

in krystallisierter Form gewonnen. Der Schmelzpunkt, der zu 37—39° angegeben wurde liegt in Wirklichkeit noch etwas höher, nämlich bei 40—41°, d. h. bei genau der gleichen Temperatur, bei der auch die fragliche Base schmolz. Da auch der Misch-Schmelzpunkt der gleiche war, und ebenso die übrigen Konstanten, z. B. $d_4^{20} = 1.076$ und $n_{D_0}^{20} = 1.591$, befriedigend mit den Beobachtungen an den früheren Präparaten übereinstimmten, ist an der Identität der Produkte nicht zu zweifeln.

4. β -Indazyl-propionsäure.

Ein inniges Gemisch von 0.5 g Indazol und 0.84 g β -Brom-propionsäure erhitzte man in einem auf 210° vorgewärmten Ölbad. Nach kurzer Zeit schäumte die Schmelze unter Entwicklung von Bromwasserstoff auf. Man kühlte die Schmelze ab, verrieb mit starker Soda-Lösung, filtrierte von einem geringen Rückstand ab und übersättigte das Filtrat mit Schwefeldioxyd. Dabei fiel die Säure als weißer Niederschlag aus, den man erst aus Benzol, dann aus Wasser umkrystallisierte.

Feine Nadelchen vom Schmp. 148—149°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther. Wird von Mineralsäuren und Laugen aufgenommen.

0.0734 g Subst.: 8.9 ccm N (10°, 755 mm). — $C_{10}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 14.7. Gef. N 14.3.

Pikrat: Glänzende, gelbe Nadeln aus Alkohol oder Benzol. Schwer löslich in Äther. Schmp. 170°.

Als die Säure im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe im Ölbad auf 200° erhitzt wurde, destillierte zunächst ein wasserhelles Öl über; dann folgte eine Substanz, die im Abflußrohr krystallinisch erstarrte. Das Öl zeigte die Eigenschaften der Acrylsäure; die feste Substanz, eine Base, wurde an ihrem Schmelzpunkt und dem ihres Pikrates als Indazol erkannt.

Marburg, Chemisches Institut.

14. Karl Freudenberg und Karl Smeykal: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, VII. 1): Die Konstitution der Diaceton-galaktose.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 14. Dezember 1925.)

In der Diaceton-galaktose ist ein Hydroxyl unbesetzt und methylierbar²⁾. Werden die Acetongruppen des Methylderivates abgespalten, so entsteht ein krystallisierender Galaktose-monomethyläther, der ein Phenylosazon bildet. Oxydation mit Quecksilberoxyd führt zum gleichfalls krystallisierenden Galaktonsäure-monomethyläther. Dieser ist gegen Salpetersäure völlig beständig unter Bedingungen, die bei der Galaktose oder Galaktonsäure zur Schleimsäure führen. War damit schon wahrscheinlich geworden, daß das Methyl am 6-Hydroxyl steht, so wurde dies bei der Oxydation mit Silberoxyd zur Gewißheit. Wie aus der Rhamnose das Silberacetat, so entsteht hier das Silbersalz der Methoxy-essigsäure in recht guter Ausbeute: $CH_2(OCH_3).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO \rightarrow CH_2(OCH_3).COOAg$. Außer als Silbersalz wurde die Methoxy-essigsäure durch Umsetzung

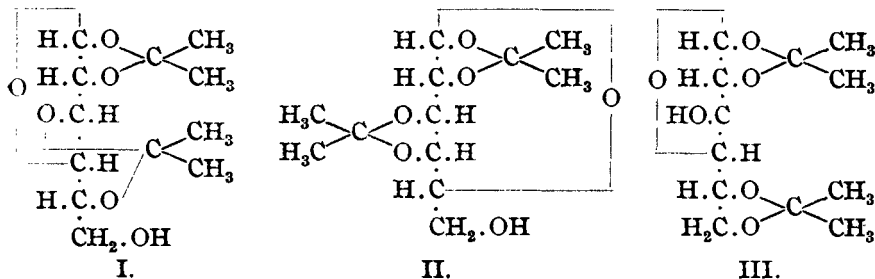
1) VI. Mitteilung: B. 58, 300 [1925].

2) K. Freudenberg und R. Hixon, B. 56, 2119, 1923.

ihres Kaliumsalzes mit *o*-Brom-acetoveratron, $\text{BrH}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)_2$, gekennzeichnet. Demnach ist der methylierte Zucker als ein Galaktose-6-methyläther zu formulieren; in der Diaceton-galaktose ist somit das 6-Hydroxyl frei. Aus Glucose-3-methyläther läßt sich mit Silberoxyd keine Methoxy-essigsäure gewinnen.

Es liegen bereits ältere Angaben vor, die zu dem gleichen Schlusse hinführen. Schon in der ersten Arbeit über diesen Gegenstand wurde gezeigt³⁾, daß das Hydroxyl der Diaceton-galaktose durch den Hydrazinrest ersetzt werden kann; stände er in 3-Stellung, so hätte Wechselwirkung mit der Carbonylgruppe der Galaktose und Bildung eines Pyrazol-Derivates erwartet werden können, diastereomer zu dem, das aus der 3-Hydrazino-glucose entsteht. Obwohl mit Ausschneiden der 3-Stellung die 6-Stellung für das freie Hydroxyl die wahrscheinlichste geworden war, wurde die Konstitutionsfrage einstweilen zurückgestellt⁴⁾. Inzwischen hat O. Svanberg mit S.W. Bergman⁵⁾, sowie allein⁶⁾ Oxydationsversuche mit Diaceton-galaktose angestellt. Aus Pentosen-Reaktionen schließt er auf die Bildung der Aceton-Verbindung einer Galakturonsäure und folgert daraus, daß die Oxydation am 6-Hydroxyl der Diaceton-galaktose einsetzt, das demnach unbesetzt ist.

Unsere früher beschriebene Amino-galaktose⁷⁾ ist als Galaktosyl-6-amin zu bezeichnen. Das Entsprechende gilt für die Hydrazin-Derivate und ein hierunter beschriebenes, von Hrn. A. Doser hergestelltes quartäres Ammoniumjodid.



Betrachtungen über die Konstitution der Diaceton-galaktose dürfen ohne Zweifel von der Voraussetzung ausgehen, daß das erste Aceton-Molekül die Hydroxyle 1 und 2 erfaßt. Für den zweiten Aceton-Rest blieben die Hydroxyle 3 und 5 übrig, wenn die Galaktose butylenoxydisch wäre (I); liegt ihr ein Amylenoxyd-Ring zugrunde, so stehen die Hydroxyle 3 und 4 zur Verfügung (II). Gegen die Formel I spricht die Erfahrung, daß Aceton lieber mit Äthylenglykolen 5-Ringe, als mit Propylenglykolen 6-Ringe bildet; ferner ist nicht einzusehen, warum in einer butylenoxydischen Galaktose die Stellung 6 unbesetzt bleiben sollte, weil alsdann eine völlig spannungsfreie Diaceton-galaktose (III) entstehen würde, während in der Verbindung I der 6-Ring in *trans*-Stellung am Butylenoxyd-Ring angebaut ist — eine zwar mögliche, aber nach den gewöhnlichen Vorstellungen nicht ganz spannungsfreie Kombination. Die Formel II hat dagegen den Vorzug, daß beide Aceton-

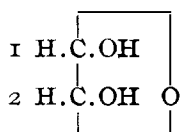
³⁾ s. Fußnote 2. ⁴⁾ K. Freudenberg und A. Doser, B. 58, 295 [1925].

⁵⁾ Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. 9, Nr. 3 [1924].

⁶⁾ ebenda 9, Nr. 16 [1925]. ⁷⁾ Fußnote 4.

Reste benachbarte Hydroxyle erfassen und die Sonderstellung des Hydroxyls 6 ohne weiteres erkennbar ist. Die Spannung ist etwa dieselbe wie bei der Formel I; der eine 5-Ring ist invers⁸⁾ am 6-Ring angebaut, wie dies z. B. beim Anhydrid der *trans*-Hexahydro-phthalsäure der Fall ist.

Von den beiden allein in Betracht kommenden Formeln I und II geben wir der zweiten unbedingt den Vorzug. Wie die Diaceton-glucose, für die wir weiter unten ein neues Darstellungsverfahren mitteilen, entsteht die Verbindung sowohl aus dem α -⁹⁾ wie aus dem β ¹⁰⁾-Zucker; demnach muß sich bei der Auflösung der Galaktose im Aceton-Schwefelsäure-Gemisch zunächst das Gleichgewicht der beiden Formen einstellen, das alsdann bei fortschreitender Acetonylieung zugunsten der einen verschoben wird. Die eintretenden Aceton-Gruppen haben nicht die Wahl zwischen dem für die Bildung eines Aceton-Derivates zweifellos geeigneteren Butylenoxyd- und dem weniger günstigen Amylenoxyd-Ring, sondern müssen sich mit diesem abfinden. Daraus folgt, wenn die bisher stets bewährten Vorstellungen über die Spannung sauerstoff-haltiger Ringe nicht trügen, daß der Amylenoxyd-Ring in der Galaktose vorgebildet ist. Dieses Ergebnis steht in ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Untersuchungen von W. N. Haworth, D. A. Ruell und G. C. Westgarth¹¹⁾, sowie J. Pryde, E. L. Hirst und R. W. Humphreys¹²⁾, aus denen hervorgeht, daß das gewöhnliche Methyl-galaktosid gleichfalls ein (1.5)-Zucker ist; daß die Galaktose im Milchzucker, der Melibiose und Raffinose ebenfalls diesem Typus angehört, haben die Untersuchungen von W. N. Haworth ergeben¹³⁾. Ferner sei an die Arbeiten von B. Helferich sowie M. Bergmann erinnert, die gezeigt haben, daß γ - und δ -Oxy-aldehyde und -Oxy-ketone keinen Unterschied in ihrer Neigung zur Bildung von Cyclo-acetalen zeigen, daß also der Amylenoxyd-Ring ebenso leicht entsteht wie der Butylenoxyd-Ring.



Die Hydroxyle 1 und 2 der Galaktose reagieren in *cis*-Stellung mit dem Aceton. Nach der üblichen Auffassung ist diese Form das α -Isomere. Unser Aceton-Zucker (II) wäre demnach als (1.2)(3.4)-Diaceton- α -galaktose (1.5)¹⁴⁾ zu bezeichnen, in Anlehnung an die α -Glucose, für welche die nebenstehende Konfiguration wahrscheinlich ist. Ob unserem Aceton-Derivat die jetzt als α -Galaktose bezeichnete Form der freien Galaktose zugrunde liegt, ist nicht zu entscheiden.

Bekanntlich ist die Frage nach der Konfiguration des Kohlenstoffatoms 1 der Glucose und erst recht der andern Zucker noch nicht widerspruchsfrei beantwortet. Vor allem scheint bei den Ableitungen nicht immer die Möglichkeit der Waldenschen Umkehrung berücksichtigt zu werden. Ein Beispiel aus der neuesten Zeit ist eine Mitteilung von M. Frèrejacque¹⁵⁾ über die Glucose-phenylhydrazone. Beide liefern bei der Hydrolyse α -Glucose. Diese Tatsache sagt nichts darüber aus, ob echte α , β -Isomerie oder Strukturisomerie vorliegt, oder ob eines der beiden Hydrazone der α -Glucose entspricht.

⁸⁾ E. Mohr, J. pr. [2] 98, 335 [1918]. ⁹⁾ Fußnote 2. ¹⁰⁾ Fußnote 5.

¹¹⁾ Soc. 125, 2468 [1924]. ¹²⁾ Soc. 127, 348 [1925].

¹³⁾ Fußnote 11, vergl. auch W. N. Haworth, Nature 116, 430 [1925].

¹⁴⁾ Bedeutung der gebrochenen Klammern: M. Bergmann, B. 58, 2647 (1925).

¹⁵⁾ C. r. 180, 1210 [1925].

Darf unser Schluß, daß die Aceton-Verbindung der Galaktose den Zucker in der Form enthält, die er im freien Zustande und seinen natürlichen Derivaten bevorzugt, auch auf die andern Zucker übertragen werden? Wir glauben, die Frage bejahen zu können. Aus der Konstitution ihrer Aceton-Verbindungen wäre zu folgern, daß der freien Glucose der Butylenoxyd-, der Fructose (vergl. Rohrzucker) der Amylenoxyd-Ring zugeteilt werden müßte, der gleiche mit einiger Wahrscheinlichkeit auch der Xylose¹⁶⁾ und Arabinose¹⁷⁾. Mannose und Rhamnose dürften wieder dem Butylenoxyd-Typus angehören; hierüber soll eine spätere Mitteilung¹⁸⁾ Aufschluß geben, aus deren Inhalt wir nur erwähnen möchten, daß in der Monoaceton-rhamnose, die in zwei Formen isoliert wurde, die 1-Stellung unbesetzt ist. Der Beweis wurde wie bei der Diaceton-mannose durch die Bildung eines 1-Aminoderivates erbracht.

Am Tage der Absendung dieser Arbeit traf das am 9. Dezember ausgegebene Heft der „Berichte“ ein, in dem H. Ohle und G. Berend, B. 58, 2585 [1925], die Fortsetzung der Svanbergschen Oxydationsversuche beschreiben. Es gelang ihnen, die Bildung der Galakturonsäure bestimmt nachzuweisen; für die Diaceton-galaktose folgern sie wie wir die Formel II.

Beschreibung der Versuche.

Diaceton-galaktose¹⁹⁾.

Wenn Galaktose mit Aceton-Schwefelsäure mehr als 24 Stdn. geschüttelt wird, so entstehen große Mengen von Kondensationsprodukten des Acetons. Zu ihrer Entfernung wird der rohe Sirup in 10 Teilen Wasser von 20° gelöst, von den gelben Ölen filtriert, im Vakuum eingengt und schließlich bei 1 mm destilliert. Der Monaceton-Verbindung, die P. A. Levene und G. M. Meyer²⁰⁾ beobachtet haben, sind wir nicht begegnet.

Diaceton-galaktose-6-methyläther²¹⁾.

In die Lösung von 10 g Diaceton-galaktose in 30 ccm trockenem Äther wird Natriumdraht im Überschuß gepreßt. Das mit Rückflußkühler versehene Gefäß wird nach Aufhören der lebhaften Wasserstoff-Entwicklung noch 15 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Entfernung des überschüssigen Natriums wird eingedampft, mit 12 g Jodmethyl versetzt und noch 12 Stdn. bei 35° aufbewahrt. Alsdann wird die Hauptmenge des Natriumjodids mit Äther gefällt, das Filtrat konzentriert und bei 1 mm destilliert. Das übergehende Öl enthält noch etwas Diaceton-galaktose. Zu ihrer Entfernung werden 5 Tle. des Destillats mit 5 Tln. trockenem Pyridin sowie 2 Tln. *p*-Toluol-sulfochlorid versetzt und 12 Stdn. bei 35° aufbewahrt. Alsdann wird mit Äther aufgenommen, mit verd. Salzsäure, Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet, eingedampft und destilliert. Unter 0.5 mm Druck gehen bei 109–115° 6 g des Methyläthers über.

$[\alpha]_{D}^{20}$ ohne Lösungsmittel = -38.3° : (1.150 × 0.50) = -66.6° .

¹⁶⁾ vergl. E. I. Hirst und C. B. Purves, Soc. 123, 1352 [1923].

¹⁷⁾ vergl. E. I. Hirst und G. B. Robertson, Soc. 127, 358 [1925].

¹⁸⁾ mit A. Wolf. ¹⁹⁾ B. 58, 296 [1825].

²⁰⁾ Journ. biol. Chem. 64, 473 [1925]. ²¹⁾ B. 56, 2126 [1923].

Galaktose-6-methyläther.

Werden 3 g der Diaceton-Verbindung mit 50 ccm 1-proz. Schwefelsäure $1\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht, so geht alles in Lösung. Die Flüssigkeit wird mit Bariumcarbonat neutralisiert, das Filtrat von Spuren gelösten Bariums durch Schwefelsäure befreit. Die bei Unterdruck zum Sirup eingeengte Reaktionsmasse krystallisiert, insbesondere beim Impfen. Sie wird mit wenig Äthylalkohol angerieben, filtriert, mit Alkohol-Äther gewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Farblose Blättchen, Schmelzpunkt unscharf gegen 128° . Ausbeute 1.6 g. Leicht löslich in heißem Methylalkohol.

4.863 mg Sbst.: 7.750 mg CO_2 , 3.165 mg H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$ (194.1). Ber. C 43.29, H 7.27. Gef. C 43.46, H 7.28.

$[\alpha]_{578}^{22}$ in Wasser, 5 Min. nach der Auflösung = $(4.58^{\circ} \times 0.3276) : (0.0252 \times 1.040 \times 0.50) = +114^{\circ}$.

Bereits nach 3 Stdn. (22°) ist die Mutarotation bei $+77^{\circ}$ beendet. Der Zucker entspricht also der α -Galaktose. Fehlingsche Lösung wird reduziert.

Das Phenyl-hydrason scheidet sich schon in der Kälte langsam ab, wenn 1 g Zucker, 2 g Phenylhydrazin-Hydrochlorid und 3 g wasserhaltiges Natriumacetat in 20 ccm Wasser gelöst werden. Auf dem Wasserbade erstarrt die Lösung schon nach einer Minute zu einem Brei farbloser Nadelchen. Das Produkt wird aus Methylalkohol oder Wasser umkrystallisiert. Zers.-Pkt. $182-183^{\circ}$. Ausbeute 90%.

6.640 mg Sbst.: 0.559 ccm N (15° , 755 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ (284.17). Ber. N 9.86. Gef. N 9.91.

$[\alpha]_{578}^{17}$ in Pyridin = $(+0.55^{\circ} \times 1.67) : (0.50 \times 0.99 \times 0.129) = +14.5^{\circ}$.

Mutarotation wurde nicht beobachtet.

Das Osazon bildet sich, wenn 1 g Zucker, 2.5 g salzsaures Phenylhydrazin und 3.5 g Natriumacetat in 60 ccm Wasser 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt werden. Es wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadelchen. Schmp. $204-205^{\circ}$.

4.035 mg Sbst.: 0.528 ccm N (17° , 754 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$ (372.22). Ber. N 15.06. Gef. N 15.28.

$[\alpha]_{578}^{17}$ in Pyridin = $(+4.59^{\circ} \times 1.628) : (0.50 \times 0.112 \times 0.99) = +135^{\circ}$.

Galaktonsäure-6-methyläther.

3 g Methyl-zucker werden in 60 ccm Wasser mit 14 g gelbem Quecksilberoxyd und 1.8 g Calciumcarbonat²²⁾ 24-36 Stdn. gekocht. Das Filtrat wird eingeeengt und als dünner Sirup in viel Aceton eingegossen. Der gallerartige Niederschlag wird in Wasser gelöst, mit Oxalsäure von Calcium befreit und die Lösung im Vakuum, zuletzt im Exsiccator, zum dicken Sirup eingeeengt. Beim Stehen an der Luft erstarrt die Säure im Verlauf von einigen Tagen zu einem Brei farbloser Blättchen. Sie werden durch Auswaschen mit einem hälftigen Gemisch von Alkohol und Aceton von anhaftendem Sirup befreit und zur Analyse zuletzt mit wenig Alkohol gewaschen. Unter 12 mm bei 78° getrocknet, schmilzt die Substanz bei 156° .

4.540 mg Sbst.: 6.605 mg CO_2 , 2.725 mg H_2O . — 3.526 mg Sbst.: 3.983 mg AgJ. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$ (210.11). Ber. C 39.88, H 6.72, OCH_3 14.77. Gef. C 39.67, H 6.71, OCH_3 14.93.

²²⁾ A. Blanchetière, Bl. [4] 33, 345 [1923].

Demnach liegt die freie Säure vor. Sie schmeckt sauer und läßt sich mit Natronlauge in Gegenwart von Phenol-phthalein titrieren.

0.1940 g Sbst. verbrauchten 4.3 ccm $n/5$ -NaOH. Ber. 4.6 ccm.

Die wäßrige Lösung zeigt erst nach 8 Tagen einen konstanten Drehwert.

$[\alpha]_{578}^{18}$ nach 5 Minuten = $(-0.51^{\circ} \times 1.774) : (1.00 \times 0.157 \times 1.04) = -5.54^{\circ}$; nach acht Tagen: -40.2° .

Das Lacton wurde nicht krystallisiert erhalten. Daß es sich bildet, geht außer der Drehungsänderung aus folgendem Versuche hervor:

Die wäßrige Lösung von 0.3598 g Säure wurde zweimal auf dem Wasserbade zum Sirup eingedampft, dieser in der Kälte in Wasser aufgenommen und sogleich titriert (Phenol-phthalein). Mit 1.5 ccm $n/5$ -Natronlauge trat Rotfärbung ein, die etwa 30 Sek. anhält. Dies wiederholte sich, bis 8.65 ccm zugesetzt waren. Alsdann blieb die Färbung auch in der Hitze bestehen. Ber. 8.56 ccm.

Zufolge der Hudsonschen Regel gibt sich durch die starke Linksdrehung der lacton-haltigen Lösung zu erkennen, daß das Hydroxyl am C-Atom 4 an der Lacton-Bildung teilnimmt.

Das Ammoniumsalz der Hexonsäure entsteht, wenn sie in konz. Ammoniak aufgelöst wird. Es wird mit Methylalkohol gewaschen, aus wenig Wasser umkrystallisiert und dreht in Wasser etwa 30° nach rechts. Schmp. 185° .

4.640 mg Sbst.: 0.255 ccm N (17° , 758 mm).

$C_6H_{12}O_7N$ (227.18). Ber. N 6.17. Gef. N 6.45.

Mit Platinchlorwasserstoffsäure übergossen, lösen sich die Krystalle; binnen kurzem scheidet sich das platinchlorwasserstoffsäure Ammonium aus.

Phenyl-hydrazin-Salz: Gleiche Mengen Säure und Phenyl-hydrazin werden mit wenig Wasser kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das beim Erkalten auskrystallisierende Salz wird mit Alkohol angerieben und abgesaugt. Farblose Prismen, Schmp. $158-159^{\circ}$.

$[\alpha]_{578}^{17}$ in Wasser = $(+0.18^{\circ} \times 2.52) : (1.00 \times 0.097 \times 1.00) + 4.7^{\circ}$.

4.255 mg Sbst.: 0.326 ccm N (19° , 749 mm).

$C_{13}H_{23}O_7N_2$ (318.18). Ber. N 8.81. Gef. N 8.82.

Die wäßrige Lösung reagiert sauer, Pikrinsäure fällt daraus das Pikrat des Phenyl-hydrazins.

Galaktonsäure-6-methyläther und Salpetersäure.

0.5 g Säure wurden in 6 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.15) $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Alsdann wurde die Salpetersäure im Extraktionsapparat ausgeäthert und die wäßrige Lösung eingedampft. Erhalten wurde 0.3 g reiner, krystallisierender Galaktonsäure-methyläther (Schmp. 156°); von Schleimsäure war keine Spur zu entdecken. Galaktose liefert unter den gleichen Bedingungen 80% Schleimsäure. Aus 1 g Galaktose-6-methyläther wurden bei einem analogen Versuch 0.3 g Galaktonsäure-6-methyläther sowie eine erhebliche Menge Oxalsäure erhalten.

Galaktose-6-methyläther und Silberoxyd.

1 g Methyl-zucker wird mit 12 g Silberoxyd in 75 ccm Wasser auf dem Wasserbade 4 Stdn. erhitzt. Das Filtrat wird zunächst im Vakuum stark eingeeengt, dann in offener Schale bei gewöhnlichem Druck auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Alsdann wird heiß von etwas Silber abfiltriert; aus dem Filtrat krystallisiert im Eis das methoxy-essigsäure Silber in glänzenden Nadeln. Ausbeute 0.4 g = 43%.

0.1030 g Subst.: 0.0748 g AgCl. — $C_3H_5O_3Ag$. Ber. Ag 54.82. Gef. Ag 54.65.

Glucose-3-methyläther liefert bei der gleichen Behandlung kein faßbares Salz.

ω-[Methoxy-acetyloxy]-acetoveratron.

Das Silbersalz der Methoxy-essigsäure wird in Wasser mit Kaliumchlorid umgesetzt und das eingedampfte Filtrat mit alkohol. *ω*-Brom-acetoveratron verkocht, entsprechend der Vorschrift, die A. Kaufmann und H. Müller²³⁾ für das Acetat des *ω*-Oxy-acetoveratrons geben. Gleiche Teile Brom-acetoveratron und Kaliumsalz werden unter Zusatz von etwas Natriumjodid 1½ Stdn. in alkoholischer Lösung unter Rückfluß gekocht. Die vom Kaliumbromid abgessene Flüssigkeit wird eingengt und mit Wasser versetzt. Das ölig ausfallende Reaktionsprodukt erstarrt bald und wird aus Äther umkrystallisiert. Prismen, Schmp. 70°.

4.262 mg Subst.: 11.246 mg AgJ.

$C_{11}H_{16}O_6$ (268.1). Ber. OCH_3 34.71. Gef. OCH_3 34.87.

Der Versuch wurde wiederholt mit methoxy-essigsäurem Kalium, das aus Galaktose-methyläther stammte (Mischprobe).

Diaceton-galaktosyl-6-dimethylamin.

(Doser.)

10 g Toluolsulfo-diaceton-galaktose²⁴⁾ werden im Rohr mit 60 ccm Methylalkohol und 10 ccm einer 33-proz. alkohol. Dimethylamin-Lösung 20 Stdn. auf 100° erhitzt. Danach wird bei 12 mm stark eingengt, mit etwas Wasser verdünnt und die Base mit starker Kalilauge ausgefällt. Etwa sich abscheidendes toluol-sulfonsaures Kalium wird durch Zusatz von wenig Wasser in Lösung gebracht und das Amin in Äther aufgenommen. Der Äther hinterläßt eine farblose Flüssigkeit von der Konsistenz des Glycerins. Sie geht unter 1–2 mm Druck bei 110–115° über. Die Ausbeute ist gut.

5.420 mg Subst.: 11.570 mg CO_2 , 4.415 mg H_2O . — 17.181 mg Subst.: 0.742 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{14}H_{25}O_5N$ (287.28). Ber. C 58.52, H 8.77, N 4.93. Gef. C 58.22, H 9.11, N 4.88.

$[\alpha]_{578}^{18} = -93.73^\circ : (1.0935 \times 1.00) = -85.7^\circ$.

Das Jodmethylat entsteht in lebhafter Reaktion beim Vermengen mit Jodmethyl in quantitativer Ausbeute. Zur Analyse wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert.

0.1483 g Subst.: 0.2280 g CO_2 , 0.0893 g H_2O . — 6.605 mg Subst.: 0.182 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{16}H_{28}O_5NJ$ (429.23). Ber. C 41.96, H 6.57, N 3.26. Gef. C 41.94, H 6.74, N 3.24.

$[\alpha]_{578}^{18}$ in Wasser = $(-1.00^\circ \times 5.084) : (0.1562 \times 1.011 \times 1.00) = -32^\circ$.

Das Salz hat keinen Schmelzpunkt. Es löst sich in Wasser und Methylalkohol. Zersetzungsreaktionen der freien Base führten zu keinem Ergebnis.

Galaktosyl-6-trimethylammoniumjodid.

1.2 g Jodid wurden in 20 ccm *n*-Schwefelsäure 5 Stdn. auf 70° erwärmt. Nach dieser Zeit blieb die Drehung konstant. Die hellgelbe Lösung wurde mit Bariumcarbonat von Schwefelsäure befreit und bei Unterdruck ein-

²³⁾ B. 51, 128 [1918]; vergl. H. Hunnius, B. 10, 2009 [1877]; ferner J. B. Rather und E. E. Reid, Am. Soc. 43, 629 [1921].

²⁴⁾ Fußnote 2.

geengt. Der farblose Sirup wurde mit Methylalkohol angefeuchtet und krystallisierte nach 3 Wochen. Das Salz wurde mit wenig Methylalkohol verrieben, mit einem Gemisch von Methylalkohol und Äther nachgewaschen und im Vakuum bei 36° getrocknet. Die Substanz enthält noch Krystallwasser, das nur bei höherer Temperatur unter Zersetzung abgegeben wird.

3.890 mg Sbst.: 4.210 mg CO₂, 2.145 mg H₂O. — 10.788 mg Sbst. (bei 13 mm und 65° getrocknet): 6.945 mg AgJ.

C₈H₁₀O₄NJ + H₂O (367.1). Ber. C 29.42, H 6.04, J 34.57. Gef. C 29.52, H 6.17, J 34.80.

Das Salz hat keinen Schmelzpunkt. Es sintert von 90° an und zersetzt sich bei 140°. In Wasser löst es sich spielend, in Methylalkohol ist es wenig, in Äthylalkohol kaum löslich.

$[\alpha]_{578}^{12}$ in Wasser = (+ 1.95° × 1.924) : (0.50 × 0.111 × 1.036) = +65.3° (nach 5 Min.).

12 Stdn. später war der Endwert mit + 51.8° erreicht. Demnach liegt auch hier die α-Form des Zuckers vor.

Diaceton-glucose.

Zur Suspension von 65 g fein gepulverter und gesiebter α-Glucose in 1.8 l käuflichem reinem Aceton werden 55 ccm konz. Schwefelsäure gegeben. Beim Schütteln auf der Maschine löst sich die Glucose in 4–5 Stdn. bis auf etwa 5 g. Das Filtrat wird mit 150–200 g entwässertem Natriumcarbonat im Überschuß versetzt, bis die dunkle Lösung hellgelb wird. Die filtrierte Lösung wird eingedampft, zuletzt im Vakuum. Der zurückbleibende Krystallbrei wird in wenig Äther gelöst, die Lösung von einem hauptsächlich aus Monaceton-glucose bestehenden Rückstand abfiltriert und allmählich mit Petroläther unter Kühlung versetzt, wobei sich die Diaceton-glucose als dicker Krystallbrei abscheidet. Sie wird abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Ausbeute 45–55 g vom Schmp. 102°. Zur völligen Reinigung wird aus Petroläther, Schwefelkohlenstoff oder wenig Methylalkohol mit und ohne Zusatz von Wasser umkrystallisiert.

Man kann auch die ätherische Lösung eindampfen, den Rückstand in 1.5 l Wasser bei 20° lösen, diese Flüssigkeit durch Talk vom suspendierten Öl abfiltrieren und bei Unterdruck einengen. Die Wiederverwendung des abdestillierten Acetons für den vorliegenden Zweck empfiehlt sich nicht.