

Wasser. Ihre Lösungen entfärben Jodlösungen nicht. Bei Behandlung mit Essigsäure-anhydrid unter verschiedenen Bedingungen wurde stets die Verbindung unverändert wieder erhalten.

Die Verseifung von 1 g Substanz nach Zemplén lieferte einen nicht krystallisierbaren Sirup. Nach der Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin ließen sich daraus 0.6 g einer bei 140–141° schmelzenden Substanz isolieren<sup>2)</sup>, die nach Reinigung aus Alkohol sich durch den Schmp. 144° und das Drehungsvermögen in Acetylen-tetrachlorid  $[\alpha]_D^{20} = -162^\circ$  als  $\beta$ ,  $\beta$ -Diglucosyl-disulfid-octaacetat erwies.

### 393. Max Ulmann und Kurt Hess: Bemerkungen zur Molekulargewichts-Bestimmung bei Kohlenhydraten.

(Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 21. November 1933.)

A. Beiser und H. Pringsheim<sup>1)</sup> berichteten kürzlich, daß verdünnte wäßrige Lösungen (etwa 1-proz.) von  $\alpha$ -Methyl-glucosid und Rohrzucker bei ebullioskopischen Bestimmungen die erwarteten Siedepunkts-Erhöhungen im Gegensatz zu den konzentrierteren (6–7-proz.) nicht zeigen. Da aus dieser Beobachtung weitergehende Folgerungen gezogen wurden, haben wir die Erscheinungen nachgeprüft.

Eine größere Zahl von Vorversuchen mit 1–5-proz. Lösungen zeigte, daß sowohl bei 1-proz. als auch bei höher-prozentigen Lösungen von Rohrzucker in Wasser hin und wieder die zu erwartende Siedepunkts-Erhöhung ausbleibt oder sogar geringe Depression auftritt (Rohrzucker 12 Stdn. über siedendem Wasser getrocknet; Beckmann-Apparatur mit elektrischer Innenheizung und gasgeheiztem Wasser-Mantel). Für dieses unregelmäßige Verhalten ergaben sich zwei Fehlerquellen: 1) Der Rohrzucker darf nicht bei zu hoher Temperatur getrocknet werden, 2) die Substanz darf nicht in das Siedegefäß eingeworfen werden, während das Wasser stark siedet. Die zu erwartenden Siedepunkts-Erhöhungen<sup>2)</sup> der Rohrzucker-Lösungen beobachtet man, wenn der Rohrzucker entweder bei Raum-Temperatur ( $P_2O_5$ , Vakuum) oder bei siedendem Chloroform (12 Stdn.) getrocknet worden ist, und wenn kurz vor dem Einbringen der Substanz in das Siedegefäß die elektrische Innenheizung unterbrochen wird, so daß das Wasser nicht siedet (Versuchs-Ergebnisse vergl. Tabelle 1). Tabelle 2 enthält Versuchs-Beispiele, bei denen der Rohrzucker in das starksiedende Wasser eingetragen worden war, Tabelle 3 Versuchs-Beispiele mit über siedendem Xylol (12 Stdn.) getrockneter Substanz.

Tabelle 1: Substanz über Chloroform getrocknet. Lösungsmittel nicht im Sieden.

Konzentrat. in %	$\Delta$	Mol.-Gew. (ber. 342)
1.013	+0.02°	263
1.053	+0.02°	274
1.077	+0.02°	284
2.985	+0.045°	345
3.053	+0.04°	396
4.130	+0.06°	357
5.091	+0.075°	353

<sup>1)</sup> B. 66, 1296 [1933]. <sup>2)</sup> Innerhalb der ebullioskopischen Versuchs-Genauigkeit.

Tabelle 2: Substanz über Chloroform getrocknet, Lösungsmittel im starken Sieden.

Konzentrat. in %	$\Delta$	Mol.-Gew.
1.150	- 0.01 <sup>0</sup>	—
3.031	- 0.01 <sup>0</sup>	—
3.053	- 0.06 <sup>0</sup>	—

Tabelle 3: Substanz über Xylol getrocknet, a) Lösungsmittel nicht im Sieden, b) in starkem Sieden.

Konzentrat. in %	$\Delta$	Mol.-Gew.
a) 0.988	- 0.00 <sup>0</sup>	—
b) 1.051	- 0.06 <sup>0</sup>	—
a) 5.042	+ 0.02 <sup>0</sup>	1311
b) 5.003	0.01 <sup>0</sup>	—

Beim Trocknen des Zuckers über siedendem Xylol erleidet dieser eine teilweise Sinterung. Daß nach dieser Behandlung eine chemische Veränderung nicht stattgefunden hat, geht daraus hervor, daß z. B. eine 5.003-proz. Lösung eines derartig behandelten Rohrzucker-Präparates, die keine Siedepunkts-Erhöhung zeigt hatte, nach dem Abkühlen den Drehwert reinen Rohrzuckers ergab ( $[\alpha]_D^{20} = 65.25^0$ ), und daß z. B. eine 5.04-proz. Lösung desselben Präparates nach dem Abkühlen der Lösung auf Zimmer-Temperatur, erneut zum Sieden erhitzt, eine Siedepunkts-Erhöhung zeigte ( $\Delta = +0.11^0$ , Mol.-Gew. 237).

Die mitgeteilten Versuche zeigen, daß der besondere Lösungs-Zustand des Rohrzuckers<sup>3)</sup> in stark siedendem Wasser nicht wie Beiser und Pringsheim annehmen, von der Konzentration abhängt, und daß die Ebullioskopie bei entsprechender Arbeitsweise in dem Falle des Rohrzuckers durchaus brauchbare Ergebnisse liefert.

A. Beiser und H. Pringsheim gehen weiter auf die Untersuchung von M. Ulmann<sup>4)</sup> über das  $\alpha$ -Dextrin von F. Schardinger ein, in der nachgewiesen worden ist, daß das  $\alpha$ -Dextrin in verd. wäßriger Lösung in Abhängigkeit vom  $p_H$  als Di- oder Tetra-amylose auftritt. Beiser und Pringsheim halten die angewandte Methode der isothermen Destillation zur Bestimmung des osmotischen Druckes von Lösungen der Di- bzw. Tetra-amylose für ungeeignet. Es wird befürchtet, daß die geringe Menge Alkohol, welche angeblich zur Stabilisierung der Diamylose notwendig ist, bei der isothermen Destillation mit überdestilliert. Diese Befürchtung zeigt, daß die Autoren die Arbeitsweise der verwendeten Methode völlig mißverstanden haben, denn im allgemeinen findet die Destillation nicht von der Lösung in das Lösungsmittel (unter der Platte), sondern in umgekehrter Richtung statt, so daß selbst bei Gegenwart von Alkohol in der Lösung eine Fälschung der Resultate nicht in Frage kommt. Im übrigen stellt die Befürchtung der HHrn. Beiser und Pringsheim mit ihrer früheren Angabe<sup>5)</sup> im Widerspruch, nach der etwa 4 bzw. 8% Alkohol von der Substanz so festgehalten werden sollen, daß sie beispielsweise kryoskopisch nicht in Erscheinung tritt; unter diesen Umständen müßte selbstverständlich gefolgert werden, daß der gebundene Alkohol bei der isothermen Destillation

<sup>3)</sup> Über die Ergebnisse bei  $\alpha$ -Methyl-glucosid wird im anderen Zusammenhang berichtet, vergl. M. Ulmann u. K. Hess, B 66, 68 [1933].

<sup>4)</sup> Biochem. Ztschr. 251, 458 [1932].

<sup>5)</sup> B. 65, 1870 [1932].

nicht abdestilliert. Schließlich sei bemerkt, daß die meisten von Ulmann untersuchten Präparate nachweislich überhaupt keinen Alkohol enthielten.

Auf das Mißlingen des Versuches von Beiser und Pringsheim die Umwandlung der Tetraamylose in die Diamylose in 1.1-proz. Lösung durch  $p_H$ -Verschiebung kryoskopisch nachzuweisen, soll hier nicht näher eingegangen werden, da unter anderen Versuchs-Bedingungen als im Falle der Ulmannschen Versuche (Konzentration der Lösung 0.05–0.57%, Temp. 20.0°) gearbeitet wurde.

### 394. Percy Brigl und Hans Grüner: Kohlenhydrate, XVIII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über Benzoate der Gluco-furanose.

[Aus d. Landesversuchsanstalt für landwirtschaftl. Chemie, Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]

(Eingegangen am 17. November 1933.)

Verglichen mit der übergroßen Zahl von Abkömmlingen der Gluco-pyranose, ist die Schar der Derivate der Gluco-furanose recht klein. Neben dem  $\gamma$ -Methylglucosid sind die beiden Aceton-glucosen und deren Acylderivate zu nennen. Solange in letzteren der Acetonrest verankert ist, hält er wie mit einer Klammer den Hydro-furan-Ring in seiner Lage; löst man ihn ab, so ist sofort die Neigung zur Ausbildung des 6-gliedrigen Pyran-Ringes da. Verhindert wird diese Ring-Erweiterung durch Besetzung des beteiligten Hydroxyls am Kohlenstoff 5 durch ein haftfestes Acyl, wie etwa Benzoyl. So sind von den durch E. Fischer und seine Schule auf dem Umweg über die Aceton-Zucker erhaltenen Benzoyl-glucosen mit Sicherheit Hydro-furan-Derivate nur die 3,5,6-Tribenzoyl-glucose und die beiden daraus von Schlubach erhaltenen Pentabenzoate.

Wir haben nun festgestellt, daß eine ähnliche Wirkung wie durch Aceton auch durch Borsäure erreicht werden kann. Es ist dies nicht weiter überraschend, da durch die Schule von Böeseken schon gezeigt worden ist, daß gegenüber einfachen  $\alpha$ -Glykolen Aceton und Borsäure sich außerordentlich ähnlich verhalten. Wir hatten ja überdies in der Metaborsäure geradezu ein Mittel gefunden, das, analog dem Aceton, einzelne Hydroxyle für den Zweck der partiellen Benzoylierung schützen konnte, wie wir an verschiedenen Beispielen zeigten<sup>2)</sup>.

In dieser früheren Arbeit wurde dargelegt, daß man mit Hilfe von Borsäure zu dem 2,6-Dibenzoat der Glucose (I) kommen kann und von diesem durch abermalige Verwendung von Borsäure zu einem Tribenzoat (II). Dieses Tribenzoat hat sich nun als ein Derivat der Gluco-furanose erwiesen, da es durch weitere Benzoylierung in das von Schlubach beschriebene  $\beta$ -Pentabenzoat (I,4) überging. Da schon früher bewiesen war<sup>2)</sup>, daß in II von den 3 Benzoylen keines in der 1-Stellung sitzt, was sich auch

<sup>1)</sup> XVII. Mitteil. B. 66, 936 [1933].

<sup>2)</sup> A. 495, 68 [1932]; B. 65, 641 [1932]. -- Inzwischen hat v. Vargha (B. 66, 704, 1394 [1933]) die Verwendung der Borsäure auf die partielle Acetonierung von Zuckern und Zucker-alkoholen ausgedehnt, freilich ohne diese offensichtliche Erweiterung unserer Versuche besonders zu betonen.