

Derselbe Ester, wenn auch nicht völlig rein, wurde erhalten bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das ζ -Truxin-*b*-methylester-*a*-chlorid (2 g) in Schwefelkohlenstoff. Die Aufarbeitung geschah ähnlich wie vorher, nur blieb das Produkt in Soda unlöslich. Die anfangs ölige, später halbfest werdende Substanz wurde mit heißem Benzol aufgenommen und mit Petroläther gefällt. Nach mehrfacher Wiederholung dieses Verfahrens wurde schließlich eine kleine Menge des krystallinen Esters erhalten, der bei 85—86° schmolz und mit dem obigen keine Depression gab.

Rostock, im April 1925.

215. Hans Heinrich Schlubach und Kurt Maurer: *Synthesen von Polysacchariden, I.: Synthese einer Iso-trehalose.*

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 15. April 1925.)

Von E. Fischer und K. Delbrück¹⁾ sind auf zwei Wegen Disaccharide vom Typus der Trehalose erhalten worden: Als Nebenprodukte bei der Gewinnung der Tetraacetyl-glucose aus Aceto-bromglucose mittels Silbercarbonats und als Hauptprodukt, aber ebenfalls in geringer Ausbeute, bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf die Chloroform-Lösung dieser Tetraacetyl-glucose.

Beide Bildungsweisen führen zu Disacchariden, welche der natürlichen Trehalose in vieler Hinsicht ähnlich sind, sich aber von ihr durch ihre Linksdrehung scharf unterscheiden. Nach der Berechnung von C. S. Hudson²⁾ stellt die von E. Fischer und K. Delbrück so gewonnene Iso-trehalose die ziemlich reine β, β -Form der Trehalose dar (ber. $[\alpha]_D = -58^\circ$, gef. $[\alpha]_D = -39.4^\circ$), während der natürlichen Trehalose die α, α -Form zukommt.

Es fehlt uns bis jetzt an Methoden, die es ermöglichen, glucosid-artige Derivate der einfachen Zucker, also auch Disaccharide, der α -Reihe direkt zu gewinnen. Denn während die in alkalischem Medium durchgeführten Umsetzungen, wie die Michaelsche Glucosid-Synthese oder die Methylierung mit Methylsulfat, vielfach zu reinen Derivaten der β -Reihe führen, erhält man, wenn man nach dem Vorgange von E. Fischer in saurer (Salzsäure-) oder neutraler (Chinolin-)Lösung arbeitet, Gemische der beiden Isomeren, die sich in günstigen Fällen durch Krystallisation in ihre Komponenten zerlegen lassen.

Da die Trehalose mit ihrer doppelten α -Form den extremsten Fall des α -Typus darstellt, haben wir es versucht, an diesem Beispiel die oben erwähnte methodische Lücke auszufüllen, zumal da uns dies als Vorbedingung für eine zuverlässige Synthese der Disaccharide vom Typus des Rohrzuckers und der Maltose unerlässlich schien.

Einen wichtigen Fingerzeig in der gewünschten Richtung bot uns ein Versuch von Th. Purdie und J. C. Irvine³⁾. Durch Erhitzen der reduzierenden 2.3.5.6-Tetramethyl-glucose mit benzolischer Salzsäure hatten sie das Oktamethylderivat eines Disaccharids vom Typus der Trehalose mit $[\alpha]_D = +135.9^\circ$ (Methylalkohol, $c = 6.226$) erhalten, das sich mit seiner starken Rechtsdrehung der natürlichen Trehalose stark näherte. Wie aber

¹⁾ B. 42, 2776 [1909].

²⁾ Am. Soc. 88, 1571 [1916].

³⁾ Soc. 87, 1026 [1905].

bereits E. Fischer betonte, hatte dieser Weg angesichts der Schwierigkeit, die Methylgruppen nachträglich zu entfernen, ohne gleichzeitig das Disaccharid zu zerstören, für die praktische Synthese von Disacchariden keine Bedeutung; methodisch schien er uns dagegen bei Übertragung auf die reduzierende Tetraacetyl-glucose, aus der ja nachträglich die Acetylgruppen leicht entfernt werden können, aussichtsreich.

Wir haben daher unter mannigfacher Variation der Konzentration von Lösung und Säure, von Zeit und Temperatur, endlich unter Zusatz verschiedener wasserbindender Mittel und Katalysatoren Tetraacetyl-glucose mit benzolischer Salzsäure umgesetzt. Es gelang aber bisher unter keiner der gewählten Bedingungen, die Kondensation zu einem Disaccharid, gemessen an der Verminderung des Reduktionswertes nach der sich auch in diesem Falle vortrefflich bewährenden Methode von R. Willstätter und G. Schudel⁴⁾, über etwa 10% zu steigern: Die Drehung des Reaktionsproduktes zeigte bei diesen Versuchen ganz unregelmäßige Werte, so daß aus ihr kein Anhalt für den Reaktionsverlauf zu gewinnen war. In vielen Fällen konnte bei verlängerter Einwirkung rückwärts eine Spaltung des gebildeten Disaccharides nachgewiesen werden. Auch mit Chloroform und Äther als Lösungsmittel konnte kein günstigeres Resultat erzielt werden.

Da die Disaccharid-Bindung der Trehalose sich durch ungewöhnliche Beständigkeit gegen hydrolysierende Mittel auszeichnet⁵⁾, konnte man nach Analogie mit anderen äther-artigen Bindungen erwarten; daß umgekehrt ihre Bildung nur bei Anwendung energisch wirkender Mittel erfolgen würde.

Wir haben daher auf die Verwendung eines Lösungsmittels überhaupt verzichtet und mit der geschmolzenen Tetraacetyl-glucose allein gearbeitet. Nachdem wir uns davon überzeugt hatten, daß beim Schmelzen ohne Zusatz der Reduktionswert sich nicht wesentlich ändert, wandten wir feingepulvertes Chlorzink als Kondensationsmittel an, von dem ja C. S. Hudson nachgewiesen hat, daß es die Bildung der α -Formen besonders begünstigt. Unter diesen Bedingungen gelang es, eine Kondensation bis zu 50% zu erreichen.

Um zunächst analytisch Ausbeute und Art des gebildeten Disaccharids festzustellen, haben wir uns der bei der Konstitutionsermittlung natürlicher Polysaccharide so glänzend bewährten Methode von J. C. Irvine und seinen Schülern bedient und das entstandene Gemisch von Mono- und Disacchariden der durchgreifenden Methylierung mit Methylsulfat und Alkali unterworfen. Bei der Destillation konnten wir das Oktamethylderivat eines Disaccharids abtrennen, welches folgende Eigenschaften zeigte: Sdp._{0.015} 160°, $n_{20}^D = 1.4626$, $[\alpha]_{20}^D = +82.8^\circ$ (Benzol, $c = 0.6400$). Der gelbliche Sirup trübte sich beim Erkalten, konnte jedoch nicht zum Erstarren gebracht werden.

Zum Vergleich wurde die Oktamethylverbindung der natürlichen Trehalose hergestellt und die noch nicht bekannten Konstanten genommen: Sdp._{0.03} 170°, $n_{20}^D = 1.4598$, $[\alpha]_{20}^D = +199.8^\circ$ (Benzol, $c = 0.6260$). Auch dieser Sirup trübte sich beim Erkalten, ohne zu krystallisieren. Beide Verbindungen zeigen einen für das Oktamethylderivat eines Disaccharids auffallend niedrigen Brechungsindex, unterscheiden sich aber noch erheblich durch ihre Drehung.

⁴⁾ B. 51, 780 [1918].

⁵⁾ vergl. z. B. E. Winterstein, B. 26, 3094 [1893].

Um weitere Anhaltspunkte für den Unterschied der beiden Disaccharide zu erhalten, haben wir ihre Methylderivate der vergleichenden Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure bei 98° unterworfen. Die natürliche Oktamethyl-trehalose zeigte nach 10 Stdn. eine Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +99.4^\circ$ (Benzol, $c = 0.9105$) und nach weiteren 6 Stdn. von $[\alpha]_D^{20} = +100.5^\circ$ (Benzol, $c = 0.8214$), war also fast vollständig in die 2.3.5.6-Tetramethyl-glucose ($[\alpha]_D^{20} = +99.0^\circ$ [Benzol, $c = 0.500$]) übergeführt. Die letztere konnte in krystallinischer Form in einer Ausbeute von 73% gewonnen werden. Dieser Befund bestätigt nicht nur, daß die Glucose in der Trehalose nur in ein und derselben Form vorkommt, sondern sie beweist auch die bei der ungewöhnlichen Beständigkeit der Trehalose wiederholt gemachte Annahme, daß beide in ihr enthaltenen Glucose-Reste die normale 1.4-oxydische Sauerstoff-Brücke haben.

Kein so eindeutiges Bild ergab die Hydrolyse des synthetischen Produktes. Nach 6-stdg. Erhitzen wurde ein Wert von $[\alpha]_D^{20} = +81.66^\circ$ (Benzol, $c = 0.4960$) erhalten, der nach weiteren 2 Stdn. auf $[\alpha]_D^{20} = +80.47^\circ$ (Benzol, $c = 0.4660$) sank. Aus dem Sirup konnte die 2.3.5.6-Tetramethyl-glucose nur in einer Ausbeute von 17.5% in krystallinischer Form isoliert werden, die Drehung des nicht erstarrten Anteils zeigte $[\alpha]_D^{20} = +70.0^\circ$ (Benzol, $c = 0.9184$), enthielt also einen von der normalen Tetramethyl-glucose verschiedenen Anteil.

Bei dem angewandten, sehr energischen Kondensationsprozeß muß mit einer teilweisen Abspaltung von Acetylgruppen gerechnet werden, was sich auch äußerlich durch Auftreten des Geruchs nach Essigsäure verrät. Damit ist aber die Möglichkeit gegeben, daß die Kupplung teilweise auch an anderen als den endständigen Hydroxylgruppen eintritt, oder daß sich die Sauerstoff-Brücke isomerisiert. Beide Möglichkeiten können zur Bildung niedriger drehender Methyl-zucker als Spaltprodukte Anlaß geben.

Die Drehung des erhaltenen Disaccharids liegt nahe dem für die α, β -Trehalose von C. S. Hudson ($[\alpha]_D = +70^\circ$) errechneten Wert, und es wäre denkbar, daß unser Produkt im wesentlichen aus diesem Zucker besteht. Solange wir ihn jedoch nicht selbst in krystallinischer Form oder wenigstens in Gestalt eines gut krystallisierenden Derivates erhalten haben, möchten wir diese Frage offen lassen. Von der Verfolgung vorläufiger, mit diesem Ziel unternommener Versuche wurde Abstand genommen, um zunächst die Kupplungsmethoden noch weiter zu verbessern.

Beschreibung der Versuche.

A. Kondensationen mit benzolischer Salzsäure.

Die verwandte Tetraacetyl-glucose wurde nach der Vorschrift von E. Fischer und K. Delbrück bereitet. Die Bestimmung ihres Reduktionswertes, die zugleich als Reinheitskontrolle diente, wurde nach der Methode von R. Willstätter und G. Schudel mit Hypojodid vorgenommen: 0.200 g wurden mit 30 ccm Natronlauge bei 18° versetzt. Nach 20 Min. war vollständige Lösung und Verseifung erfolgt. Glucose: 100.3%.

I. Ohne Zusätze.

1. 2 g Tetraacetyl-glucose wurden mit 50 ccm benzolischer $n/10$ -Salzsäure 9 Stdn. im Rohr auf 110° erhitzt, die Lösung nach dem Abkühlen mit Chlorcalcium durchgeschüttelt, mit Bariumcarbonat neutralisiert, filtriert:

und im Vakuum zur Trockne verdampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, wieder zur Trockne verdampft und im Vakuum gewichtskonstant gemacht.

$$[\alpha]_D^{20} = +97^\circ \text{ (Benzol, } c = 1); \text{ Glucose: } 90.4\%.$$

2. 0.600 g Tetraacetyl-glucose wurden mit 60 ccm benzolischer n_{10} -Salzsäure 10 Stdn. auf 110° erhitzt. Aufarbeitung wie oben.

$$[\alpha]_D^{20} = +108^\circ \text{ (Benzol, } c = 1); \text{ Glucose } 97.27 \text{ und } 97.71\%.$$

3. Ansatz wie bei 2.

$$[\alpha]_D^{20} = +106.5^\circ \text{ (Benzol, } c = 1); \text{ Glucose: } 97.51 \text{ und } 97.83\%.$$

4. 4 Röhren wurden mit je 0.300 g Tetraacetyl-glucose und 30 ccm benzolischer n_{10} -Salzsäure auf 110° erhitzt und nach je 1, 2, 3 und 4 Stdn. abgekühlt:

Stdn.	1	2	3	4
$[\alpha]_D^{20}$	+100°	+100°	+101°	+100°
% Glucose	99.8	94.22	98.3	99.1

5. 1 g Tetraacetyl-glucose wurde in 100 ccm benzolischer n_{10} -Salzsäure gelöst und Drehung und Reduktionswert-Änderung bei 18° gemessen.

Stdn.	1	1.5	3	17	20	26	42	46	50	70	144
$[\alpha]_D^{18}$	+100°	103.5	105.5	108.5	107	105.5	105.5	104.5	100	92	
% Glucose								97.57			93.61

6. 1 g Tetraacetyl-glucose wurde in 100 ccm benzolischer $n_{1/2}$ -Salzsäure gelöst und bei 18° aufbewahrt:

Stdn.	1	$1\frac{1}{2}$	16	24	66	72	85
$[\alpha]_D^{18}$	+99°	102	100	102	96	95	96
% Glucose			93.29				95.35

7. 1 g Tetraacetyl-glucose wurde in 100 ccm benzolischer n_{30} -Salzsäure gelöst und bei 18° aufbewahrt:

Stdn.	1	2	16	24	64	72	85
$[\alpha]_D^{18}$	+93°	104	100	104	104	103	101
% Glucose			91.44		95.87		95.87

8. 2.500 g Tetraacetyl-glucose wurden zu 250 ccm benzolischer $n_{1/3}$ -Salzsäure gelöst und am Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach je 30 Min. 20 ccm abpipettiert:

Stdn.	$\frac{1}{3}$	1	$1\frac{1}{3}$	$2\frac{1}{3}$	5	7	24
$[\alpha]_D^{20}$	+99°	106.5	106.5	106.5	106.5	106.5	102
% Glucose			99.75	97.61		97.61	99.74

II. Mit Zusätzen.

Da Versuche bei 110° unter Zusatz von Natriumsulfat, Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, wasserfreiem Kupfersulfat und Phosphorpentoxyd sämtlich zur Bildung schwarzer Harze geführt hatten, wurden die Versuche bei 18° wiederholt.

1. Calciumchlorid.

Zu 1 g Tetraacetyl-glucose in 100 ccm benzolischer n_{10} -Salzsäure wurde 1 g feinkörniges Chlorcalcium gegeben:

Stdn.	$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	60	68
$[\alpha]_D^{18}$	+91°	101.5	102	100	100
% Glucose				98.48	

2. Phosphorpentoxyd.

Ansatz wie bei 1) unter Zugabe von 1 g Phosphorpentoxyd.

Stdn.	1	2	3	20	26	42	66	90
$[\alpha]_D^{18}$	+101.5°	103.5	104	100.0	100.0	100.0	97.5	94
% Glucose				97.57		95.59		

3. Zinkchlorid.

Ansatz wie bei 1) unter Zugabe von 1 g Zinkchlorid:

Stdn.		1/2	1	2	20
$[\alpha]_D^{18}$		+98°	101.5	104	95
% Glucose				91.44	

B. Kondensationen mit anderen Lösungsmitteln.

1. Chloroform.

1 g Tetraacetyl-glucose wurde in benzolischer $n/_{10}$ -Salzsäure gelöst und die Drehung bei +20° verfolgt:

Stdn.	1	1 1/4	1 1/2	2	3	3 1/2	6	7	9	24	27
$[\alpha]_D^{20}$	+85°	90	78.5	78	77	77	76.5	76	75	73	73

2. Äther.

Ansatz wie bei 1) mit Äther.

Stdn.		0	1/2	1 1/4	5	70
$[\alpha]_D^{20}$		+54°	39	47	52	101
% Glucose						98.48.

C. Kondensationen ohne Lösungsmittel mit Zinkchlorid.

1. Es wurde zunächst die Veränderung des Reduktionswertes der Tetraacetyl-glucose beim Schmelzen ohne Zusatz festgestellt: 0.500 g wurden 2 Min. in einem Bade von 140° erhitzt.

$[\alpha]_D^{20} = +87°$ (Benzol, $c = 1$); Glucose: 97.37 und 97.74%.

Es war also nur eine geringe Verminderung des Reduktionswertes eingetreten.

2. 0.500 g Tetraacetyl-glucose wurden in einem Porzellantiegel im Metallbad auf 140° erwärmt. Chlorzink wurde vorher unter Petroläther fein gepulvert, der Petroläther im Vakuum verjagt und etwa 0.5 g des Pulvers zur Schmelze zugegeben. Nach 2 1/2 Min. begann sie sich zu bräunen und nach Essigsäure zu riechen. Das Erwärmen wurde daher unterbrochen, der Tiegel im Vakuum-Exsiccator erkalten gelassen und wiederholt mit siedendem Benzol ausgezogen. Der nach Verdampfen des Benzols zurückbleibende Sirup zeigte:

$[\alpha]_D^{20} = +96.78°$; Glucose: 70.91%.

3. 2 g Tetraacetyl-glucose wurden mit 1 g Zinkchlorid wie oben behandelt. Einmalige Extraktion mit Benzol ergab:

$[\alpha]_D^{20} = +100°$; Glucose = 95.7%.

Eine zweite Extraktion mit siedendem Benzol ergab:

$[\alpha]_D^{20} = +104.7°$, Glucose 89.65 und 87.08%.

4. Ansatz wie bei 3. Der Tiegel wurde aber mehrfach mit Benzol ausgekocht:

$[\alpha]_D^{20} = +94.9°$; Glucose: 79.01%.

5. 5 g Tetraacetyl-glucose wurden mit 2 g Zinkchlorid 2 Min. bei 140° geschmolzen und erschöpfend mit Benzol extrahiert:

Glucose: 45.43 und 43.47%.

Methylierung des Kupplungsproduktes.

Drei wie unter 5) ausgeführte Schmelzen von je 5 g Tetraacetyl-glucose wurden vereinigt und in der bekannten Weise mit Methylsulfat und Alkali methyliert. Bei der Destillation wurden erhalten:

	Kolben	Bad	mm Druck	g	n_D^{20}
I.	70°	110°	0.08	1.50	1.4584
II.	160°	200°	0.015	1.60	1.4624
Rückstand	—	—	—	2.00	

Der Rückstand wurde noch einmal nachmethyliert und ergab bei der Destillation:

	Kolben	Bad	mm Druck	g
I.	60—70°	110°	0.005	1.01
II.	145°	180—200°	0.003	0.79.

Das noch einmal destillierte Disaccharid zeigte die eingangs angeführten Konstanten.

0.0920 g Sbst.: 0.3750 g AgJ. — 0.0100 g in 0.1055 g Campher: $\Delta = 8.8^\circ$.

$C_{20}H_{38}O_{11}$. Ber. O. CH_2 54.63, Mol.-Gew. 454.4. Gef. O. CH_2 53.81, Mol.-Gew. 432.9.

Spaltung der Oktamethyl-isotrehalose.

0.5330 g wurden mit 25 ccm 5-proz. Salzsäure 6 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach dem Neutralisieren mit Bariumcarbonat, Verdampfen der Lösung, Extraktion mit Alkohol und Äther und Verdampfen des Lösungsmittels zeigte der Rückstand:

$$[\alpha]_D^{20} = + 81.66^\circ \text{ (Benzol, } c = 0.4960\text{)}.$$

Nach weiterem 2-stdg. Erhitzen mit 5-proz. Salzsäure zeigte er:

$$[\alpha]_D^{20} = + 80.47^\circ \text{ (Benzol, } c = 0.4660\text{)}.$$

Der Sirup wurde destilliert. Bei 130—150° Badtemperatur gingen 0.4655 g eines gelblichen Öls über. Nach mehrtägigem Stehen, Behandeln mit Petroläther und Impfen mit Tetramethyl-glucose erstarrte ein Teil des Sirups. Nach Abpressen auf Ton wurden 0.0844 g Krystalle = 17.5% der berechneten Menge erhalten, Schmp. 87—88°. Die Drehung des nicht erstarrten Anteils betrug: $[\alpha]_D^{20} = + 70.0^\circ$ (Benzol, $c = 0.9184$).

Methylierung der Trehalose.

5 g Trehalose wurden in der üblichen Weise methyliert. Es trat hierbei gar keine Braunfärbung der Lösung ein, ein Zeichen der außerordentlichen Stabilität der Trehalose auch gegen warme Alkalien. Bei 170° und 0.03 mm Druck gingen 3.0 g eines schwach gelblichen Öls über, $n_D^{20} = 1.4598$. Das noch einmal destillierte Produkt zeigte die anfangs angeführten Konstanten:

0.1260 g Sbst.: 0.4970 g AgJ. $C_{20}H_{38}O_{11}$. Ber. O. CH_2 54.63. Gef. O. CH_2 52.09.

Spaltung der Oktamethyl-trehalose.

0.9105 g wurden mit 50 ccm 5-proz. Salzsäure 10 Stdn. am Rückfluß erhitzt, dann wie bei der Iso-trehalose aufgearbeitet:

$$[\alpha]_D^{20} = + 99.40^\circ \text{ (Benzol, } c = 0.9105\text{)}$$

Nach weiterem 6-stdg. Erhitzen betrug die Drehung:

$$[\alpha]_D^{20} = + 100.5^{\circ} \text{ (Benzol, } c = 0.8210\text{)}.$$

Beim Aufarbeiten wurden 0.7400 g Sirup erhalten. Hiervon konnten 0.5400 g = 73% als krystallinische Tetramethyl-glucose erhalten werden, 0.200 g blieben ölig. Vermutlich waren durch die lange Behandlung mit Salzsäure Methylgruppen teilweise abgespalten worden.

216. Hans Heinrich Schlubach und Wolfgang Rauchenberger: Synthesen von Polysacchariden, II.¹⁾: Über die Galaktosido-glucose von E. Fischer und E. F. Armstrong.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 15. April 1925).

Unter den von E. Fischer ausgeführten Synthesen von Polysacchariden verdient die aus Aceto-chlorgalaktose, Glucose und Natriumalkoholat gewonnene Galaktosido-glucose²⁾ besonderes Interesse, weil die Eigenschaften des Phenyl-osazons und des *p*-Bromphenyl-osazons dieses Disaccharids, sowie sein Verhalten gegen Enzyme zu der Vermutung geführt haben, daß das synthetische Produkt mit der natürlichen Melibiose identisch und damit das erste natürliche Disaccharid synthetisch gewonnen wäre.

Diese Annahme ist später in viel bestimmterer Form in die Literatur übergegangen, ohne daß indes weitere Beweise für die Identität der beiden Disaccharide erbracht worden wären. So stellt E. F. Armstrong³⁾ die Behauptung auf, daß die Melibiose das erste der natürlichen Disaccharide ist, das synthetisch gewonnen wurde, und auch H. Pringsheim⁴⁾ betont die Identität der Galaktosido-glucose mit der Melibiose.

Neben dieser historischen Bedeutung schien uns die Synthese auch besonderen methodischen Wert zu besitzen; denn es sollte sich hierbei, die angenommene Identität der beiden Disaccharide als richtig vorausgesetzt, selektiv eine der fünf freien Hydroxylgruppen der unsubstituierten Glucose an der Reaktion beteiligt haben. Nach der Konstitution, die wir nach der von W. N. Haworth, E. L. Hirst und D. A. Ruell⁵⁾ durchgeführten Untersuchung über die Raffinose der Melibiose zuschreiben müssen, kann dies nur die am 6. Kohlenstoffatom befindliche Hydroxylgruppe sein. Es schien also damit ein Weg gegeben, ohne vorherige Substitution der übrigen Hydroxylgruppen von der freien Glucose ausgehend eine Kupplung an der 6. Hydroxylgruppe zu erzielen, eine Möglichkeit, die für die Synthese der Disaccharide vom Typus der Maltose besonders wertvoll erschien.

Um die Zuverlässigkeit der Methode zu prüfen, haben wir deshalb die Konstitution der Galaktosido-glucose einer genaueren Untersuchung unterzogen. Wir haben uns hier der gleichen Methode wie bei der Untersuchung der von H. H. Schlubach und K. Maurer gewonnenen Iso-trehalose⁶⁾ bedient. Das Reaktionsprodukt aus Aceto-chlorgalaktose und Glucose wurde ohne vorherige Vergärung der Monosaccharide mit Methyl-

¹⁾ vergl. die voranstehende Mitteilung. ²⁾ B. 85, 3146 [1902].

³⁾ The Carbohydrates and the Glucosides, IV. Aufl., S. 133, 152 [1924].

⁴⁾ Die Polysaccharide, II. Aufl., S. 34 [1923].

⁵⁾ Soc. 128, 3125 [1923]. ⁶⁾ loc. cit.