

$[\alpha]_D^{20}$ 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].

2.3.4.6-Tetracetyl-glucose und 1.3.4.6-Tetracetyl-fructose den Rohrzucker synthetisiert. Den Schluß der bisherigen Disaccharid-Synthesen, soweit sie einen definierten Verlauf haben, bilden unsere Versuche, in denen die Diaceton-Verbindungen der Galaktose (mit freiem 6-Hydroxyl) und der Mannose (mit freiem 1-Hydroxyl) mit Halogenverbindungen von Monosen und Biosen umgesetzt werden⁵⁾.

In allen Fällen wird die Carbonylgruppe der einen Zuckerart mit dem endständigen Hydroxyl der anderen (1 oder 6) umgesetzt. Noch nie ist die systematische Synthese eines Disaccharids gelungen, bei dem die Carbonylgruppe der einen Komponente ein sekundäres Hydroxyl der anderen erfaßt. Und doch sind gerade solche Synthesen von Interesse. Sie scheinen allerdings schwieriger zu sein. Schon das am nächsten liegende Zuckerderivat, die Diaceton-glucose, deren 3-Hydroxyl unbesetzt ist, scheint in keiner Weise mit dem Halogenderivat einer Monose reagieren zu wollen. Wir vermuten als Grund die Lage dieses Hydroxyls in einem Ring und zwischen 2 Aceton-Gruppen. Deshalb haben wir Versuche angestellt mit Glucose-Derivaten, die lockerer gebaut sind, deren 1- und 6-Hydroxyle aber abgedeckt sind. Als geeignet erwiesen sich das bisher unbekannte 1.2-Monoaceton-glucose-6-bromhydrin (I)⁶⁾ und das 5.6-Benzal- α -methylglucosid (II)⁷⁾. Beide reagieren mit Aceto-brom-glucose zu Disaccharid-Derivaten; wir zweifeln nicht, daß der eingeschlagene Weg in einigen Varianten zu den Disacchariden selbst führen wird. Allerdings muß festgestellt werden, daß die aufgestellte Forderung einer eindeutigen, beweisenden Synthese hier schon wieder verlassen ist, denn der Aceto-brom-glucose bleibt die Wahl zwischen 2 sekundären Hydroxyle der Zuckerkette, und die Konstitution der entstandenen Disaccharid-Derivate muß durch Auswahl zwischen 2 möglichen Formeln eigens ermittelt werden.

Das Glucose-6-bromhydrin wird aus seiner von E. Fischer und E. F. Armstrong beschriebenen Triacetylverbindung⁸⁾ hergestellt. Der Zucker zeigt große Krystallisationsfähigkeit und nimmt eine und zwei Aceton-Gruppen auf.

Die Diaceton-Verbindung, mit der wir uns weniger beschäftigt haben, kann nach III oder IV formuliert werden. Das Bromatom ist ungemein reaktionsträge, wir beschreiben seinen Austausch gegen Jod, das aber gleichfalls sehr fest gebunden ist. Erzwingt man den Austritt des Broms durch Natriumäthylat, so entsteht unter Verlust von Bromwasserstoff und Aceton eine Monoaceton-anhydroglucose, der wir zunächst die Formel V zuschreiben wollten. Sie kann auch mit einem Pyranring, also nach VI, formuliert werden. Die Formel V ist bereits mit guten Gründen für ein von dem unsrigen verschiedenes Zuckerderivat in Anspruch genommen, das H. Ohle, L. v. Vargha und H. Erlbach⁹⁾ auf einem anderen Wege hergestellt haben. Diese Tatsache, die uns zur Veröffentlichung unserer Versuche veranlaßt, harret noch der Erklärung¹⁰⁾. Diese wird auch nicht gegeben durch die Feststellung, daß unser Monoaceton-glucose-6-bromhydrin, dem wir einstweilen die Formel I vorbehalten möchten,

⁵⁾ Voranstehende Mitteilung, sowie B. 60, 238 [1927].

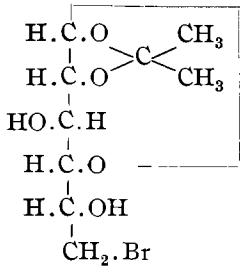
⁶⁾ Bearbeitet von H. Toepffer.

⁷⁾ Bearbeitet von C. Andersen.

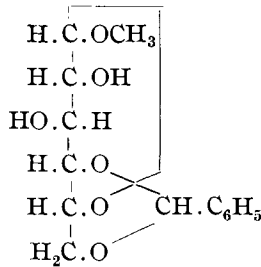
⁸⁾ B. 35, 833 [1902].

⁹⁾ B. 61, 1211 [1928].

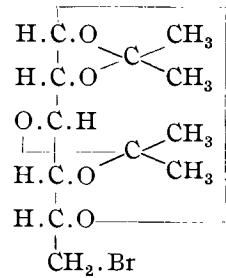
¹⁰⁾ Waldensche Umkehrung am Kohlenstoffatom 3 kann eine Rolle dabei spielen.



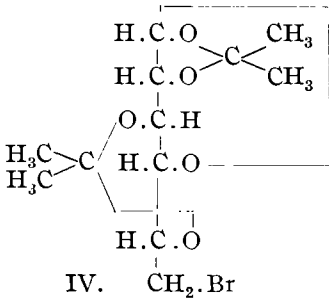
I.



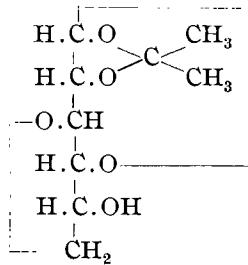
II.



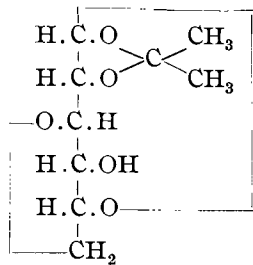
III.



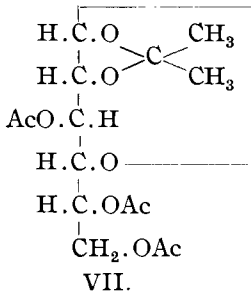
IV.



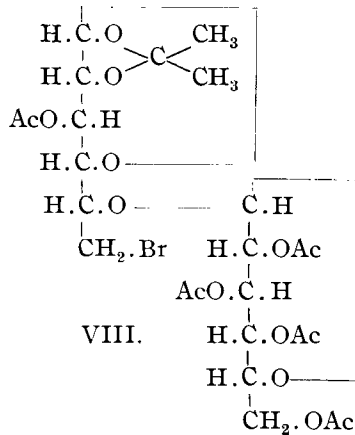
V.



VI.



VII.



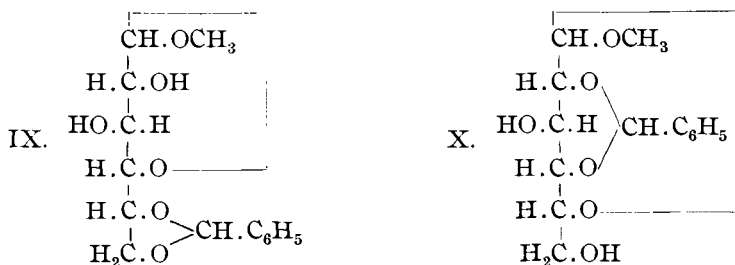
VIII.

mit Silberoxyd das gleiche Anhydrid liefert. Mit Thalliumacetat in Eisessig-Essigsäure-anhydrid verwandelt sich die Brom-Verbindung dagegen in die bekannte Monoaceton-triacetyl-glucose (VII).

Die Verbindung I wird dagegen von Silbercarbonat in der Kälte nicht verändert und kann deshalb in dessen Gegenwart mit Aceto-brom-glucose in indifferentem Lösungsmittel behandelt werden. Es entsteht ein Zwischenprodukt, das nicht krystallisieren will, aber nach Einführung einer weiteren Acetylgruppe in ein krystallines Tetracetyl-glucosido-monoaceton-monoacetyl-glucose-6-bromhydrin übergeht. Von den möglichen Formeln teilen wir eine mit (VIII).

Die Hoffnung, daß sich das Brom mit Thalliumacetat gegen Acetoxyl austauschen ließe, blieb unerfüllt. Weder auf diesem, noch auf anderen Wegen konnte ein krystallines, brom-freies Produkt gewonnen werden. Als mit Jodkalium das Brom der Verbindung VIII gegen Jod ausgewechselt wurde, ergab sich, daß das krystalline Jod-Derivat mit Thalliumacetat in Methylalkohol zwar ein krystallines Umsetzungsprodukt liefert, aber dieses erwies sich als ein acetyliertes Glucosid einer Monoaceton-anhydro-glucose. Weitere Versuche, verbunden mit der Untersuchung unserer Monoaceton-anhydro-glucose, sind im Gange.

Den Versuchen mit den Benzal-methyl-glucosiden mußten einige Experimente vorausgeschickt werden, die Aufschluß über die Konstitution dieser Zuckerderivate geben. J. C. Irvine und J. P. Scott¹¹⁾ haben gefunden, daß 2 isomere Monobenzal-Verbindungen des α -Methyl-glucosids existieren (Schmp. 161–162° und 148–149°). Die Isomerie ist auf das asymmetrische Kohlenstoffatom des Benzalrestes zurückzuführen¹²⁾. Nach einem veränderten Darstellungsverfahren erhielten wir 57% (der Theorie) an Produkt 161–162°, von dem anderen nur Spuren. Irvine und Scott haben bereits wahrscheinlich gemacht, daß in dem Benzal-methyl-glucosid das 2-Hydroxyl frei ist. Sie methylierten die Verbindung, spalteten Benzaldehyd und glucosidisches Methyl ab und erhielten einen Zucker, der wohl ein Phenylhydrazon, aber kein Osazon lieferte. Sie schließen daraus, daß das 2-Hydroxyl im Zucker methyliert, in der Benzalverbindung also unbesetzt ist. Wir dehnten diese Versuche aus auf die 3-Methyl-glucose¹³⁾. Diese läßt sich mit methylalkoholischer Salzsäure in ein sirupöses Gemisch ihres α - und β -Methyl-glucosids verwandeln. Das Gemisch wurde mit Benzaldehyd behandelt. 2 Benzalverbindungen lassen sich isolieren; wir zogen vor, das Gemisch gleich weiter zu methylieren. Jetzt wurden 2 Benzal-dimethylmethylglucoside gefaßt, die sich identisch erwiesen mit dem Methylierungsprodukt des oben erwähnten Benzal-(α -methyl)-glucosids vom Schmp. 161–162° und mit dem Methylierungsprodukt des Benzal-(β -methyl)-glucosids. Es zeigt sich also, daß in der Monobenzal-Verbindung des α - und β -Methyl-glucosids das 3-Hydroxyl frei sein muß. Demnach kommen die Formeln IX und II in Frage. Zugunsten von II kann angeführt werden, daß die Glucosid-Bindung die Festigkeit des ursprünglich verwendeten α -Methyl-glucosids-(1.5) besitzt. Eine letzte Möglichkeit, X, ist



¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London **103**, 575 [1913].

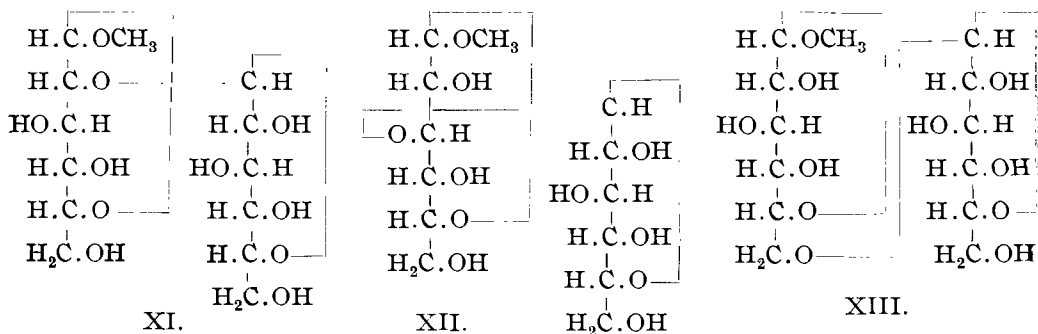
¹²⁾ E. Fischer, B. **27**, 1524 [1894].

¹³⁾ J. C. Irvine und J. P. Scott, Journ. chem. Soc. London **103**, 564 [1913]; K. Freudenberg und R. M. Hixon, B. **56**, 2126 [1923].

höchst unwahrscheinlich, weil Irvine und Scott aus der zugehörigen Dimethyl-glucose kein Osazon bereiten konnten, und weil unsere Disaccharid-Synthese mit Sicherheit zu keiner Verknüpfung am 6-Hydroxyl geführt hat, das sich in einer Substanz der Formel X in erster Linie darbieten würde.

Beachtenswert ist die Leichtigkeit, mit der die Benzalgruppe durch Hydrierung abgespalten werden kann. Benzyl-glucosid und Amygdalin lassen sich ebenso spalten. Hierüber folgen weitere Angaben (vergl. auch 13. Mitteilung).

Aceto-brom-glucose wurde mit Benzal-(α -methyl)-glucosid (II) umgesetzt zu einem krystallinen Tetracetyl-glucosido-benzal-(α -methyl)-glucosid. Daraus wurden erst die Acetylgruppen abgespalten. Das entstehende Glucosido-benzal-(α -methyl)-glucosid krystallisiert gleichfalls. Die Benzalgruppe läßt sich leicht herunternehmen, es entsteht ein Glucosido-(α -methyl)-glucosid XI oder XII. Es ist verschieden von dem von B. Helferich und J. Becker¹⁴⁾ synthetisch bereiteten α -Methyl-gentiobiosid (XIII). Die Abspaltung des Methyls ist nicht gelungen. Ein Blick auf die Tabelle der XIII. Mitteilung lehrt, daß die Methylgruppe eher fester haften wird als die Glucose-Reste untereinander. Hier zeigt sich aber in der Verwendung des α -Phenyl-glucosids statt der Methyl-glucoside ein aussichtsreicher Weg, den wir bereits eingeschlagen haben. Ferner werden wir die Spaltbarkeit des Benzyl-glucosids durch Platin und Wasserstoff ausnutzen.



Beschreibung der Versuche.

Glucose-6-bromhydrin¹⁵⁾.

Die für die Darstellung des Glucose-6-bromhydrins benötigte Acetodibrom-glucose wurde nach der Vorschrift von E. Fischer und E. F. Armstrong¹⁶⁾ aus Pentacetyl-glucose und nach der von P. Karrer und A. P. Smirnoff¹⁷⁾ aus Lävoglucosan dargestellt. Zu der letzten Vorschrift ist zu bemerken, daß für die Darstellung des Lävoglucosans zweckmäßig Stärkemehl (Maizena) verwendet wird. Nach der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf das Triacetyl-lävoglucosan muß das Eiswasser häufig gewechselt werden. Obwohl das Verfahren von P. Karrer und

¹⁴⁾ A. 440, 1 [1924].

¹⁵⁾ Die Krystallisation des bromierten Zuckers ist erstmalig Hrn. Dr. A. Wolf gelungen.

¹⁶⁾ B. 35, 833 [1902].

¹⁷⁾ Helv. chim. Acta 5, 128 [1921].

A. Smirnoff einfacher ist, wurde auf die Dauer die Vorschrift von E. Fischer und E. F. Armstrong vorgezogen, die zuverlässigere Ausbeuten liefert (12 g Aceto-dibrom-glucose aus 15 g Pentacetyl-glucose).

Aus dem Dibromid wurde nach der Vorschrift von E. Fischer und K. Zach¹⁸⁾ das Triacetyl-glucose-6-bromhydrin hergestellt. Zwecks Abspaltung der Acetylgruppen werden 3 g mehrere Tage lang mit 50 ccm einer 5-proz. Bromwasserstoffsäure geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die Flüssigkeit bleibt noch 14 Tage bei Zimmer-Temperatur stehen. Sie wird mit 6—7 g Silbercarbonat vom Brom-Ion befreit, filtriert und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Dabei bildet sich meistens etwas kolloides Silbersulfid, das über Tonerde abfiltriert wird. Das klare Filtrat wird im Vakuum bei 40° eingengt und der farblose Sirup einige Male mit absol. Alkohol aufgenommen und wieder konzentriert. Die Krystallisation beginnt nach einigen Tagen und ist bei öfterem Durchreiben nach etwa einer Woche beendet. Zur Entfernung klebriger Anteile wird mit kaltem absol. Alkohol angerieben, filtriert und aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt ungefähr 55% der theoretischen. Der Zucker schmilzt bei 134° unt. Zers. Er zeigt Mutarotation.

$[\alpha]_D^{17}$ (in Wasser, 10 Min. nach Auflösung) = $+1.75^0 \times 4.999/0.2002 \times 1.006 \times 0.50$
= $+86.9^0$. Nach 18 Stdn. sinkt die Drehung auf $+48.95^0$, welcher Endpunkt durch Zugabe eines Tropfens Ammoniak sofort erreicht wird.

4.400 mg Sbst.: 3.320 mg AgBr.

$C_6H_{11}O_5Br$ (242.92). Ber. Br 32.90. Gef. Br 31.91.

Der krystallisierte Zucker liegt in der α -Form vor, da er abwärts rotiert. Dementsprechend führt die Acetylierung in Essigsäure-anhydrid und Pyridin zu dem von F. Wrede¹⁹⁾ als α -Tetraacetyl-glucose-6-bromhydrin erkannten Produkt vom Schmp. 171°.

Diaceton-glucose-6-bromhydrin.

2.5 g Glucose-6-bromhydrin werden mit 75 ccm Aceton und 1.2 ccm konz. Schwefelsäure bis zum Eintritt der Lösung geschüttelt und noch 12 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Alsdann wird mit Soda neutralisiert, wobei die vorher braune Lösung hellgelb wird. Das Aceton wird im Vakuum verdampft und der zurückbleibende Sirup gleichzeitig mit Petroläther und Wasser behandelt, bis alles gelöst ist. Petroläther und Wasser werden gegenseitig einige Male ausgeschüttelt. Die Lösung in Petroläther wird mit Natriumsulfat getrocknet, eingengt und der Rückstand unter 1—2 mm destilliert. Bei 146° geht ein schwach gelb gefärbtes Öl über. Ausbeute gegen 1 g.

3.492 mg Sbst.: 5.686 mg CO₂, 1.883 mg H₂O. — 4.145 mg Sbst.: 1.040 mg Br.
 $C_{12}H_{19}O_5Br$ (322.92). Ber. C 44.60, H 5.88, Br 24.81. Gef. C 44.44, H 6.03, Br 25.09.

$[\alpha]_D^{18}$ (in Alkohol) = $+2.06^0 \times 3.1984/0.8114 \times 1.0 \times 0.1934$ = $+42.0^0$.

Die Verbindung ist in Wasser sehr wenig löslich; das Brom haftet sehr fest.

Monoaceton-glucose-6-bromhydrin.

Die im oben beschriebenen Versuch gewonnene wäßrige Lösung wird ausgeäthert. Im Wasser bleibt Glucose-6-bromhydrin zurück, das durch

¹⁸⁾ B. 45, 464 [1912].

¹⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. 115, 284 [1921].

Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden kann. Der Äther hinterläßt beim Verdunsten die schön krystallisierende Monoaceton-Verbindung, die mit kaltem Benzol ausgezogen und aus heißem Benzol umkrystallisiert wird. Schmp. 87°. Ausbeute 1.3 g.

5.270 mg Sbst.: 7.398 mg CO₂, 2.570 mg H₂O.

C₉H₁₅O₇Br (282.92). Ber. C 38.25, H 5.34. Gef. C 38.30, H 5.45.

$[\alpha]_D^{20}$ (in Wasser) = $-0.690 \times 3.1520 / 1.015 \times 1.0 \wedge 0.1640 = -13.1^0$.

Die Verbindung löst sich leicht in Wasser.

Monoaceton-diacetyl-glucose-6-bromhydrin.

1 g Monoaceton-Verbindung wird in dem Gemisch von 2 ccm Essigsäureanhydrid mit ebensoviel Pyridin in der Kälte acetyliert und das Reaktionsprodukt nach Eingießen in Wasser aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt bei 115°.

4.777 mg Sbst.: 7.450 mg CO₂, 2.070 mg H₂O.

C₁₃H₁₉O₇Br (365.95). Ber. C 42.50, H 5.17. Gef. C 42.53, H 4.85.

$[\alpha]_D^{20}$ (in Acetylentetrachlorid) = $-0.50^0 \wedge 2.874 / 1.574 \times 1.0 > 0.1284 = -7.11^0$.

Monoaceton-triacetyl-glucose.

1 g Monoaceton-diacetyl-glucose-6-bromhydrin wird mit 1 g Thalliumacetat in einer Mischung von Eisessig und Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr 8 Stdn. auf 155° erhitzt. Das überschüssige Thallium wird mit Eisessig, der sehr wenig Bromwasserstoff enthält, als Bromid genau ausgefällt und abfiltriert²⁰⁾. Das Filtrat wird eingengt, mit Alkohol öfters verdünnt, wieder eingengt und schließlich mit Wasser aufgenommen. Das krystallisierte Produkt wird in Benzol gelöst, mit Tonerde geklärt, eingengt und aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 72°. Durch Misch-Schmelzpunkt wurde die Monoaceton-triacetyl-glucose mit dem Triacetat der Monoaceton-glucose identifiziert.

Monoaceton-anhydro-glucose.

Das Bromatom der Diaceton-Verbindung konnte weder mit Kaliumacetat in Alkohol, noch mit Silberacetat oder toluol-sulfonsaurem Silber zu einer klar verlaufenden Umsetzung gebracht werden. Natriummethylat bewirkt Abspaltung von Bromwasserstoff und einer Aceton-Gruppe.

0.8 g Diaceton-glucose-6-bromhydrin werden mit der erkalteten Lösung von 0.5 g Natrium in 20 ccm Alkohol 6 Stdn. auf dem Wasserbade im Einschmelzrohr erhitzt. Es scheidet sich reichlich Natriumbromid ab. Der Inhalt des Rohres wird mit Wasser aufgenommen und mit Wasserdampf destilliert. Es geht ein farbloses Öl über, das mit Äther ausgeschüttelt und im Hochvakuum destilliert wird.

Das Produkt krystallisiert und ist identisch mit einer Monoacetonanhydro-glucose, die vorteilhafter auf folgendem Wege bereitet wird: 0.5 g Monoaceton-glucose-6-bromhydrin werden mit 0.8 g Silberoxyd in 30 ccm Aceton 8 Stdn. geschüttelt, bis die Brom-Reaktion der Lösung verschwunden ist. Nach Verdampfung des Acetons bleiben Krystalle zurück, die aus gewöhnlichem Äther umkrystallisiert werden. Schmp. 126°.

²⁰⁾ K. Freudenberg und G. Uthemann, B. 52, 1509 [1919].

4.591 mg Sbst.: 9.050 mg CO₂, 2.920 mg H₂O.

C₉H₁₄O₅ (202.0). Ber. C 53.50, H 6.94. Gef. C 53.76, H 7.07.

$[\alpha]_D^{18}$ (in Wasser) = $-1.29^0 \times 3.1286/1.006 \times 1.0 \times 0.1480 = -27.1^0$.

Silbercarbonat wirkt im Gegensatz zu Silberoxyd nicht auf das Monoaceton-glucose-6-bromhydrin ein.

Tetracetyl-glucosido-monoaceton-monoacetyl-glucose-6-bromhydrin.

1 g Monoaceton-glucose-6-bromhydrin und 2.7 g Aceto-brom-glucose (2 Mol.) werden in Chloroform, das über Phosphorpentoxyd getrocknet und destilliert war, gelöst und mit 3.5 g Silbercarbonat versetzt. Die Flüssigkeit wird 20 Stdn. geschüttelt. Sie ist alsdann frei von glucosidischem Brom (geprüft mit wäßrigem Silbernitrat; Brom in 6-Stellung gibt diese Reaktion nicht). Die Silbersalze werden abfiltriert, die chloroformische Lösung wird eingengt, mit Alkohol einige Male aufgenommen und wieder eingengt bis zur vollständigen Entfernung des Chloroforms. Dann wird mit kaltem und lauwarmem Wasser durchgerieben und jeweils abgessen. Der zurückbleibende Sirup wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Ausfällung versetzt und das Ganze in viel Eiswasser gegossen. Die Ausfällung wird nach öfterem Durchreiben und nochmaligem Lösen und Fällen fest. Das Produkt ist nicht zur Krystallisation zu bringen. Deshalb wird es mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin acetyliert. Nach 2-stdg. Stehen wird in Eiswasser gegossen und die bald erstarrende Masse aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 161⁰.

4.668 mg Sbst.: 2.170 mg H₂O, 7.830 mg CO₂.

C₂₅H₃₅O₁₅Br (655.22). Ber. C 45.80, H 5.39. Gef. C 45.74, H 5.20.

$[\alpha]_D^{17}$ (in Acetylentetrachlorid) = $-1.10^0 \times 1.9828/1.580 \times 0.50 \times 0.0434 = -63.6^0$.

Alle Versuche, das Brom zur Umsetzung zu bringen, sind gescheitert; insbesondere wurde Thalliumacetat angewandt in einer Lösung von Methylalkohol oder Essigsäure-Essigsäure-anhydrid.

Diaceton-glucose-6-jodhydrin.

1 g Diaceton-glucose-6-bromhydrin wird mit 0.5 g Natriumjodid in 10 ccm wasser-freiem Aceton 5 Stdn. im Einschmelzrohr auf 100⁰ erhitzt. Es tritt reichliche Abscheidung von Natriumbromid ein. Die Aceton-Lösung wird eingengt und ihr Rückstand destilliert. Unter 0.5 mm geht bei 110—120⁰ ein farbloses Öl über, das bald krystallisiert. Es wird aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 58⁰.

8.530 mg Sbst.: 5.455 mg AgJ.

C₁₂H₁₉O₅J (370.0). Ber. J 34.30. Gef. J 34.57.

$[\alpha]_D^{18}$ (in Alkohol) = $+1.67^0 \times 3.0230/0.9128 \times 1.00 \times 0.1790 = +30.9^0$.

Tetracetyl-glucosido-monoaceton-monoacetyl-glucose-6-jodhydrin.

1 g des acetylierten Bromproduktes wird mit 0.5 g Natriumjodid in 10 ccm wasser-freiem Aceton 8 Stdn. im Einschmelzrohr auf 100⁰ erhitzt. Das ausgeschiedene Natriumbromid wird abfiltriert, das Aceton verdampft und der zurückbleibende Sirup mit Wasser durchgerieben. Darauf wird mit Methylalkohol angerieben, filtriert und mit Äther gewaschen. Zur Analyse wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 186⁰.

8.760 mg Sbst.: 2.84 mg AgJ.

$C_{25}H_{35}O_{15}J$ (702.2). Ber. J 18.07. Gef. J 17.52.

$[\alpha]_D^{18}$ (in Acetylentetrachlorid) = $-1.12^0 \times 1.604/1.600 \times 0.5 \times 0.0278 = -80.8^0$.

Tetracetyl-glucosido-monoaceton-anhydro-glucose.

1 g der Jodverbindung wird mit 0.5 g Thalliumacetat in 10 ccm absol. Methylalkohol 72 Stdn. über kochendem Xylol auf 126⁰ erhitzt. Die jod-freie Lösung wird vom Thalliumjodid abfiltriert, der Methylalkohol verdunstet und der zurückbleibende Sirup mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin acetyliert. Dann wird mit Eiswasser verrieben und aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 106⁰.

Acetyl-Bestimmung: 0.1800 g Sbst.: 6.95 ccm $n/5$ -NaOH. — 0.1800 g Sbst.: 6.84 ccm $n/5$ -NaOH.

Ber. CO.CH₃ 32.40. Gef. CO.CH₃ 33.10, 32.61.

Die isomeren Benzal-methyl-glucoside.

28 g trocknes α -Methyl-glucosid, 21 g feingepulvertes, wasser-freies Chlorzink und 70 ccm Benzaldehyd werden 3 Stdn. geschüttelt. Die Masse wird mit kaltem Wasser, dann mit Petroläther gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 23 g Benzal-(α -methyl)-glucosid vom Schmp. 161—162⁰. Irvine und Scott geben für ihr „1“-Benzal- α -methyl-glucosid den gleichen Schmelzpunkt an. Dasselbe Verfahren wurde auf β -Methyl-glucosid angewendet. Schmp. der Benzalverbindung 205⁰. Alberda van Ekenstein gibt 194⁰ an²¹⁾. Aus 4 g β -Methyl-glucosid wurden 2 g Benzalverbindung erhalten. Zur Analyse wurde aus Wasser umkrystallisiert

4.307 mg Sbst. (Schmp. 205⁰): 9.47 mg CO₂, 2.39 mg H₂O.

$C_{14}H_{18}O_6$ (282.1). Ber. C 59.57, H 6.38. Gef. C 59.97, H 6.21.

Dimethyl-benzal-(α - und β -methyl)-glucosid.

Beide Benzal-methyl-glucoside wurden methyliert. Die α -Verbindung, Schmp. 122—123⁰, stimmt mit der von Irvine und Scott beschriebenen überein. Das Dimethyl-benzal- β -methyl-glucosid ist neu. Schmp. 134⁰.

4.470 mg Sbst. (Schmp. 134⁰): 10.11 mg CO₂, 2.78 mg H₂O.

$C_{16}H_{22}O_6$ (310.2). Ber. C 61.93, H 7.15. Gef. C 61.68, H 6.96.

$[\alpha]_D^{25} = -0.40^0 \times 1.524/0.50 \times 0.793 \times 0.0252 = -61.0^0$ in Alkohol.

Benzal-3-methyl-[methyl-glucosid].

Die krystalline 3-Methyl-glucose wird mit Methylalkohol, der 0.5% Chlorwasserstoff enthält, 48 Stdn. auf 100⁰ erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterbleibt ein Gemisch der α - und β -Glucoside, das nicht getrennt wird. Der Sirup wird mit Benzaldehyd und Chlorzink wie das α -Methyl-glucosid behandelt. Aus der wäßrigen Lösung krystallisiert beim Abkühlen eine Substanz vom Schmp. 133⁰, der bei weiterem Umkrystallisieren unverändert bleibt.

4.503, 4.546 mg Sbst.: 10.11, 10.16 mg CO₂, 2.72, 2.70 mg H₂O.

$C_{15}H_{20}O_6$ (296.2). Ber. C 60.77, H 6.82. Gef. C 61.22, 60.95, H 6.76, 6.65.

$[\alpha]_D^{25} = +0.99^0 \times 1.184/0.50 \times 0.0298 \times 1.601 = +49.1^0$ in Acetylentetrachlorid.

²¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **25**, 153 [1906].

Ein Anteil, der in heißem Wasser unlöslich ist, wird aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 164°. Es ist anzunehmen, daß diese höher schmelzende Form die β -Verbindung ist.

4.702 mg Sbst.: 10.46 mg CO₂, 2.79 mg H₂O:

C₁₅H₂₀O₆ (296.2). Ber. C 60.77, H 6.82. Gef. C 60.67, H 6.64.

$[\alpha]_D^{22} = -0.49^\circ \times 1.225/0.50 \times 1.601 \times 0.0192 = -39.1^\circ$ in Acetylentetachloid.

Zur Methylierung diente das Gemisch der α - und β -Verbindung. Aus Alkohol krystallisierte zuerst das Benzal-dimethyl- $[\beta$ -methyl-glucosid], aus den Mutterlaugen wurde die α -Verbindung isoliert. Beide stimmen im Schmelzpunkt (Mischprobe) mit den aus Benzal- $[\alpha$ - und β -methyl]-glucosid bereiteten Methylierungsprodukten überein.

Reduktive Abspaltung des Benzaldehyds: 0.3 g Benzal- $(\alpha$ -methyl)-glucosid (Schmp. 161–162°) werden in 20 ccm 50-proz. Äthylalkohol gelöst und in Gegenwart von 0.2 g Platinmohr hydriert. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum eingedampft, der krystalline Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtriert und wieder zur Krystallisation gebracht. Er besteht aus α -Methyl-glucosid.

Tetracetyl-glucosido-benzal- $(\alpha$ -methyl)-glucosid.

27 g Aceto-brom-glucose, 20 g Benzal- $(\alpha$ -methyl)-glucosid (Schmp. 161–162°) und 20 g trocknes Silbercarbonat werden in 160 ccm reinem Chloroform über Nacht geschüttelt. Wenn das Brom gebunden ist, wird filtriert, im Vakuum eingengt und zur Entfernung von Benzal-methyl-glucosid und Tetracetyl-glucose mit heißem Wasser ausgezogen. Der zähe Rückstand krystallisiert aus Methylalkohol in feinen Nadeln. Schmp. 232°. Ausbeute 4.7 g.

Zur Benzal-Bestimmung wird im Kohlensäure-Strom mit 3-proz. Schwefelsäure gekocht, der gebildete Benzaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben, als Phenylhydrazon gefällt und zur Wägung gebracht. Zur Probe wurde der Benzaldehyd im Benzal- $(\alpha$ -methyl)-glucosid bestimmt.

0.2550 g, 0.3294 g Sbst.: 0.1738, 0.2276 g Benzal-phenylhydrazon.

Ber. Benzaldehyd 37.6. Gef. Benzaldehyd 36.9, 37.4.

4.806, 4.750 mg Sbst.: 9.60, 9.49 mg CO₂, 2.72, 2.60 mg H₂O. — 3.125, 3.585 mg Sbst.: 1.325, 1.495 mg AgJ. — 0.3644 g Sbst.: 12.16 ccm $n/5$ -NaOH²². — 0.5546 g Sbst.: 0.1760 g Benzal-phenylhydrazon.

C₂₈H₃₈O₁₅ (612.3).

Ber. C 54.90, H 5.93, OCH₃ 5.07, CO.CH₃ 28.1, C₆H₅.CHO 17.31.

Gef. „ 54.48, 54.49, „ 6.33, 6.13, „ 5.60, 5.51, „ 28.7, „ 17.16.

$[\alpha]_D^{22}$ in Chloroform = +0.36° \times 2.56/0.0264 \times 0.50 \times 1.479 = +47°.

Glucosido-benzal- $(\alpha$ -methyl)-glucosid.

1 g Tetracetylverbindung wird in 30 ccm reinem Chloroform gelöst, in Kältemischung mit einer Lösung von 0.1 g Natrium in 5 ccm Methylalkohol und alsdann mit 5 ccm Wasser versetzt²³). Da das Reaktionsprodukt in Wasser und Chloroform nahezu unlöslich ist, läßt es sich sofort abfiltrieren. Es wird aus wenig heißem Wasser oder 50-proz. Methylalkohol

²²) Acetyl-Bestimmung: A. 433, 230 [1923].

²³) Nach G. Zemplén, B. 59, 1254 [1926].

in feinen, biegsamen Nadeln gewonnen. Schmp. 245°. Fehlings Lösung wird nicht reduziert. Ausbeute 0.6 g.

4.197 mg Sbst.: 8.33 mg CO₂, 2.42 mg H₂O.

C₂₀H₂₈O₁₁ (444.2). Ber. C 54.03, H 6.35. Gef. C 54.13, H 6.45.

Glucosido-β-2- oder -3-(α-methyl)-glucosid (XI oder XII).

0.5 g der Benzalverbindung werden mit 3 ccm 1-proz. Salzsäure unter Kohlendioxyd 1 Stde. auf 100° erhitzt. Der abgeschiedene Benzaldehyd wird ausgeäthert, die wäßrige Schicht mit Silbercarbonat von Chlorwasserstoff befreit und im Vakuum eingedampft. Der sirupöse Rückstand krytallisiert aus heißem Methylalkohol in langen, verfilzten Nadeln. Schmp. 252° unt. Zers. Fehlings Lösung wird nicht reduziert. Mit Hefe entsteht kein reduzierender Zucker.

4.848 mg Sbst.: 7.75 mg CO₂, 2.74 mg H₂O. — 3.350, 3.180 mg Sbst.: 2.140, 2.005 mg AgI.

C₁₃H₂₄O₁₁ (356.2). Ber. C 43.80, H 6.79, OCH₃ 8.70. Gef. C 43.60, H 6.33, OCH₃ 8.44, 8.33.

[α]_D²⁰ in Wasser = +4.07° × 0.902/1.00 × 0.0576 × 1.026 = +62.1°. Eine zweite Bestimmung an einem anderen Präparat ergab +62.7°.

270. Karl Freudenberg, Max Harder und Laura Markert: Bemerkungen zur Chemie des Lignins. (VII. Mitteilung über Lignin und Cellulose¹⁾.)

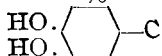
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 19. Juli 1928.)²⁾

Über die Kalischmelze des Lignins finden sich widersprechende Angaben. Mehrfach sind Ausbeuten an Protocatechusäure von 20—30% behauptet worden. Da die Reinigung der Protocatechusäure, insbesondere die Abtrennung der Oxalsäure, schwierig ist und die colorimetrische Bestimmung leicht zu Irrtümern Anlaß gibt, haben wir Reihenversuche angestellt, in denen wir die Protocatechusäure in Eisenchlorid-Lösung spektralphotometrisch und nach Überführung in Veratrumsäure gewichtsanalytisch bestimmt haben.

Wir finden, um das Ergebnis vorweg zu nehmen, nur gegen 5%; wenn der nicht vermeidbare und nachweisliche Verlust hinzugezählt wird, so kann behauptet werden, daß etwa 9—10% Protocatechusäure nebst Spuren von Brenzcatechin gebildet werden.

Frühere irrümliche Angaben rühren daher, daß niemals reine Protocatechusäure zur Wägung oder colorimetrischen Bestimmung gebracht wurde. Für die Chemie des Lignins hat das Ergebnis insofern Bedeutung, als eine größere Ausbeute allerdings von maßgebender Wichtigkeit gewesen wäre; das berichtigte Ergebnis bedeutet lediglich, daß mindestens 8% des Willstätter-Lignins aus dem Gerüst der Protocatechusäure



¹⁾ 5. u. 6. Mitteil. (Cellulose): A. 460, 288, 461, 130 [1928]; 4. Mitteil. B. 60, 581 [1927].

²⁾ Am 2. Juni 1928 der Heidelberger Akademie der Wissenschaften vorgelegt.