

Ammoniumsalsze:	Kaliumsalsze:	Natriumsalsze:
$\text{NH}_4[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$	$\text{K}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$	$\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$
$(\text{NH}_4)_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$	$\text{K}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$	$\text{Na}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4] + 3 \text{H}_2\text{O}$
	$\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{H}_2\text{O}$	

Etwas abweichend ist vorläufig noch die Zusammensetzung der von Meyer und Eggeling beschriebenen Rubidium- und Caesiumsalze, die oben erwähnt sind. Jedoch darf man annehmen, daß auch diese Verbindungen bei erneuter Reindarstellung den Kaliumsalzen entsprechen werden, und daß die beschriebenen Verbindungen vielleicht Gemische mehrerer Verbindungsstufen darstellen. Wir erhielten bei Umsetzung einer Lösung des Natriumsalzes  $\text{Na}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4] + 3 \text{H}_2\text{O}$  mit einer wäßrigen Lösung von käuflichem Rubidiumsulfat, das, wie alle käuflichen Rubidiumsalsze, noch wesentliche Mengen Kaliumsulfat enthält, eine schön krystallisierte Verbindung, die in ihrem äußeren und mikroskopischen Bilde vollständig dem Kaliumsals  $\text{K}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$  gleicht.

Die Analyse der Verbindung zeigte, daß sie ein isomorphes Gemisch ist von

$$\left\{ \begin{array}{l} 22.2\% \text{ K}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4] \\ 77.8\% \text{ Rb}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4] \end{array} \right\}$$

Ber. K + Rb 33.2, Ag 28.04,  $\text{S}_2\text{O}_3$  38.76. Gef. K + Rb 32.69, Ag 28.12,  $\text{S}_2\text{O}_3$  39.19.

Dieser Befund stützt sicherlich die Annahme, daß die Rubidiumsalsze den Kaliumsalszen in ihrer Zusammensetzung entsprechen. Zur Darstellung der ganz reinen Rubidiumverbindung fehlte uns vorläufig das reine Ausgangsmaterial an Rubidiumsalszen.

Das von Meyer und Eggeling beschriebene Lithiumsals  $\text{Li}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)] + 0.5 \text{H}_2\text{O}$  entspricht in seiner Zusammensetzung den anderen unlöslichen Silber-alkali-thiosulfaten.

Endlich sei darauf hingewiesen, daß in der Komplexreihe  $\text{R}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$  das komplexe Silber, wie in zahlreichen anderen Fällen, koordinativ zweizählig auftritt, in der Verbindung  $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{H}_2\text{O}$  vierzählig ist, und daß man in der Verbindungsreihe  $\text{R}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$  ein mehrkerniges Anion anzunehmen hat.

Wissenschaftl.-chem. Laborat., Berlin N.

**267. Karl Freudenberg, Walter Dürr und  
Heinrich von Hochstetter: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker,  
XIII. <sup>1)</sup>: Die Hydrolyse einiger Disaccharide,  
Glucoside und Aceton-Zucker.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 19. Juli 1928.)

Die mit A. Noë und E. Knopf beschriebene Synthese eines Disaccharides aus Glucose und Galaktose<sup>2)</sup> nahm ihren Weg über ein Zwischenprodukt, eine Glucosido-diaceton-galaktose, aus der die Aceton-Gruppen mit Säure abgespalten werden mußten. Der Versuch gelang, weil sich die Ablösung

<sup>1)</sup> XII. Mitteil.: B. 60, 1633 [1927].

<sup>2)</sup> B. 60, 238 [1927].

des Acetons viel rascher vollzieht als die Spaltung der Disaccharid-Bindung. Für die Fortführung der Versuche, über die in den anschließenden Arbeiten berichtet wird, war die genauere Kenntnis der beiden konkurrierenden Reaktionen nötig. Dabei zeigte sich, daß selbst an Disacchariden und einfachen Glucosiden einheitliche Messungen fehlen<sup>3)</sup>.

In den beiden ersten Abschnitten dieser Arbeit wird die Zerlegung von Disacchariden und Glucosiden, sowie von Aceton-Zuckern behandelt. Ein dritter und vierter Abschnitt bringt aus dem Gebiete der Aceton-Zucker präparative Ergebnisse, die mit den Spaltungsversuchen im Zusammenhang stehen.

Eine Anzahl der hier mitgeteilten Versuche ist von den HHrn. H. vom Hove, W. Jacobi, A. Noë und E. Gärtner ausgeführt worden. Ihr Anteil ist jeweils kenntlich gemacht.

### I. Inversions-Konstanten von Disacchariden und Glucosiden (W. Dürr).

Angewendet wurden gleiche Volumina 0.2-n. Zucker-Lösung (auf wasserfreie Disaccharide usw. bezogen) und *n*-Schwefelsäure. Die Temperatur betrug 70° ( $\pm 0.1^\circ$ ); die Drehung wurde bei 18° gemessen. Anfangsdrehung nach Beendigung der Mutarotation = *b*, Drehung nach der Zeit *t* = *c*. Zur Feststellung der Enddrehung *a* wurde ein entsprechendes Gemisch der bei der Spaltung entstehenden Monosaccharide unter den gleichen Bedingungen erhitzt und die gefundene Drehung in Rechnung gestellt. Die Dauer des Erhitzens wurde hierbei auf die Hälfte der Zeit bemessen, die zur Spaltung des Disaccharids nötig ist.  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a-b}{a-c}$ .

Schwierigkeiten entstanden nur bei der Turanose (Glucosido- $\alpha$ -6-fructose) wegen der Zersetzlichkeit der Fructose. Hier wurde das Trisaccharid Melezitose (Glucosido-6-fructosido-1-glucose) in derselben molekularen Konzentration erst bei 18° invertiert zwecks Abspaltung der in Rohrzucker-Bindung vorliegenden Glucose. Als die Drehung, die von  $\alpha = +4.55^\circ$  auf  $+3.40^\circ$  abfiel, nach 18 Stdn. zum Stillstand kam, wurde der letztere Wert als Anfangsdrehung in Rechnung gestellt und die Hydrolyse bei 70° fortgesetzt. Als Vergleichslösung diente ein Gemisch von 2 Mol. Glucose mit 1 Mol. Fructose.

Beim Versuch mit Monoaceton-glucose mußten wegen der Geschwindigkeit der Reaktion die Lösung der Substanz und die Säure getrennt auf 70° vorgewärmt werden. Nach der Zusammengabe wurde weiter bei dieser Temperatur gehalten. Vor der Ablesung wurde durch Kältemischung so schnell wie möglich auf Zimmer-Temperatur abgekühlt.

<sup>3)</sup> Rohrzucker: W. Ostwald, Journ. prakt. Chem. [2] **29**, 385 [1884], **31**, 312 [1886]; Maltose: A. von Sigmund, Ztschr. physikal. Chem. **27**, 386 [1898]; Milchzucker: E. F. Armstrong und R. J. Caldwell, Proceed chem. Soc. London **73**, 526 [1904]; Melezitose: R. Kuhn und G. E. von Grundherr, B. **59**, 1662 [1925];  $\beta$ -Methylglucosid: H. H. Schlubach und K. Moog, B. **56**, 1957 [1923]; Methyl- und Phenyl-glucoside: E. Fischer, Ztschr. physiol. Chem. **107**, 192 [1919], R. Kuhn und H. Sobotka, Ztschr. physikal. Chem. **109**, 65 [1924].

Es verdient Beachtung, daß von den untersuchten Disacchariden die beiden  $\beta$ -Glucoside: Glucosido- $\beta$ -6-galaktose und Cellobiose die kleinsten, die  $\beta$ -Galaktoside: Galaktosido- $\beta$ -6-galaktose und Milchzucker dagegen die größten Konstanten aufweisen. Dem entspricht auch das Verhalten von  $\beta$ -Methyl-glucosid zu  $\beta$ -Methyl-galaktosid. Merkwürdig ist, daß die  $\alpha$ -Glucoside: Maltose und Turanose rascher gespalten werden als die  $\beta$ -Glucoside: Cellobiose und Glucosido- $\beta$ -6-galaktose, während beim  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-glucosid die Reihenfolge umgekehrt ist. Beim  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenyl-glucosid entspricht sie wieder den Disacchariden.

Die Monoaceton-glucose wird viel leichter gespalten als die Disaccharide und Glucoside. Die Konstanten der gemessenen Disaccharide liegen zwischen 2.2 und 10.2 mit einem Durchschnittswert von 5.6. Die Konstante der Monoaceton-glucose ist mehr als 500-mal so groß. Die Spaltung der übrigen Aceton-Zucker verläuft so rasch, daß sie auf eine andere Weise bestimmt werden mußte.

## II. Spaltung der Aceton-Zucker (Jacobi, Gärtner).

$\frac{1}{1000}$  Mol. des Aceton-Zuckers wurde in 100 ccm einer Pufferlösung gekocht und das Aceton in eine eisgekühlte, mit Wasser beschickte Vorlage hineindestilliert. Durch Zutropfen von Wasser wurde die siedende Lösung auf gleichem Niveau gehalten. Das Aceton wurde im Destillat nach Messinger bestimmt unter Verwendung der von J. M. Kolthoff gegebenen Vorschrift<sup>8)</sup>. Geeignete Pufferlösungen sind solche von  $p_{H}$  3.6—4.4 bei 20°; sie wurden mit Biphthalat bereitet.

Von den untersuchten Aceton-Zuckern zeigt die Monoaceton-glucose die geringste Reaktionsgeschwindigkeit. Diese ließ sich auf dieselbe Weise wie bei den Disacchariden messen (siehe oben) und wurde ferner mit den anderen Aceton-Zuckern verglichen durch Titration des Acetons, das in einer Lösung von  $p_{H}$  3.6 (bezogen auf 20°) bei 100° abgespalten wurde.

Die Konstante der Diaceton-galaktose ist ungefähr von der gleichen Größe; obwohl 2 Aceton-Reste abgespalten werden, fällt die Konstante zwischen 15- und 90-proz. Spaltung nur auf  $\frac{2}{3}$  ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also für beide Aceton-Reste sehr ähnlich, und es ist uns deshalb unmöglich gewesen, durch partielle Hydrolyse zu einer Monoaceton-galaktose zu gelangen. Daß dieses Produkt dennoch unter bestimmten Umständen entsteht, ist einem anderen Reaktionsverlaufe zuzuschreiben. P. A. Levene und G. M. Meyer fanden eine Monoaceton-galaktose in einem alten Präparat von Diaceton-galaktose<sup>9)</sup>. Wir konnten feststellen, daß der reine Diaceton-Zucker unbegrenzt haltbar ist. Als jedoch ein unreines Präparat bei 0.2 mm destilliert wurde, trat Zersetzung ein, und sowohl im Rückstand wie im Destillat fand sich Monoaceton-galaktose. Wir vermuten Autokatalyse durch eine Spur Mineralsäure, wobei das abgespaltene Aceton durch Selbstkondensation das zur Hydrolyse nötige Wasser liefert. Auch bei der Darstellung der Diaceton-galaktose entsteht, wie gleichfalls Levene und Meyer angeben, nebenher die Monoaceton-Verbindung. Es gelang uns aber nicht, eine reproduzierbare, ausgiebige Vorschrift auszuarbeiten. Wir bezweifeln allerdings nicht, daß dies nach dem jetzt gewonnenen Einblick möglich wäre.

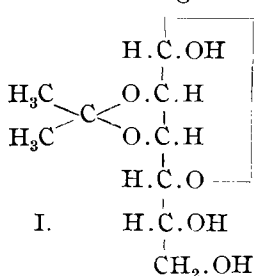
<sup>8)</sup> Die Maßanalyse, Berlin 1928, S. 431. In der früheren Beschreibung der Titration (XI. Mitt., B. 60, 241 [1927], 7. Zeile von oben) soll es statt „5 ccm  $n/10$ “ heißen: „5 ccm 2-n.“

<sup>9)</sup> Journ. biol. Chem. 64, 473 [1925].

Die Tabelle enthält in der 3. Spalte ( $K \cdot 10^4$ ) die durchschnittliche Konstante, der 5. Spalte ( $t_1$ ) die Zeit und in der 6. Spalte  $K_1$  die Konstante ( $\times 10^4$ ) bei der ersten Dazwischen liegen mehrere Ablesungen, die nicht angeführt sind. Die 10. Spalte (+/—)

1	2	3	4
		$K \cdot 10^4$	Proz. 1
1	Glucosido- $\beta$ -6-galaktose <sup>6)</sup> . . . . .	2.2	6
2	Cellobiose (Glucosido- $\beta$ -4-glucose) . . . . .	3.4	6
3	Turanose (Glucosido- $\alpha$ -6-fructose) <sup>7)</sup> . . . . .	4.2	9
4	Maltose (Glucosido- $\alpha$ -4-glucose) . . . . .	6.0	17
5	Milchzucker (Galaktosido- $\beta$ -4-glucose) . . . . .	7.2	9
6	Galaktosido- $\beta$ -6-galaktose <sup>8)</sup> . . . . .	10.2	10
7	Melibiose (Galaktosido- $\alpha$ -6-glucose) <sup>9)</sup> . . . . .	5.6	9
8	$\beta$ -Methyl-glucosid . . . . .	1.7	5
9	$\alpha$ -Methyl-glucosid . . . . .	0.70	10
10	$\beta$ -Benzyl-glucosid . . . . .	1.9	23
11	$\beta$ -Phenyl-glucosid . . . . .	13.7	9
12	$\alpha$ -Phenyl-glucosid . . . . .	37.0	22
13	$\beta$ -Methyl-galaktosid . . . . .	7.5	7
14	$\alpha$ -Methyl-galaktosid . . . . .	4.6	6
15	1.2-Monoaceton-glucose . . . . .	3100.0	70

Die Hydrolyse der Monoaceton-rhamnose vollzieht sich mit einer rund 10-mal größeren Geschwindigkeit als die der Monoaceton-glucose.



Auch die Spaltung der Diaceton-mannose ist von dieser Größenordnung; die Konstante zeigt aber einen weitaus stärkeren Gang als bei der Diaceton-galaktose. Sie fiel zwischen 20- und 60-proz. Spaltung auf die Hälfte ab. Es gelang infolgedessen, mit bescheidener Ausbeute eine Monoaceton-mannose zu fassen, und zwar als Acetyl-Derivat. Die Bedingungen werden unten beschrieben. Die Monoaceton-mannose reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Wir schreiben ihr die Formel I zu.

Die Diaceton-glucose zeigt den stärksten Abfall der Konstante. Nach einer groben Schätzung wird das 5.6-Aceton mehr als 40-mal schneller abgelöst als das 1.2-Aceton. Aus diesem Grunde ist es bereits E. Fischer möglich gewesen, die 1.2-Monoaceton-glucose zu bereiten. Ein verbessertes Verfahren wird unten angegeben.

Für die praktische Verwendung der Ergebnisse mag die Angabe genügen, daß bei  $P_H = 3.0$  (kalt gemessen) und  $100^\circ$  die beständigsten Aceton-Verbindungen, nämlich die der Glucose und Galaktose, in 2 Stdn. zerlegt

<sup>6)</sup> K. Freudenberg, A. Noë und E. Knopf, B. **60**, 238 [1927].

<sup>7)</sup> G. Zemplén, B. **59**, 2539 [1926]; G. C. Leitch, Journ. chem. Soc. London **1927**, 588; M. Bridel und Th. Aagard, Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 1667 [1927].

<sup>8)</sup> vergl. die auf S. 1743 folgende Mitteilung; große Versuchsfehler wegen geringer Substanzmengen.

<sup>9)</sup> W. N. Haworth, J. V. Loach und Ch. W. Long, Journ. chem. Soc. London **1927**, 3146.

in der 4. Spalte (Proz. 1) wird in Prozenten die Spaltung bei der ersten Ablesung, in Ablesung angegeben. Proz. 2,  $t_2$  und  $K_2$  bedeuten das Gleiche für die letzte Ablesung, gibt die größten Abweichungen vom durchschnittlichen  $K \cdot 10^4$  (Spalte 3) an.

5	6	7	8	9	10	
$t_1$	$K_1$	Proz. 2	$t_2$	$K_2$	(+/--)	
280	2.09	66	4300	2.40	+ 0.30	—0.13
175	3.31	91	7680	3.20	+ 0.26	—0.20
200	4.88	48	1800	3.64	+ 0.68	—0.57
320	6.04	86	3300	5.91	+ 0.22	—0.33
123	7.02	87	3045	6.89	+ 0.20	—0.38
77	13.0	92	2840	8.35	+ 2.86	—1.89
159	5.72	95	4250	5.86	+ 0.26	—0.45
290	1.76	77	8620	1.68	+ 0.08	—0.12
1420	0.74	80	22940	0.69	+ 0.04	—0.03
1400	2.0	72	7076	1.9	+ 1.7	—2.1
68	13.4	80	1173	13.7	+ 0.3	—0.4
66	38.0	74	352	38.0	+ 1.7	—2.1
126	7.74	82	2430	8.01	+ 0.55	—0.62
140	4.49	92	5440	4.64	+ 0.06	—0.09
4	3064.0	94	10	3135.0	—36.0	+ 35.0

sind, während für Rhamnose, Mannose und die erste Stufe des Abbaus der Diaceton-glucose wesentlich mildere Bedingungen genügen. Die untersuchten Disaccharide und Glucoside sind unter diesen Umständen beständig.

### III. Präparative Ergebnisse.

Wir teilen eine Anzahl verschiedenartiger Wahrnehmungen mit.

Die alte Beobachtung, daß die Bildung der Diaceton-glucose in hohem Maße von der Beschaffenheit des Acetons abhängt, findet ihre Erklärung in der Tatsache, daß Acetaldehyd und Acetale die Reaktion außerordentlich beschleunigen. — Für die Abspaltung der 5,6-Aceton-Gruppe aus Diaceton-glucose und ihren Derivaten wird am besten Essigsäure verwendet, wie dies an einem Beispiel bereits H. Ohle und E. Dickhäuser<sup>10)</sup> getan haben. — Die Einwirkung von Benzylchlorid auf Monoaceton-glucose-natrium (in Dioxan hergestellt) führt zur Monoaceton-3-benzyl-glucose. Es ist beachtenswert, daß die 3-Stellung eher besetzt wird als das 6-Hydroxyl. — Benzyläther der Zuckerarten, wie der eben genannte oder früher beschriebene<sup>11)</sup>, scheinen gegen Alkalien und Säuren sehr beständig zu sein. Dagegen lassen sie sich durch Hydrierung mit Platinmetallen zum Teil leicht zerlegen, ebenso wie dies für andere Benzyläther in einem Patent von E. Merck (O. Wolfes und W. Krauss<sup>12)</sup>) beschrieben ist. Auch Natrium-amalgam ist verwendbar. In der Mitteilung XV wird

<sup>10)</sup> 3-Toluolsulfo-monoaceton-glucose, B. 58, 2601 [1925].

<sup>11)</sup> K. Freudenberg, H. v. Hochstetter und H. Engels, B. 58, 666 [1925].

<sup>12)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 407487 (1923) und 417926 (1924). Die reduktive Spaltung von Estern des Benzylalkohols haben K. Rosenmund und H. Schindler, Arch. Pharmaz./Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 266, 281 [1928], angegeben, vergl. K. Rosenmund, Fr. Zetzsche und F. Heise, B. 54, 2038 [1921].

gezeigt, daß auch die Benzalverbindungen der Zucker auf die gleiche Weise gespalten werden können. Vielleicht lassen sich diese Reaktionen für Zucker-Synthesen nutzbar machen.

Drei verschiedene Präparate von Diaceton-methyl-mannosiden sind bekannt. Von K. Freudenberg und R. Hixon<sup>13)</sup> ist eines aus Diaceton-mannose mit Natrium und Jodmethyl gewonnen worden; es krystallisiert zum Teil und dreht in Acetylentetrachlorid  $42^{\circ}$  nach links. Ein zweites Präparat, das P. A. Levene und G. M. Meyer<sup>14)</sup> aus Diaceton-mannose, Silberoxyd und Jodmethyl bereitet haben, dreht  $23^{\circ}$  nach rechts und ein drittes, das von den amerikanischen Forschern durch Acetynylierung von „ $\alpha$ “-Methyl-mannosid gewonnen ist,  $35^{\circ}$  nach rechts.

Die erneute Bearbeitung ergab, daß das rohe Diaceton-methyl-mannosid nach K. Freudenberg und R. Hixon neben dem krystallinen Anteil, der  $-42^{\circ}$  dreht und bei  $40-41^{\circ}$  schmilzt, noch einen flüssigen enthält. Dieser dreht nach rechts, war aber nicht von dem linksdrehenden, festen Anteil zu befreien. Die höchste beobachtete Drehung war  $+11^{\circ}$ . Die Methylierung nach P. A. Levene und G. M. Meyer ergab statt der  $+23^{\circ}$  drehenden Fraktion ein Gemisch, aus dem durch Vakuum-Destillation Fraktionen mit  $[\alpha]_D +32^{\circ}$ ,  $+19^{\circ}$ ,  $+3^{\circ}$  gewonnen wurden.

Ohne Zweifel liegen Gemische von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomeren vor. Will man für das aus „ $\alpha$ “-Methyl-mannosid-(1.5) gewonnene Diaceton-methyl-mannosid-(1.4), dessen höchster, bisher beobachteter Drehwert  $[\alpha] = +35^{\circ}$  ist, die  $\alpha$ -Bezeichnung beibehalten, so muß die krystalline Verbindung von K. Freudenberg und R. Hixon, die rein ist ( $[\alpha]_D = -42^{\circ}$ , Schmp.  $40$  bis  $41^{\circ}$ ), der  $\beta$ -Reihe angehören. Das Präparat von Levene und Meyer ( $+23^{\circ}$ ), sowie der flüssige Begleiter des Produktes von Freudenberg und Hixon sind offenbar Gemische dieser beiden Formen. Als versucht wurde, aus der krystallinen Verbindung durch Säure die Aceton-Gruppen zu entfernen und ein  $\beta$ -Methyl-mannosid zu bereiten, zeigte sich kein genügend großer Unterschied in der Abspaltbarkeit des Methyls und der Aceton-Gruppen. Die Hydrolysen-Geschwindigkeit des der Verbindung zugrunde liegenden Methyl-mannosids ist von derselben Größenordnung wie die Spaltbarkeit von furoiden Methyl-glucosiden.

Bei dieser Gelegenheit kommen wir auf die früher beschriebene<sup>15)</sup> Acetochlor-maltose zurück, die aus der gewöhnlichen Octacetyl-maltose mit Äther-Chlorwasserstoff gewonnen wird. Um die Frage zu entscheiden, ob dieses Chlorid ein Zwischenprodukt ist bei der Umwandlung der Octacetyl-maltose in die gewöhnliche, von E. Fischer und E. F. Armstrong<sup>16)</sup> beschriebene Acetochlor-maltose, wurde unser Chlorid genau in der gleichen Weise mit Chlorwasserstoff behandelt, wie es E. Fischer und E. F. Armstrong für die Bereitung ihres Chlorids aus Octacetyl-maltose angeben. Es gelang zwar nicht, das Chlorid von Fischer und Armstrong krystallinisch zu fassen, dagegen konnte aus dem amorphen Reaktionsprodukt das Heptacetyl- $\beta$ -methyl-maltosid der gleichen Autoren bereitet werden. Die Rolle des neuen Chlorids als Zwischenprodukt ist demnach nicht unwahrscheinlich.

<sup>13)</sup> B. **56**, 2119 [1923].

<sup>14)</sup> Journ. biol. Chem. **59**, 145 [1924].

<sup>15)</sup> B. **55**, 932 [1922], **58**, 666 [1925].

<sup>16)</sup> B. **34**, 2895 [1901].

Aus dem neuen Chlorid entsteht, wie früher mitgeteilt, ein neues Heptacetyl-methyl-maltosid und daraus ein Methyl-maltosid von ungewöhnlicher Empfindlichkeit. Bei 20° wird es in einer Pufferlösung von  $P_H = 4.8$  in 20 Stdn. zu 74% gespalten (bestimmt nach Bertrand).

Wir haben früher das neue Chlorid, das zugehörige Methyl-maltosid und dessen Heptacetat der „ $\gamma$ “-Reihe zugesprochen. Inzwischen hat die Aufklärung der Maltose durch W. N. Haworth und St. Peat<sup>17)</sup> ergeben, daß von den beiden Glucose-Molekülen in der gewöhnlichen Maltose das mit dem freien Carbonyl einen (1-5)-Ring besitzt und den anderen Glucose-Rest in 4-Stellung trägt. Also können unsere Zucker-Derivate keine furoide Anordnung (1-4) enthalten. Entweder liegt ein (1-2)-, (1-3)- oder (1-6)-Ring vor, oder es wird gar eine Sauerstoff-Brücke von einem Glucose-Rest zum anderen geschlagen. Wenn man aber bedenkt, daß die gewöhnliche pyroide Octacetyl-maltose-(1.5) in das neue Chlorid mit einem solchen abnormen Ringsystem übergeht, und daß dieses sich glatt in die gewöhnliche pyroide Heptacetyl-maltose-(1.5) umwandeln läßt, so muß man Acetyl-Wanderungen annehmen, die das Bild noch mehr verwirren.

#### IV. Präparate.

##### Diaceton-glucose (v. Hochstetter).

Zu der Vorschrift von K. Freudenberg und K. Smeykal<sup>18)</sup> ist zu bemerken, daß die ätherische Lösung des Rohproduktes zweckmäßig über Nacht im Eisschrank aufbewahrt wird, um der Monoaceton-glucose Gelegenheit zu geben, völlig auszukristallisieren. Mit dem zurückgewonnenen Aceton konnte bisher nach Zusatz von Schwefelsäure keine weitere Glucose mehr in Lösung gebracht werden. Wenn jedoch 1% Acetaldehyd zugesetzt wird, erhält es diese Fähigkeit zurück. Ähnlich wirken verschiedene Acetale; vermutlich ist diesen die günstige katalytische Wirkung im technischen Aceton zuzuschreiben.

##### Monoaceton-glucose (vom Hove).

Diaceton-glucose bleibt 4 Tage in Eisessig, der etwas Wasser enthält, stehen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand mit Alkohol angerieben und mit Äther gewaschen.

##### Diacetat der Monoaceton-3-benzyl-glucose (vom Hove).

5 g Diaceton-Verbindung<sup>19)</sup> werden in der 4-fachen Menge von wasserhaltigem Eisessig 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Lösungsmittel wird bei Unterdruck verdampft und der Rückstand mit 5 ccm Pyridin und 5 ccm Essigsäure-anhydrid 24 Stdn. aufbewahrt. Mit Wasser fällt die Diacetyl-Verbindung, die aus Alkohol umkristallisiert wird. Ausbeute 4.7 g.

Dieselbe Verbindung wurde auf anderem Wege erhalten (A. Noë): 2.2 g Monoaceton-glucose wurden in 25 ccm siedendem Dioxan gelöst und bei 80° mit 0.23 g feingekörntem Natrium versetzt. Nach 2-tägigem Stehen bei 20° war das Natrium gelöst. Die Flüssigkeit wurde mit 1.5 ccm Benzylchlorid versetzt, 6 Stdn. auf 70° erwärmt, im Vakuum eingedampft und

<sup>17)</sup> Journ. chem. Soc. London **1926**, 3094.

<sup>18)</sup> B. **59**, 107 [1926].

<sup>19)</sup> K. Freudenberg, H. v. Hochstetter und H. Engels, B. **58**, 670 [1925].

ausgeäthert. Der sirupöse Äther-Rückstand wurde mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid acetyliert, nach 5 Stdn. auf Eis gegossen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0.9 g. Schmp. 119—119.5°.

3.929 mg Sbst.: 8.759 g CO<sub>2</sub>, 2.291 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 60.88, H 6.68. Gef. C 60.80, H 6.52.

$[\alpha]_D$  in Acetylentetrachlorid =  $-4.44^{\circ} \times 2.519/0.134 \times 1.576 \times 1.00 = -53^{\circ}$ .

Die Monoaceton-3-benzyl-glucose konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

#### Monoaceton-3-methyl-glucose (v. Hochstetter)

12 g Diaceton-3-methyl-glucose<sup>20)</sup> bleiben in 400 ccm Eisessig und 100 g Wasser 2 Tage bei 20° stehen. Die Lösung wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand destilliert. Sdp.<sub>1</sub> 173—175°.

4.056 mg Sbst.: 7.547 mg CO<sub>2</sub>, 2.849 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (234.14). Ber. C 51.25, H 7.75. Gef. C 50.74, H 7.86.

Dibenzolat: Die Verbindung wurde mit der doppelten Menge Benzoylchlorid und Pyridin 24 Stdn. aufbewahrt und die entstehende Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 81—82°.

4.594 mg Sbst.: 10.883 mg CO<sub>2</sub>, 2.350 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub> (442.2). Ber. C 65.13, H 5.93. Gef. C 64.61, H 5.72.

#### Triacetyl-monoaceton-mannose (Gärtner und v. Hochstetter).

5 g Diaceton-mannose wurden in 100 ccm einer Biphthalat-Lösung (kalt P<sub>H</sub> = 4.4) 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. im Ölbad gekocht, bis 43% des Acetons abgespalten waren. Der Kolbeninhalt wurde gegen Lackmus neutralisiert, im Vakuum auf 10 ccm eingengt und im Apparat 20 Stdn. ausgeäthert. Der Äther-Rückstand wurde zur Entfernung der Diaceton-mannose mit Petroläther ausgekocht und die ungelöste Monoaceton-mannose, die nicht krystallisiert, mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin versetzt. Die Mischung wurde im Vakuum-Exsiccator über Natronkalk und Schwefelsäure eingedunstet, der Rückstand mit Wasser verrieben und aus Methylalkohol und wenig Wasser (Kältemischung) umkrystallisiert. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Schmp. 59°.

4.427 mg Sbst.: 8.481 mg CO<sub>2</sub>, 2.500 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub> (346.2). Ber. C 52.03, H 6.40. Gef. C 52.24, H 6.32.

$[\alpha]_D$  in Acetylentetrachlorid =  $+0.47^{\circ} \times 4.00/0.50 \times 1.59 \times 0.0474 = +49.9^{\circ}$ .

#### Diaceton- und Monoaceton-glucose aus Benzyl-diaceton-glucose (vom Hove).

10 g Benzylverbindung werden mit 13 g Natrium versetzt und auf dem Wasserbade durch langsamen Zusatz von soviel absol. Alkohol, wie zur Lösung des Natriums nötig ist, reduziert. Die Reaktion dauert mehrere Stunden. Zum Schluß wird in Wasser gegossen, neutralisiert und ausgeäthert. Die Ausbeute an Diaceton-glucose ist gut.

Als dieselbe Benzylverbindung in Eisessig mit Platin und Wasserstoff hydriert wurde, entstand Monoaceton-glucose. In Alkohol verlief dagegen die Hydrierung mit Platin und Wasserstoff anders; es trat keine Spaltung ein, und es bildeten sich höher hydrierte Produkte.

<sup>20)</sup> Dargestellt nach K. Freudenberg und R. Hixon, B. 56, 2125 [1923].



## Diaceton-methyl-mannosid (v. Hochstetter).

Das nach der Vorschrift von K. Freudenberg und R. Hixon bereitete Rohprodukt hat in Acetylentetrachlorid eine spez. Drehung von  $-33^{\circ}$ . Die Krystalle wurden durch Auspressen bei 300 Atm. vom anhaftenden Sirup befreit, wieder geschmolzen und erneut ausgepreßt. Der Schmelzpunkt stieg auf  $40-41^{\circ}$ .

$$[\alpha]_D \text{ in Acetylentetrachlorid} = -1.30^{\circ} \times 3.309/1.0 \times 1.58 \wedge 0.0644 = -42.3^{\circ}$$

Der ölige Anteil wurde dem Filtrierpapier durch Äther entzogen und durch Destillation bei 1 mm Druck in 2 Teile zerlegt: I von  $112-120^{\circ}$ , II von  $120-125^{\circ}$ . Die Fraktion II drehte nach links und schied noch weitere krystallinische Anteile aus. Die Fraktion I gab bei erneuter fraktionierter Destillation einen niedriger siedenden Anteil mit  $[\alpha]_D = +11.2^{\circ}$ , der jedoch ohne Zweifel noch stark mit dem linksdrehenden Produkt vermischt war.

Bei der Methylierung der Diaceton-mannose nach den Angaben von P. A. Levene und G. M. Meyer entstand ein Gemisch, das bei 1 mm destilliert wurde. Wiedrum drehte die am tiefsten siedende Fraktion am weitesten nach rechts.

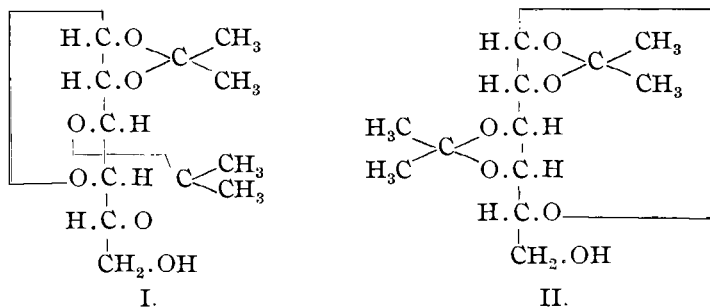
Sdp.  $111-115^{\circ}$ :  $[\alpha]_D$  in Acetylentetrachlorid =  $+32^{\circ}$ ; Sdp.  $115-117^{\circ}$ :  $[\alpha]_D = +19^{\circ}$ ; Sdp.  $117-118^{\circ}$ :  $[\alpha]_D = +2.6^{\circ}$ .

**268. Karl Freudenberg, Anton Wolf, Erich Knopf und Syed H. Zaheer: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, XIV.<sup>1)</sup>: Synthesen weiterer Di- und Trisaccharide aus Galaktose, Glucose und Mannose.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 19. Juli 1928.)

Die im Verlaufe dieser Versuchsreihe aufgefundenene Diaceton-galaktose<sup>2)</sup> besitzt die Konstitution I oder II<sup>3)</sup>. Wie wir früher gezeigt haben,



<sup>1)</sup> XIII. Mitteil. voranstehend.

<sup>2)</sup> K. Freudenberg und R. M. Hixon, B. **56**, 2119 [1923].

<sup>3)</sup> K. Freudenberg und K. Smeykal, B. **59**, 100 [1926]; O. Svanberg und S. W. Bergmann, Ark. Kemi, Min. Geol. **9**, Nr. 3 [1924]; O. Svanberg, ebenda **9**, Nr. 16 [1925]; H. Ohle und G. Berend, B. **58**, 2585 [1925].