

den Eisenpentacyan-Komplex⁶⁾ und besonders für das Rhodium⁷⁾ sind aber sogar die Stabilitäts-Bedingungen für die Bindung einer gleichen Anzahl von Molekülen CO und NO nahezu dieselben. Die Stabilität wird von der räumlichen Lagerung um das Zentralatom und im Sinne der Sidgwick'schen Theorie auch davon abhängen, ob der Komplex eine Elektronen-Anordnung hat, welche derjenigen einer Edelgas-Konfiguration nahesteht. Dieser Parallelismus weist wieder darauf hin, daß die NO-Gruppen in diesen Verbindungen als Neutralteile fungieren. Sonst müßte man den Parallelismus zwischen CO und NO so deuten, daß CO ein Analogon des NO'-Ions wäre. Letzteres kann nur in sehr gezwungener Weise geschehen und steht in völligem Widerspruch mit den Anschauungen über die Natur der Carbonyle, die gegenwärtig mehr und mehr zur Geltung kommen, nach welcher in den Carbonylen die Bindung zwischen Metall und Kohlenoxyd eine rein koordinative ist, was man auch als Nullwertigkeit im elektrochemischen Sinne bezeichnen kann⁸⁾. Gegen eine Struktur-Formulierung der Carbonyle spricht auch, daß in gemischten Carbonylen, so z. B. bei Kupfer⁹⁾ und Silber¹⁰⁾, CO durch C₂H₄ vertreten werden kann.

106. Fritz Micheel: Über das Galaktosan (α 1.5) (β 1.6). (Zucker-anhydride, I. Mitteil.).

[Aus d. Allgem.-Chem. Laborat. d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 2. Februar 1929.)

Von den bisher bekannten Zucker-anhydriden¹⁾ sind das Laevoglucosan, sowie das α -Glucosan in krystallisierter Form erhalten und in ihrer Konstitution als Glucosan (α 1.5) (β 1.6)²⁾ bzw. Glucosan (α 1.2) (α 1.5)³⁾ erkannt

⁶⁾ Manchot, B. **45**, 2869 [1912].

⁷⁾ Manchot und Pflaum, B. **60**, 2180 [1927].

⁸⁾ Manchot und Gall, B. **59**, 1060 [1926].

⁹⁾ Manchot und Brandt, A. **370**, 286 [1909].

¹⁰⁾ Manchot, König und Gall, B. **57**, 1157 [1924], **60**, 2183 [1927]; Lommel und Engelhardt, B. **57**, 254 [1924].

¹⁾ Der Name „Zucker-anhydrid“ oder -osan wird zweckmäßig — vergl. Bergmann, B. **58**, 2650 [1925], Josephson, B. **62**, 313 Anm. 2 [1929] (Anm. bei d. Korrektur) — solchen Wasser-Abspaltungsprodukten der Zucker vorbehalten, bei denen der Wasser-Austritt zwischen dem Hydroxyl am C¹-Atom und irgendeinem der Hydroxyle unter Bildung eines zweiten inneren Acetalringes erfolgt. Zucker-anhydride geben im intakten Zustande nicht mehr die charakteristischen Zucker-Reaktionen. Davon sind zu unterscheiden a) die „Anhydro-zucker“, bei denen der Wasser-Austritt unter Bildung eines O-Ringes zwischen 2 Hydroxylen erfolgt, von denen keines am C¹-Atom sitzt. Sie zeigen daher die Zucker-Reaktionen. Zu ihnen gehören z. B. die Anhydro-glucose (α 1.5) (β 1.6) von E. Fischer und Zach, die Chitose u. a., b) die unter Wasser-Abspaltung zwischen 2 benachbarten Hydroxylen entstehenden ungesättigten Zucker. Man bezeichnet sie nach Helferich, B. **61**, 1826 [1928], durch Anhängen der Silbe -en an den Namen des Zuckers. Dem Glucal käme dann als einem Derivat der 2-Desoxy-glucose die Bezeichnung 2-Desoxy-glucoseen (α 1.2) (α 1.5) zu.

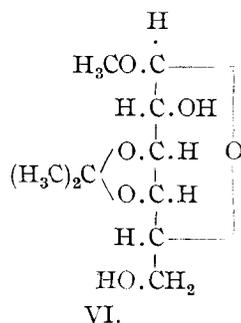
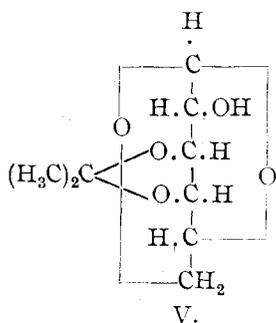
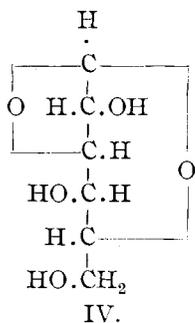
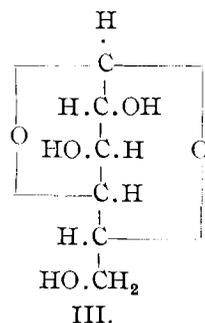
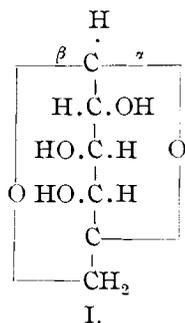
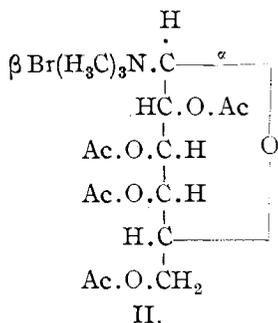
²⁾ Irvine und Oldham, Journ. chem. Soc. London **119**, 1756 [1921], **127**, 2729 [1925]; Karrer und Smirnoff, Helv. chim. Acta **5**, 124 [1922].

³⁾ Cramer und Cox, Helv. chim. Acta **5**, 884 [1922]; das α -Glucosan wurde von Pictet und Castan, Helv. chim. Acta **3**, 645 [1920], krystallisiert erhalten, von späteren Bearbeitern nicht wieder; vergl. P. Brigl, Ztschr. physiol. Chem. **122**, 256 [1922].

worden. Auch ein von P. Brigl beschriebenes Glucose-anhydrid-acetat wurde als 3.4.6-Triacetyl-glucosan(α 1.2)(α 1.5)⁴⁾ bestimmt. Die übrigen, meist nicht kristallisierten Zucker-anhydride werden größtenteils als Analoge des Glucosans mit labilem 1.2-Ring gedeutet⁵⁾.

Im Folgenden wird ein krystallinisches Galaktose-anhydrid beschrieben, dem sehr wahrscheinlich die Konstitution eines Galaktosans (α 1.5)(β 1.6) (I) zukommt. Die Synthese wurde nach einem Verfahren durchgeführt, nach dem auch das Laevoglucosan zugänglich ist⁶⁾. Die α -Aceto-bromgalaktose setzt sich mit Trimethylamin zum Tetracetyl-galaktosido-trimethylammoniumbromid (II) um, dem auf Grund seiner Drehung wahrscheinlich β -Konfiguration zukommt. Beim Behandeln mit Alkali in der Wärme erfolgt Verseifung und unter Abspaltung von Trimethylamin und Bromwasserstoff Anhydrid-Bildung.

Ausgehend von einem Galaktose-Derivat mit (α 1.5)-Ring sind 3 Anhydride der Galaktose möglich, und zwar kann der β -Sauerstoffring das C-Atom 1 mit dem C-Atom 3 (Formel IV), 4 (III) oder 6 (I) verbinden.



Bei der Bildung des Laevoglucosans nach dem gleichen Verfahren sind wegen der epimeren Stellung des 4-Hydroxyls nur die den Formeln IV und I entsprechenden Anhydride möglich.

⁴⁾ Brigl, Ztschr. physiol. Chem. **122**, 245 [1922]; Hickinbottom, Journ. chem. Soc. London **1928**, 3140.

⁵⁾ z. B. Pictet und Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **4**, 613 [1921], **5**, 444 [1922], **6**, 129 [1923], **7**, 295, 708 [1924], **9**, 809 [1926].

⁶⁾ Karrer und Smirnoff, Helv. chim. Acta **4**, 817 [1921].

Nimmt man den 1.5-Ring als ungespannt an (das ist der Fall, wenn für den Winkel der Sauerstoff-Valenzen der wahrscheinliche Wert von 110° gesetzt wird⁷⁾, und verlegt man die gesamte Spannung in den zu schließenden Ring, so berechnet sich für den 1.3-Ring eine Spannung von etwa 110° , für den 1.4-Ring von etwa 70° und für den 1.6-Ring von etwa 40° ⁸⁾. I dürfte also wegen seiner geringen Spannung am beständigsten sein. Auch III zeigt eine mäßige Spannung (von der Größenordnung des Camphers 77°).

Bei der Laevoglucosan-Synthese wurde ein der Formel IV entsprechendes Isomeres nicht beobachtet. Die Versuche an der Galaktose sollten zeigen, ob neben dem Anhydrid I sich noch das Anhydrid III würde isolieren lassen, ohne daß dabei eine Parallele zwischen Ringspannung und Neigung zur Ringbildung vorausgesetzt wurde. (Beim Anhydrid I ist ein primäres Hydroxyl (C⁶), beim Anhydrid III ein sekundäres (C⁴) an der Ringbildung beteiligt.) Das Ergebnis ist, daß trotz weitgehender Variation der Anhydrierungs-Bedingungen nur das Anhydrid I (α 1.5) (β 1.6) erhalten werden konnte⁹⁾.

Das Galaktosan (α 1.5) (β 1.6) bildet große Prismen und zeigt den für einen Monosaccharid-Abkömmling recht hohen Schmelzpunkt 221° . In wäßriger Lösung hat es das einfache Molekulargewicht $C_6H_{10}O_5$. Es ist beständig gegen Brom und Permanganat und reduziert Fehlingsche Lösung auch bei längerem Kochen nur in Spuren. Durch verdünnte Säuren wird es in der Kälte nicht hydrolysiert, bei längerem Kochen jedoch vollständig. Mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht beim Kochen ein Gemisch von α - und β -Methyl-galaktosid. Das Anhydrid ist also recht beständig gegen chemische Angriffe. Auch bei der Destillation von β -Galaktose im Hochvakuum lassen sich aus dem Destillat nach dem Impfen mit dem Anhydrid geringe Mengen einer krystallisierten Substanz abscheiden, die sich nach Schmelzpunkt und Drehung als identisch mit dem Galaktosan erwies.

Die große Beständigkeit des Anhydrids spricht entschieden gegen Formel IV. Die Entscheidung zugunsten von Formel I konnte auf folgendem Wege getroffen werden: Das Galaktosan läßt sich in Aceton mit wasserfreiem Kupfersulfat als Katalysator in nahezu quantitativer Ausbeute in eine gut krystallisierende Aceton-Verbindung überführen, also unter so milden Bedingungen, daß eine Ringverschiebung unwahrscheinlich ist. Spaltet man überdies das Aceton mit 1-proz. Salzsäure (durch die das Galaktosan selbst nicht verändert wird) wieder ab, so erhält man das Anhydrid zurück. Nun kann von den Anhydriden I, III und IV nach den bisherigen Erfahrungen nur I unter diesen Bedingungen eine Aceton-Verbindung geben (V), da nur bei I 2 Hydroxyle an benachbarten Kohlenstoffatomen in *cis*-Stellung vorhanden sind. Anhydrid II scheidet vollkommen aus, da eine

⁷⁾ vergl. Fücken, Ztschr. Elektrochem. **26**, 381 [1920].

⁸⁾ Die „Spannung“ ist durch den Winkel ausgedrückt, um den die ringschließenden Valenzen aus ihrer normalen Lage geneigt werden müßten. Die angegebenen Zahlen stellen nur die relative Größenordnung der Spannung dar, weil zur Vereinfachung der Durchmesser des O-Atomes gleich dem des C-Atomes angenommen wurde.

⁹⁾ Auch bei Anhydrierung des Galaktosido-trimethylammoniumbromids wurde nur das Galaktosan (α 1.5) (β 1.6) erhalten.

Verknüpfung von *trans*-Hydroxylen durch Aceton bei 5- und 6-Ringen nicht stattfindet¹⁰⁾.

Das Anhydrid IV könnte vielleicht eine Aceton-Verbindung unter Verknüpfung der Hydroxyle 4 und 6 geben¹¹⁾. Es ist aber nicht anzunehmen, daß für diese Kondensation Kupfersulfat als Katalysator genügen würde¹²⁾. Außerdem spricht das Verhalten des erhaltenen Anhydrids ja gegen Formel IV.

Trifft Formel V für das Aceton-galaktosan zu, so muß man auch von Galaktosiden der 1.5-Galaktose erwarten, daß sie mit der gleichen Leichtigkeit eine Aceton-Verbindung bilden, denn auch bei ihnen sind die *cis*-Hydroxyle 3 und 4 vorhanden. Zum Vergleich wurde das β -Methyl-galaktosid daraufhin untersucht. Es bildet unter den gleichen Bedingungen wie das Galaktosan eine kristallisierte Monoaceton-Verbindung, der die Formel VI zukommen dürfte. Durch Abspaltung des Acetons mit 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure erhält man das β -Methyl-galaktosid zurück. Sowohl das Monoaceton-methyl-galaktosid als auch das Aceton-galaktosan sind für die Darstellung partiell substituierter Galaktose-Derivate geeignet.

Das Aceton-galaktosan hat nur eine freie Hydroxylgruppe am C-Atom 2. Es läßt sich nach den üblichen Verfahren mit Aceto-bromglucose zur Aceton-Verbindung eines Disaccharid-tetracetates kondensieren, das jedoch bisher nur in amorpher Form erhalten wurde.

Die vorliegende Arbeit wurde, mit Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der ich auch an dieser Stelle meinen ergebenen Dank ausspreche.

Beschreibung der Versuche.

Die β -Pentacetyl-galaktose wurde, ähnlich dem für β -Pentacetylglucose üblichen Verfahren, aus 2 Tln. Galaktose, 1 Tl. entwässertem Natriumacetat und 10 Tln. Essigsäure-anhydrid dargestellt und einmal aus Alkohol umkristallisiert, die Aceto-bromgalaktose nach dem in der Literatur¹³⁾ angegebenen Verfahren bereitet.

Tetracetyl-galaktosido(1.5)-trimethylammoniumbromid (II).

20 g Aceto-bromgalaktose werden mit einem Gemisch von 7.5 g absol. Alkohol, 7.5 g Benzol und 7.5 g Trimethylamin bei 0° übergossen. Es tritt sehr bald Auflösung unter Erwärmung und Dunkelfärbung ein. Beim Stehen über Nacht scheidet sich mitunter ein beträchtlicher Teil des Reaktionsproduktes in derben Krystallen ab. Diese können abgesaugt und durch Nachwaschen mit Aceton gereinigt werden. Die Mutterlauge oder, sofern sich nichts abgeschieden hat, die Gesamtlösung, werden im Vakuum eingedampft unter Vorschaltung einer mit Kältemischung gekühlten Vorlage mit verd. HCl (um das recht wertvolle Trimethylamin zurückzugewinnen). Der zurückbleibende Krystallbrei wird zur Vertreibung des noch anhaftenden

¹⁰⁾ vergl. Böeseken und Derx, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 519 [1921]; Böeseken, B. **56**, 2419 [1923].

¹¹⁾ Diaceton-xylose: Haworth und Porter, Journ. chem. Soc. London **1928**, 611.

¹²⁾ vergl. dazu Ohle, B. **61**, 1209 [1928].

¹³⁾ E. Fischer und Armstrong, B. **35**, 838 [1902].

Trimethylamins mehrmals in Chloroform gelöst und die Lösung im Vakuum eingedampft. Umkrystallisiert aus Aceton, farblose Nadeln. Ausbeute 13 g reine Substanz. Schmp. 173° (unt. Zers.). Aus den Mutterlaugen-Sirupen läßt sich noch etwas Material gewinnen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Äther, Petroläther.

0.1259 g Sbst.: 0.2011 g CO₂, 0.0693 g H₂O. — 0.1366 g Sbst.: 3.62 ccm N (20°, 745.2 mm). — 4.181 mg Sbst.: 1.621 mg AgBr.

C₁₇H₂₈O₉NBr (470.1). Ber. C 43.41, H 6.01, N 2.98, Br 17.60.
Gef. „ 43.58, „ 6.16, „ 3.02, „ 16.50.

$[\alpha]_D^{20} = (100 \times 0.94^0) : (1 \times 3.015) = +31.1^0$ (Chloroform).

Galaktosan (α 1.5) (β 1.6) (I).

33 g Tetracetyl-galaktosido-trimethylammoniumbromid werden in eine auf dem siedenden Wasserbade erwärmte Lösung von 120 g kryst. Baryt in 150 ccm Wasser gegeben. Sofort tritt lebhafte Entwicklung von Trimethylamin ein. Nach 110—130 Min. ist die Reaktion beendet. Es wird einige Zeit zur Entfernung des Trimethylamins evakuiert, dann mit CO₂ neutralisiert und abfiltriert. Zur Entfernung geringer Mengen von Br-Ionen wird mit Ag₂CO₃ geschüttelt, filtriert, etwas in Lösung gegangenes Silber mit H₂S gefällt und wieder filtriert. Die Lösung wird dann im Vakuum eingedampft (Bad-Temperatur 30—35°) und dem aus Bariumacetat und dem Anhydrid bestehenden Rückstand letzteres durch mehrfache Extraktion mit wenig kaltem 85-proz. Alkohol entzogen. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser auf etwa das doppelte Volumen verdünnt und das in Lösung befindliche Barium-Ion mit Oxalsäure möglichst weitgehend gefällt. Der nach dem Abfiltrieren und Eindampfen hinterbleibende Sirup krystallisiert allmählich, nach dem Impfen sofort. Umkrystallisiert aus Essigester, lange Prismen. Ausbeute 5.9 g (52%). Schmp. 220—221°. Fehlingsche Lösung wird nur nach längerem Kochen schwach reduziert. Brom greift nicht an, Kaliumpermanganat nur nach längerem Stehen. Leicht löslich in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, schwer in Aceton und Essigester.

0.1057 g Sbst.: 0.1725 g CO₂, 0.0572 g H₂O.

C₈H₁₀O₅ (162.08). Ber. C 44.43, H 6.22. Gef. C 44.52, H 6.07.

$[\alpha]_D^{20} = -(100 \times 0.47^0) : (1 \times 2.14) = -21.9^0$ (Wasser).

$$M = K \times \frac{0.1065}{12.04 \times 0.094} = 174 \text{ (Wasser).}$$

Aus dem nicht krystallisierenden Restsirup der Essigester-Mutterlaugen lassen sich noch durch Acetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid 2.6 g kryst. Galaktosan-triacetat gewinnen. (Gesamtausbeute an Anhydrid also 66% d. Th.).

Galaktosido(1.5)-trimethylammoniumbromid.

10 g Tetracetyl-galaktosido-trimethylammoniumbromid werden in 30 ccm Wasser gelöst, mit 1 ccm Bromwasserstoffsäure (1.78-proz.) versetzt und 2 Std. auf dem Wasserbade erhitzt, dann im Vakuum eingedampft. Der sirupöse Rückstand wird in warmem absol. Alkohol gelöst. Beim Stehen im Eisschrank scheiden sich farblose Nadeln ab, 5.4 g. Nochmal aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 162—164°.

0.1222 g Sbst.: 4.61 ccm N (17°, 752.1 mm). -- 6.382 mg Sbst.: 3.924 mg AgBr.
-- 6.052 mg Sbst.: 3.793 mg AgBr.

$C_9H_{20}O_5NBr$ (302.14). Ber. N 4.64, Br 26.45. Gef. N 4.39, Br 26.16, 26.67.

$$[\alpha]_D^{20} = + (100 \times 0.60^0) : (1 \times 1.595) = + 37.6^0 \text{ (Wasser).}$$

2.3.4-Triacetyl-galaktosan (α 1.5) (β 1.6).

Durch Acetylieren des Galaktosans mit Pyridin-Essigsäureanhydrid erhalten. (Auch aus den Restsirupen der Galaktosan-Darstellung.) Gereinigt durch Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 70–80°). Schmp. 73–74°.

0.1054 g Sbst.: 0.1917 g CO_2 , 0.0527 g H_2O . -- 0.1837 g Sbst. verbrauchen 18.98 ccm n_{110}^{20} -NaOH.

$C_{12}H_{18}O_8$ (288.19). Ber. C 49.99, H 5.59, Essigsäure 62.5.

Gef. „ 50.39, „ 5.59, „ 62.02.

$$[\alpha]_D^{20} = - (100 \times 0.07^0) : (1 \times 1.235) = - 5.7^0 \text{ (Chloroform).}$$

3.4-Isopropyliden-galaktosan (α 1.5) (β 1.6) (V).

1 g Anhydrid wird mit 250 ccm trockenem Aceton und 5 g wasserfreiem Kupfersulfat auf der Maschine geschüttelt. Nach 2–3 Tagen wird abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Der krystallisierte Rückstand wird aus Benzol umkrystallisiert, Ausbeute 1.15 g, sehr lange, dünne Nadeln, Schmp. 151–152°. Das Gelingen der Acetonierung ist abhängig von der Reinheit des Kupfersulfats.

0.1110 g Sbst.: 0.2165 g CO_2 , 0.0652 g H_2O . -- 0.0820 g Sbst. verbraucht. 23.76 ccm n_{110}^{20} -Jodlösung¹⁴⁾.

$C_9H_{14}O_5$ (202.15). Ber. C 53.45, H 6.98, Aceton 28.72.

Gef. „ 53.21, „ 6.57, „ 28.25.

$$[\alpha]_D^{20} = - (100 \times 0.96^0) : (1 \times 1.555) = - 61.7^0 \text{ (Wasser).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = - (100 \times 1.03^0) : (1 \times 1.405) = - 73.3^0 \text{ (Chloroform).}$$

Abspaltung des Acetons: 0.3152 g Sbst. werden in 10 ccm 1-proz. wäßriger Salzsäure gelöst. Die Drehung geht von -54.3^0 (5 Min. nach der Lösung) auf -19.4^0 (nach 2 Stdn.) zurück. Neutralisiert durch Schütteln mit Silbercarbonat, Eindampfen im Vakuum und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Essigester. Schmp. 221–222°. Misch-Schmp. mit Galaktosan: 220–221°.

Spaltung des Galaktosans (α 1.5) (β 1.6).

0.1440 g Galaktosan werden in 10 ccm 2-proz. methylalkohol. Salzsäure gelöst und die Lösung 15 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Der Drehwert ($[\alpha]_D^{19} = -24.3^0$) ändert sich in 15 Stdn. nicht. Nach 5-stdg. Kochen am Rückflußkühler beträgt $[\alpha]_D = -62^0$. (Das Gleichgewicht von α - und β -Methyl-galaktosid in 1.01-n. methylalkohol. HCl zeigt $[\alpha]_D = +64^{015)}$). Mit $BaCO_3$ neutralisiert und im Vakuum eingedampft. Durch Auskochen mit Essigester wird dem Rückstand das α -Methyl-galaktosid entzogen. 2-mal aus Essigester umkrystallisiert. Schmp. 111–112°. Misch-Schmp. ebenso.

¹⁴⁾ Aceton-Bestimmung nach Messinger mit den von Freudenberg, Dürr und v. Hochstetter, B. 61, 1737 [1928], sowie von Elsner, B. 61, 2364 [1928], angegebenen Abänderungen.

¹⁵⁾ Jungius, Ztschr. physikal. Chem. 52, 97 [1905].

3.4-Isopropyliden- β -methyl-galaktosid (1.5) (VI).

0.9 g β -Methyl-galaktosid werden in 220 ccm trockenem Aceton gelöst und mit 4 g wasser-freiem Kupfersulfat 4 Tage geschüttelt. Dann wird mit Kieselgur geklärt, abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Der krystallisierte Rückstand wird aus Benzol umgelöst, Nadeln. Leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol, Schmp. 134–135°.

6.226 mg Sbst.: 6.292 mg AgJ (Mikro-methoxy). — 0.0746 g Sbst. verbraucht. 18.64 ccm n_{10}^J -Jodlösung.

$C_{10}H_{18}O_6$ (234.18). Ber. OCH_3 13.25, Aceton 24.79. Gef. OCH_3 13.36, Aceton 24.18.

$$[\alpha]_D^{17} = +(100 \times 0.24) : (1 \times 1.145) = +20.96^\circ \text{ (Wasser).}$$

Abspaltung des Acetons: 0.1211 g der Aceton-Verbindung werden in 1 ccm Methylalkohol gelöst und 9 ccm methylalkoholische Salzsäure zugegeben, so daß die Säure-Konzentration 1% ist. Die Drehung fiel von $[\alpha]_D^{14} = +5^\circ$ (30 Sek. nach der Säure-Zugabe) in 4 Min. auf -13.2° (Endwert). Mit Silbercarbonat neutralisiert, mit Kieselgur geklärt, filtriert und im Vakuum eingedampft. Der krystallisierte Rückstand wird aus absol. Alkohol umgelöst und durch Drehung, Schmp. 176–177° und Misch-Schmp. (keine Depression) mit β -Methyl-galaktosid identifiziert. $[\alpha]_D^{15} = \pm 0^\circ$ (Wasser).

Darstellung des Galaktosans (α 1.5) (β 1.6) aus β -Galaktose.

5.8 g β -Galaktose ($[\alpha]_D = +56.7^\circ$ in Wasser, 3 Min. nach der Lösung) werden im Hochvakuum (0.1 mm) erhitzt. Bei 270° Luftbad-Temperatur beginnt unter Zersetzung die Destillation eines gelben Öls ($p = 3$ mm). Die Temperatur muß allmählich bis auf 360° gesteigert werden. Das wasserhaltige Destillat wird über Schwefelsäure eingengt und scheidet nach dem Impfen mit Galaktosan (α 1.5) (β 1.6) eine geringe Menge Krystalle ab. Nach 3 Wochen wird auf Ton gestrichen. Die Krystalle werden aus Essigester umgelöst. Schmp. 218–220°. (Misch-Schmp. 219–220°.)

$$[\alpha]_D^{14} = -(100 \times 0.14) : (0.5 \times 1.354 \times 1.0056) = -20.5^\circ \text{ (Wasser).}$$

107. K. v. Auwers:

Über die Struktur einiger phenylierter Olefine.

(Eingegangen am 5. Februar 1929.)

In ihrer Arbeit¹⁾ „Über Produkte der Addition von Alkalimetall an mehrfache Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen“ bezeichnen Schlenk und Bergmann es als „eine sich späterhin immer wieder bestätigende Regel, daß ein ungesättigtes Kohlenstoffatom zur Natrium-Addition dann geneigt ist, wenn es mit Arylgruppen verknüpft ist“. Zwar haben die Autoren selber bei einer ganzen Reihe von Styrol-Derivaten ein ihren Erwartungen nicht entsprechendes Verhalten festgestellt, sie sind aber von der Allgemeingültigkeit jener Regel so überzeugt, daß sie zur Beseitigung aller Widersprüche die bisherigen Formeln der fraglichen Verbindungen abändern zu dürfen glauben.

¹⁾ A. 463, 2 [1928].