

unter 0.05 mm Druck bei einer Bad-Temperatur von 125—130° unzersetzt als farbloses Öl über, das in sämtlichen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

0.0769 g Subst.: 0.1527 g CO<sub>2</sub>, 0.0460 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> (244.1). Ber. C 54.07, H 6.61. Gef. C 54.16, H 6.69.

$[\alpha]_D^{20} = +35.7^\circ$  in Chloroform bei  $c = 4.920$ .

3.6-Anhydro-*d*-glucose aus Monoaceton-3.6-anhydro-*d*-glucose.

5 g Monoaceton-3.6-anhydro-glucose werden in 50 ccm  $n_{10}$ -Schwefelsäure gelöst und im Brutraum bis zur Drehungskonstanz aufbewahrt. Die Anfangsdrehung betrug im 1-dm-Rohr  $\alpha_D^{20} = +2.53^\circ$  und erreichte nach 45 Stdn. den konstant bleibenden Endwert von  $+3.23^\circ$ . Die mit Bariumcarbonat neutralisierte Lösung wird im Vakuum eingedampft, wobei die 3.6-Anhydro-*d*-glucose als farbloser Sirup zurückbleibt. Sie wird mit einer Mischung von gleichen Teilen Essigester und absol. Alkohol aufgenommen und durch vorsichtige Zugabe von Benzin gefällt. Die anfangs entstandene emulsions-artige Trübung verwandelt sich beim Anreiben in lange, schneeweiße Nadeln, die bereits die analysenreine 3.6-Anhydro-*d*-glucose darstellen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Schmelzpunkt des Präparates liegt bei 119°, während Fischer und Zach 117° (korr. 118°) angeben. Mutarotation wurde nicht beobachtet.

0.1068 g Subst.: 0.1748 g CO<sub>2</sub>, 0.0591 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (162.1). Ber. C 44.42, H 6.22. Gef. C 44.65, H 6.19.

$[\alpha]_D^{20} = +55.39^\circ$  in Wasser bei  $c = 2.888$ .

Phenyl-hydraxon der 3.6-Anhydro-*d*-glucose: 0.3 g Anhydro-glucose werden in 2 ccm Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Phenyl-hydrazin und Essigsäure versetzt. Beim Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur beginnt nach einigen Minuten die Abscheidung des Hydrazons. Es kristallisiert aus Wasser in feinen, hellgelben Nadelchen vom Schmp. 157°. Fischer und Zach geben an 155—156° (korr. 157—158°). Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.1180 g Subst.: 11.3 ccm N (18°, 766 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (252.1). Ber. N 11.11. Gef. N 11.14.

Das Phenylsazon, das wir in einem Vorversuch zu Orientierungszwecken hergestellt hatten, wurde in gelben Flocken vom Schmp. 163—169° erhalten, die nach 1-maligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 178—179° schmolzen. Fischer und Zach geben den Schmp. 180° (korr.) an.

### 185. Hans Heinrich Schlubach und Gustav Adolf Schröter: Die Gewinnung von Glucosiden der $\alpha$ -Reihe: Krystallisiertes $\alpha$ -Methyl-fructosid.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 20. April 1928.)

Es wird allgemein angenommen, daß in einer Reihe wichtiger Disaccharide, wie der Maltose, der Trehalose und der Saccharose, die beiden Hexose-Reste in  $\alpha$ -glucosidischer Bindung miteinander verknüpft sind. Für eine Synthese, welche es ermöglicht, diese Verbindungen nicht nur

an sich zu gewinnen, sondern die auch die Aufgabe löst, diese spezielle stereochemische Annahme zu bestätigen, ist der Besitz einer zuverlässigen und allgemeinen Methode zur Bereitung von Glucosiden der  $\alpha$ -Reihe Vorbedingung.

Die nach ihren Entdeckern kurz die Reaktion von Königs und Knorr<sup>1)</sup> genannte Methode zur Gewinnung von  $\beta$ -Glucosiden, die auf der Einwirkung von Alkoholen auf die  $\alpha'$ -Halogenosen<sup>2)</sup> bei Gegenwart von Silbercarbonat beruht, hat sich in weitestem Umfange verallgemeinern lassen und ist wegen dieser allgemeinen Anwendbarkeit und wegen der Einheitlichkeit, mit der sie im Gegensatz zu anderen Methoden nur Derivate der  $\beta$ -Reihe liefert, zum wertvollsten synthetischen Hilfsmittel der Kohlenhydrat-Chemie geworden.

An einer ebenso allgemein brauchbaren Methode zur Gewinnung von Glucosiden der  $\alpha$ -Reihe fehlt es. E. Fischer und E. F. Armstrong<sup>3)</sup> haben versucht, sie durch Verwirklichung des naheliegenden Gedankens zu schaffen, nach dem Prinzip der Reaktion von Königs und Knorr, aber unter Umkehrung der stereochemischen Verhältnisse, d. h. aus den Halogenosen der  $\beta$ -Reihe die Glucoside der  $\alpha$ -Reihe zu gewinnen. Allein die für diesen Versuch unumgängliche Voraussetzung, der sichere Besitz einer Halogenose der  $\beta$ -Reihe, hat ihnen gefehlt. Ihre Versuche zur Gewinnung der  $\beta'$ -Aceto-chlor-glucose und der  $\beta'$ -Aceto-brom-glucose haben sich später<sup>4)</sup> als nicht reproduzierbar erwiesen.

Erst durch die Wiederentdeckung der  $\beta'$ -Aceto-chlor-glucose durch den einen<sup>5)</sup> von uns ist diese Voraussetzung gegeben. Aber die genauere Untersuchung<sup>6)</sup> der Eigenschaften dieser Verbindung hat die Schwierigkeiten aufgedeckt, welche einer direkten Übertragung der Reaktion von Königs und Knorr auf diese Halogenose entgegenstehen. Hat es sich doch gezeigt, daß die  $\beta'$ -Aceto-chlor-glucose in vielen Lösungsmitteln, ganz besonders aber in Alkoholen, in die isomere  $\alpha'$ -Aceto-chlor-glucose umgewandelt wird, und daß dieser Prozeß bedeutend schneller verläuft als die gleichzeitige Alkoholyse zum Glucosid. Diese Schwierigkeit wird durch eine Untersuchung von P. Brigl<sup>7)</sup> bestätigt. Er fand, daß bei Anwendung der Reaktion von Königs und Knorr auf zwei Verbindungen, die als Acylderivate der  $\beta'$ -Chlor-glucose anzusehen sind, zwar das entsprechende  $\alpha$ -Glucosid entsteht, daß es aber stets durch erhebliche Mengen  $\beta$ -Glucosid (durchschnittlich etwa 25%) verunreinigt wird.

Zur Vermeidung dieser unerwünschten Nebenreaktion erschien es notwendig, den Austausch des Halogens durch die Alkoxygruppen so rasch durchzuführen, daß die Umlagerung durch den Alkohol sich nicht auswirken kann. Hier haben wir an eine alte Beobachtung von Königs und Knorr<sup>8)</sup> angeknüpft. Sie fanden, daß bei Einwirkung einer methylalkoholischen Silbernitrat-Lösung auf ihre  $\alpha'$ -Aceto-brom-glucose Bromsilber sofort und quantitativ ausfällt, und daß statt der erwarteten Aceto-nitro-glucose das Tetraacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid entsteht. Diese Reaktion steht nicht vereinzelt da. Sie findet ihre Parallele in der von J. U. Nef<sup>9)</sup> und K. A. Burke

<sup>1)</sup> Sitzungsber. Bayr. Akad. Wissensch. **30**, 103 [1900].

<sup>2)</sup> Zur Nomenklatur vergl. P. Brigl, B. **59**, 1590 [1926].

<sup>3)</sup> B. **34**, 2885 [1901].

<sup>4)</sup> B. **44**, 1898 [1911].

<sup>5)</sup> B. **59**, 840 [1926].

<sup>6)</sup> B. **61**, 287 [1928].

<sup>7)</sup> l. c.

<sup>8)</sup> l. c.

<sup>9)</sup> A. **309**, 126 [1899].

und F. G. Donnan<sup>10)</sup> untersuchten Einwirkung alkoholischer Silbernitrat-Lösungen auf Alkyljodide. Hier bilden sich neben den Salpetersäure-estern in analoger Weise die entsprechenden Äther.

Da die  $\beta'$ -Aceto-chlor-glucose recht labil und in größeren Mengen verhältnismäßig umständlich herzustellen ist, haben wir eine andere, bisher wenig beachtete Halogenose der  $\beta$ -Reihe, die von D. H. Brauns<sup>11)</sup> entdeckte  $\beta$ -Aceto-chlor-fructose, als erstes Untersuchungsobjekt gewählt. Bei dieser Wahl durften wir erwarten, das bisher noch unbekanntes  $\alpha$ -Methyl-fructosid zu erhalten. Schon D. H. Brauns hat den Versuch gemacht, die Reaktion von Königs und Knorr auf die  $\beta$ -Aceto-chlor-fructose zu übertragen, aber ohne den gewünschten Erfolg. Er erhielt zwar aus der  $-160^{\circ}$  drehenden Aceto-chlor-fructose bei der Behandlung mit Methylalkohol und Silbercarbonat einen  $-4.1^{\circ}$  drehenden Sirup, konnte aber kein krystallisiertes Produkt aus ihm herausarbeiten. Lange vor ihm hat sich schon E. Fischer<sup>12)</sup> vergeblich bemüht, aus dem nach seiner Salzsäure-Methode erhaltenen Fructosid-Gemisch die  $\alpha$ -Komponente herauszuarbeiten, und ebenso erfolglos sind spätere Versuche von D. H. Brauns<sup>13)</sup> geblieben,  $\alpha$ -Methyl-fructosid durch enzymatische Synthese mittels Unterhefe zu gewinnen.

Wir haben den erstgenannten Versuch von D. H. Brauns wiederholt und einen Sirup mit der Drehung von  $+6.8^{\circ}$  bzw. nach Verseifung von  $+6.6^{\circ}$  erhalten. Eine Krystallisation war aber auf keine Weise zu erreichen. Da nach den Untersuchungen von D. H. Brauns die  $\beta$ -Aceto-chlor-fructose außerordentlich leicht durch Wasser zu Tetraacetyl-fructose hydrolysiert wird, haben wir versucht, das bei der Reaktion von Königs und Knorr frei werdende Wasser durch geeignete Mittel zu binden. Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat ergab einen Sirup von  $+16.7^{\circ}$ , von entwässertem Kupfersulfat einen solchen von  $+22.3^{\circ}$ . Lagen diese Ergebnisse auch deutlich in der Richtung einer Verbesserung der Reaktion in dem gewünschten Sinne, so gelang es doch in keinem Falle, ein krystallisiertes Reaktionsprodukt zu fassen.

Dies war vielmehr erst möglich, als wir die früher erwähnte, prinzipiell verschiedene Methode der Einwirkung von alkoholischer Silbernitrat-Lösung auf die Halogenose zur Anwendung brachten. Gibt man zu einer Lösung von Silbernitrat in Methylalkohol eine ätherische Lösung der Halogenose, so fällt in wenigen Sekunden das Chlorsilber quantitativ aus. Die hierbei nach der Gleichung:



frei werdende Salpetersäure haben wir anfangs durch Zusatz von Silbercarbonat zu binden gesucht. Auf diese Weise konnten erstmals bei der Aufarbeitung neben Tetraacetyl-fructose Krystalle erhalten werden, die sich bei näherer Prüfung als das gesuchte Tetraacetyl- $\alpha$ -methyl-fructosid erwiesen haben. Da wir beobachteten, daß die Neutralisation der Salpetersäure durch das Silbercarbonat recht langsam erfolgt, haben wir Pyridin als säure-bindendes Mittel erprobt. Die Anwendung dieser Base bot neben

<sup>10)</sup> Journ. chem. Soc. London **85**, 555 [1904].

<sup>11)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 1846 [1920].

<sup>12)</sup> B. **28**, 1160 [1895].

<sup>13)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 1854 [1920].

der raschen Neutralisation den Vorzug, daß bei diesem Vorgang kein Wasser gebildet wird, das zur Bildung von Tetraacetyl-fructose Anlaß geben kann. Um die Methode auch auf solche Fälle ausdehnen zu können, in denen das Silbernitrat in der alkoholischen Komponente nicht löslich ist, haben wir die Reaktion mit dem gleichen Erfolg mit Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt. Wir haben bei Anwendung dieser neuen Methode niemals die gleichzeitige Bildung von Tetraacetyl- $\beta$ -methyl-fructosid beobachten können und schreiben es dem Umstand, daß neben Tetraacetyl-fructose einheitlich nur das Tetraacetyl- $\alpha$ -methyl-fructosid entsteht, zu, daß wir ein krystallisiertes Produkt fassen konnten. In diesem Falle ergibt also die Methode ebenso einheitlich ein Glucosid der  $\alpha$ -Reihe, wie die Reaktion von Königs und Knorr solche der  $\beta$ -Reihe zu liefern pfllegt.

Für den noch ganz ungeklärten Mechanismus der Umsetzung von Halogenalkylen mit Silbernitrat bei Gegenwart von Alkoholen vermag unsere Reaktion ebensowenig eine befriedigende Deutung zu geben wie die Versuche von J. U. Nef oder von K. A. Burke und F. G. Donnan. Die Tatsache, daß bei unserer Reaktion Waldensche Umkehrung eintritt, scheint uns nur eine der diskutierten Möglichkeiten, die eines doppelten Austausches, noch weiter auszuschließen; es muß danach doch angenommen werden, daß die Alkoxygruppe nicht an den Platz des Halogens getreten ist.

Bei Abwesenheit von Alkohol oder Wasser bilden sich bei der Einwirkung von Silbernitrat auf Alkyljodide die entsprechenden Salpetersäure-ester. Ganz analog erhält man mit Silbernitrat aus der  $\alpha'$ -Aceto-chlor-glucose in Äther die  $\beta'$ -Aceto-nitro-glucose<sup>14)</sup> und umgekehrt aus der  $\beta'$ -Aceto-chlor-glucose in wasser-freiem Acetonitril die  $\alpha'$ -Aceto-nitro-glucose<sup>15)</sup>. Merkwürdigerweise bildet sich aber bei der gleichen Reaktion der  $\beta$ -Aceto-chlor-fructose keine Spur der unbekanntenen  $\alpha$ -Aceto-nitro-fructose, sondern ausschließlich, durch geringe Mengen Wasser bedingt, Tetraacetyl-fructose.

Das Tetraacetyl- $\alpha$ -methyl-fructosid krystallisiert aus Äther in ungewöhnlich schönen, rautenförmigen Plättchen vom Schmp. 112<sup>o</sup> und einer Drehung von  $[\alpha]_D^{20} = +45.0^o$  in Chloroform ( $c = 1.3104$ ). Die Verseifung der Tetraacetylverbindung zum  $\alpha$ -Methyl-fructosid erwies sich als schwierig. Sie wurde mit Bariumhydroxyd, methylalkoholischem Ammoniak und Natriummethylat nach Zemplén durchgeführt. Nur aus dem nach der erstgenannten Methode erhaltenen Produkt krystallisierte das  $\alpha$ -Methyl-fructosid nach 6 Monaten aus. Durch Animpfen konnten dann auch die mit methylalkoholischem Ammoniak verseiften Produkte zur Krystallisation gebracht werden. Im Gegensatz zum  $\beta$ -Methyl-fructosid läßt sich das  $\alpha$ -Methyl-fructosid durch Umkrystallisieren nur schwierig reinigen. Höhere Alkohole, wie *i*-Amyl- und *i*-Butylalkohol, erwiesen sich hier als die geeignetsten Lösungsmittel. Wegen der langen Dauer der Krystallisationen konnte der Endwert noch nicht erreicht werden, und die nachstehenden Werte sind daher als vorläufige zu betrachten: Schmp. 96–97<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{20} = +44^o$  (Wasser,  $c = 0.9116$ ).

Um sicherzustellen, daß unser Methyl-fructosid zur Reihe der stabilen Fructose gehört, haben wir es durch Methylierung mit Methylsulfat und Alkali in die zugehörige Pentamethyl-fructose umgewandelt und diese

<sup>14)</sup> B. 61, 290 [1928].

<sup>15)</sup> Unveröffentlichte Beobachtung.

durch Abspaltung der glucosidischen Methylgruppe mit Salzsäure in eine reduzierende Tetramethyl-fructose übergeführt, die sich als mit der bekannten 1.3.4.5-Tetramethyl-fructose identisch erwies.

Es stehen nunmehr zwei Paare von stereoisomeren Derivaten der *n*-Fructose-Reihe, die beiden Methyl-fructoside und ihre beiden Tetraacetylverbindungen, zur Verfügung, um die numerischen Beziehungen der Drehungswerte in der Fructose-Reihe mit denjenigen der Aldose-Reihe vergleichen zu können. Vor den von C. S. Hudson<sup>16)</sup> zu diesem Zweck benutzten Aceto-chlor-fructosen haben sie den Vorzug, daß ihre Zusammengehörigkeit als stereoisomere Paare mit Sicherheit festgestellt ist, während bei der sog. rechtsdrehenden Aceto-chlor-fructose ein sicherer Beweis für die Zugehörigkeit zur Reihe der normalen Fructose bisher nicht erbracht ist. Wir beabsichtigen, auf die durch das neue Material auf eine sichere Grundlage gestellten numerischen Beziehungen näher einzugehen, sobald das  $\alpha$ -Methyl-fructosid in genügender Reinheit vorliegt. Wir möchten nur mit Rücksicht auf die Veröffentlichung von P. A. Levene und G. M. Meyer<sup>17)</sup> heute schon darauf hinweisen, daß die Differenz der molekularen Drehungen der beiden Tetraacetyl-methyl-fructoside einen ähnlich erhöhten Wert (61400) gegenüber demjenigen der Aldosen (53800) aufweist, wie er nach den genannten Forschern für die Derivate der *h*-Reihe gegenüber denjenigen der *n*-Reihe charakteristisch ist.

### Beschreibung der Versuche.

Der Versuch von D. H. Brauns.

$\beta$ -Aceto-chlor-fructose wurde nach Vorschrift dargestellt.  $[\alpha]_D = -155.5^0$  (Chloroform,  $c = 1.942$ ). Um Anhaltspunkte über ihre Beständigkeit zu erhalten, wurde sie unter verschiedenen Bedingungen geprüft. Bei 16-stdg. Aufbewahrung des krystallisierten Produktes im Exsiccator über Calciumchlorid und Kaliumhydroxyd bei 15 mm und etwa  $8^0$  sank die Drehung (Tetrachlorkohlenstoff) von  $-176.9^0$  auf  $-148^0$ .

Die Veränderung in Lösungsmitteln zeigt die nachstehende Tabelle:

Lösungsmittel, $[\alpha]_D$ nach Stdn.	0	12	37
Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	$-176.9$	$-176.9$	$-176.9$
Acetonitril . . . . .	$-132.9$	$-132.9$	
Chloroform D. A. B. VI. . . . .	$-159.1$	$-156.6$	$-126.7$
Methylalkohol . . . . .	$-136.3$	$-43$	$-37$

Die Drehungsänderung in Lösungsmitteln vollzieht sich also grundsätzlich gleichartig wie diejenige der  $\beta$ -Aceto-chlor-glucose, nur bedeutend langsamer als bei der letzteren. Die Beständigkeit in festem Zustand dagegen ist geringer.

2 g roher Halogenose wurden in Methylalkohol gelöst und  $1\frac{1}{2}$  Tage bei Zimmer-Temperatur mit 4 g Silbercarbonat und 2 g Silberoxyd geschüttelt. Der erhaltene Rohsirup zeigte nach Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum  $[\alpha]_D = +6.8^0$  (Chloroform). Nach Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak und Absublimation des Acetamids im Vakuum wurde ein Sirup mit der Drehung  $[\alpha]_D = -11^0$  (Wasser) erhalten. Bei einer Wiederholung des Versuches wurde das Acetylprodukt direkt verseift und ein Sirup von  $[\alpha]_D = +6.6^0$  erzielt.

<sup>16)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 477 [1924].

<sup>17)</sup> Journ. biol. Chem. **76**, 513 [1928].

## Änderungen der Versuchsbedingungen.

1) 2 g Halogenose wurden in 60 ccm Methylalkohol mit 3 g geglühtem Natriumsulfat, 2 g Silberoxyd und 4 g Silbercarbonat  $1\frac{1}{2}$  Tage geschüttelt;  $[\alpha]_D$  des Sirups:  $+16.7^\circ$ .

2) wie 1), jedoch mit 2 g wasser-freiem Kupfersulfat.  $[\alpha]_D$  des Sirups:  $+22.1^\circ$ . Nach Verseifung:  $0^\circ$ . Essigester-Extrakt:  $-10^\circ$ . Aus sämtlichen Versuchen konnten auch nach einjährigem Stehen und Impfen mit Tetraacetyl- $\alpha$ -methyl-fructosid keine Krystalle erhalten werden. Nur aus dem letzten Versuch hatten sich nach langer Zeit wenige Krystalle von Tetraacetyl-fructose abgeschieden.

## Umsetzung mit Silbernitrat.

1. 3 g feingepulvertes Silbernitrat wurden in 75 ccm Methylalkohol gelöst und 2 g Halogenose zugegeben. Nach 12 Stdn. wurde mit Silbercarbonat und Bariumcarbonat neutralisiert, vom Ungelösten abfiltriert, der Methylalkohol im Hochvakuum vollkommen entfernt und der Rückstand 3-mal mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert.  $[\alpha]_D$  des Rückstandes:  $-7.5^\circ$  (Chloroform).

2. 3 g Silbernitrat in 75 ccm Methylalkohol wurden mit 2 g Halogenose unter Zusatz von 5 g Silbercarbonat zur Umsetzung gebracht. Tetrachlorkohlenstoff-Extrakt:  $[\alpha]_D = +0^\circ$ . Bei der fraktionierten Krystallisation aus Äther wurden zuerst größere Mengen Tetraacetyl-fructose erhalten, dann aus der Mutterlauge 80 mg einer Substanz von der Drehung  $[\alpha]_D = +21^\circ$  (Chloroform).

3. 3 g Silbernitrat in 100 ccm Methylalkohol wurden zuerst mit 1.2 ccm Pyridin, das durch mehrfache Destillation über Kali von Wasser befreit war, dann mit einer Lösung von 2 g Halogenose in etwa 50 ccm Äther versetzt. Nach 12 Stdn. wurde das ausgefallene Chlorsilber abfiltriert und gewogen. Die Menge entsprach der angewandten Halogenose. Der Sirup wurde mit Äther extrahiert, die Äther-Lösung mit  $n/_{10}$ -Schwefelsäure und Wasser mehrfach gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert krystallisiert. Es wurde so nach mehrfacher Umkrystallisation aus Äther eine Substanz von der Drehung  $[\alpha]_D = +44.6^\circ$  (Chloroform) erhalten.

4. Zu 3 g Silbernitrat in 50 ccm mehrfach über Phosphorpentoxyd destilliertem Acetonitril wurden 1.2 ccm Pyridin und 5 ccm Methylalkohol zugesetzt und eine Lösung von 2 g Halogenose in 50 ccm Äther zutropfen gelassen. Aufarbeitung wie bei 3. Drehung des Rohproduktes:  $[\alpha]_D = +0^\circ$ . Daraus durch fraktionierte Krystallisation Krystalle:  $[\alpha]_D = +48.46^\circ$ .

Darstellung des Tetraacetyl- $\alpha$ -methyl-fructosids.

In einem 5-l-Rundkolben mit Dreihalsaufsatz, der im Mitteltubus einen Rührer mit Quecksilberdichtung trug, wurden zu 69 g feingepulvertem und scharf getrocknetem Silbernitrat durch trocknen Stickstoff 2300 ccm Methylalkohol, der mehrfach über Kalk gekocht, schließlich über Natrium abdestilliert war, hinübergedrückt, das Silbernitrat gelöst, 50 ccm trocknes Pyridin zugegeben und unter Umrühren die Lösung von 46 g  $\beta$ -Acetochlor-fructose,  $[\alpha]_D = -151.5^\circ$  (Chloroform), in 300 ccm Äther einfließen gelassen. Das Silberchlorid fiel sofort fast vollständig aus. Nach mehrstündigem Stehen wurde es abfiltriert, gewaschen und gewogen: 17.83 g = 99%. Das Filtrat wurde im Vakuum zum Sirup eingeengt, dieser mehrfach mit Äther durchgeknetet und wieder eingeengt, bis er pulverisierbar war. Nun wurde auf der Schüttelmaschine unter Glasperlen-Zusatz zuerst bei

Zimmer-Temperatur, dann bei 50° mehrfach mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Nach Verjagen des Lösungsmittels der vereinigten Auszüge wurden 23.4 g Substanz von der Drehung  $[\alpha]_D = -8.2^0$  erhalten. Nach vielfacher Umkrystallisation aus Äther wurden schließlich 6.2 g Krystalle von der konstanten Drehung von  $[\alpha]_D = +45.0^0$  ( $c = 1.3104$ ) in Chloroform und dem Schmp. 112° erhalten.

0.1973 g Sbst.: 0.1321 g AgJ. — 0.2714 g Sbst.: 0.1795 g AgJ. — 0.456 g Sbst.: 0.2969 g AgJ.

$C_{16}H_{22}O_{16}$ . Ber.  $OCH_3$  8.56. Gef.  $OCH_3$  8.85, 8.74, 8.60.

0.175 g Sbst. verbr. in 15 Stdn. 19.34 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge. — Ber. 19.34 ccm.

#### Darstellung des $\alpha$ -Methyl-fructosids.

1. Durch Verseifung mit Bariumhydroxyd: Es wurde nach der von C. S. Hudson und D. H. Brauns<sup>18)</sup> für die Verseifung des Tetraacetyl- $\beta$ -methyl-fructosids gegebenen Vorschrift gearbeitet. Trotz besonderer Vorsicht bei der Neutralisation der Base mit Schwefelsäure reduzierte der erhaltene Sirup von der Drehung  $[\alpha]_D = +24.7^0$  (Wasser). Nach 6 Monate langem Stehen im Exsiccator und Eisschrank erstarrte der Sirup zur Krystallmasse. Die Reinigung durch Umkrystallisation gestaltet sich schwierig. Sie gelang erst, als das Rohprodukt zuerst mit Amylalkohol, dann nach einander mit *i*-Butylalkohol und Propylalkohol umkrystallisiert wurde.  $[\alpha]_D = +45^0$  (Wasser,  $c = 2.048$ ).

2. Durch Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak: Es wurde 2 Tage bei etwa +5° in der üblichen Art verseift und auf diese Weise ein Sirup von der Drehung  $[\alpha]_D = +36.3^0$  erhalten, der nicht reduzierte. Bei dem Versuch, den Sirup im Hochvakuum zu destillieren, trat Zersetzung ein. Der geringe übergegangene Anteil drehte 40°. Hierbei zeigte es sich, daß noch erhebliche Mengen Acetamid hartnäckig vom Sirup zurückgehalten waren. Bei einem weiteren Versuch wurde deshalb das Verseifungsprodukt in einem weiten Rohr mit Ansatz, in das ein mit flüssiger Luft gekühltes Reagenrohr eingehängt war, solange im Hochvakuum gelassen, bis sich auf dem Reagenrohr kein Anflug von Acetamid mehr zeigte. Der Sirup krystallisierte nach Impfung mit den nach der Baryt-Methode erhaltenen Krystallen.

Ein bei der Verseifung nach der Zemplénschen Methode erhaltener Sirup war auch durch Impfen nicht zur Krystallisation zu bringen, das Natriumacetat erwies sich als sehr störend.

#### 1.3.4.5-Tetramethyl-fructose aus $\alpha$ -Methyl-fructosid.

Nach dem Vorgang von W. N. Haworth, E. L. Hirst und A. Learner<sup>19)</sup> wurden Verseifung und Methylierung des Tetraacetyl- $\alpha$ -methyl-fructosids in einer Operation durchgeführt. Aus 5 g Ausgangsmaterial wurden 1.56 g Pentamethyläther von der Drehung  $[\alpha]_D = +85^0$  und  $n_D = 1.4637$  erhalten. Er ging bei 0.1 mm und 75–80° über. Aus dem Destillat wurden durch Spaltung mit Salzsäure in der üblichen Weise Krystalle vom Schmp. 97° und der Drehung  $[\alpha]_D = -119^0$  (Wasser,  $c = 1.512$ ) erhalten, die sich mit der bekannten 1.3.4.5-Tetramethyl-fructose als identisch erwiesen.

<sup>18)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 38, 1219 [1916].

<sup>19)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 1040.