

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° . 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.

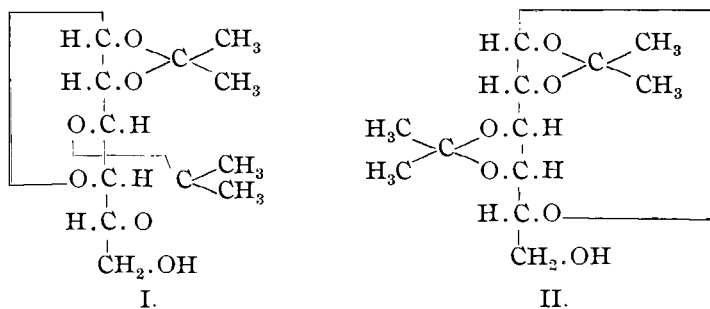
Sdp. $111-115^{\circ}$: $[\alpha]_D$ in Acetylentetrachlorid = $+32^{\circ}$; Sdp. $115-117^{\circ}$: $[\alpha]_D = +19^{\circ}$; Sdp. $117-118^{\circ}$: $[\alpha]_D = +2.6^{\circ}$.

**268. Karl Freudenberg, Anton Wolf, Erich Knopf und Syed H. Zaheer: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, XIV.¹⁾:
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-galaktose²⁾ besitzt die Konstitution I oder II³⁾. Wie wir früher gezeigt haben,



¹⁾ XIII. Mitteil. voranstehend.

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

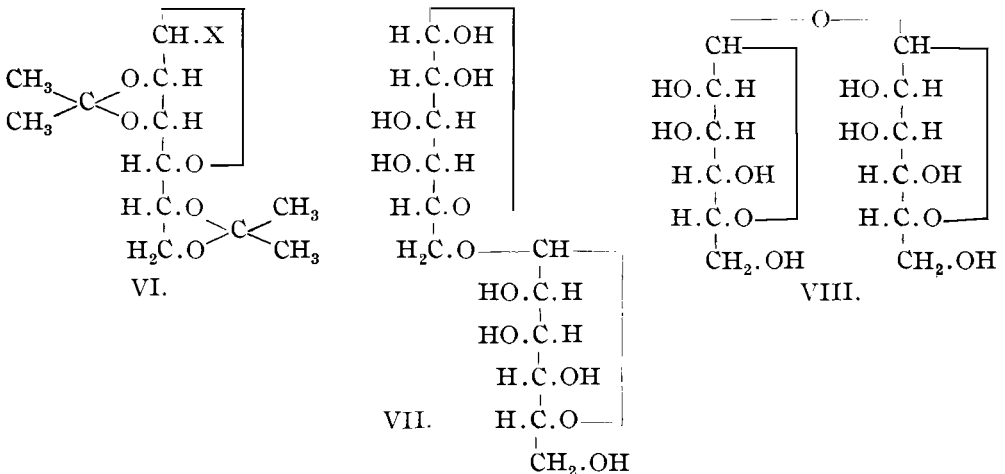
³⁾ K. Freudenberg und K. Smeykal, B. **59**, 100 [1926]; O. Svanberg und S. W. Bergmann, Ark. Kemi, Min. Geol. **9**, Nr. 3 [1924]; O. Svanberg, ebenda **9**, Nr. 16 [1925]; H. Ohle und G. Berend, B. **58**, 2585 [1925].

Aceto-brom-lactose reagiert mit Diaceton-galaktose in der gleichen Weise. Das erste Zwischenprodukt der Trisaccharid-Synthese, die Heptacetyl-lactosido-diaceton-galaktose ist in diesem Fall amorph, aber die daraus bereitete Lactosido-diaceton-galaktose krystallisiert. Bei der Abspaltung der beiden Aceton-Gruppen entsteht ein sirupöses Trisaccharid, die Lactosido- β -6-galaktose (IV), deren Osazon wiederum krystallisiert und bei 211° unt. Zers. schmilzt.

Die Wechselwirkung zwischen Diaceton-galaktose und Aceto-brom-galaktose verläuft gleichfalls normal. Aus der krystallisierenden Tetracetyl-galaktosido-diaceton-galaktose wurde das ebenfalls krystalline Disaccharid bereitet. Die Mutarotation steigt, also gehört der Zucker der β -Reihe an und ist als Galaktosido- β -6-galaktose- β (V) zu bezeichnen. Das Osazon krystallisiert.

Bereits früher⁵⁾ wurde ausgesprochen, daß sich das Diaceton-mannose-1-chlorhydrin (VI, X = Cl) ähnlich wie Aceto-brom-glucose zu Synthesen verwenden läßt. Es wurde mit Diaceton-galaktose umgesetzt zum destillierbaren Tetraceton-Derivat einer Mannosido-6-galaktose (VII), die nach Abspaltung der Aceton-Reste krystallinisch gewonnen wurde. Da sie abwärts rotiert, darf das Disaccharid als ein α -Zucker angesehen werden. Die Konfiguration des 1-Kohlenstoffatoms im Mannose-Anteil ist unbekannt.

Auch Diaceton-mannose (VI, X = OH) wurde mit dem neuen Chlorid in Reaktion gebracht. Die entstehende Tetraceton-Verbindung des Disaccharids krystallisiert, der freigelegte Zucker jedoch, dem die Konstitution VIII einer Mannosido-1-mannose zukommt, blieb sirupös. Er gehört dem Trehalose-Typus an; die Konfiguration der Kohlenstoff-atome 1 ist unbekannt.



Demnach sind folgende Di- und Trisaccharide gewonnen:

Glucosido- β -6-galaktose- β	krystallin	Galaktosido- β -6-galaktose- β	krystallin
Cellobiosido- β -6-galaktose- α	krystallin	Mannosido-6-galaktose- α	krystallin
Lactosido- β -6-galaktose	amorph	Mannosido-1-mannose	amorph.

Bis auf den letztgenannten Zucker bilden alle Osazone, die krystallisieren.

⁵⁾ B. 60, 234 [1927].

Als wir versuchten, das optische Drehungsvermögen dieser Zucker nach dem Prinzip der optischen Superposition zu berechnen, wie dies C. S. Hudson in anderen Fällen getan hat, gelangten wir bereits bei der Berechnung zu widersprechenden Ergebnissen, wenn wir verschiedene Wege zur Ermittlung des theoretischen Wertes einschlugen.

Präparate.

Glucosido- β -6-galaktose- β (E. Knopf).

In der früheren Mitteilung⁶⁾ haben wir als Anfangsdrehung des Disaccharids in Wasser $[\alpha]_D^{20} = +8.2^0$ und als Enddrehung $+20.6^0$ angegeben. Bei der erneuten Bearbeitung finden wir tiefere Werte, die wir für richtiger halten:

$[\alpha]_D^{18}$ in Wasser 10 Min. nach der Auflösung, bezogen auf wasser-freie Substanz = $+0.07^0 \times 1.088/0.0474 \times 1.014 \times 1.00 = +1.6^0 (\pm 0.5^0)$.

Die Drehung steigt langsam im Laufe von 2 Tagen auf den Endwert $[\alpha]_D^{18} = +13.9^0 (\pm 0.5^0)$.

Heptacetyl-cellobiosido-diaceton-galaktose (E. Knopf).

5 g Aceto-brom-cellobiose und 6 g Diaceton-galaktose werden in 50 ccm trockenem Chloroform gelöst und mit 5 g Silberoxyd solange (3–4 Std.) geschüttelt, bis die Lösung keine Bromreaktion mehr zeigt. Das mit Kieselgur geklärte Filtrat wird im Vakuum eingeeengt, der zurückbleibende Sirup mit Alkohol aufgenommen und zur Entfernung der letzten Reste von Chloroform nochmals eingeeengt; dabei erstarrt die Lösung zu einem dicken Krystallbrei. Dieser besteht nicht allein aus dem gesuchten Reaktionsprodukt, sondern zum größten Teil aus Fehlings Lösung reduzierenden Bestandteilen. Um diese zu entfernen, wird aus sehr viel Alkohol umkrystallisiert, wobei die Nebenprodukte in Lösung bleiben und nur die reine Heptacetyl-cellobiosido-diaceton-galaktose in schönen Nadeln auskrystallisiert. Ausbeute 2 g. Schmp. 227^0 .

3.369 mg Sbst.: 6.419 mg CO₂, 1.976 mg H₂O.

C₃₈H₅₄O₂₃ (878.43). Ber. C 51.91, H 6.20. Gef. C 51.96, H 6.56.

$[\alpha]_D^{18}$ (in Acetylentetrachlorid) = $-1.37^0 \times 5.208/0.096 \times 1.578 \times 1.00 = -47.1^0$.

Cellobiosido-diaceton-galaktose (E. Knopf).

2 g obiger Acetyl-Verbindung werden mit einer Mischung von 20 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser zum Sieden erhitzt — es tritt keine Lösung ein — und mit einer siedenden Lösung von 4 g Baryt in 10 ccm Wasser versetzt (sofortige Lösung). Aus der abgekühlten Flüssigkeit wird der Baryt mit verd. Schwefelsäure genau ausgefällt und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Es bleibt ein Sirup zurück, der bis jetzt noch nicht krystallisiert.

6-Cellobiosido-galaktose (E. Knopf).

Der sirupöse Rückstand wird zur Abspaltung des Acetons mit 75 ccm 0.02-n. Schwefelsäure 1 Stde. gekocht, abgekühlt, die Schwefelsäure mit Baryt entfernt und das Filtrat zum Sirup eingeeengt. Durch Anreiben mit

⁶⁾ B. 60, 241 [1927]. Über die Aceton-Bestimmung auf derselben Seite vergl. voranstehende Mitteilung, Anm. 8.

absol. Alkohol erhält man ein amorphes, hygroskopisches, weißes Pulver, das sich in viel gewöhnlichem Methylalkohol löst und sich aus diesem in strahlig angeordneten, zerfließlichen Krystallen ausscheidet. Die auch unter Methylalkohol infolge der Luft-Feuchtigkeit allmählich zerfließenden Krystalle scheiden sich nach einiger Zeit in einer beständigen Form mit 2 Mol. Krystallwasser wieder ab. Ausbeute 0.5 g.

0.0714 g Subst. verloren in 2 Stdn. beim Trocknen im Hochvakuum über P_2O_5 bei 100° 0.0050 g; ber. für 2 H_2O 0.0048 g. — 4.771 mg Subst. (wasser-frei): 7.424 mg CO_2 , 2.846 mg H_2O .

$C_{18}H_{32}O_{16}$ (504.26). Ber. C 42.83, H 6.40. Gef. C 42.44, H 6.67.

$[\alpha]_D^{19}$ (Hydrat in Wasser) = $+0.62^{\circ} \times 3.126/0.084 \times 1.006 \times 1.00 = +22.9^{\circ}$.

Umgerechnet für Anhydrid + 24.6 $^{\circ}$.

Die erste Ablesung konnte nach 10 Min. erfolgen. Der Endwert $+9.25^{\circ}$ (umgerechnet auf Anhydrid $+9.9^{\circ}$) ist nach 3 Stdn. erreicht.

Das Osazon scheidet sich beim Erkalten aus dem Reaktionsgemisch ab. Es wird mit Wasser gewaschen und aus Aceton umkrystallisiert. Schmp. 207° unt. Zers.

6.255 mg Subst.: 0.4606 ccm N (24° , 751 mm). — 5.800 mg Subst.: 0.4312 ccm N (23° , 751 mm).

$C_{30}H_{42}O_{14}N_4$ (682.37). Ber. N 8.21. Gef. N 8.36, 8.47.

Heptacetyl-lactosido-diaceton-galaktose (E. Knopf)

Die Lösung von 17 g Aceto-brom-lactose und 7 g Diaceton-galaktose in Chloroform wird mit 11 g Silberoxyd geschüttelt, bis alles Brom entfernt ist. Nach dem Filtrieren und Klären mit Kieselgur wird im Vakuum eingengt, der Sirup in Alkohol gelöst und erneut konzentriert. Der Rückstand wird in Alkohol aufgenommen und in Eiswasser gegossen. Der entstehende Niederschlag ist krümelig und gibt nach dem Absaugen ein trockenes Pulver, das aber nicht krystallin ist. Ausbeute 12 g. Das ausgefällte Reaktionsprodukt enthält Fehlings Lösung reduzierende Anteile.

Lactosido-diaceton-galaktose (E. Knopf).

12 g der amorphen Acetyl-Verbindung werden in einem Gemisch von 40 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser heiß gelöst und mit einer siedenden Lösung von 20 g Baryt in 55 ccm Wasser versetzt. Nach dem Abkühlen wird der Baryt mit verd. Schwefelsäure genau ausgefällt und das Filtrat im Vakuum eingengt. Der zurückbleibende, stark braun gefärbte Sirup krystallisiert nach kurzer Zeit. Zur Reinigung werden die Krystalle zunächst auf Ton abgepreßt und dann 2-mal aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute an reinem Produkt 4 g. Schmp. 117° . Die Krystalle enthalten Krystallwasser.

4.019 mg Subst. (wasser-frei): 7.297 mg CO_2 , 2.367 mg H_2O .

$C_{24}H_{40}O_{16}$ (584.32). Ber. C 49.29, H 6.90. Gef. C 49.52, H 6.59.

$[\alpha]_D^{18}$ (in Wasser) = $-2.07^{\circ} \times 2.904/0.149 \times 1.013 \times 1.00 = -39.8^{\circ}$.

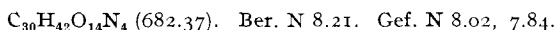
6-Lactosido-galaktose (E. Knopf).

3 g der reinen Aceton-Verbindung werden 1 Stde. mit 100 ccm 0.02-n. Schwefelsäure am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd entfernt und das Filtrat im Vakuum zum Sirup eingengt. Durch Anreiben mit absol. Alkohol erhält man das Trisaccharid als amorphes Pulver, das bis jetzt nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Ausbeute 1.5 g.

$$[\alpha]_D^{18} \text{ (in Wasser)} = +1.06^{\circ} \times 3.078 / 0.145 \times 1.015 \times 1.00 = +22.2^{\circ}.$$

Das Osazon wurde dargestellt. Schmp. 211^o unt. Zers.

6.575 mg Sbst.: 0.4606 ccm N (22^o, 752 mm). — 7.025 mg Sbst.: 0.4802 ccm N (22^o, 753 mm).



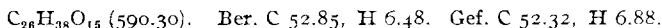
Tetracetyl-galaktosido-diaceton-galaktose

(A. Noë, S. Zaheer).

Zur erkalteten Lösung von 13 g Diaceton-galaktose in 120 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff werden 31 g Aceto-brom-galaktose in 60 g des gleichen Lösungsmittels gegeben. Die Mischung wird mit 40 g bei 100^o und 1 mm getrocknetem Silberoxyd (etwa 5 Tage) geschüttelt, bis das Brom gebunden ist. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und wieder eingeengt. Jetzt wird in wenig Alkohol gelöst und in Eiswasser eingerührt. Die weiße Masse wird wiederholt mit Eiswasser durchgeknetet, in 10 ccm Methylalkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zur Krystallisation gebracht. Ausbeute 10 g. Schmp. 101—102^o.

Zur Analyse wird aus Alkohol umkrystallisiert.

4.646 mg Sbst.: 8.913 mg CO₂, 2.857 mg H₂O.

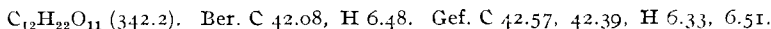


$$[\alpha]_D^{18} \text{ in Acetylentetrachlorid} = -3.40^{\circ} \times 6.433 / 1.00 \times 0.306 \times 1.60 = -44.7^{\circ}.$$

Galaktosido-β-6-galaktose (S. Zaheer).

5 g der Acetyl-Verbindung werden in einer warmen Mischung von 15 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser gelöst. Hierzu wird eine warme Lösung von 7 g wasser-haltigem Bariumhydroxyd in 20 ccm Wasser gegeben; alsdann wird 15 Min. auf 80^o erhitzt, abgekühlt und mit Schwefelsäure vom Baryt befreit. Das Filtrat wird im Vakuum eingeengt, der Sirup in heißem Essigester aufgenommen und filtriert. Nach Verjagen des Essigesters hinterbleibt ein nicht krystallisierender Sirup, der Fehlings Lösung nicht reduziert. Er wird zur Abspaltung der Aceton-Gruppen 1 Stde. mit 150 ccm 0.1-proz. Schwefelsäure gekocht. Die Schwefelsäure wird mit Bariumhydroxyd entfernt, das Filtrat im Vakuum eingeengt und der Sirup in warmem Methylalkohol gelöst, der 5% Wasser enthält. Nach erneuter Filtration wird ebenso eingeengt und mit wenig Methylalkohol angerieben. Die Flüssigkeit bleibt vor Verdunstung geschützt stehen und erstarrt im Verlauf von Stunden oder wenigen Tagen zu einem Brei schöner Nadelchen. Das Disaccharid wird mit wenig Methylalkohol gewaschen und ist in diesem Zustand an der Luft zerfließlich. Im Vakuum verliert es erhebliche Mengen Wasser oder Methylalkohol, die letzten Reste werden erst bei 1 mm Druck und 115^o ausgetrieben. Jetzt ist es nicht mehr zerfließlich.

4.685 4.690 mg Sbst.: 7.313, 7.290 mg CO₂, 2.652, 2.732 mg H₂O.



$$[\alpha]_D^{17} \text{ in Wasser, 8 Min. nach der Auflösung} = +0.81^{\circ} \times 1.276 / 1.00 \times 0.0408 \times 1.01 = +25.1^{\circ}.$$

Nach 48 Stdn. ist der Endwert +34.1^o erreicht. Die Extrapolation führt zum Anfangswert von +23.2^o.

Das Osazon krystallisiert aus heißem Wasser. Es wird getrocknet, mit Aceton angerieben, 12 Stdn. damit aufbewahrt, filtriert und gewaschen. Schmp. 207° unt. Zers.

5.140, 5.010, 5.315, 4.540 mg Sbst.: 0.505, 0.480, 0.470, 0.403 ccm N (20°, 760 mm, 20°, 759 mm, 21°, 758 mm, 21°, 757 mm).

$C_{24}H_{32}O_9N_4$ (520.3). Ber. N 10.77. Gef. N 11.44, 11.17, 10.24, 10.26.

Diaceton-mannose-1-chlorhydrin (A. Wolf, S. Zaheer⁷⁾).

30 ccm trocknes Pyridin werden mit 70 ccm trockenem Chloroform gemischt. Dann gibt man 12 ccm Thionylchlorid dazu, wodurch die Lösung citronengelb wird. Hierauf trägt man bei 0° 12 g gut getrocknete Diaceton-mannose ein und läßt ca. 6 Stdn. in Eis stehen. Dann gießt man die Lösung auf Eis, trennt die Chloroform-Schicht ab, schüttelt diese 1—2-mal gut mit gekühlter *n*-Natronlauge durch, dann 2-mal mit Wasser, trennt wieder ab und trocknet über Natriumsulfat. Das Chloroform wird hierauf im Vakuum verdampft und das zurückgebliebene Öl im Hochvakuum destilliert. Es geht bei 1 mm Druck zwischen 112—115° über. Ausbeute 9—10 g.

Diaceton-mannosido-diaceton-galaktose (A. Wolf, S. Zaheer).

10 g Diaceton-mannose-1-chlorhydrin werden mit 20 g Diaceton-galaktose in 125 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bis zur Bindung des Chlors mit 14 g trockenem Silbercarbonat geschüttelt (etwa 24 Stunden). Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft, in wenig Petroläther gelöst und etwa 10-mal mit jeweils der 10-fachen Menge Eiswasser geschüttelt, um die Diaceton-Verbindungen der Galaktose und Mannose zu entfernen (zu deren Wiedergewinnung werden die wäßrigen Auszüge im Vakuum eingengt und mit *n*-Natronlauge versetzt: die Diaceton-galaktose fällt aus und wird abfiltriert; die Diaceton-mannose wird aus dem Filtrat durch Neutralisation mit Essigsäure ausgefällt). Die Lösung des Tetraaceton-disaccharids in Petroläther wird mit Natriumsulfat getrocknet und bei 1 mm destilliert. Die Verbindung geht bei 205—210° als ein glasartig erstarrendes Öl über; sie löst sich in Äther und Petroläther, in Wasser ist sie unlöslich. Ausbeute 3 g.

3.616 mg Sbst.: 7.562 mg CO₂, 2.358 mg H₂O.

$C_{24}H_{38}O_{11}$ (502.3). Ber. C 57.32, H 7.62. Gef. C 57.05, H 7.30.

Das Molekulargewicht, in Campher bestimmt, war 505.

$[\alpha]_D^{25}$ in Acetylentetrachlorid = $-1.35^{\circ} \times 5.964/0.229 \times 1.578 \times 0.50 = -44.6^{\circ}$.

Mannosido-6-galaktose (A. Wolf).

Zur Abspaltung der 4 Aceton-Gruppen genügt es, mit 0.01-proz. Schwefelsäure 4 Stdn. zu kochen. Die Verbindung geht langsam in Lösung; 0.1061 g Sbst. geben 0.047 mg Aceton, statt 0.049 mg. Die erkaltete Lösung wird mit Baryt von Schwefelsäure befreit und im Vakuum eingengt. Der Sirup krystallisiert unter Methylalkohol und wird daraus umkrystallisiert. Das Disaccharid enthält Lösungsmittel, das unter 1 mm Druck bei 118° abgegeben wird.

4.167 mg Sbst.: 6.392 mg CO₂, 2.541 mg H₂O.

$C_{12}H_{22}O_{11}$ (342.2). Ber. C 42.07, H 6.48. Gef. C 41.84, H 6.82.

⁷⁾ vergl. K. Freudenberg und A. Wolf, B. **60**, 238 [1927].

$[\alpha]_D^{20}$ in Wasser, 5 Min. nach der Auflösung = $+4.46^\circ \times 0.310/0.50 \times 1.00 \times 0.0195$
= $+142^\circ$.

Nach 3 Stdn. ist die Drehung auf $+134^\circ$ gefallen und ändert sich nicht weiter. Die extrapolierte Anfangsdrehung ist $+144^\circ$.

Diaceton-mannosido-diaceton-mannose (A. Wolf, S. Zaheer).

15 g Diaceton-mannose-1-chlorhydrin werden in 70 ccm getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff, 10 g Diaceton-mannose in 20 g trockenem Chloroform gelöst, vereinigt und 2 Tage mit 20 g wasser-freiem Silbercarbonat geschüttelt. Beim Einengen des Filtrates im Vakuum scheidet sich eine Krystallmasse aus. Sie wird nach Entfernen der Lösungsmittel mit Alkohol aufgenommen und in gekühlte Natronlauge eingetragen, damit die Diaceton-mannose in Lösung bleibt. Das Tetraceton-disaccharid fällt krystallinisch aus. Es wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Prismen. Schmp. $180-181^\circ$. Ausbeute 2 g.

3.864 mg Sbst.: 8.134 mg CO_2 , 2.528 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_{11}$ (502.3). Ber. C 57.32, H 7.62. Gef. C 57.41, H 7.32.

$[\alpha]_D^{18}$ in Acetylentetrachlorid = $+2.70^\circ \times 5.831/0.1186 \times 1.576 \times 1.00$ = $+84^\circ$.

Mannosido-1-mannose (A. Wolf, S. Zaheer).

Die Aceton-Gruppen lassen sich wie bei dem entsprechenden Derivat der Mannosido-galaktose abspalten. Dabei wurde ein Zucker-Sirup erhalten, der Fehlings Lösung nicht reduzierte, aber nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Ein Teil des Sirups wurde in Wasser gelöst, die Polarisation gemessen und das Trockengewicht (65° , 1 mm) bestimmt.

$[\alpha]_D^{17}$ = $+7.81^\circ \times 3.706/1.00 \times 0.5133 \times 1.056$ = $+53^\circ$.

269. Karl Freudenberg Hans Toepffer und Carl Chr. Andersen: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, XV.¹⁾: Versuche zur Synthese von Disacchariden.

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

(Eingegangen am 19. Juli 1928.)

Durchsichtig verlaufende Disaccharid-Synthesen, die zugleich Aufschluß über die Konstitution der gebildeten Biosen geben, sind immer noch selten. Den Anfang haben E. Fischer und K. Delbrück²⁾ gemacht, als sie aus Aceto-brom-glucose eine Isotrehalose gewannen (wahrscheinlich Glucosido- β -1- β -glucose). Ihnen folgte B. Helferich³⁾, der seine 1.2.3.4-Tetracetylglucose mit verschiedenen Aceto-halogen-zuckern kombinierte und eine Anzahl von Di- und Trisacchariden herstellen konnte, unter denen die wichtigsten die Gentiobiose (Glucosido- β -6-glucose) und Primverose (Xylosido-6-glucose) sind. Neuerdings haben A. Pictet und H. Vogel⁴⁾ aus

1) 14. Mitteilung voranstehend.

2) B. 42, 2776 [1909].

3) B. Helferich und Mitarbeiter, A. 450, 219 [1926], 455, 168 [1927].

4) Helv. chim. Acta 11, 436 [1928].