

Benzoat des Keto-*racem.*-homoisopilopalkohols: Auch das Benzoat wurde nach beiden Verfahren dargestellt: 1) 4.0 g Chlormethylketon, 4 g wasserfreies Natriumbenzoat und 40 ccm absol. Alkohol wurden $4\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht. Der Alkohol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und die Lösung mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wurde getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand, ein Krystallbrei, wurde auf Ton abgepreßt; so wurden 4.2 g Krystalle erhalten, die, aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, bei $70-71^{\circ}$ schmolzen. — 2) Zu einer Lösung des aus 6 g *racem.* Iso-pilopsäure erhaltenen Diazo-ketons in Toluol wurden 4.6 g Benzoesäure gegeben. Das Gemisch wurde bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung (4 Stdn.) am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde das Toluol abgetrieben und der Rückstand mit wäßriger Soda-Lösung und Äther behandelt, wobei alles in Lösung ging. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser und Soda-Lösung gewaschen, dann getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Ein im Vakuum-Exsiccator rasch krystallisierendes Öl blieb zurück. Die Krystalle, durchsichtige Nadelchen vom Schmp. $68-70^{\circ}$, wurden auf einem Tonteller nachgetrocknet. Ausbeute 3.6 g = 32.8 % d. Th.

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol und Äther, ist aber unlöslich in Wasser; 2-mal aus wäßrigem Alkohol umkrystallisierte Nadelchen schmolzen bei $71.5-72^{\circ}$. Ein Gemisch der nach beiden Verfahren dargestellten Verbindungen verflüssigte sich bei $70-71^{\circ}$.

4.372 mg Sbst.: 10.530 mg CO_2 , 2.187 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (276.13). Ber. C 65.19, H 5.84. Gef. C 65.67, H 5.55.

Moskau, 20. August 1933.

318. Wilhelm Traube, Fritz Kuhbier und Hans Härting: Über Ferrikomplexsalze aliphatischer Polyoxyverbindungen.

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli 1933 von Hrn. W. Traube; eingegangen am 11. August 1933.)

Beim Zufügen von Alkalilauge zu einer, einen mehrwertigen Alkohol enthaltenden Ferrichlorid-Lösung entsteht eine hell gefärbte alkalische Ferrikomplexsalz-Lösung¹⁾, aus welcher, wie früher gezeigt wurde, der Ferrikomplex durch Zusatz von Calcium-, Barium- oder Strontiumsalzen in Gestalt eines hellgelben, sehr schwer löslichen, gut charakterisierten Erdalkalisalzes ausgefällt wird²⁾.

1) Auf die bei der Entstehung solcher alkalischer Eisen(III)-Lösungen sich abspielenden Reaktionen dürfte das anwendbar sein, was früher (B. 63, 2045 [1930]) über den Chemismus der Entstehung der alkalischen Kupfer(II)-Lösungen ausgeführt wurde: Eisenhydroxyd für sich reagiert weder mit verd. Alkalilauge, noch mit einem mehrwertigen Alkohol. Sobald aber aus dem letzteren und dem Alkali — wenn auch nur in geringem Betrage — ein Salz (Alkoholat) sich gebildet hat, ist nunmehr das Anion dieses Salzes befähigt, mit dem Ferrihydroxyd zu reagieren bzw. dasselbe komplex zu binden.

2) B. 65, 187 [1932]; Dtsch. Reichs-Pat. 559328 vom 21. III. 1930; bekanntgemacht am 2. VI. 1932.

Die weitere Untersuchung hat ergeben, daß es sich hier um eine vielfach anwendbare Reaktion handelt: nicht nur mehrwertige Alkohole, sondern auch die meisten andern Polyoxyverbindungen lassen sich in derartige schwer lösliche, hell gefärbte, komplexe Calcium-, Strontium- und Barium-Ferrikomplexsalze überführen.

Der früher beschriebene Barium-Eisen-Mannit enthält wie die analoge Sorbit-Verbindung auf ein Molekül des Alkohols je ein Atom Barium und Eisen. Setzt man diese schwer löslichen Erdalkalisalze mit Alkalisulfaten, z. B. Natriumsulfat, um, so wird leicht löslicher Natrium-Ferri-Mannit bzw. -Sorbit erhalten. Diese beiden Alkalisalze enthalten aber nicht, wie vielleicht zu erwarten gewesen wäre, zwei, sondern nur ein Atom Natrium auf ein Eisenatom und ein Mannit- oder Sorbit-Molekül. Das Ferri-Mannit- bzw. Ferri-Sorbit-Anion erscheint also in den Erdalkalisalzen zwei-, in den Alkalisalzen nur einwertig.

Ganz ebenso liegen die Verhältnisse, wie wir jetzt fanden, bei den Ferrikomplexsalzen der Polyoxy-monocarbonsäuren, z. B. der Gluconsäure. Wird zu einer stark mit Alkali übersättigten Lösung dieser Säure Ferrichlorid gefügt, so entsteht wieder eine hellgelbe, alkalische komplexe Eisen(III)-Lösung, und aus dieser fällt auf Zusatz von Bariumchlorid das, auf ein Gluconsäure-Molekül je ein Eisen- und ein Bariumatom enthaltende, sehr schwer lösliche Barium-Eisen-Gluconat aus. Das aus dem letzteren durch Umsetzung mit Natriumsulfat entstehende Natrium-Ferri-Gluconat enthält wiederum nur ein und nicht zwei Natriumatome, so daß also auch das Ferri-Gluconsäure-Anion sowohl ein- als auch zweiwertig auftritt. Wir bezeichnen im folgenden die von einem eisenhaltigen zweiwertigen Anion sich ableitenden Salze als basische³⁾, die andern als neutrale Salze.

In einem von der I.-G. Farbenindustrie A.-G. entnommenen Patent⁴⁾ ist ein anderes Verfahren beschrieben, um das leicht lösliche, neutrale Natrium-Ferri-Gluconat und entsprechende Alkalisalze anderer Polyoxysäuren zu gewinnen. Nach der Vorschrift dieses Patentes versetzt man die wäßrige Lösung, z. B. des Natriumgluconates, mit einer hinreichenden Menge Ferrichlorid und fügt der Flüssigkeit sodann Natronlauge bis zum Eintreten neutraler Reaktion zu. Aus der entstandenen gelben Lösung läßt sich durch Zusatz von Methanol reines Natrium-Ferri-Gluconat abscheiden. Eine Vergleichung des auf diese Weise dargestellten mit dem über das basische Bariumsalz gewonnenen Natrium-Ferri-Gluconat ergab ihre Identität.

Versucht man, mit Hilfe eines einfachen Zuckers, z. B. Glucose, eine alkalische Eisen(III)-Lösung herzustellen, so ergibt sich folgendes: Fügt man der Glucose-Lösung erst eine hinreichende Menge Alkali und dann Ferrichlorid zu, so erhält man eine sehr dunkle, durch ausgeschiedenes Ferrihydroxyd getrübe und viel kolloides Ferrihydroxyd enthaltende Flüssigkeit, aus der durch Bariumchlorid das kolloid gelöste Metallhydroxyd ausgeflockt und nur verhältnismäßig wenig einer komplexen, schwer löslichen Barium-Eisen-Glucose-Verbindung gefällt wird. Versetzt man dagegen die Glucose-Lösung — unter Anwendung derselben Mengen-Verhältnisse wie im obigen Versuch — zuerst mit Ferrichlorid und gießt diese

³⁾ Diese Bezeichnungsweise schließt sich an die schon immer übliche Bezeichnungsweise der Salze der Oxy-säuren an, bei denen man ebenfalls dann von basischen Salzen spricht, wenn neben dem Carboxyl auch ein Hydroxyl an der Salzbildung beteiligt ist.

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 514504 vom 1. V. 1929; bekanntgemacht am 4. XII. 1930.

Mischung dann in Natronlauge, so entsteht jetzt eine hell gefärbte komplexe Eisen(III)-Lösung, aus der durch Bariumchlorid die schwer lösliche Barium-Ferri-Glucose ausgefällt wird. Sehr bemerkenswerterweise kann man dieses letztere Salz aber auch erhalten, wenn man von der oben erwähnten alkalischen Glucose-Lösung ausgeht, aus der durch Zufügen von Ferrichlorid eine komplexe helle alkalische Eisen(III)-Lösung nicht zu erhalten ist. Verfährt man aber so, daß man zu der alkalischen Traubenzucker-Lösung vor dem Zufügen des Ferrichlorids erst noch Bariumchlorid gibt, so entsteht nunmehr der in der Flüssigkeit fast farblos erscheinende Niederschlag der Barium-Ferri-Glucose. Die Tendenz zur Bildung dieses schwer löslichen Salzes ist offenbar sehr groß, so daß, wenn wie hier die Möglichkeit der Entstehung des Salzes gegeben ist, es nicht zur Bildung kolloiden Ferrihydroxyds kommt, das beim Fehlen von Barium-Ionen in der Lösung, wie erwähnt, in großem Betrage entsteht.

Die Zusammensetzung der Barium-Ferri-Glucose entspricht ganz derjenigen des basischen Barium-Ferri-Mannits bzw. Barium-Ferri-Gluconats, insofern auf ein Zucker-Molekül je ein Atom Eisen und Barium kommt. Die drei Salze enthalten außerdem, ebenso wie alle andern, hier beschriebenen Ferri-Komplexsalze, mehr oder weniger große Mengen Wasser, die im Exsiccator nicht vollständig abgegeben werden.

Außer aus zahlreichen einfachen Zuckern, mehrwertigen Alkoholen und Polyoxy-monocarbonsäuren haben wir schwer lösliche komplexe Barium-Ferri-Salze auch aus Zucker-oximen, aus den Methyläthern der Zucker-oxime⁵⁾, sowie aus einigen Disacchariden und Glucosiden dargestellt und eingehender untersucht⁶⁾. Hierbei zeigte es sich, daß viele dieser Salze nicht unmittelbar beim Zusammengeben der Komponenten aus der Lösung ausfallen, sondern erst nach dem Erhitzen der letzteren. Ferner konnte festgestellt werden, daß die Salze nicht alle dem gleichen Typus angehören. Viele enthalten, gleich den oben erwähnten Salzen des Mannits, der Glucose und Glucensäure, auf ein Molekül Polyoxyverbindung je ein Atom Barium und Eisen. Andere Komplexsalze sind aber komplizierter zusammengesetzt. Im folgenden werden die ersteren Salze als Barium-Ferri-Komplexsalze normaler oder einfacher Zusammensetzung, die komplizierter aufgebauten als Salze nicht normaler Zusammensetzung bezeichnet. Schon in der ersten Mitteilung war ein Salz dieses letzteren Typus beschrieben worden, das Barium-Ferri-Glycerat, das auf ein Atom Eisen und zwei Atome Barium zwei oder, nach neueren Analysen, drei Glycerin-Moleküle enthält.

Die Tatsache, daß nicht alle Polyoxyverbindungen Salze des gleichen Typus liefern, steht wohl in Beziehung zur Anzahl der in den einzelnen Verbindungen zur Verfügung stehenden Hydroxyle, sowie mit deren Anordnung im Molekül. Das z. Z. vorhandene Tatsachen-Material genügt aber noch nicht, um alle in Betracht kommenden Verhältnisse klar zu übersehen; zumal noch nicht einmal mit aller Sicherheit festzustellen ist, in welcher

⁵⁾ Die Darstellung der Methyläther einiger Zucker-oxime ist im Anhang dieser Arbeit beschrieben.

⁶⁾ Hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Komplexbildung mit 3-wertigem Eisen wurden wenigstens qualitativ geprüft die Zucker-Phenyl-hydrazone, Mono-aceton-Zucker, Zucker-osimine, sowie gewisse Polysaccharide.

Weise und an welcher Stelle des Moleküls einer Polyoxyverbindung einerseits das Eisen und andererseits das Alkali- oder Erdalkalimetall in den Komplexsalzen haftet. Mit allen Vorbehalten möchten wir in den folgenden Sätzen unsere derzeitige Ansicht über die Bindung der Metalle in den Salzen äußern und im Zusammenhange damit über die Konstitution derjenigen normal zusammengesetzten Komplexsalze, die sich von einem mehrwertigen Alkohol, einem einfachen Aldehyd-Zucker oder einer Polyoxy-monocarbonsäure ableiten:

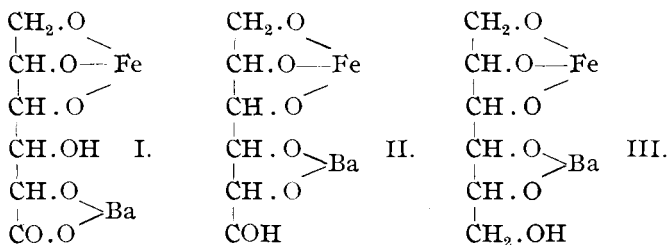
1) Das 3-wertige Eisenatom ersetzt die Wasserstoffatome dreier, und zwar benachbarter, Hydroxyle. Zwar wäre die Möglichkeit gegeben, daß eine 1-wertige Gruppe $(HO)_2Fe^-$ nur an ein Hydroxyl-Sauerstoffatom oder eine zweiwertige Gruppe $HO.Fe^-$ an zwei Hydroxyl-Sauerstoffatome gebunden ist. Die bei der Entwässerung einiger Salze erhaltenen Resultate scheinen aber diese letzteren beiden Möglichkeiten auszuschließen. Ganz eindeutige Resultate haben die diesbezüglichen Versuche, die noch fortgesetzt werden, aber noch nicht ergeben. Für die obige Annahme spricht unbedingt die Tatsache, daß Polyoxyverbindungen, wie Glycerin, Erythrit und andere, die in ihrem Molekül, neben den zur Bindung des Bariums benötigten Hydroxylen, nicht die zur dreifachen Bindung des Eisens erforderlichen Hydroxyle zur Verfügung haben, keine Komplexsalze des normalen Typus liefern, sondern solche, die auf ein Eisenatom mehr als ein Molekül Polyoxyverbindung enthalten.

2. Die Ferrikomplexverbindungen der einfachen Zucker leiten sich von der Aldehyd- bzw. Keton-Form derselben ab.

3. In den schwer löslichen Barium-Eisensalzen normaler Zusammensetzung ersetzt das Barium die Wasserstoffatome zweier möglichst nahe beieinander stehender Hydroxyle, wobei bei den Zucker-oximen das Hydroxyl der Oximido-Gruppe als benachbart dem nächststehenden Alkohol-Hydroxyl anzusehen ist. Unter dieser Annahme erklärt sich, in Verbindung mit 2) die Tatsache, daß Fructose zwar Eisen komplex zu binden, jedoch kein Komplexsalz des einfachen Typus zu bilden vermag, welche Fähigkeit aber wieder dem Fructosoxim zukommt, in dem eine neue Hydroxylgruppe — im obigen Sinne benachbart zwei alkoholischen Hydroxylen — in Erscheinung getreten ist.

4) In Konsequenz von 1) und 3) können nur solche Polyoxyverbindungen Komplexsalze des normalen Typus liefern, die mindestens fünf Hydroxyle enthalten.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte würden die vom normalen Typus sich ableitenden basischen Barium-Eisen-Salze der Glucensäure, der Glucose und des Mannits hinsichtlich der Hauptvalenz-Bindungen folgendermaßen zu formulieren sein:



Daß bei der Gluconsäure-Verbindung das dem Carboxyl am nächsten stehende Hydroxyl an der Bindung des Bariums beteiligt ist, kann als sicher gelten. Dagegen ist willkürlich das in der ersten und dritten Formel frei bleibende Hydroxyl angenommen und desgleichen die Stellung der beiden Metalle in Bezug auf das Carbonyl in Formel II und in Bezug auf das freie Hydroxyl in Formel III. Über die Bindungsverhältnisse in den nicht normal zusammengesetzten Komplexsalzen läßt sich vorläufig noch kaum etwas Bestimmtes aussagen.

Ferri-Komplexsalze normaler Zusammensetzung wurden erhalten aus Arabit, Sorbit, Mannit, Glucose, Glucosoxim, *d*-Mannose, Mannosoxim, Mannose-methoxim, Fructosoxim, Maltose, Lactose, Gluconsäure, Amygdalin; dagegen lieferten Glycerin, Erythrit, Arabinose, Galaktose⁷⁾ und Fructose Komplexsalze nicht normaler Zusammensetzung.

Die Mehrzahl der von uns dargestellten Ferri-Komplexverbindungen, insbesondere diejenigen normaler Zusammensetzung, sind sehr beständig. Sie können z. B. längere Zeit, ohne verändert zu werden, in alkalischer Lösung bzw. Suspension gekocht werden. Dies hängt wohl damit zusammen, daß, ähnlich wie es früher für analoge Kupfer-Komplexverbindungen wahrscheinlich gemacht wurde, durch den Eintritt des Metallatoms — hier des Eisens — in das Anion der Polyoxyverbindung deren Säure-Charakter eine Verstärkung erfährt⁸⁾.

Läßt man die von reduzierenden Zuckern sich ableitenden Komplexsalze längere Zeit mit Wasser in Berührung, so verfärben sie sich, indem teilweise Reduktion des 3- zum 2-wertigen Eisen erfolgt. In trockenem Zustande sind aber auch solche Komplexsalze beständig, und es kommt selbst im Verlaufe längerer Zeit innerhalb der Salze nur in sehr geringem Ausmaße zur Bildung zweiwertigen Eisens.

Wohl die bemerkenswerteste Eigenschaft der Ferri-Komplexsalze, insbesondere der von mehrwertigen Alkoholen sich ableitenden, ist ihre Fähigkeit zur Autoxydation, die den Alkoholen selbst bekanntlich fehlt. In einer besonderen Arbeit wurde hierüber schon berichtet⁹⁾.

Durch den Eintritt des Eisens in das Molekül einer optisch aktiven Polyoxyverbindung treten zweifellos gewisse Änderungen in den sterischen Verhältnissen ein, die, wie wir fanden, in den optischen Eigenschaften der betreffenden Verbindungen deutlich zum Ausdruck kommen. Soweit wir Versuche ausführten, bedingt der Eintritt des Eisens eine Erhöhung der spezifischen Drehung. Während z. B. die spezif. Drehung des Natrium-Gluconates $[\alpha]_D = +10.3^{\circ}$ beträgt, wurde die spezif. Drehung des Natrium-Ferri-Gluconates $[\alpha]_D = +176.3^{\circ}$ gefunden. In ähnlicher Weise, wenn auch nicht im gleichen Ausmaße, erhöht sich die spezif. Drehung des Natrium-Sorbit's beim Übergange in Natrium-Ferri-Sorbit. Diese Be-

⁷⁾ Daß Galaktose im Gegensatz zur Glucose und Mannose kein Komplexsalz normaler Zusammensetzung liefert, liegt vielleicht daran, daß sie nicht, wie diese letzteren, drei Hydroxyle enthält, die — im Sinne der E. Fischerschen Projektionsformeln — auf einer Seite der Kohlenstoffkette liegen, und weil vielleicht bei Monosacchariden gerade die drei benachbarten, das Eisen bindenden Hydroxyle eine derartige Lage einnehmen müssen, wenn es zur Entstehung einfach zusammengesetzter Komplexsalze kommen soll. ⁸⁾ B. 63, 2095 [1930]. ⁹⁾ B. 65, 190 [1932].

obachtungen erinnern an die bekannte Tatsache der Drehwerts-Erhöhung vieler Polyoxyverbindungen durch Borsäure.

Bezüglich der Darstellung der Ferri-Komplexsalze ist allgemein zu sagen, daß die Komponenten nicht immer in den Mengen-Verhältnissen angewendet werden dürfen, wie sie in den entstehenden Salzen enthalten sind. Namentlich hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Eisensalz in geringerer Menge zu verwenden, als es nach der Theorie zulässig wäre. Dadurch wird natürlich die Ausbeute — berechnet auf Polyoxyverbindung — beeinträchtigt. Einige der Komplexsalze, u. a. das vom Glycerin sich ableitende, können nur in Gegenwart eines sehr großen Überschusses der Polyoxyverbindung in reinem Zustande erhalten werden. Die weiter unter gegebenen Darstellungs-Vorschriften der Salze sind in Bezug auf die Dosierung des Eisensalzes ausprobiert.

Wie oben schon erwähnt wurde, fallen manche der schwer löslichen Barium-Eisen-Salze erst beim Erhitzen der Lösungen aus. Derartige Salze müssen in der Hitze abfiltriert werden, da sie sich vielfach sonst wieder auflösen.

In einigen Fällen, z. B. beim Mannit und bei der Glucose, wurde in quantitativ durchgeführten Versuchen geprüft, in welcher Vollständigkeit sich diese Verbindungen in Gestalt der Barium-Ferri-Komplexsalze aus Lösungen abscheiden lassen. Hierbei ergab sich, daß höchstens 3–5 % Glucose bzw. Mannit in den Lösungen verbleiben. Andererseits gelingt es, die Polyoxyverbindungen aus dem Komplexsalzen wieder zu gewinnen.

Nach ganz analogen Verfahren wie die hier beschriebenen Ferri-Komplexsalze der Polyoxyverbindungen können auch Aluminium-, Chromi- und Kobalti-Komplexsalze der letzteren erhalten und in Form schwer löslicher Erdalkalisalze aus den Lösungen gefällt werden. In ihrer Zusammensetzung entsprechen sie, soweit genauere Untersuchungen ausgeführt wurden, den Ferriverbindungen. Einige wenige sind am Schlusse dieser Abhandlung (S. 1555/6) beschrieben.

Beschreibung der Versuche.

Barium-Ferri-Glucose: 7.2 g Glucose (1 Mol.), gelöst in 50 ccm Wasser, wurden mit 54.5 ccm einer 10-proz. Auflösung von Ferrichlorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) — d. h. mit 0.5 Mol. FeCl_3 — und mit 70 ccm einer 10-proz. Lösung von krystall. Bariumchlorid (0.7 Mol.) versetzt. Dieses Gemisch ließ man unter stetem Umschütteln in 140 ccm 8-proz. Natronlauge bei möglichstem Ausschluß der Luft-Kohlensäure eintropfen. Der ausfallende, weißgelbe Niederschlag wurde abzentrifugiert, erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aceton ausgewaschen und auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute — auf das verwendete Ferrichlorid berechnet — 95 % d. Th.

Barium-Eisen-Glucose wurde auch auf folgendem Wege hergestellt: Eine Lösung von 1.8 g Glucose in 10 ccm Wasser wurde mit 11.5 ccm einer 10-proz. Ferrichlorid-Lösung vermischt und das Gemisch in 50 ccm 2-n. Natronlauge eingetragen. Aus der hierbei entstandenen gelben, alkalischen Eisenlösung wurde das Bariumsalz durch Zugabe einer konz. wäßrigen Lösung von 2.4 g Bariumchlorid ausgefällt. Das Salz ist, wie alle weiterhin beschriebenen Barium-Ferri-Komplexsalze des gleichen Typus, ein mikro-kristallinisches, hellgelbes Pulver, das in Wasser nur wenig löslich

ist. Beim Erhitzen auf 100° im Hochvakuum verliert es, indem es sich etwas dunkler färbt, den größten Teil seines Krystallwassers.

0.3205 g Sbst.: 0.1891 g CO₂. — 0.7232 g Sbst.: 0.1303 g Fe₂O₃. — 0.3097 g Sbst.: 0.1655 g BaSO₄.

C₆H₇O₆FeBa, 4H₂O. Ber. C 16.39, Ba 31.22, Fe 12.69. Gef. C 16.09, Ba 31.45, Fe 12.60.

Zu 1.8 g Glucose (1 Mol.), in 40 ccm Wasser gelöst, wurden 100 ccm einer 8.5-proz. Lösung von Bariumhydroxyd (5 Mol.) gefügt und die alkalische Zucker-Lösung, die auf 0° abgekühlt wurde, allmählich mit 16 ccm 20-proz. Ferrisulfat-Lösung (entsprechend 1.6 Mol. Fe(OH)₃) versetzt; d. h. es wurde zur möglichst vollständigen Überführung der Glucose in das Barium-Eisen-Salz sowohl Eisen wie Barium in erheblichem Überschuß angewandt. Die von dem aus Barium-Ferri-Glucose, Ferrihydroxyd und Bariumsulfat bestehenden Niederschläge getrennte Flüssigkeit wurde darauf mit Hilfe von Ammoniumcarbonat vom Baryt befreit und das Filtrat vom Bariumcarbonat zur Trockne gebracht. Es verblieb ein Rückstand von 0.042 g organischer Substanz. Die Glucose war also zu etwa 97% in den Niederschlag eingegangen.

0.8574 g Barium-Ferri-Glucose wurden in der gerade hinreichenden Menge verd. Salzsäure gelöst, das Barium aus der Lösung durch Schwefelsäure und das Eisen nach dem Übersättigen der Lösung mit Ammoniak durch Ammoniumsulfid ausgefällt. Aus der dann filtrierten Lösung wurden auf dem üblichen Wege 0.6400 g Phenyl-glucosazon erhalten, entspr. etwa 92% d. Th.

Barium-Ferri-Mannose: Eine Lösung von 3.6 g Mannose (1 Mol.) in wenig Wasser wurde erst mit 27 ccm 10-proz. Ferrichlorid-Lösung (0.5 Mol.) und 12 ccm molarer Bariumchlorid-Lösung (0.6 Mol.) versetzt und die klare Flüssigkeit dann in 17.5 ccm 4-n. Natronlauge getropft. Der ausfallende, aus hellgelben Blättchen bestehende Niederschlag, der sich sehr schnell absetzte, wurde abgesaugt und hintereinander mit Wasser, Alkohol und Aceton ausgewaschen, Gewicht des auf Ton im Exsiccator getrockneten Salzes 3.6 g, entspr. 85% d. Th. (ber. auf Fe).

0.4200 g Sbst.: 0.2695 g CO₂, 0.1196 g H₂O. — 0.4787 g Sbst.: 0.2517 g BaSO₄, 11.2 ccm n/10-Na₂S₂O₃-Lösg. (jodometr. Fe-Bestimm.).

C₆H₇O₆FeBa, 3H₂O. Ber. C 17.06, H 3.11, Ba 32.55, Fe 13.23.
Gef. „ 17.50, „ 3.18, „ 30.96, „ 13.05.

Barium-Ferri-Maltose: Zu 50 ccm einer 28-proz. Maltose-Lösung wurden 33 ccm 10-proz. Ferrichlorid-Lösung und ein Überschuß einer konz. Bariumchlorid-Lösung gefügt; dann wurde die Mischung in 40 ccm 4-n. Natronlauge eingegossen, wobei kräftig umgeschüttelt wurde. Der hierbei sich ausscheidende Niederschlag wurde wie der vorige weiterbehandelt.

0.2565 g Sbst.: 0.2316 g CO₂. — 0.5934 g Sbst.: 0.1983 g BaSO₄, 0.0674 g Fe₂O₃. C₁₂H₁₉O₁₂Ba Fe, 2H₂O. Ber. C 24.66, Ba 23.52, Fe 9.56. Gef. C 24.63, Ba 23.18, Fe 9.36.

Barium-Ferri-Lactose wurde in ganz gleicher Weise wie die obige Maltose-Verbindung hergestellt. Die verwendeten Mengen waren: 7.2 g Lactose in 40 ccm Wasser, 21.5 ccm 10-proz. Ferrichlorid-Lösung, 2 g Bariumchlorid und 20 ccm 4-n. Natronlauge.

0.2645 g Sbst.: 0.2224 g CO₂. — 0.2685 g Sbst.: 0.1043 g BaSO₄, 0.0348 g Fe₂O₃. C₁₂H₁₉O₁₂FeBa, 4H₂O. Ber. C 23.23, Ba 22.15, Fe 9.01. Gef. C 22.94, Ba 22.86, Fe 9.07.

Hell gefärbte Präparate von Barium-Ferri-Saccharose konnten nur bei folgender Versuchs-Anordnung erhalten werden, bei der das Barium-

salz in erheblichem Überschuß verwendet wurde: Eine Lösung von 6.8 g Saccharose (1 Mol.) in etwa 15 ccm Wasser wurde mit 28 ccm einer 9.5-proz. Ferrichlorid-Lösung (0.5 Mol.) versetzt und die Flüssigkeit zu einer natron-alkalischen Lösung von Bariumchlorid gefügt. Die letztere Lösung war durch Vermischen von 56 ccm 2.5-n. NaOH (7 Mol.) mit 48 ccm einer molaren Lösung von Bariumchlorid (2.4 Mol.) bereitet worden. Der aus der alkalischen Lösung sehr bald ausfallende Niederschlag wurde abgeschleudert und — da er durch Wasser zersetzt wird — mit Barytwasser bis zum Verschwinden der Chlor-Ionen und dann mit Methylalkohol und Aceton ausgewaschen. Die mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführten Analysen differierten untereinander erheblich, so daß eine Formel für die Barium-Ferri-Saccharose noch nicht aufgestellt werden kann.

Barium-Ferri-Galaktose: Zu einer Auflösung von 3.6 g Galaktose (1 Mol.) in 10 ccm Wasser wurden erst 27 ccm 10-proz. Ferrichlorid-Lösung (0.5 Mol.) und dann 12 ccm molarer Bariumchlorid-Lösung gefügt und das Gemisch langsam zu 35 ccm 2-n. NaOH gegeben. Es entstand eine klare, gelb-braune Lösung, die beim Erwärmen auf annähernd 40° einen gelben Niederschlag abschied, der nach den obigen Vorschriften ausgewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute — berechnet auf Eisen — etwa 70% d. Th.

0.2611 g Sbst.: 0.1945 g CO₂. — 0.4615 g Sbst.: 0.2276 g BaSO₄, 0.0843 g Fe₂O₃.
C₂₄H₃₃O₂₄Fe₃Ba₃, 8H₂O. Ber. C 20.17, Ba 28.86, Fe 11.73. Gef. C 20.32, Ba 29.02, Fe 12.77.

Barium-Ferri-Arabinose: Die Darstellung dieses Salzes entsprach derjenigen des analogen Galaktose-Salzes. Die angewendeten Mengen waren: 1.3 g Arabinose, 11.5 ccm 10-proz. Ferrichlorid-Lösung, 5 ccm molare BaCl₂-Lösung, 26.5 ccm 5-proz. Natronlauge.

0.1177 g Sbst.: 0.0782 g CO₂. — 0.1451 g Sbst.: 0.0769 g BaSO₄. — 0.4494 g Sbst.: 0.0605 g Fe₂O₃.
C₂₀H₂₅O₂₀Fe₃Ba₃, 8H₂O. Ber. C 18.36, Ba 31.53, Fe 12.82. Gef. C 18.12, Ba 31.19, Fe 9.42.

Eine schwer lösliche Barium-Ferri-Fructose wurde erhalten, als eine Auflösung von 1.8 g Fructose in 30 ccm Wasser mit 16 ccm 10-proz. Ferrichlorid-Lösung versetzt und die Mischung in 40 ccm *n*-Ba(OH)₂ gegossen wurde. Die Analysen des hierbei ausfallenden Salzes zeigten, daß es sich jedenfalls nicht um ein Komplexsalz des normalen Typus handelt; sie differierten aber untereinander, so daß die Zusammensetzung des Salzes noch nicht als festgestellt angesehen werden darf.

Barium-Ferri-Glucosoxim: Einer Lösung von 5.9 g Glucosoxim in 150 ccm 1.3-n. Natronlauge wurden sehr langsam erst 56 ccm 10-proz. Eisenchlorid-Lösung und dann 30 ccm 2-n. BaCl₂ zugefügt und die entstandene hellbraune Flüssigkeit auf dem Wasserbade erhitzt. Der sich danach ausscheidende, dicke, gelbe Niederschlag wurde in der mehrfach hier angegebenen Weise gewaschen und getrocknet.

0.3553 g Sbst.: 0.2373 g CO₂. — 0.4372 g Sbst.: 0.2558 g BaSO₄. — 0.3559 g Sbst.: 0.0723 g Fe₂O₃.
C₈H₈O₆NFeBa, H₂O. Ber. C 17.96, Ba 34.25, Fe 13.93. Gef. C 18.22, Ba 34.43, Fe 14.21.

Die Darstellung des Barium-Ferri-Fructosoxims erfolgte auf dem gleichen Wege wie die des Glucosoxim-Salzes, wobei z. B. verwendet wurden: 1.95 g Fructosoxim, 100 ccm 0.4-n. NaOH, 22 ccm 10-proz. Ferrichlorid-

Lösung und 10 ccm 2-n. BaCl₂. Die Ausbeute war — berechnet auf Eisen-salz — annähernd theoretisch.

0.3731 g Sbst.: 0.2302 g CO₂. — 0.3274 g Sbst.: 0.1688 g BaSO₄, 0.0604 g Fe₂O₃. C₈H₈O₆NFeBa, 3H₂O. Ber. C 16.48, Ba 31.43, Fe 12.78. Gef. C 16.83, Ba 30.34, Fe 12.91.

Auf entsprechende Weise wurde unter Verwendung von 2.1 g Mannos-oxim, 38 ccm 2-n. NaOH, 16 ccm 10-proz. Ferrichlorid-Lösung und 10 ccm 2-n. BaCl₂ das Barium-Ferri-Mannosoxim erhalten.

0.2826 g Sbst.: 0.1688 g CO₂, 0.0867 g H₂O. — 0.3366 g Sbst.: 0.1799 g BaSO₄, 7.52 ccm n/10-Na₂S₂O₃-Lösung.

C₈H₈O₆NFeBa, 3H₂O. Ber. C 16.48, H 3.69, Ba 31.43, Fe 12.78.
Gef. „ 16.29, „ 3.43, „ 31.45, „ 12.48.

Barium-Ferri-Mannose-methoxim¹⁰): Man löste 3.5 g Mannos-oxim-methyläther (1 Mol.) in 36 ccm einer 0.35-molaren Ferrichlorid-Lösung (0.8 Mol.) und gab diese Lösung zu einer alkalischen Bariumchlorid-Lösung, die durch Vermischen von 64 ccm 2.5-n. NaOH (10 Mol.) und 21 ccm molarer Bariumchlorid-Lösung (1.3 Mol.) hergestellt worden war. Die entstandene hellgelbe Flüssigkeit erhitze man dann, nachdem man sie von einer geringen Menge ausgefallenen Bariumcarbonats getrennt hatte, während einiger Minuten auf 90° und saugte den hiernach in reichlicher Menge sich ausscheidenden Niederschlag des Komplexsalzes in der Hitze ab und wusch ihn nacheinander mit verd. Natronlauge, Alkohol und Aceton.

C₇H₁₀O₆NFeBa, 3H₂O. Ber. C 18.61, N 3.10, Ba 30.43, Fe 12.37.
Gef. „ 19.82, „ 2.48, „ 31.95, „ 11.94.

Barium-Ferri-Gluconat: Einer Auflösung von 5.0 g Gluconsäure und 7.0 g Ferrichlorid in 70 ccm Wasser werden erst 5.1 g Natriumhydroxyd und dann 6.2 g Bariumchlorid — ersteres in 40 ccm, letzteres in 20 ccm Wasser gelöst — zugefügt. Das sich schon in der Kälte ausscheidende basische Barium-Ferri-Gluconat wird abgesaugt und nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aceton ausgewaschen und dann im Exsiccator getrocknet.

0.1944 g Sbst.: 0.1162 g CO₂. — 0.5078 g Sbst.: 0.2559 g BaSO₄, 0.0928 g Fe₂O₃. C₆H₈O₇BaFe, 4H₂O. Ber. C 15.78, Ba 30.04, Fe 12.28. Gef. C 16.30, Ba 29.65, Fe 12.78.

Zur Überführung in das lösliche neutrale Natrium-Ferri-Gluconat wurden einige Gramm des Bariumsalzes mit einigen Kubikzentimetern Wasser verrieben und dem Gemisch unter gutem Durcharbeiten so viel einer konz. Lösung von Natriumbisulfat oder neutralem Natriumsulfat zugefügt, als zur Überführung allen Bariums in das Sulfat erforderlich war. Die vom Barium-sulfat getrennte Flüssigkeit wurde dann in kleinen Anteilen in die mehrfache Menge Methanol gegossen und das ausgefallte Natrium-Eisen-Salz in der mehrfach angegebenen Weise weiter verarbeitet und getrocknet.

0.1594 g Sbst.: 0.1333 g CO₂. — 0.2445 g Sbst.: 0.0564 g Na₂SO₄, 0.0626 g Fe₂O₃. C₆H₈O₇NaFe, 2H₂O. Ber. C 23.40, Na 7.50, Fe 18.21. Gef. C 22.81, Na 7.47, Fe 17.91.

0.524 g eines nach dem oben erwähnten Dtsch. Reichs-Pat. der I.-G. Farbenindustrie A.-G. dargestellten, nicht besonders getrockneten Präparates von Natrium-Ferri-Gluconat, die der Analyse zufolge 0.414 g wasser-freiem Salz entsprachen, wurden in 50 ccm Wasser gelöst und die Drehung im 1-dcm-Rohr zu $\alpha = +1.46^{\circ}$ bestimmt. Die spezif. Drehung des wasser-freien Salzes berechnet sich hiernach zu $[\alpha]_D = +176.3^{\circ}$.

¹⁰) Die Darstellung des Mannosoxim-methyläthers ist in dem dieser Ab-handlung beigelegten Anhang (S. 1556) beschrieben.

Barium-Ferri-Glycerat: Das bereits in der ersten Mitteilung beschriebene Barium-Ferri-Glycerat ist, ebenso wie der weiter unten beschriebene Barium-Ferri-Erythrit, im Gegensatz zu den der 5- und 6-Kohlenstoff-Reihe zugehörigen Barium-Eisen-Salzen mehrwertiger Alkohole gegen Wasser sehr empfindlich. Es kann aus diesem Grunde nicht durch Waschen mit Wasser von den ihm von seiner Darstellung anhaftenden Verunreinigungen befreit werden, falls man es auf dem früher angegebenen Wege darstellt. Man arbeitete deshalb ein Herstellungsverfahren aus, bei welchem in der nach Ausfällung des schwer löslichen Komplexsalzes verbleibenden Lösung keine durch Alkohol fällbaren Salze enthalten sind, so daß der Niederschlag des Komplexsalzes nicht erst mit Wasser, sondern gleich mit Alkohol ausgewaschen und von der anhaftenden Mutterlauge befreit werden kann. Zu diesem Zweck wurde eine Mischung von 9.2 g Glycerin und 25 ccm Ferrichlorid-Lösung (0.0223 g Fe/ccm) tropfenweise zu einer Lösung von 0.72 g Lithiumhydroxyd in 10 ccm Wasser gefügt. Aus der so entstandenen klaren, gelbbraunen Lösung wurden alle Sulfat-Ionen durch Zufügen von 30 ccm n -Ba(OH)₂ ausgefällt und das Filtrat von Bariumsulfat mit weiteren 40 ccm des gleichen Barytwassers versetzt. Das hierbei als feines, gelbes Pulver sich abscheidende Barium-Ferri-Glycerat konnte nun nach dem Abzentrifugieren direkt mit Methylalkohol ausgewaschen werden. Auf Eisen berechnet, beträgt die Ausbeute etwa 70% d. Th.; auf Glycerin berechnet, ist sie dagegen sehr viel schlechter. Zur Erzielung hell gefärbter Präparate ist aber ein sehr großer Überschuß an Glycerin unbedingt erforderlich.

0.5729 g Sbst.: 0.3215 g CO₂. — 0.2229 g Sbst.: 0.1483 g BaSO₄, 3.23 ccm $n/_{10}$ -Na₂S₂O₃-Lösung.

C₉H₁₇O₉FeBa₂, 5H₂O. Ber. C 15.65, Ba 39.80, Fe 8.09. Gef. C 15.30, Ba 39.15, Fe 8.09.

Nach diesen Analysen-Ergebnissen ist das Barium-Ferri-Glycerat anders zusammengesetzt als in der ersten Mitteilung auf Grund der Analysen offenbar noch nicht ganz reiner Präparate angenommen worden war. Es ist aber vielleicht auch nicht völlig ausgeschlossen, daß mehrere, sich in ihrem Aufbau voneinander unterscheidende Barium-Ferri-Glycerate existieren.

Barium-Ferri-Erythrit: Eine Auflösung von 1.5 g Erythrit (1 Mol.) in 6.1 ccm Eisensulfat-Lösung (0.0225 g Fe/ccm) wurde in kleinen Anteilen zu 14 ccm einer 2.2-proz. Natronlauge gegeben und die hellgelbe Lösung mit 7.37 ccm n -Ba(OH)₂ versetzt, d. h. mit etwas mehr als der zur Ausfällung aller Sulfat-Ionen erforderlichen Menge. Aus dem Filtrat wurde der Ba-Fe-Erythrit durch Zugabe von weiteren 15 ccm des gleichen Barytwassers und Erwärmen der Flüssigkeit auf etwa 40° zur Abscheidung gebracht.

0.1357 g Sbst.: 0.0863 g CO₂, 0.0557 g H₂O. — 0.2195 g Sbst.: 0.1413 g BaSO₄, 3.04 ccm $n/_{10}$ -Na₂S₂O₃-Lösung.

C₂₀H₃₆O₂₀Fe₂Ba₄, 10H₂O. Ber. C 16.71, H 3.93, Ba 38.26, Fe 7.78.

Gef. „ 17.34, „ 4.59, „ 37.88, „ 7.73.

Barium-Ferri-Arabit: 1.5 g Arabit (1 Mol.) wurden in 3 ccm Wasser gelöst, der Lösung 19.0 ccm 10-proz. Ferrichlorid-Lösung (0.7 Mol.) und 8 ccm 2- n . Ba(OH)₂ zugefügt (0.8 Mol.) und das Ganze dann in 17.5 ccm 4- n . NaOH gegossen. Zur vollständigen Ausscheidung des teilweise bereits in der Kälte ausfallenden, hellgelben Barium-Ferri-Arabits wurde die Flüssigkeit noch einige Zeit auf 50° erhitzt und der Niederschlag nach dem Abzentrifugieren

fugieren — da er gegen reines Wasser empfindlich ist — mit Natronlauge und dann mit Alkohol und Aceton ausgewaschen. Ausbeute 1.8 g.

0.2421 g Sbst.: 0.1484 g CO₂. — 0.4463 g Sbst.: 0.2724 g BaSO₄, 0.0929 g Fe₂O₃, C₅H₇O₆FeBa, 2H₂O. Ber. C 15.96, Ba 36.53, Fe 14.85. Gef. C 16.72, Ba 35.92, Fe 14.56.

Barium-Ferri-Amygdalin: Man versetzte eine Auflösung von 9.0 g Amygdalin in 60 ccm Wasser mit 26 ccm einer 10-proz. Eisenchlorid-Lösung und goß diese Lösung in eine Mischung von 20 ccm *n*-Ba(OH)₂ und 10 ccm 9.5-proz. Lithionlauge. Der hierbei ausfallende, dicke, weiß-gelbe Niederschlag des Komplexsalzes wurde abzentrifugiert und erst mit verd. Lithionlauge, dann mit Methanol und Aceton gewaschen. Die Ausbeute war fast quantitativ.

0.3344 g Sbst.: 0.3937 g CO₂, 0.1361 g H₂O. — 0.4387 g Sbst.: 6.0 ccm N (20°, 761 mm). — 0.4940 g Sbst.: 0.1649 g BaSO₄, 7.39 ccm *n*/₁₀-Na₂S₂O₃-Lösg.

C₂₀H₂₂O₁₁NFeBa, 3H₂O. Ber. C 34.31, H 4.07, N 2.00, Ba 19.65, Fe 7.99.
Gef. ,, 32.11, ,, 4.55, ,, 1.56, ,, 19.64, ,, 8.35.

Um zu prüfen, ob das Amygdalin bei der Überführung in das Komplexsalz nicht etwa zersetzt wird, wurde eine Quantität des Salzes mit einer zur Ausfällung des Bariums nicht ganz ausreichenden Menge Schwefelsäure und — zur Fällung des Eisens — mit Ammoniumsulfid versetzt. Die vom Unlöslichen getrennte Lösung lieferte beim Eindampfen unverändertes Amygdalin.

Barium-Aluminium-Mannit: Zu 230 ccm einer 4.1-proz. Natronlauge fügte man 7.0 g Mannit und darauf eine Auflösung von 7.2 g kryst. Aluminiumchlorid in 50 ccm Wasser und ließ dieses Gemisch in 100 ccm 7.0-proz. Bariumchlorid-Lösung eintropfen, die dauernd turbiniert und in lebhaftem Sieden erhalten wurde. Der als farbloser Niederschlag ausfallende Barium-Aluminium-Mannit wurde abgesaugt und wie die vorher beschriebenen Ferri-Komplexsalze weiter behandelt. Ausbeute 7.0 g.

0.1834 g Sbst.: 0.1302 g CO₂. — 1.1129 g Sbst.: 0.6957 g BaSO₄, 0.1491 g Al₂O₃, C₆H₉O₆AlBa, 2H₂O. Ber. C 19.12, Ba 36.24, Al 7.15. Gef. C 19.36, Ba 36.78, Al 7.09.

Barium-Chromi-Mannit: Man löst 5.4 g Mannit in 390 ccm etwa 2.8-proz. Natronlauge und fügt der Lösung eine Auflösung von 8.1 g Chromichlorid (kryst.) in wenig Wasser zu, wobei das zuerst ausfallende Chromihydroxyd wieder in Lösung geht. Vermischt man die klare grüne Flüssigkeit jetzt mit einer Auflösung von 6.0 g Bariumchlorid, so bleibt sie in der Kälte klar, und erst beim Erhitzen scheidet sich der Barium-Chromi-Mannit als feinkrystallinischer Niederschlag aus, der in der Hitze abgesaugt werden muß, da er sich beim Erkalten der Mutterlauge in dieser mehr oder weniger vollständig wieder auflösen würde. Ausbeute 5.0 g.

0.3022 g Sbst.: 0.1845 g CO₂. — 0.3459 g Sbst.: 0.1667 g BaSO₄. — 0.5050 g Sbst.: 0.2613 g BaCrO₄.
C₆H₉O₆BaCr, 5H₂O. Ber. C 15.79, Ba 30.00, Cr 11.40. Gef. C 16.65, Ba 28.36, Cr 10.62.

Anhang.

Über die Methyläther einiger Zucker-oxime.

Die Methyläther der Zucker-oxime haben wir nicht durch Methylieren dieser letzteren, sondern durch Einwirkung von α -Methyl-hydroxylamin auf die Zucker hergestellt. Das α -Methyl-hydroxylamin selbst ist leicht auch in größeren Mengen durch Methylieren des hydroxylamin-

disulfonsauren Kaliums und Spalten des hierbei entstehenden α -methyl-hydroxylamin-disulfonsauren Kaliums zu gewinnen¹¹⁾.

Die Methyläther des Mannosoxims, Galaktosoxims und Arabinosoxims krystallisieren gut, während das Glucose-methoxim nur als Sirup erhalten wurde. Die Verbindungen lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, sind dagegen in Äther und Aceton kaum löslich. Fehlingsche Lösung reduzieren sie erst beim Erwärmen. Wie die Zucker-oxime, werden auch deren Methyläther durch Alkalien unter Abspaltung von Blausäure zersetzt.

Mannose-methoxim: Eine konz. wäßrige Lösung von 5.0 g Mannose wird mit 1.6 g α -Methyl-hydroxylamin versetzt, die Flüssigkeit einige Tage sich selbst überlassen und dann auf dem Wasserbade eingedampft. Der zunächst verbleibende Sirup erstarrt sehr bald zu Krystallen, die nach dem Abpressen auf Ton am besten aus wenig Alkohol umgelöst werden; Schmp. 117—118⁰.

0.1391 g Sbst.: 0.2041 g CO₂, 0.0940 g H₂O. — 0.2801 g Sbst.: 16.3 ccm N (21⁰, 763 mm).

C₇H₁₃O₆N. Ber. C 40.10, H 7.23, N 6.70. Gef. C 40.12, H 7.56, N 6.62.

Das auf analogem Wege dargestellte Galaktose-methoxim schmilzt bei 153⁰, das Arabinose-methoxim bei 120—121⁰.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung der Arbeit durch Mittel und Apparate zu großem Danke verpflichtet.

319. B. Helferich und S. Winkler: Die Synthese von α - und β -Phenol-*d*-mannosid.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 15. September 1933.)

Zu Versuchen über die Wirksamkeit des Emulsins hat es sich in einer Reihe von Arbeiten bewährt, bei den verschiedenen Glykosiden das gleiche, leicht fermentativ abspaltbare Aglucon: Phenol zu wählen. Vor einiger Zeit ist eine neue, für viele Fälle bequeme Methode zur Darstellung von Phenol-glykosiden veröffentlicht worden¹⁾. In der folgenden Arbeit wird am Beispiel von zwei Phenol-*d*-mannosiden gezeigt, daß diese neue Methode, Umsatz der Pentacetyl-mannose mit Phenol und saurem Katalysator, auch auf die Mannose übertragbar ist. Unter den bisher ausgearbeiteten Bedingungen entsteht in sehr kleiner Ausbeute die β -Verbindung, in besserer Ausbeute die α -Verbindung.

Für Unterstützung bei dieser Arbeit sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, ganz besonders aber auch der Rockefeller Foundation zu ergebenstem Dank verpflichtet.

¹¹⁾ W. Traube, Zander u. Ohlendorf, B. **53**, 1482 [1920].

¹⁾ B. Helferich u. E. Schmitz-Hillebrecht, B. **66**, 378 [1933].