

B. Versuche mit reiner Salpetersäure.

Vers. Nr.	Zusammensetzung der erhitzten Lösungen ccm ccm ccm HNO ₃ H ₂ O H ₃ PO ₃	Gew.-Proz. HNO ₃ in d. Lösg.	Dauer d. Erhitzens in Min.	ccm 0.1-n. Jod für 10 ccm d. auf 100 ccm angefüllt. Lösg.	% H ₃ PO ₃ wiedergef.	
5	40 — 10	55	90	24.28	99.6	} HNO ₃ im Vakuum entfernt. Lösg. schwach gelb
5a	40 — 10	55	45	24.37	100.0	
5b	40 — 10	55	45	(0.5796 g HgCl)	100.7	
5c	40 — 10	55	45	24.38	100.0	
6	30 10 10	44	90	24.07	98.8	
6a	30 10 10	44	45	24.43	100.2	
7	10 30 10	17	90	24.34	99.9	
8	5 35 10	8.5	150	24.26	99.5	
9	3 37 10	5	150	24.28	99.6	
10	1.5 38.5 10	2.5	150	24.28	99.6	

C. Versuche mit harnstoff-haltiger Salpetersäure.

Die Salpetersäure wurde vor den Versuchen mit 1% ihres Gewichtes an Harnstoff aufgekocht.

Vers. Nr.	Zusammensetzung der erhitzten Lösungen ccm ccm ccm HNO ₃ H ₂ O H ₃ PO ₃	Gew.-Proz. HNO ₃ in d. Lösg.	Dauer d. Erhitzens in Min.	ccm 0.1-n. Jod für 10 ccm d. auf 100 ccm angefüllt Lösg.	% H ₃ PO ₃ wiedergef.	
11	40 — 10	55	180	24.35	99.9	—
12	30 10 10	44	180	24.33	99.8	—
13	20 20 10	31	180	24.33	99.8	—
14	10 30 10	17	180	24.32	99.8	—

369. Leonidas Zervas: Über Benzyliden-glucose und ihre Verwendung zu Synthesen: 1-Benzoyl-glucose.

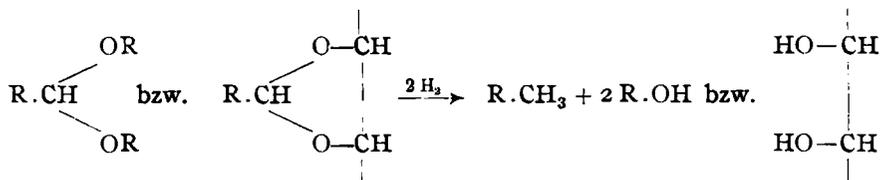
[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingegangen am 6. August 1931.)

Verbindungen einer Reihe von Glucosiden mit aromatischen Aldehyden sind in kristallisierter Form seit langem, zum erstenmal von W. Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma¹⁾, erhalten worden. Diese Verbindungen haben an Interesse gewonnen, seitdem man festgestellt hat, daß die Arylidengruppe sich durch katalytische Hydrierung²⁾ aus ihrer acetalischen Bindung sehr leicht abspalten läßt:

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 25, 153 [1906].

²⁾ T. Kariyone u. Y. Kimura, C. 1927, I 1825; K. Freudenberg, H. Toepfer u. C. C. Andersen, B. 61, 1759 [1928]; F. Sigmund, Akad. Wiss. Wien 138, 607 [1929]; M. Bergmann, N. M. Carter, B. 68, 1684, 2399 [1930]; Ztschr. physiol. Chem. 191, 211 [1930].



Die Aryliden-glucoside mit ihren teilweise maskierten Hydroxylgruppen sind daher ein wertvolles Ausgangsmaterial für Synthesen in der Zuckergruppe geworden³⁾.

Noch nützlicher für Synthesen dürften die Benzylidenverbindungen der freien Zucker sein, die aber bisher nicht in kristallisiertem, einheitlichem Zustand bekannt geworden sind. Ich beschreibe deshalb im folgenden die bequeme Gewinnung einer Benzyliden-glucose und ihre Verwendung zur Synthese der noch unbekanntenen 1-Benzoyl-glucose.

Schon W. Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma¹⁾ erhielten aus verschiedenen Hexosen und Benzaldehyd mit Phosphorpentoxyd als Kondensationsmittel verschiedene amorphe Dibenzalverbindungen. Die Einheitlichkeit dieser Produkte ist von ihren Entdeckern selbst angezweifelt worden. Bei der Desaminierung von Benzal-methyl-glucosamin erhielten ferner J. C. Irvine und A. Hynd⁴⁾ eine Benzal-mannose die ebenfalls kein Krystallisationsvermögen zeigte.

Eine kristallisierte Benzyliden-glucose entsteht in großen Mengen, wenn man Traubenzucker mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid behandelt. Das Rohprodukt ist noch ein Gemisch. Aus diesem kann man durch wiederholtes Umkrystallisieren die α -Form einer Benzyliden-glucose abtrennen. Ihr kommt die Konstitution einer 4.6-Benzyliden- α -*d*-glucose (I) zu; sie besitzt demnach eine analoge Struktur, wie die von B. Helferich und H. Appel⁵⁾ vor kurzem beschriebene 4.6-Äthyliden- α -*d*-glucose. Neben der rein erhaltenen Benzyliden- α -glucose sind im Rohprodukt noch andere Isomere vorhanden. Außer der α, β -Isomerie des Zuckers kommen noch Stereoisomere in Betracht, deren Entstehung während der Synthese durch die Ausbildung der Asymmetrie am Benzyliden-Kohlenstoffatom (*) zu verstehen wäre.

Die Richtigkeit der Formel I meiner Benzyliden- α -glucose ergibt sich aus folgenden Tatsachen: Benzyliden- α -glucose zeigt eine abwärts gerichtete Mutarotation, sie reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme sofort, in der Kälte nach einigem Stehen, in letzterem Fall besonders schnell, wenn überschüssiges Alkali zugegen ist, und gibt mit Phenyl-hydrazin je nach den Reaktions-Bedingungen sowohl ein Phenyl-hydrazon wie auch ein Osazon. Mithin sind die Hydroxyle am Kohlenstoffatom 1 und 2 frei. Benzyliden-glucose läßt sich mit Alkali und 1 Mol. Dimethylsulfat in der Kälte in ein Benzyliden-methyl-glucosid (II) überführen, welches identisch ist mit einem aus β -Methyl-glucosid und Benzaldehyd erhältlichen Produkt, für welches K. Freudenberg, H. Toepffer und C. Andersen⁶⁾ die Konstitution im Sinne der Formel II bewiesen haben⁶⁾. Damit ist auch

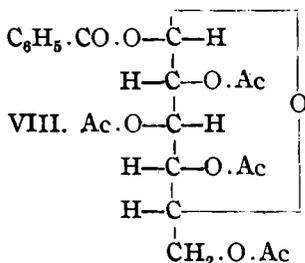
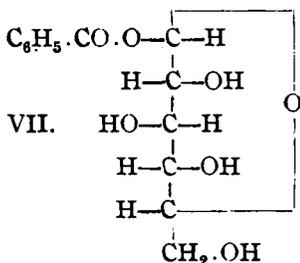
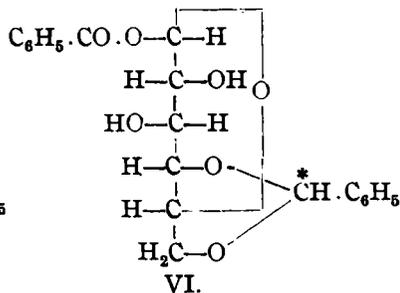
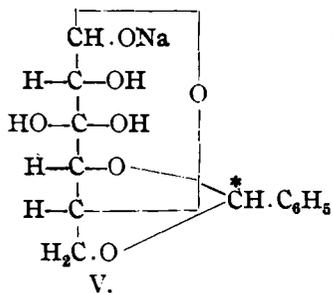
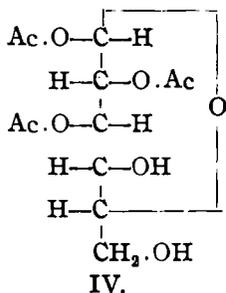
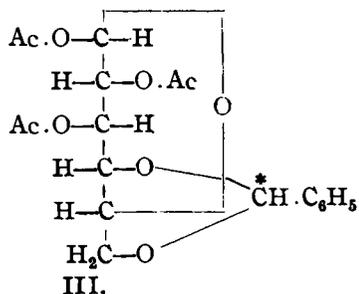
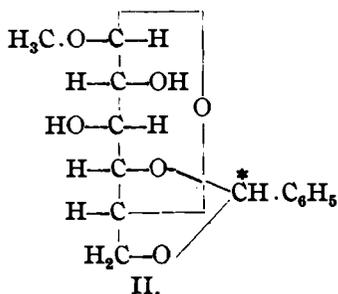
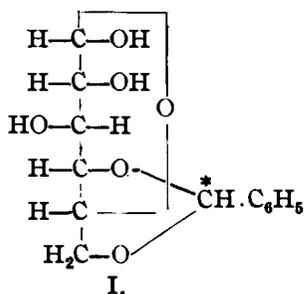
³⁾ K. Freudenberg, H. Toepffer u. C. C. Andersen, B. **61**, 1759 [1928].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **105**, 698 [1914]. ⁵⁾ B. **64**, 1841 [1931].

⁶⁾ vergl. hierzu auch J. C. Irvine, Journ. chem. Soc. London **103**, 575 [1913], ferner H. Ohle u. K. Spencker, B. **61**, 2387 [1928].

die Konstitution der Benzyliden- α -glucose (I) in allen Punkten klargelegt. Nur über die Konfiguration an dem durch die Synthese asymmetrisch gewordenen Benzyliden-Kohlenstoffatom (*) läßt sich nichts aussagen.

Bei der Acetylierung der Benzyliden-glucose (I) erhielt ich ein Gemisch der α - und β -Triacetylverbindung, aus dem die β -Form (III) leicht in reinem Zustand zu isolieren war. Bei der Abhydrierung der Benzylidengruppe aus III mit katalytisch erregtem Wasserstoff entsteht eine Triacetyl-glucose, welche die Formel IV haben muß, falls nicht eine Acyl-Wanderung stattgefunden hat. Bei der Nach-acetylierung erhielt ich daraus quantitativ Pentacetyl- β -glucose.



Gegen Alkalien verhält sich Benzyliden-glucose wie eine Säure. Für sich in Wasser ziemlich schwerlöslich, löst sie sich bei Gegenwart wäßriger Natronlauge sofort auf, und durch Zusatz von Alkohol scheidet sich eine gut kristallisierende Natriumverbindung (V) ab. Der Träger des Säure-Charakters der Benzyliden-glucose ist das Lactol-Hydroxyl, wie noch weiter unten bewiesen wird. Die wäßrige Lösung der Natriumverbindung V zeigt eine An-

fangsdrehung $[\alpha]_D = -19.1^0$. Sie bleibt während 10 Min. konstant. Nach Ablauf dieser Zeit setzt eine Abnahme der Linksdrehung ein, aber zugleich nimmt die ursprünglich klare, farblose Lösung langsam eine rötlich-braune Farbe an. Nach längerer Zeit scheidet sich eine amorphe Substanz ab. Es gehen also in der wäßrigen Lösung der Natriumverbindung tiefgehende Veränderungen (Übergang in Benzyliden-mannose oder in Benzyliden-fructose?) vor. Es ist deshalb in diesem Fall nicht möglich, aus der Drehungsänderung auf die Konfigurations-Verhältnisse am Kohlenstoffatom 1 zu schließen. Wird dagegen eine frisch hergestellte Lösung des Natriumsalzes (V) mit Essigsäure angesäuert, so fällt sofort Benzyliden- α -glucose (I) aus. Tauscht man das Natrium gegen Alkyl- oder Säurereste aus, so resultieren daraus immer β -Verbindungen. Beim Umsetzen der Natriumverbindung mit 1 Mol. Dimethylsulfat in der Kälte entsteht das oben erwähnte Glucosid II; mit Acetanhydrid entsteht aus V fast ausschließlich die β -Form der Triacetyl-benzal-glucose (III).

Benzyliden-glucose-natrium (V) ist ein willkommenes Ausgangsmaterial, um Säurereste in das Lactol-Hydroxyl des Traubenzuckers einzuführen. So erhielt ich durch Umsetzung der Natriumverbindung V mit Benzoylchlorid in wasser-freiem Chloroform die 1-Benzoyl-4.6-benzyliden- β -glucose (VI) und aus dieser nach der katalytischen Abhydrierung der Benzylidengruppe die 1-Benzoyl- β -glucose (VII). Unter der Einwirkung von käuflichem Emulsin-Präparat gibt Verbindung VII Benzoesäure ab. Es bleibt dahingestellt, ob die Spaltung durch die β -Glucosidase des Emulsins oder durch eine eventuell im Emulsin vorkommende Esterase bewirkt wird. Die Richtigkeit der Formel VII für die Benzoyl-glucose ergibt sich aus dem Gang der Synthese, ferner auch aus folgendem Versuch: Acetyliert man Benzoyl-glucose, so entsteht in quantitativer Ausbeute 1-Benzoyl-2.3.4.6-tetracetyl- β -glucose (VIII), welche auch aus Aceto-bromglucose und Silberbenzoat⁷⁾, ferner durch Benzoylierung von 2.3.4.6-Tetracetyl-glucose⁸⁾ erhalten worden ist. Damit ist der Sitz der Benzoylgruppe bzw. des Natriums am Lactol-Hydroxyl, ferner auch die Pyran-Struktur der Verbindungen V und VII bewiesen.

Bisher sind die 1-Galloyl-glucose (das natürliche Glucogallin) und die 1-*p*-Oxybenzoyl-glucose die einzigen synthetisch erhaltenen 1-Acyl-Derivate des Traubenzuckers. E. Fischer und M. Bergmann⁸⁾ haben bekanntlich das Glucogallin durch Einwirkung von Triacetyl-gallussäurechlorid auf 2.3.4.6-Tetracetyl-glucose, ferner durch Umsetzung von Aceto-bromglucose mit dem Silbersalz der Triacetyl-gallussäure und anschließende Entfernung der Acetyle aus dem Kupplungsprodukt synthetisiert. Der Versuch jener Forscher, analog aus 1-Benzoyl-2.3.4.6-tetracetyl- β -glucose durch partielle Verseifung die 1-Benzoyl-glucose zu erhalten, führte zu keinem Ergebnis. Offenbar wurde das Benzoyl leichter abgespalten als der Galloylrest.

Das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren zur Darstellung von 1-Acyl-Derivaten der Glucose dürfte allgemeinerer Anwendung fähig sein.

Hrn. Prof. M. Bergmann danke ich für die Förderung und das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat.

⁷⁾ G. Zemplén u. E. D. László, B. 48, 915 [1915].

⁸⁾ E. Fischer u. M. Bergmann, B. 51, 1760 [1918].

Beschreibung der Versuche.4.6-Benzyliden- α -D-glucose (I).

130 g wasser-freier Traubenzucker und 100 g fein gepulvertes Chlorzink wurden mit 300 ccm frisch destilliertem Benzaldehyd 24 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Beim Versetzen der dickflüssigen Masse mit 400 ccm eiskaltem Wasser krystallisierte sofort Benzal-glucose in Form langer Nadeln aus. Das zuerst mit kaltem Wasser, dann mit Petroläther ausgewaschene Produkt (60–70 g) schmilzt gegen 130°. Nach wiederholter Krystallisation aus der 10-fachen Menge heißem Wasser unter Zusatz von wäßrigem Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion steigt schließlich der Schmp. auf 188° (korr.), wobei allerdings die Ausbeute auf etwa $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen Menge zurückgeht. Das bei 188° schmelzende Produkt stellt die reine α -Form dar.

0.1160 g Sbst.: 0.2479 g CO₂, 0.0640 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₆ (268.1). Ber. C 58.19, H 6.02. Gef. C 58.28, H 6.17.

0.1299 g Sbst. verbrauchten bei der Titration nach Willstätter-Schudel 9.35 ccm n_{10} -Jodlösung statt der berechneten 9.70 ccm.

Die Substanz dreht in Methylalkohol kurz nach der Auflösung schwach nach rechts, bald aber macht sich eine Linksdrehung bemerkbar. Die Enddrehung in Methylalkohol, 4–5 Stdn. nach der Auflösung, betrug bei zwei Präparaten:

$$[\alpha]_D^{25} = -0.24^\circ \times 2.8365/1 \times 0.8146 \times 0.2238 = -3.7^\circ,$$

$$[\alpha]_D^{25} = -0.23^\circ \times 2.991/1 \times 0.8146 \times 0.2125 = -4.0^\circ.$$

Benzyliden-glucose ist in Wasser und Alkohol in der Kälte mäßig, in der Wärme leicht löslich. In Aceton, Essigester, Chloroform, Äther, Petroläther ist sie schwerlöslich. Alkalien lösen Benzal-glucose sofort. Die alkalische Lösung färbt sich bald braun, und nach einiger Zeit scheiden sich dunkel gefärbte Flocken aus. Beim Kochen mit verd. Mineralsäuren entwickelt sie Benzaldehyd. Fehlingsche Lösung wird in der Hitze sofort reduziert. In Gegenwart von viel Natronlauge reduziert Benzyliden-glucose die Fehlingsche Lösung schon in der Kälte, allerdings erst nach 3–4 Min. Es sei noch erwähnt, daß beim Zugeben einer ätherischen Diazo-methan-Lösung zu einer Lösung von Benzal-glucose in Methanol sofort Stickstoff entwickelt wird. Das bei der Aufarbeitung erhaltene sirupöse Produkt enthielt noch große Mengen von reduzierendem Zucker und krystallisierte nach langem Stehen nur teilweise. Die nähere Untersuchung der bei der Einwirkung von Diazo-methan auf Benzal-glucose entstehenden Produkte wurde vorerst zurückgestellt.

Phenyl-hydrazon: 1.4 g Benzyliden-glucose wurden in 50 ccm heißem Wasser gelöst, auf Zimmer-Temperatur abgekühlt, mit 0.6 ccm Phenyl-hydrazin und 1 ccm Eisessig versetzt. Nach einiger Zeit schied sich das Phenyl-hydrazon krystallinisch aus. Ausbeute 1.5 g. Aus absol. Alkohol farblose Nadeln von Schmp. 181° (korr.).

0.1089 g Sbst.: 0.2532 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 5.910 mg Sbst.: 0.385 ccm N (21°, 760 mm, nach Pregl).

C₁₅H₁₄O₆N₂ (358.2). Ber. C 63.65, H 6.19, N 7.82. Gef. C 63.41, H 6.4, N 7.56.

Osazon: Die Lösung von 1.4 g Benzyliden-glucose in 15 ccm Wasser, 10 ccm Eisessig und 2 ccm Phenyl-hydrazin wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach 2–3 Min. beginnt die Abscheidung des Osazons. Nach 10 Min. wurde das heiße Reaktionsprodukt abgesaugt und mit 50-proz. kalter Essigsäure gewaschen. Ausbeute 1.5 g. Aus absol. Alkohol hellgelbe Nadeln vom Zers.-Pkt. 210° (korr.).

0.1149 g Sbst.: 0.2839 g CO₂, 0.0617 g H₂O. — 3.490 mg Sbst.: 0.381 ccm N (21°, 745 mm, nach Pregl).

C₂₂H₂₀O₄N₄ (446.2). Ber. C 67.23, H 5.87, N 12.56. Gef. C 67.39, H 6.01, N 12.42.

4.6-Benzyliden-*d*-glucose-natrium (V).

2.7 g Benzyliden-glucose vom Schmp. 188° wurden bei 0° in 10 ccm *n*-Natronlauge und 4 ccm Wasser gelöst und mit viel Alkohol versetzt. Nach 5 Min. wurden die abgeschiedenen prismatischen, sternförmig angeordneten Krystalle abgesaugt, erst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im Exsiccator über Phosphorpentoxyd und Natronkalk aufbewahrt. Ausbeute 2.2 g. Die Natriumverbindung krystallisiert wasser- und alkohol-frei.

4.893 mg Sbst.: 9.618 mg CO₂, 2.243 mg H₂O. — 4.516 mg Sbst.: 1.100 mg Na₂SO₄. C₁₈H₁₈O₆Na (290.1). Ber. C 53.77, H 5.21, Na 7.93. Gef. C 53.61, H 5.12, Na 7.89.

$[\alpha]_D^{20} = -1.05^\circ \times 5.3288/1 \times 1.014 \times 0.2881 = -19.1^\circ$ (in Wasser, 5 oder 10 Min. nach der Auflösung).

Nach 20 Min. war $\alpha = -0.98^\circ$, nach 40 Min. $\alpha = -0.92^\circ$ (hellgelbe Lösung), nach 110 Min. $\alpha = -0.66^\circ$, (rötlich-gelbe Lösung). Weitere Ablesungen waren unmöglich infolge starker Dunkelfärbung und starker Trübung.

Beim Ansäuern einer frisch hergestellten wäßrigen Lösung von Benzal-glucose-natrium mit verd. Essigsäure fällt sofort Benzal-glucose vom Schmp. 187–188° (korr.) und einer Enddrehung von $[\alpha]_D^{20} = -3.9^\circ$ (in Methanol) aus.

1.2.3-Triacetyl-4.6-benzyliden- β -glucose (III).

3 g Benzyliden-glucose-natrium wurden unter mäßiger Kühlung mit 8 ccm Essigsäure-anhydrid geschüttelt, wobei nach kurzer Zeit Natriumacetat auskrystallisierte. Nach Zusatz von 1 g wasser-freiem Natriumacetat wurde das Reaktionsgemisch 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Schon während des Erhitzens schied sich die Acetylverbindung aus. Nach der üblichen Aufarbeitung mit Wasser wurden 3.8 g Acetylverbindung erhalten, die gegen 165° unscharf schmolz und ein Gemisch von α - und β -Form, letztere in vorwiegenden Mengen, darstellte. Das Rohprodukt wurde mit 20 ccm absol. Alkohol ausgekocht, schnell filtriert und mit 10 ccm Alkohol gewaschen. Die ungelöst gebliebenen 2.6 g stellten die reine β -Form dar und schmolzen bei 199° (korr.). Aus der Mutterlauge wurden beim langsamen Abkühlen auf 30° noch 0.3 g vom Schmp. 199° erhalten. Nach 1-maliger Krystallisation aus viel Alkohol stieg der Schmp. auf 201° (korr.).

5.725 mg Sbst.: 12.163 mg CO₂, 2.898 mg H₂O.

C₁₉H₂₂O₉ (394.2). Ber. C 57.84, H 5.63. Gef. C 57.94, H 5.66.

$[\alpha]_D^{20} = -1.99^\circ \times 4.4911/1 \times 1.467 \times 0.1177 = -51.7^\circ$ (in Chloroform).

Die Substanz ist in Alkohol mäßig, in Chloroform, Essigester gut, in Wasser schwer löslich. Aus Alkohol umkrystallisiert; bildet sie lange Blättchen von charakteristischem Aussehen.

Aus der Mutterlauge der β -Form wurde beim Einengen eine Fraktion erhalten, die vorwiegend aus Krystallnadeln neben wenigen Blättchen bestand. Es gelang vorerst nicht, die Substanz, welche in Form von Nadeln krystallisierte und vermutlich die α -Form darstellte, in reinem Zustand zu isolieren.

Zu demselben β -Acetyl-Derivat gelangt man auch bei Acetylierung von Benzal-glucose. 5.4 g wurden in einer Mischung von 15 ccm Pyridin und 12 ccm Acetanhydrid gelöst. Über Nacht hatten sich Krystallblätter abgeschieden, die abgesaugt und mit wenig Pyridin-Alkohol-Gemisch gewaschen wurden. Ausbeute 2.4 g vom Schmp. 200° (korr.). Misch-Schmp. mit der Acetylverbindung aus der Natriumverbindung 200° (korr.). Die

Mutterlauge enthielt neben kleinen Mengen der β -Form hauptsächlich die zu erwartende α -Triacetyl-benzal-glucose.

Umwandlung in β -Pentacetyl-*d*-glucose: 2 g Acetylverbindung vom Schmp. 201°, in 25 ccm Alkohol und 25 ccm Aceton gelöst, wurden in Gegenwart von Palladium katalytisch hydriert. Während $\frac{1}{2}$ Stde. waren 265 ccm Wasserstoff (22°, 748 mm) aufgenommen. Beim Verdampfen der Lösung unter vermindertem Druck hinterblieb ein Sirup, der zur Krystallisation nicht gebracht werden konnte. Er gab bei der Nach-acetylierung mit 2 ccm Acetanhydrid und 4 ccm Pyridin in fast quantitativer Ausbeute β -Pentacetyl-*d*-glucose vom Schmp. 132° (korr.). Ein Gemisch mit β -Pentacetyl-glucose aus Traubenzucker gab keine Depression.

4.6-Benzyliden- β -methyl-*d*-glucosid (II).

Das Glucosid kann man sowohl aus Benzal-glucose, wie aus ihrer Natriumverbindung erhalten. Die Ausbeute ist in beiden Fällen dieselbe. 4 g Benzyliden-glucose wurden in 15 ccm eiskalter 2-*n*. Natronlauge und 5 ccm Wasser gelöst und mit 1.4 ccm reinem Dimethylsulfat geschüttelt. Durch mäßiges Kühlen (5–10°) war dafür gesorgt, daß die Temperatur während der Operation nicht stieg. Nach einiger Zeit begann die Abscheidung des Glucosids. Ausbeute 1.3 g, entspr. 30% d. Th., vom Schmp. 190° (korr.). Aus Wasser umkrystallisiert, bildete die Substanz feine Nadeln, die bei 197° (korr.) schmolzen.

4.559 mg Sbst.: 9.919 mg CO₂, 2.637 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₈ (282.1). Ber. C 59.55, H 6.43. Gef. C 59.34, H 6.47.

$[\alpha]_D^{25} = -1.73^\circ \times 3.2878/1 \times 0.797 \times 0.0954 = -74.8^\circ$ (in Äthylalkohol).

Für die unmittelbar aus β -Methyl-glucosid und Benzaldehyd erhaltene Verbindung gibt van Ekenstein¹⁾ den Schmp. 194° (wohl unkor.). und $[\alpha]_D = -75^\circ$ (in Methanol) an, K. Freudenberg²⁾ fand einen etwas höheren Schmp., nämlich 204°.

Reduktive Abspaltung des Benzaldehyds: 0.8 g Benzyliden- β -methyl-glucosid wurden in Alkohol. Lösung in Gegenwart von Palladium katalytisch hydriert. Nach kurzer Zeit waren 150 ccm Wasserstoff (20°, 748 mm) aufgenommen. Beim Verdampfen wurde β -Methyl-*d*-glucosid in quantitativer Ausbeute erhalten. Schmp. 106°. Misch-Schmp. mit β -Methyl-glucosid gab keine Depression.

1-Benzoyl-4.6-benzyliden- β -*d*-glucose (VI).

Die Suspension von 2.9 g Benzyliden-glucose-natrium in 10 ccm trockenem Chloroform wird über Nacht mit 1.35 g Benzoylchlorid geschüttelt, wobei an Stelle der Natriumverbindung die mit Kochsalz vermischte Benzoylverbindung tritt. Sie wird abgesaugt, in wäßrigem Aceton heiß gelöst und durch Zusatz von Wasser in reinem Zustand abgeschieden. Ausbeute 2.8 g, entspr. 75% d. Th. Aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert, bildet die Substanz feine Nadeln vom Schmp. 208° (korr.).

0.1084 g Sbst.: 0.2563 g CO₂, 0.0542 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₇ (372.2). Ber. C 64.48, H 5.42. Gef. C 64.48, H 5.60.

$[\alpha]_D^{25} = -0.35^\circ \times 4.9002/1 \times 0.791 \times 0.0490 = -44.2^\circ$ (in Aceton).

Die Substanz ist in den üblichen Lösungsmitteln in der Kälte schwerlöslich, nur Pyridin löst sie schon in der Kälte; beim Zugeben von Wasser

scheidet sich die Benzoylverbindung pyridin-haltig ab und schmilzt dann gegen 225°. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol verliert sie Pyridin und schmilzt wieder bei 208°.

Verseifung der Benzoylgruppe: Wird eine Suspension der Benzoylverbindung in trockenem Chloroform mit der berechneten Menge alkohol. *n*-Natriummethylat-Lösung versetzt, so scheidet sich nach kurzer Zeit Benzyliden-glucose-natrium in quantitativer Ausbeute ab, woraus beim Ansäuern mit Essigsäure α -Benzal-glucose vom Schmp. 180° (korr.) sofort ausfällt, also in nicht ganz einheitlicher Form. Nach 1-maliger Krystallisation aus Wasser zeigt die Substanz den für die α -Form angegebenen Schmp. 188° (korr.).

1-Benzoyl- β -glucose (VII).

1.9 g der voranstehenden Verbindung wurden in 75 ccm Methanol und 2 ccm Eisessig suspendiert und in Gegenwart von Palladium katalytisch hydriert. Innerhalb von 1 Stde. waren 260 ccm Wasserstoff (20°, 750 mm) aufgenommen, und die Hydrierung war beendet. Die beim Eindampfen unter vermindertem Druck zurückbleibenden Krystalle wurden mit wenig Methanol auf das Filter gebracht. Ausbeute 1 g. Aus der Mutterlauge wurden noch 0.1 g, im ganzen also 75% d. Th., erhalten. Aus heißem Methanol umkrystallisiert, bildete die Substanz kurze Stäbchen, die bei 193° (korr.) schmolzen.

5.134 mg Sbst.: 10.300 mg CO₂, 2.549 mg H₂O.

C₁₃H₁₆O₇ (284.1). Ber. C 54.91, H 5.68. Gef. C 54.72, H 5.56.

$[\alpha]_D^{25} = -0.62^\circ \times 4.1078/1 \times 1.001 \times 0.0948 = -26.8^\circ$ (in Wasser).

Die Drehung ändert sich auch nach 24 Stdn. kaum merklich.

Die Substanz ist in kaltem Wasser und Alkohol mäßig, in der Wärme leicht löslich. In Chloroform, Essigester, Äther, Aceton ist sie schwerlöslich.

Fermentative Spaltung: 0.28 g Benzoyl-glucose wurden in 12 ccm Wasser gelöst und zu der Lösung 0.1 g Calciumcarbonat und 0.1 g Emulsin zugegeben. Nach 24-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur wurde die Lösung mit 5 ccm *n*-Salzsäure versetzt und sofort ausgeäthert. Der Äther-Auszug hinterließ beim Verdampfen 0.08 g, entspr. 67% d. Th., Benzoesäure vom Schmp. 121°, der Misch-Schmelzpunkt mit käuflicher Benzoesäure gab keine Depression. Ein ähnlicher Ansatz von Benzoyl-glucose mit Calciumcarbonat, aber in Abwesenheit von Emulsin, lieferte keine Benzoesäure.

Acetylierung zu Verbindung VIII: 0.4 g 1-Benzoyl- β -glucose wurden durch kurzes Schütteln in 1 ccm Essigsäure-anhydrid und 0.7 ccm Pyridin gelöst. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung farbloser Krystalle. Nach 20-stdg. Stehen wurde wie üblich aufgearbeitet. Es wurden 0.58 g, entspr. 92% d. Th., 1-Benzoyl-2.3.4.6-tetracetyl- β -glucose vom Schmp. 145° (korr.) erhalten. Der Misch-Schmp. mit einem aus Aceto-brom-glucose und Silberacetat hergestellten Produkt gab keine Depression.

Bei der Analyse wurden C 56.02, H 5.58 gefunden (ber. C 55.73, H 5.35).

$[\alpha]_D^{25} = -0.78^\circ \times 4.4014/1 \times 1.465 \times 0.0880 = -26.6^\circ$ (in Chloroform) in Übereinstimmung mit den Angaben von E. Fischer und M. Bergmann⁸⁾, die unter denselben Bedingungen ebenfalls $[\alpha]_D^{25} = -26.6^\circ$ fanden. Zemplén und László⁷⁾ geben für das Präparat eine etwas höhere Drehung an, nämlich $[\alpha]_D^{20} = -28.1^\circ$ (in Chloroform).