommen, der wäßrige Anteil wieder eingedampft und die krystallinische Masse mit absol. Alkohol behandelt, so hinterblieb recht reines Methylmannosid in einer Menge von fast 60 % d. Th., berechnet auf das angewandte Triacetyl-glucal. Schmp. 191—192° (unkorr.),  $[\alpha]_D = +79.0^\circ$  (in Wasser), beides in guter Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur. Gef. C 43.2 % und H 7.4 %, statt 43.3 % und 7.2 %.

Verwandlung von Rhamnal in  $\alpha$ -Methyl-rhamnosid.

Das nötige Rhamnal wurde aus dem Diacetat mit methylalkoholischem Ammoniak bereitet. Auf die etwas umständliche Trennung von nebenher gebildetem Acetamid konnte verzichtet werden, nachdem besonders festgestellt war, daß Acetamid unter unseren Versuchsbedingungen ohne Wirkung auf die Persäure ist. Wir haben also das im Hochvakuum getrocknete Rohprodukt, genau wie im vorhergehenden Abschnitt geschildert, mit wasserfreier Persäure-Lösung in Essig-

<sup>1)</sup> M. Bergmann und H. Schotte, B. 54, 440 [1921].

<sup>2)</sup> M. Bergmann und H. Schotte, a. a. O., S. 452.

äther behandelt, wobei hier völlige Lösung eintrat. Ein eigener Versuch zeigte, daß jetzt mit Wasser Rhamnose entstand. Um das Verhalten gegen Methylalkohol zu untersuchen, wurde das Oxydationsprodukt aus 10 g Diacetyl-rhamnal mit 25 ccm trockenem Methylalkohol in der Kälte kurze Zeit aufbewahrt, dann verdampft, in Wasser und Äther aufgenommen, um die Benzoesäure zu entfernen, und der wäßrige Anteil wieder eingedampft. Die direkte Abscheidung des gebildeten Glucosids bereitete Schwierigkeiten, weil  $\alpha$ -Methyl-rhamnosid oft schwer kristallisiert. Wir haben es darum durch Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin in sein Acetat<sup>1)</sup> verwandelt, das aus verd. Methylalkohol in schneeweißen Krystallen erhalten wurde. Infolge der vielen Reaktionszwischenstufen betrug die Ausbeute nur etwa 50 % der auf das angewandte Diacetyl-rhamnal berechneten Menge. Der Schmelzpunkt (87°), das Drehungsvermögen ( $[\alpha]_D = -53.5^\circ$ ) und die anderen Eigenschaften stimmten mit den früheren Befunden überein. Gef. C 51.5 % und H 6.7 %, statt 51.3 % und 6.6 %.

#### 5-Glucosido-mannose (IV.).

Als Ausgangsmaterial diente Cellobial<sup>2)</sup> bzw. sein Acetat. Die Bereitung von Hexacetyl-cellobial aus Acetobrom-cellose durch Zinkstaub-Reduktion in Eisessig ist nicht nur recht zeitraubend, sondern versagt häufig ganz wegen der Beschaffenheit des käuflichen Zinkstaubs. Wie wir fanden, geht sie aber rasch und sehr glatt von statten, wenn man sehr geringe Mengen Platinchlorid zusetzt (auf 30 g Acetobrom-cellose, 500 ccm 90-proz. Essigsäure und 200 g Zinkstaub 2 Tropfen einer 0.5-proz. Platinlösung). Ausbeute etwa 70 % der Theorie.

Für die Abspaltung der Essigsäure aus dem Acetat ist methylalkoholisches Ammoniak der Baryt-Verseifung vorzuziehen; denn man erhält so nach dem Eindampfen und Auslaugen mit Essigäther in quantitativer Ausbeute ein schon fast ganz reines Cellobial.

Seine Umwandlung in 5-Glucosido-mannose gestaltet sich recht einfach, wenn man auf die Isolierung des wasser-empfindlichen Oxyds verzichtet. Das Cellobial wird also in etwa der 10-fachen Menge Wasser gelöst, etwas über 1 Mol. Benzopersäure in Essigester hinzugefügt und die beiden Schichten durch 2—3-stündiges Schütteln auf der Maschine innig mit einander in Berührung gebracht, bis die wäßrige Lösung kein Brom mehr addiert. Die letztere enthält das Glucosid in nahezu reinem Zustande. Sie wird unter vermindertem

<sup>1)</sup> E. Fischer, M. Bergmann und A. Rabe, B. 53, 2362 [1920].

<sup>2)</sup> E. Fischer und K. v. Fodor, B. 47, 2057 [1914].

Druck bis zum dünnen Sirup eingeengt, erst mit absol. Alkohol bis zur beginnenden Trübung und dann langsam mit Äther versetzt. Die anfangs amorphe Fällung wird bald krystallinisch, und nach mehrtägigem Stehen hat sich das Disaccharid in hübschen, glänzenden, vielseitigen Krystallen in einer Ausbeute von 90 % der Theorie abgeschieden.

Es enthält 1 Mol. Krystallwasser, das beim längeren Erhitzen auf 100° unter 0.1 mm über Pentoxyd entweicht.

0.4058 g Sbst. verloren 0.0190 g H<sub>2</sub>O. — 0.4042 g Sbst. verloren 0.0199 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> + H<sub>2</sub>O (360.26). Ber. H<sub>2</sub>O 5.00. Gef. H<sub>2</sub>O 4.68, 4.92.

0.1457 g getr. Sbst.: 0.2242 g CO<sub>2</sub>, 0.0870 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (342.24). Ber. C 42.10, H 6.48.

Gef. » 41.97, » 6.68.

Die wasserfreie Analysensubstanz drehte die Ebene des polarisierten Lichtes 7 Min. nach der Auflösung in Wasser um  $[\alpha]_D^{16} = \frac{+1.50^\circ \times 1.6043}{1 \times 1.030 \times 1.550} = +15.07^\circ$  und blieb nach 2 Stdn. konstant bei +10.65°. Die mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O krystallisierte Substanz zeigte 7 Min. nach der Auflösung  $[\alpha]_D^{18} = \frac{+1.26^\circ \times 1.6389}{1 \times 1.036 \times 0.1610} = +12.37^\circ$  (in Wasser) und erreichte den Endwert nach 2 Stdn. mit  $[\alpha]_D^{18} = +9.72^\circ$ .

Das wasserfreie Glucosid schmilzt nach geringem Sintern bei 175—176° (korr.). Es löst sich spielend in Wasser, schwer in warmem Methyl- und Äthylalkohol, sehr schwer in Methylacetat, kaum in den sonstigen gebräuchlichen Solvenzien. Sein Geschmack ist ganz schwach süß. Die wäßrige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung und färbt fuchsin-schweiflige Säure ganz allmählich schwach rot. Die Verwandtschaft mit der Cellobiose zeigt sich noch darin, daß die 5-Glucosido-mannose mit Phenyl-hydrazin und Essigsäure bei 100° mit ausgezeichneter Ausbeute Cellobiosazon (Schmp. 198°) liefert.

Wie die Cellobiose bildet das Glucosid kein schwerlösliches Phenyl-hydrazon, unterscheidet sich jedoch von ihr dadurch, daß es bei der 2½-stündigen Hydrolyse mit *n*-Salzsäure bei 100° Mannose, nachgewiesen als Phenyl-hydrazon vom Schmp. 197—201° (Ausbeute 89 % d. Th.), und Glucose liefert (aus der Mutterlauge als Osazon vom Schmp. 213—215°, Ausbeute 67 % d. Th.).

Emulsin greift das Glucosid, ähnlich wie die Cellobiose, langsam an: 0.5 g Glucosid, in 5 ccm Wasser gelöst, wurden mit 0.13 g Emulsin (Merck) unter Zusatz von Toluol bei 36—37° aufbewahrt. Nach 45 Stdn. stieg die Reduktionskraft nicht mehr. In der durch



Kochen mit Natriumacetat und Filtrieren geklärten Lösung ließen sich jetzt erhebliche Mengen Mannose als Hydrazon nachweisen.

Bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin liefert das Disaccharid in quantitativer Ausbeute ein Octacetat, das dem Cellobiose-acetat in vieler Beziehung gleicht, jedoch löslicher in Chloroform, Eisessig, Benzol usw. und besonders in warmem Alkohol ist. Beim Abkühlen dieser Lösung fällt es in langen, spitzen, zu Konglomeraten vereinigten Nadeln aus vom Schmp. 196—197° (korr.) nach Sinterung von 194° an. In Wasser ist es kaum löslich, ebenso in Äther und Petroläther.

0.1484 g (0.1 mm, 15° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getr.) Sbst.: 0.2603 g CO<sub>2</sub>, 0.0751 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>19</sub> (678.44). Ber. C 49.55, H 5.65.  
 Gef. » 49.51, » 5.86.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+4.60^\circ \times 1.9625}{1 \times 1.564 \times 0.1741} = +33.16^\circ \text{ (in Acetylen-tetrachlorid).}$$

#### Umwandlungen der Cellobial-acetate.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, enthält Hexacetyl-cellobial in der ungesättigten Molekülhälfte eine labile Acetylgruppe. Sie wird schon bei kurzem Kochen der Verbindung mit Wasser abgespalten, wobei gleichzeitig eine Umgruppierung des Dihydro-furan-Ringes vor sich geht; bei Wiedereinführung des Acetyls entsteht darum ein Hexacetat, das verschieden ist vom ursprünglichen Cellobial-acetat, und bei Hydrolyse mit Ammoniak oder Baryt bildet sich kein Cellobial. Wir geben hier nur eine kurze Beschreibung unserer Versuche. Ihre theoretische Besprechung mag demnächst im Zusammenhang mit den analogen Versuchen am Glucal erfolgen.

Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>9</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>5</sub> aus Hexacetyl-cellobial.

1.1306 g Cellobial-acetat gingen beim Kochen mit 40 ccm Wasser rasch fast völlig in Lösung. Der Rest wurde ölig. Nach 20 Min. wurden bei 0° bis zur Rötung von Phenolphthalein 20.05 ccm <sup>2</sup>/<sub>10</sub>-Natronlauge verbraucht. Auf 1 Acetyl berechnen sich 20.18 ccm. Andere Versuche mit längerer Erhitzungsdauer verliefen genau so.

Beim Erkalten solcher wäßrigen Verkochungen scheiden sich verfilzte, schneeweiße Nadeln in einer Menge von etwa 84 % d. Th. aus. Das Produkt ist schon rein und ändert auch beim Umkrystallisieren aus der 20-fachen Menge Alkohol seinen Schmelzpunkt nicht mehr. Dieser hängt von der Schnelligkeit des Erhitzens ab und ist nicht ganz scharf. Bei etwa 120° sintert die Substanz, um erst bei 121—124° vollständig zu schmelzen, und erstarrt nach dem Abkühlen wieder krystallinisch.

Zur Analyse wurde der Körper noch ein zweites Mal aus der 18-fachen Menge Alkohol umgelöst und bei Zimmertemperatur und 0.3 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1455 g Sbst.: 0.2709 g CO<sub>2</sub>, 0.0789 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub> (518.35). Ber. C 50.95, H 5.83.

Gef. » 50.78, » 6.06

$$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = \frac{+3.65^{\circ} \times 3.3746}{1 \times 1.571 \times 0.2221} = +44.43^{\circ} \text{ (in Acetylen-tetrachlorid).}$$

Die Substanz ist in Essigester, Chloroform, Aceton und Acetylen-tetrachlorid sehr leicht löslich und läßt sich mit Petroläther daraus in feinen, langen Nadeln fällen. Aus warmem Alkohol scheidet sie sich in Krystallen ab, die vielfach gewundenen und in sich verdrehten Fäden gleichen und sehr viel Lösungsmittel adsorbieren. Aus Benzol, in dem es sich in der Wärme leicht löst, tafelförmige Prismen. Wasser nimmt in der Kälte nur wenig auf. Diese Lösung reduziert Fehling'sche- und ammoniakalische Silberlösung stark und bräunt sich mit Alkalien in der Wärme — alles Zeichen dafür, daß die charakteristische Gruppierung des Cellobials verändert ist. Mineralsäuren zersetzen sehr rasch. Die Reaktion mit Fichtenholz ist ziemlich schwach.

Auch die Addition von Brom verläuft nur träge: In Chloroform-Lösung wurden aus einem Überschuß von Halogen in  $\frac{1}{2}$  Stde. 78.80%, nach 1 Stde. 92.22 % der äquimolekularen Brommenge verbraucht. Der Geschmack des Acetats ist widerlich bitter. Es rötet die 5-proz. fuchsin-schweflige Säure in kurzer Zeit intensiv.

Für die Acetylierung wurden 1 g Pentacetat mit 2 ccm Essigsäure-anhydrid und 2 g trockenem Pyridin 15 Stdn. aufbewahrt. Beim Eingießen der etwas verfärbten Lösung in 20 ccm Eiswasser schied sich das entstandene Hexacetat als langsam krystallisierender Sirup in quantitativer Ausbeute ab.

Zur Analyse wurde zweimal aus der doppelten Menge heißem Alkohol krystallisiert und bei 18° und 0.3 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>6</sub>. Ber. C 51.40, H 5.76.

Gef. » 51.57, » 6.16.

Das Hexacetat sintert bei 118° und schmilzt zu einer schaumigen Masse bei 121–122°, also 13° tiefer als Hexacetyl-cellobial. Ein Gemisch beider Stoffe zeigte starke Depression. Die Verbindung löst sich leicht in Äther, Aceton, Essigäther, Chloroform und warmem Alkohol, aus dem es beim Erkalten in langen, spitzigen Nadeln auskrystallisiert. Zum Unterschied vom Hexacetyl-cellobial reduziert es die Fehling'sche Lösung und addiert in Chloroform-Lösung noch träger als das zuvor beschriebene Pentacetat Brom. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. waren statt eines Mol. Halogen nur 73 %, nach 1 Stde. 81 % ver-

braucht. Gegen Alkalien und verd. Mineralsäuren ist das neue Hexacetat sehr empfindlich. In kochendem Wasser schmilzt es erst und löst sich dann, wobei wiederum ein Acetyl abgespalten wird: 0.4877 g, mit 40 ccm Wasser 25 Min. am Rückfluß gekocht, dann bei 0° mit  $\frac{1}{10}$ -NaOH und Phenol-phthalein titriert, ergaben einen Verbrauch von 8.40 ccm Lauge statt 8.7 ccm. Längeres Kochen bis zu 1 Stde. ist ohne Einfluß. Das hiernach aus der wäßrigen Lösung in großer Menge krystallisierende Pentacetat erwies sich als identisch mit dem Ausgangsmaterial.

Bei der Verseifung der Verbindung mit Baryt entsteht ein schön krystallisierender Stoff vom Schmp. 175—176°, der völlig verschieden ist vom Cellobial und der 5-Glucosido-mannose.

Ebenso liefert Triacetyl-glucal eine stark reduzierende Verbindung  $C_6H_{10}O_4$  vom Schmp. 49—50°.

---

### 183. Max Bergmann und Franz Beck: Notiz über Acetolyse von Polysacchariden.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 12. April, vorgetragen in der Sitzung vom 11. April 1921.)

Für das Studium der Polysaccharide schien uns die Auffindung eines hydrolytischen Mittels erwünscht, welches die Spaltung der glucosidischen Bindung auf solche Weise vollzieht, daß in den Spaltprodukten die ursprüngliche Verknüpfungsstelle durch den Eintritt eines charakteristischen Substituenten unzweideutig markiert ist. Unsere ersten Versuche — sie sind noch recht lückenhaft, aber im Hinblick auf verwandte Versuche anderer Autoren sind wir zu einer kurzen Mitteilung gezwungen — galten der Acetolyse mittels Acetylbromids und das Wesentliche unserer Arbeitsweise beruht darin, daß wir das Mittel in Gegenwart von viel freiem Bromwasserstoff (zumeist auch von Eisessig) zur Anwendung bringen. Entsprechend seiner zusammengesetzten Natur, hat das Mittel eine mehrfache Wirkung, die in verschiedenen Fällen wechselt und systematisch variiert werden kann. Sie ist zunächst, ähnlich wie bei reinem Acetylbromid, eine acetylierende, dann aber auch eine stark hydrolysierende, und schließlich werden die Spaltzucker noch bromiert. Je nach der Natur des ursprünglichen Saccharids kann der Eintritt des Halogens entweder auf die an der Glucosidbildung beteiligte Aldehydgruppe beschränkt bleiben, so daß Stoffe vom Typus der Aceto-bromglucose entstehen, oder aber es wird gleichzeitig auch das für die Saccharidbildung benutzte alkoholische Hydroxyl durch Brom ersetzt —