

lisierte beim langsamen Abkühlen doch die Form vom Schmp.  $179^{\circ}$  aus. Wenn aber eine kochende gesättigte Lösung in Eisessig geimpft und dann vorsichtig mit Wasser versetzt wurde, so krystallisierte aus der kochenden Lösung die höher schmelzende Form. Wurde die Lösung nicht verdünnt, sondern nach dem Impfen abgekühlt, so erhielt man eine Mischung der beiden Formen.

Vielleicht sind also die Verhältnisse ähnlich wie beim Schwefel. Die bei  $191^{\circ}$  schmelzende Form des 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyls ist dann über  $\pm 100^{\circ}$  die stabile Modifikation, während die bei  $179^{\circ}$  schmelzende Form bei niedriger Temperatur stabil ist. Schließlich möchte ich noch auf die engen Beziehungen zu dem ebenfalls dimorphen 2.4-Dinitro-anisol<sup>7)</sup> hinweisen, läßt sich doch die hier besprochene Verbindung aus zwei in *ortho*-Stellung verknüpften Dinitro-anisol-Molekülen aufgebaut denken. Auch andere, hierher gehörende Derivate sind dimorph, eine diesbezügliche Mitteilung wird im „Rec. Trav. chim. Pays-Bas“ erscheinen.

### 279. Alexander Müller: Die Ringstruktur des $\beta$ -Methyl-galaktosids.

[Aus d. Ungar. Biolog. Forschungs-Institut, Tihany.]

(Eingegangen am 15. Mai 1931.)

Auf Grund rechnerischer Unstimmigkeiten und Abweichungen von der Superpositions-Regel wies Hudson u. a. auch der Galaktose und den Methyl-galaktosiden die furoide Ringstruktur zu<sup>1)</sup>. Diese Auslegung stieß von verschiedenen Seiten<sup>2)</sup> auf Widerspruch. Freudenberg und W. Kuhn<sup>3)</sup> versuchten, an Hand umfassenden theoretischen und experimentellen Materials zu beweisen, daß die von Hudson als Grundlage betrachteten rechnerischen Abweichungen nur vermeintlich sind und die furoide Struktur in den genannten Zuckern also hinfällig ist. Die Verhältnisse bei der Galaktose und den Galaktosiden wurden in der vorliegenden Arbeit an dem  $\beta$ -Methyl-galaktosid, als Beispiel, untersucht.

Die pyroide Struktur der methylierten Abkömmlinge der Galaktose wurde in 1923 von Pryde<sup>4)</sup> erwiesen, doch von Hudson<sup>5)</sup> nur für diese anerkannt. Es sollte nun also die Spannweite des Ringes ohne Anwendung der Methylierung ermittelt werden.

Die als *h*-Form angesehene Galaktose wurde in Form ihrer Pentaacetylverbindung von Hudson<sup>6)</sup> entdeckt und auch ihre verhältnismäßige Un-

<sup>7)</sup> B. **63**, 94 [1930].

<sup>1)</sup> C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1680, 1707 [1930].

<sup>2)</sup> Hauptsächlich bezügl. der Mannose und der Mannoside: W. N. Haworth, E. L. Hirst, H. R. L. Streight, H. A. Thomas, J. I. Webb, Journ. chem. Soc. London **1930**, 2636; W. N. Haworth, E. L. Hirst, M. M. Th. Plant, R. I. W. Reynolds, Journ. chem. Soc. London **1930**, 2653; H. S. Isbell, Bureau Standards Journ. Res. **5**, 1179 [1930]; Proceed. National Acad. Sciences, Washington **16**, 704 [1930]; wie auch: W. N. Haworth, E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London **1930**, 2615.

<sup>3)</sup> K. Freudenberg, W. Kuhn, B. **64**, 703 [1931].

<sup>4)</sup> J. Pryde, Journ. chem. Soc. London **1923**, 1808.

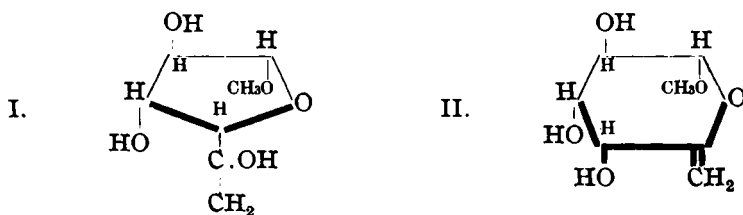
<sup>5)</sup> C. S. Hudson, Union internat. Chimie, Lüttich [1930].

<sup>6)</sup> C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1591 [1915].

beständigkeit nachgewiesen<sup>7)</sup>. Spätere eingehende Versuche zeigten auch, daß in einer wäßrigen Lösung der Galaktose das Gleichgewicht der *n*- und *h*-Formen bedeutend mehr zugunsten der letzteren verschoben ist, als bei der Glucose, und daß bei der Acetylierung in heißem Pyridin die Menge des *h*-Pentaacetats bis zu 20% der Gesamtausbeute erreicht<sup>8)</sup>. Die erhöhte Neigung der Galaktose zu furoider Ringbildung ist also unverkennbar. Da aber die bisher als *h*-Form betrachtete Modifikation zweifellos die unbeständigere ist, so sollten die Beziehungen zur Glucose gerade umgekehrt liegen.

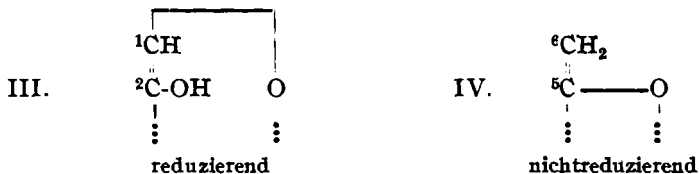
Zur direkten Ermittlung der Ringspannweite des  $\beta$ -Methyl-galaktosids schien mir die Methode von Helferich<sup>9)</sup> am besten geeignet. Durch Bereitung eines Derivats, das sich von der Muttersubstanz nur darin unterscheidet, daß infolge Wasser-Austritts zwischen den Kohlenstoffatomen 5 und 6 eine Doppelbindung entstanden ist, sind wir in der Lage, die Spannweite des Ringes aus dem Verhalten gegen Fehlingsche Lösung beurteilen zu können.

Für einen solchen Galaktosid-Abkömmling kommen zwei Strukturmöglichkeiten in Frage:



Ist die Verbindung nach I gebaut, d. h. von furoider Struktur, dann muß sie, als ein Oxy-enol, die Fehlingsche Lösung in der Hitze reduzieren; liegt aber eine pyroide Struktur vor (II), so bleibt die Reduktion aus.

Gegen den Einwand, daß es noch nicht bewiesen ist, ob sich die Zucker-Oxy-enole auch theorie-gemäß verhalten, sei darauf hingewiesen, daß die ungesättigten Zuckerverbindungen von Maurer (III) die Fehlingsche Lösung durchwegs reduzieren<sup>10)</sup>, wie sich dies übrigens auch aus dem Vergleich der Formelbilder ohne weiteres ergibt:



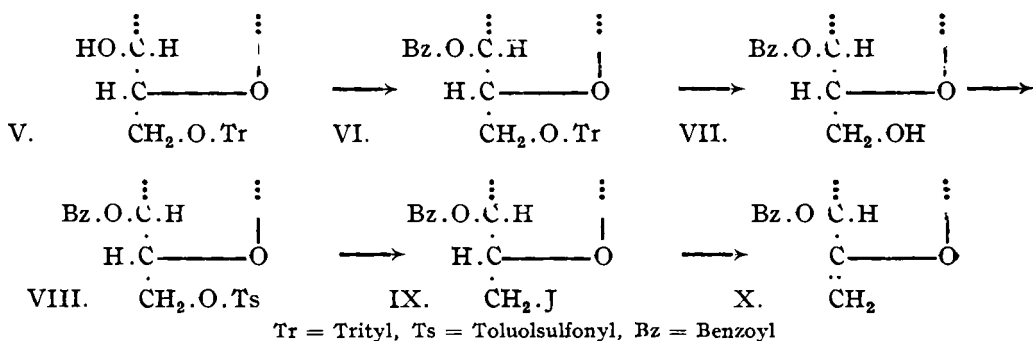
<sup>7)</sup> C. S. Hudson, J. M. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 1223 [1916].

<sup>8)</sup> H. H. Schlubach, V. Prochownick, B. **62**, 1502 [1929], **63**, 2298 [1930].

<sup>9)</sup> B. Helferich, E. Himmen, B. **61**, 1825 [1928], **62**, 2136 [1929]; H. Bre-dereck, B. **63**, 959 [1930]; B. Helferich, E. Bohm, S. Winkler, B. **63**, 989 [1930].

<sup>10)</sup> K. Maurer, H. Hahn, B. **60**, 1316 [1927]; K. Maurer, B. **63**, 25 [1930]; K. Maurer, Artur Müller, B. **63**, 2069 [1930]; K. Maurer, K. Plötner, B. **64**, 281 [1931].

Zur Bereitung der ungesättigten Verbindung führt der Weg über die Tritylierung und nachfolgende Benzoylierung des  $\beta$ -Methyl-galaktosids, die Abspaltung des Tritylrestes mittels Bromwasserstoff-Eisessigs, Toluolsulfonierung des freigewordenen primären Hydroxyls, Austausch der Toluolsulfogruppe gegen Jod in der bekannten Weise und Abspaltung von Jodwasserstoff mit Silberfluorid aus dem entstandenen 6-Jodhydrin, gemäß folgendem Schema:



Obwohl die ersten Stufen schön krystallisierende Substanzen ergeben (VII wurde nicht isoliert), konnte das Endprodukt X bisher nur als ein nicht krystallisierendes Öl oder amorphes Pulver gewonnen werden. Die Analysen zeigen indessen die erforderliche Zusammensetzung, und ich glaube, auch unter Verzicht auf krystallisiertes Material Schlüsse ziehen zu dürfen.

Die ungesättigte Verbindung reduziert nach Abspaltung der Säurereste die Fehlingsche Lösung auch nach längerem Kochen nicht! Demnach muß also für das  $\beta$ -Methyl-galaktosid die pyroide Struktur als bewiesen gelten. Wird die Verbindung einer vorherigen Säure-Hydrolyse unterworfen, so tritt kräftige Reduktion auf.

Wenn hier noch bemerkt wird, daß die vor einigen Jahren von Helferich und Bredereck durchgeführte, klar übersichtliche Synthese der Melibiose aus 1.2.3.4-Tetraacetyl- $\beta$ -*d*-gluco-pyranose und Aceto- $\alpha$ -galakto-pyranosylbromid<sup>11)</sup> den furoiden Aufbau des Galaktoserestes in den Galaktose enthaltenden Oligosacchariden ebenfalls sehr unwahrscheinlich macht, so müssen wir für die Galaktose und ihre Abkömmlinge (wenigstens für die einfachen Glykoside und die natürlichen galaktose-haltigen Oligosaccharide) die Hudsonsche Annahme ablehnen und uns den Ansichten von Freudenberg und Kuhn anschließen.

Hrn. Prof. Dr. B. Helferich (Leipzig) möchte ich für die freundliche Überlassung des Themas und einige wertvolle Ratschläge meinen ergebensten Dank auch an dieser Stelle abstatten.

### Beschreibung der Versuche.

#### $\beta$ -Methyl-galaktosid.

Das als Ausgangsmaterial dienende  $\alpha$ -Aceto-galaktosylbromid wurde aus  $\beta$ -Pentaacetyl-galaktose hergestellt, die in der doppelten Menge Bromwasserstoff-

<sup>11)</sup> B. Helferich, H. Bredereck, A. 465, 170 [1928].

Eisessig gelöst und 24 Stdn. im Fisschrank aufbewahrt wurde. Nach dieser Zeit wird die hellgelbe Lösung mit der 5-fachen Menge Chloroform verdünnt, 4-mal mit Eiswasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck von dem Lösungsmittel befreit. Der fast farblose ölige Rückstand wird in wenig trockenem Äther aufgenommen und auf Eis gestellt. Beim Reiben setzt kräftige Krystallisation ein, die durch vorsichtiges Zufügen von trockenem Petroläther und Stehen über Nacht vervollständig wird. Ausbeute 78% d. Th. Schmp. 81—82°,  $[\alpha]_D^{20} = +235.2^\circ$  (in Benzol).

150 g der Verbindung werden in 1.5 l absol. Methanol gelöst und durch Schütteln mit 110 g trockenem Silbercarbonat in 1 Stde. in das Aceto-galaktosid übergeführt. Ausbeute an einmal aus wenig Alkohol umkrystallisiertem Material: 95 g, d. i. 72% Schmp. 94°. Diese Verbindung wird mit wenig Natrium in Methanol nach der Vorschrift von Zemplén und Pacsu<sup>12)</sup> katalytisch verseift, indem man 96 g Tetraacetyl- $\beta$ -methylgalaktosid in 200 ccm Methanol löst, zum Sieden erhitzt und mit 20 ccm einer Lösung von 1 g Natrium in 100 ccm absol. Methanol versetzt. Die Lösung färbt sich hellgelb, wird aber beim Ansäuern mit wenig Eisessig wieder farblos. Das sich beim Abkühlen in großen, derben Krystallen ausscheidende  $\beta$ -Methyl-galaktosid wiegt 45 g, d. i. 88% d. Th. Schmp. 174°.

$\beta$ -Methyl-galaktosid-6-trityläther (V): 37 g  $\beta$ -Methyl-galaktosid werden mit 50 g Tritylchlorid zusammen in 300 ccm trockenem Pyridin gelöst, was etwa 5—6 Stdn. erfordert, und 2 Tage stehen gelassen. Dann wird die Lösung in 2 l Wasser getropft, das hierbei ausfallende, braune Öl erstarrt nach einigen Stunden krystallin. Das Rohprodukt wird zerstampft, abgesaugt und aus 150 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 72 g oder 83% d. Th. Die Verbindung ist in Chloroform, Benzol, Aceton, Eisessig und Äther gut, in Alkohol und Methanol weniger, in Wasser und Petroläther unlöslich. Aus der 4-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert, besteht sie aus langen, farblosen Nadeln, die beim Erhitzen nach Sintern gegen 80° erst bei 167—169° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz in der Trockenpistole bei 100° getrocknet. 4.523, 4.690 mg Sbst.: 11.725, 12.180 mg CO<sub>2</sub>, 2.750, 2.840 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub> (436.2). Ber. C 71.52, H 6.47. Gef. C 70.69, 70.81<sup>13)</sup>, H 6.80, 6.77.

$[\alpha]_D^{20} = -0.83^\circ \times 0.7402/0.5 \times 0.0224 \times 1.455 = -39.48^\circ$  (in Chloroform).

$[\alpha]_D^{20} = -1.18^\circ \times 0.7564/0.5 \times 0.0316 \times 1.45 = -38.96^\circ$  (in Chloroform).

Triacetyl-Verbindung: Werden 2 g obiger Substanz mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat und 12 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und nachher in Wasser gegossen, so krystallisiert der 2.3.4-Triacetyl- $\beta$ -methylgalaktosid-6-trityläther in fast theoretischer Ausbeute aus.

Die gleiche Verbindung wird gewonnen, wenn man dem obigen Tritylierungs-Ansatz von 37 g  $\beta$ -Methyl-galaktosid nach Verlauf der Tritylierung unter Kühlung 150 ccm Essigsäure-anhydrid zusetzt und die Lösung nach einem weiteren Tage unter gutem Rühren in Eiswasser tropfen läßt, hierbei fällt ein bald gut filtrierbares Produkt aus, das noch nutschen-feucht aus der etwa 3-fachen Menge heißem Eisessig und dann noch einmal aus 70 ccm Alkohol umgelöst wird. Ausbeute: 60 g oder 44% d. Th.

Zur Analyse wird die Substanz aus Äther-Petroläther nochmals umgelöst. Schmp. 138°. Die Löslichkeiten sind denen der freien Tritylverbindung ähnlich, bzw. etwas gesteigert.

<sup>12)</sup> G. Zemplén, E. Pacsu, B. 62, 1613 [1929].

<sup>13)</sup> Bezügl. des niedrigen Kohlenstoffwertes siehe H. Bredereck, B. 63, 959, spez. 962 [1930].

4.311, 4.570 mg Sbst.: 10.740, 11.380 mg CO<sub>2</sub>, 2.455, 2.600 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>38</sub>H<sub>34</sub>O<sub>9</sub> (526.3). Ber. C 68.32, H 6.04. Gef. C 67.95, 67.90, H 6.37, 6.37.

$$[\alpha]_D^{20} = -1.84^{\circ} \times 1.5004/0.5 \times 0.0752 \times 1.46 = -50.29^{\circ} \text{ (in Chloroform)}$$

$$[\alpha]_D^{20} = -1.25^{\circ} \times 0.7424/0.5 \times 0.0256 \times 1.46 = -49.65^{\circ} \text{ (in Chloroform)}.$$

Tribenzoylverbindung (VI): 10 g  $\beta$ -Methyl-galaktosid-6-trityläther werden in 40 ccm trockenem Pyridin gelöst, 15 ccm Benzoylchlorid unter Kühlung zugetropft und 24 Stdn. beiseite gestellt; wird dann mit Wasser versetzt, so erstarrt das ausfallende Öl langsam und fällt auseinander. Das Rohprodukt wird mit der 20-fachen Menge warmem Alkohol übergossen und auf dem Wasserbade nach und nach so viel Essigester zugefügt, bis alles in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisiert der 2.3.4-Tribenzoyl- $\beta$ -methylgalaktosid-6-trityläther in großen, glänzenden Rosetten aus. Ausbeute 14 g, also 28% d. Th.

Zur Analyse wird die Verbindung in der eben ausreichenden Menge Äther gelöst und vorsichtig mit Petroläther versetzt. Es scheiden bald große, würfelförmige, glitzernde Krystalle aus. Diese Reinigungsmethode ist fast verlustlos. Schmp. 95°. Löslichkeit wie bei der Acetylverbindung.

4.052, 4.234 mg Sbst.: 11.280, 11.760 mg CO<sub>2</sub>, 2.070, 2.140 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>47</sub>H<sub>34</sub>O<sub>9</sub> (760.3). Ber. C 75.92, H 5.26. Gef. C 75.90, 75.77, H 5.72, 5.66.

$$[\alpha]_D^{20} = +1.06^{\circ} \times 2.9936/0.5 \times 0.0536 \times 1.455 = +77.73^{\circ} \text{ (in Chloroform)}$$

$$[\alpha]_D^{20} = +1.26^{\circ} \times 1.4654/0.5 \times 0.0328 \times 1.450 = +77.63^{\circ} \text{ (in Chloroform)}$$

2.3.4-Tribenzoyl- $\beta$ -methyl-galaktosid-6-toluolsulfonsäure-ester (VIII): 12 g des 2.3.4-Tribenzoyl- $\beta$ -methyl-galaktosid-6-trityläthers werden in 20 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst, die Lösung in Eiswasser abgekühlt und mit 5 ccm ebenfalls gekühltem Bromwasserstoff-Eisessig versetzt. Das entstandene Tritylbromid scheidet sich sogleich ab und wird durch Filtrieren mittels einer Glasfritten-Nutsche entfernt. Das klare, gelbe Filtrat wird mit 200 ccm Wasser versetzt, dieses mit 100 ccm Chloroform in mehreren Portionen ausgezogen, die farblose Chloroform-Schicht 3-mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und bei niedriger Badtemperatur unter vermindertem Druck von dem Lösungsmittel vollkommen befreit.

Versuche, das 2.3.4-Tribenzoyl- $\beta$ -methyl-galaktosid (VII) in kristalliner Form zu gewinnen, sind bisher erfolglos geblieben. Der Sirup wird unmittelbar zur Toluolsulfonierung verwendet. Die obige Menge wird mit 8 g *p*-Toluol-sulfonsäure-chlorid in 80 ccm trockenem Pyridin gelöst und nach 20-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur in Wasser gegossen. Aus der Lösung scheidet ein schwach gefärbtes Öl aus, das bald erstarrt und auseinanderfällt. Es wird noch nutschen-feucht aus Essigester-Alkohol 1 : 1 umkrystallisiert. Lange, farblose Nadeln. Ausbeute 6 g oder 64% d. Th. Schmp. 194° (Sintern bei 190°).

4.283, 4.322 mg Sbst.: 10.020, 10.110 mg CO<sub>2</sub>, 2.010, 1.980 mg H<sub>2</sub>O. — 14.480, 15.080 mg Sbst.: 5.230, 5.360 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>S (660.3). Ber. C 63.61, H 4.88, S 4.86.

Gef. „ 63.80, 63.78, „ 5.25, 5.13, „ 4.96, 4.88.

$$[\alpha]_D^{20} = +4.29^{\circ} \times 1.4836/0.5 \times 0.0594 \times 1.445 = +148.4^{\circ} \text{ (in Chloroform)}$$

$$[\alpha]_D^{20} = +1.42^{\circ} \times 1.4426/0.5 \times 0.0188 \times 1.465 = +148.7^{\circ} \text{ (in Chloroform)}.$$

2.3.4-Tribenzoyl- $\beta$ -methylgalaktosid-6-jodhydrin (IX): 20 g des Tribenzoyl- $\beta$ -methylgalaktosid-6-toluolsulfonsäure-

esters werden mit 30 g entwässertem, fein pulverisiertem Natriumjodid in 75 ccm wasser-freiem Aceton im Bombenrohr 40 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dieser Zeit wird das Rohr abgekühlt, geöffnet (kein Überdruck), das ausgeschiedene toluol-sulfonsaure Natrium abfiltriert (theoretische Ausbeute), mit wenig Aceton nachgewaschen und das hellgelbe Filtrat unter vermindertem Druck bei 40° zur Trockne verdampft. Der halbfeste Rückstand wird unter Wasser bröckelig. Nach dem Zerstampfen wird das Produkt zur Entfernung wasser-löslicher Salze gründlich ausgewaschen und abgesaugt. Löst man das Produkt noch nutschen-feucht in der 3-fachen Menge Aceton und versetzt mit der 6-fachen Menge 50-proz. Alkohol in der Hitze, so erfolgt beim Impfen eine kräftige Krystallisation, die durch Abkühlen auf 0° und vorsichtiges Zugeben des gleichen Volumens Wasser vollständig wird. Die Ausbeute beträgt 16.5 g oder 90% d. Th.

Die Gewinnung von Impfkristallen erfordert einige Geduld, da die Substanz geneigt ist, aus Alkohol ölig, aus wäßrigem Alkohol pulverig auszufallen, wobei dann die Abscheidung auch nicht vollständig ist. Mir sind nach längerem Bemühen Krystalle dadurch in die Hände gefallen, daß ich eine größere Menge des mit Wasser gewaschenen, noch feuchten Rohproduktes bei Zimmer-Temperatur in ganz wenig Aceton zu lösen versuchte.

Die in der beschriebenen Weise erhaltenen Krystalle schmelzen bei 140° und enthalten Krystall-Aceton, das auch beim längeren Trocknen unter vermindertem Druck bei 100° nicht abgegeben wird.

4.759, 4.512 mg Sbst.: 9.654, 9.150 mg CO<sub>2</sub>, 1.870, 1.770 mg H<sub>2</sub>O. — 11.695, 19.412 mg Sbst.: 4.080, 6.730 mg AgJ.

C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>J + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O (674.1). Ber. C 55.19, H 4.63, J 18.83.  
Gef. „ 55.27, 55.30, „ 4.40, 4.39, „ 18.86, 18.74.

Durch Umkrystallisieren aus der 100-fachen Menge Alkohol läßt sich der Schmp. auf 145° steigern, und das Aceton wird entfernt.

4.834, 4.377 mg Sbst.: 9.635, 8.754 mg CO<sub>2</sub>, 1.885, 1.720 mg H<sub>2</sub>O. — 14.520, 15.280, 15.230 mg Sbst.: 5.290, 5.645, 5.740 mg AgJ.

C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>J (616.1). Ber. C 54.51, H 4.08, J 20.04.  
Gef. „ 54.36, 54.48, „ 4.36, 4.40, „ 19.69, 19.97, 20.37.

$[\alpha]_D^{20} = +1.84^\circ \times 1.4773/1.0 \times 0.0110 \times 1.46 = +169.2^\circ$  (in Chloroform).

$[\alpha]_D^{20} = +1.75^\circ \times 2.9418/0.5 \times 0.0418 \times 1.455 = +169.3^\circ$  (in Chloroform).

### 2.3.4-Tribenzoyl- $\beta$ -methylgalaktoseenid- $\Delta$ 5.6 (X).

6.2 g des 2.3.4-Tribenzoyl- $\beta$ -methylgalaktosid-6-jodhydrins werden in 50 ccm absol. Pyridin gelöst und mit 10.5 g käuflichem, unter vermindertem Druck über Phosphor(V)-oxyd getrocknetem grob gepulvertem Silberfluorid versetzt. Es erfolgt eine mäßige Selbsterwärmung. Nach 80-stdg. Schütteln werden 250 ccm Äther zugefügt; die Lösung wird von den sich ölig abscheidenden, dunkelbraunen Silbersalzen abgegossen, filtriert, 1-mal mit Wasser, 3-mal mit gesättigter Kaliumbisulfat-Lösung, dann wiederum 2-mal mit Wasser gewaschen, die schwach gefärbte Äther-Schicht abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck bei 40° Badtemperatur von dem Lösungsmittel vollkommen befreit. Es bleibt ein viscoses Öl zurück, das die gesuchte Verbindung darstellt. Ausbeute 1.9 g.

Ein Teil des gewonnenen Produktes wurde in der etwa 20-fachen Menge Methanol gelöst und auf -15° abgekühlt, wobei die ausgeschiedene Substanz

fest wurde. Nach raschem Abgießen des überstehenden Methanols wird dann Wasser darauf gegeben; die Substanz bleibt nunmehr auch weiterhin fest, sie läßt sich gut zerstampfen und nachher absaugen. Unterläßt man die Zugabe von Wasser, so taut das Produkt wiederum ölig auf. Krystallisationsversuche verliefen einstweilen erfolglos.

Die Verbindung zeigt sowohl im öligen Zustande, wie in Pulverform die gleichen Eigenschaften. Sie ist etwas hygroskopisch und verflüssigt sich in der Pulverform gegen  $50^{\circ}$ . Sie ist in Chloroform, Aceton, Äther, warmem Alkohol und Methanol leicht löslich, in Wasser und Petroläther unlöslich. Aus warmem Alkohol fällt sie beim Erkalten wiederum ölig aus.

4.143, 4.038 mg Sbst.: 10.445, 10.180 mg  $\text{CO}_2$ , 1.980, 1.930 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_8$  (488.2). Ber. C 68.82, H 4.95. Gef. C 68.76, 68.73, H 5.35, 5.35.

Zum Nachweis der Doppelbindung wird die Substanz in Chloroform gelöst und mit einer titrierten, chloroformischen Bromlösung einige Minuten bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen; dann wird mit wäßriger Kaliumjodid-Lösung versetzt und das vom überschüssigen Brom ausgeschiedene Jod mit  $n/20$ -Natriumthiosulfat zurücktitriert: 0.1900, 0.2320 g Sbst. nehmen auf: 0.0555, 0.0692 g Br; ber. 0.0579, 0.0708 g.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +0.43^{\circ} \times 4.4620/0.5 \times 0.0260 \times 1.46 = +101.1^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +1.89^{\circ} \times 0.6636/0.5 \times 0.0174 \times 1.43 = +100.6^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

Wird die Verbindung in Alkohol gelöst, mit wenig alkohol. Kaliumhydroxyd verseift und dann mit Fehlingscher Lösung gekocht, so erfolgt selbst nach längerem Kochen keine Reduktion. Wird sie dagegen nach der Verseifung mit Salzsäure angesäuert und einige Min. auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgekühlt, neutralisiert und so mit Fehlingscher Lösung gekocht, so tritt eine recht kräftige Reduktion auf.

Die Reduktionsprobe wurde auch in anderer Weise ausgeführt: Etwa 1 g der ungesättigten Verbindung wurde in 5 ccm absol. Chloroform gelöst und mit 10 ccm 1-proz. Natriummethylat bei  $-5^{\circ}$  verseift, mit 0.5 g festem Natriumbicarbonat neutralisiert, mit 30 ccm Wasser ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht abgehoben, unter vermindertem Druck und bei  $35^{\circ}$  Badtemperatur zur Trockne verdampft, mit Alkohol einigemal entwässert und dann mit trockenem Essigester in der Wärme ausgezogen<sup>14)</sup>. Die vereinigten Auszüge ließen einen farblosen Sirup zurück, der ebenfalls nicht zur Krystallisation zu bringen war. Er reduziert, in Wasser gelöst, die Fehlingsche Lösung auch in der Hitze überhaupt nicht; wird er aber am Wasserbade in wenig 50-proz. Schwefelsäure 2 Min. erwärmt, so ist auch hier die starke Reduktion festzustellen. Die Lösung in Eisessig entfärbt eine dünne Bromlösung innerhalb weniger Sekunden.

<sup>14)</sup> Die Vorschrift stammt von B. Helferich u. E. Himmen, B. 61, 1825, spez. 1835 [1928].