

**224. P. Brigl und O. Widmaier: Kohlenhydrate, XX. Mitteil.<sup>1)</sup>: Neue Synthesen der Gentiobiose und der 1-( $\beta$ -Glucosido)-fructose.**

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim u. d. Institut für Veterinär-Chemie d. Universität Berlin; vorgetragen in d. Sitzung am 9. März 1936.]  
(Eingegangen am 21. April 1936.)

In früheren Arbeiten von Brigl und Mitarbeitern sind zwei Benzal-Derivate beschrieben, die nur eine freie Hydroxylgruppe enthalten und deswegen zur Disaccharid-Synthese geeignet erscheinen. Es sind dies die 3.5-Benzal-monoaceton-glucose von Brigl und Grüner<sup>2)</sup> und die Dibenzal-fructose von Brigl und Schinle<sup>3)</sup>. Benzal-Derivate krystallisieren meist gut und haben den weiteren Vorteil, daß der Aldehyd nicht nur mit Säuren, sondern auch durch katalytisch erregten Wasserstoff entfernbar ist<sup>4)</sup>.

Vor der Verwendung dieser Substanzen zu Synthesen mußte ihre Konstitution, vor allem also die Lage der freien Hydroxylgruppe ganz einwandfrei festliegen. Bei der Benzal-monoaceton-glucose bestand nur insofern eine Unsicherheit, als hier 2 Substanzen mit gleichem Schmelzpunkt und gleicher Drehung in der Literatur beschrieben sind, für die aber verschiedene Konstitution in Anspruch genommen wird.

Levene und Raymond<sup>5)</sup> kondensierten Monoaceton-glucose mit Benzaldehyd unter dem Einfluß von Natriumsulfat und erklärten den Körper auf Grund eines, allerdings nicht krystallisierten Methyl-Derivates, als das 5.6-Benzal-Derivat mit freiem Hydroxyl am Kohlenstoff 3. Brigl und Grüner arbeiteten mit Chlorzink und erhielten einen Körper, der in doppelter Weise mit der 6-Benzoyl-monoaceton-glucose verknüpfbar war und deswegen das 3.5-Benzal-Derivat mit freier 6-Stellung sein mußte. Levene<sup>6)</sup> machte dann darauf aufmerksam, daß die beiden Benzal-Körper nicht wie von Brigl und Grüner ursprünglich vermutet, identisch, sondern voneinander verschieden waren. Wir konnten diesen Schluß bestätigen durch Acetylierung des Stoffes von Levene; das krystallisierte Acetat unterschied sich schon im Schmelzpunkt von dem früher beschriebenen Acetat des Körpers nach Brigl und Grüner, und ließ sich zudem in das von Josephson<sup>7)</sup> beschriebene krystallisierte 3-Acetat der Monoaceton-glucose überführen. Die Substanz von Levene ist also tatsächlich das 5.6-Derivat, die von Brigl und Grüner, wie früher bewiesen, das 3.5-Derivat I.

Die Dibenzal-fructose II war von Brigl und Schinle noch nicht näher charakterisiert worden, nur das Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe war bewiesen. Es handelt sich um die 2.3,4.5-Dibenzal-fructopyranose. Man kann nämlich die Substanz leicht methylieren. Der krystallisierte Körper III ergibt zwar nach Abspaltung der Aldehyd-Reste eine amorphe Methyl-fructose, die sich jedoch in ein krystallisiertes Diaceton-Derivat IV verwandeln läßt. Letzteres ist identisch mit einem von Ohle und Koller<sup>8)</sup> erhaltenen Körper, dessen Konstitution als 1-Methyl-2.3,4.5-diaceton-fructose erwiesen ist. Danach ist in der Dibenzal-fructose das Hydroxyl am Kohlenstoff 1 unbesetzt. Unsicher war nur noch, ob die beiden Benzal-

<sup>1)</sup> XIX. Mitteil.: Brigl u. Schinle, B. 67, 754 [1934].

<sup>2)</sup> B. 65, 1433 [1932].

<sup>3)</sup> B. 66, 330 [1933].

<sup>4)</sup> Freudenberg, Toepffer u. Andersen, B. 61, 1759 [1928].

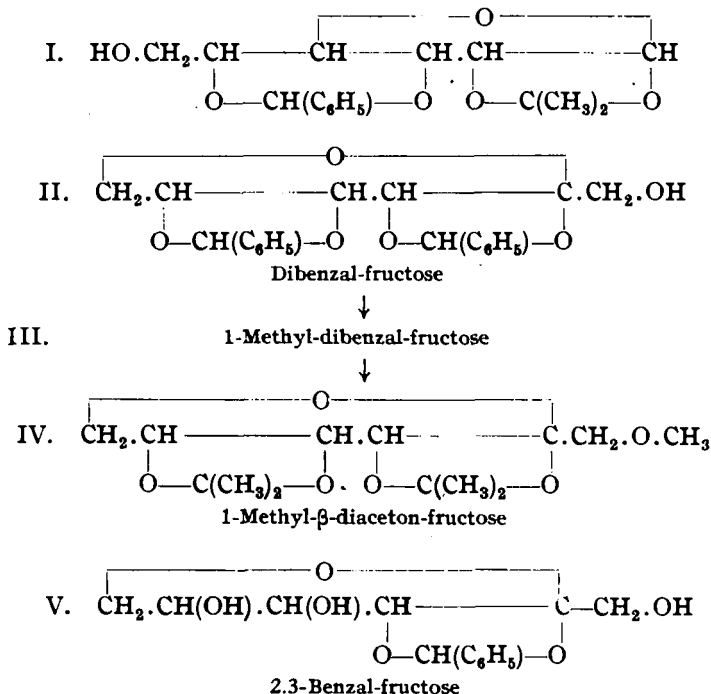
<sup>5)</sup> Journ. biol. Chem. 58, 431 [1922].

<sup>6)</sup> B. 66, 384 [1933].

<sup>7)</sup> A. 472, 225 [1929].

<sup>8)</sup> B. 57, 1574 [1924].

Reste genau so sitzen, wie die Aceton-Reste. Der Benzaldehyd ist ja imstande, nicht nur 2 benachbarte Hydroxyle zu besetzen, sondern auch 2 durch ein weiteres Kohlenstoff voneinander getrennte. Die fragliche Substanz hätte also das 2.4, 3.5-Benzal-Derivat sein können. Diese Möglichkeit wurde ausgeschlossen durch Auffindung einer Monobenzal-fructose V, die sich in die fragliche Dibenzal-fructose verwandeln ließ, also den einen Aldehyd-Rest an gleicher Stelle tragen mußte. Es handelt sich um die 2.3-Benzal-fructose. Einmal reduziert der Körper nicht, also muß Hydroxyl 2 beteiligt sein. Andererseits enthält der Körper noch zwei benachbarte Hydroxyle, denn er reagiert leicht mit dem darauf eingestellten Reagens von Criegee<sup>9)</sup>, dem Bleitetraacetat. Nur eine 2.3-Benzal-fructose V erfüllt diese Bedingung.



Hiernach war in der Benzal-aceton-glucose von Brigl und Grüner die 6-Stellung unbesetzt, in der Dibenzal-fructose die 1-Stellung, in beiden Fällen also primäre Alkoholgruppen, die bei Disaccharid-Synthesen am leichtesten in Reaktion zu bringen sind. Das hat schon Helferich bei seinen bekannten Synthesen der Gentiobiose<sup>10)</sup> und der 1-Glucosido-fructose<sup>11)</sup> bewiesen. Es war zu prüfen, ob die Verwendung der Benzal-Derivate Vorteile besaß, was bei der Fructose der Fall war. Untersucht wurde die Kuppelung mit Acetobrom-glucose, wobei das Benzal-Derivat in einem

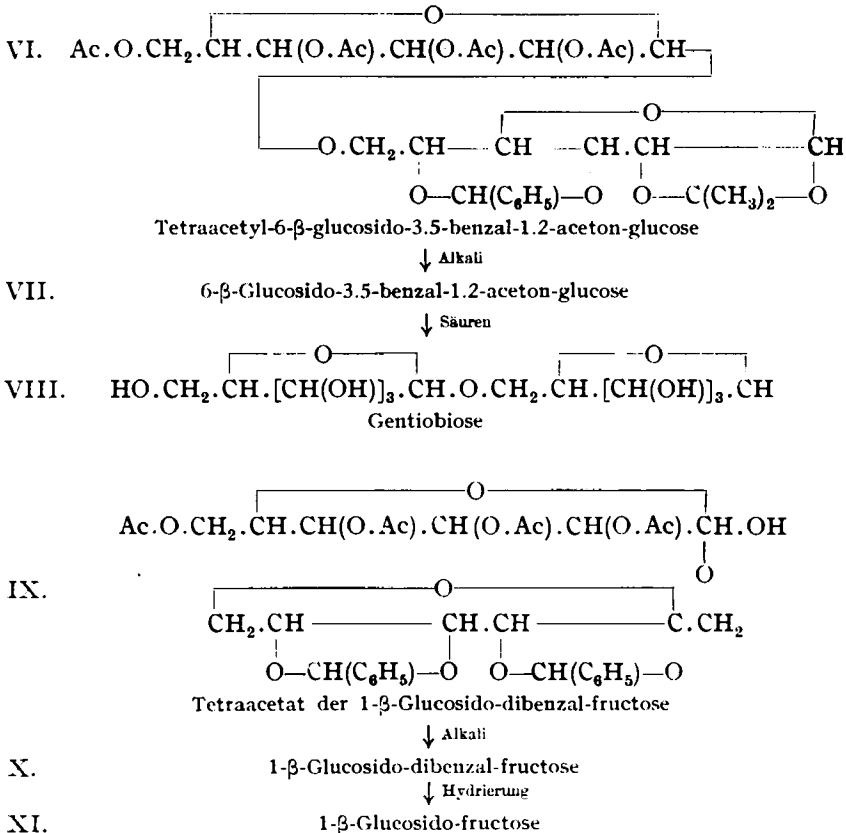
<sup>9)</sup> A. 481, 263 [1930]; B. 64, 260 [1931]; A. 495, 211 [1932].

<sup>10)</sup> Helferich, Bäuerlein u. Wiegand, A. 447, 27 [1926]; Helferich u. Klein, A. 450, 219 [1926].

<sup>11)</sup> Helferich u. Bredereck, A. 465, 166 [1928].

geringen Überschuß angewandt wurde. Gearbeitet wurde in Chloroform, das auf das sorgfältigste von Alkohol und Wasser befreit sein mußte, bei Gegenwart von Silberoxyd. Schwierigkeiten machte zuerst die Abtrennung des Kupplungsproduktes vom Überschuß des Benzalkörpers, bis eine auswählende Hydrierung zum Ziele führte. Es stellte sich nämlich heraus, daß der Aldehyd-Rest aus dem Ausgangsmaterial viel leichter zu entfernen war, als aus dem Kupplungsprodukt.

Im Falle des Glucose-Abkömmlings hat man es nach erfolgter Kupplung mit einem Gemisch von Benzal-aceton-glucose mit dem Tetraacetat der 6- $\beta$ -Glucosido-3.5-benzal-1.2-aceton-glucose (VI) zu tun, anders ausgedrückt mit einem Derivat der Gentiobiose. Hydriert man, so ist die entstandene Monoaceton-glucose auf Grund ihrer Wasserlöslichkeit vom Körper VI leicht abtrennbar. Die Ausbeuten an analysenreinem Produkt betragen allerdings nicht viel mehr als 30%, offenbar, weil ein Teil der Acetobrom-glucose anderweitig verbraucht wird. Die weiteren Umwandlungen verlaufen sehr glatt. Mit Alkalien lassen sich die 4 Acetyle entfernen, und aus der entstandenen Benzal-aceton-gentiobiose (VII) mit  $n/_{50}$ -Säure gleichzeitig der Benzaldehyd- und Aceton-Rest. Die erhaltene Gentiobiose (VIII) wurde dann noch acetyliert und mit einem nach Freudenberg<sup>6)</sup>



und Bergmann<sup>12)</sup> aus Amygdalin erhaltenen Produkt verglichen. Die Acetate erwiesen sich als völlig identisch.

Die Synthese der 1- $\beta$ -Glucosido-fructose verlief, auch in den Ausbeuten, analog. Die auswählende Hydrierung führte den Überschuß an dem einen Ausgangsmaterial, der Dibenzal-fructose, in Fructose selbst über, während das Kupplungsprodukt, das Tetraacetat der 1- $\beta$ -Glucosido-dibenzal-fructose (IX) unverändert blieb. Nach alkalischer Verseifung der Acetylgruppen wurde X dann erneut hydriert, da das Disaccharid XI gegen Säuren zu empfindlich war. Bei geeigneter Arbeitsweise war das freie Disaccharid krystallisiert zu fassen, durch vollständige Acetylierung entstand ein Octacetat, identisch mit einem Produkt, das Helferich<sup>11)</sup> auf dem Umwege über eine Trityl-fructose in allerdings nur kleinen Mengen erhalten hatte.

Die Arbeit wurde durchgeführt mit Unterstützung der Württembergischen Gesellschaft der Wissenschaften, wofür auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Eine Fortsetzung dieser Untersuchungen ist im Gange. Dabei werden auch Monosaccharid-Derivate mit mehreren freien Hydroxylgruppen auf ihre Kupplungsfähigkeit, besonders auch mit Aldehyd-Zuckern untersucht.

### Beschreibung der Versuche.

#### A) Konstitution der Benzalkörper.

##### 1.2-Monoaceton-5.6-benzal-glucose.

Die genau nach Levene und Raymond<sup>5)</sup> hergestellte 5.6-Benzal-monoaceton-glucose läßt sich mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin leicht acetylieren. 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt das Acetat bei 104—105°. Der Misch-Schmp. mit der von Brigl und Grüner<sup>2)</sup> dargestellten, bei 126—127° schmelzenden 6-Acetyl-1.2-monoaceton-3.5-benzal-glucose war 93—99°. Es handelt sich also um 2 verschiedene Körper.

0.1642 g Sbst.: 0.3716 g CO<sub>2</sub>, 0.0915 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (350.18). Ber. C 61.68, H 6.33. Gef. C 61.72, H 6.24.

Der Benzaldehyd-Rest in der 3-Acetyl-1.2-monoaceton-5.6-benzal-glucose kann entweder durch 4 Tge.-langes Stehenlassen in 80-proz. Essigsäure oder durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff abgespalten werden. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft und der Rückstand in Essigester gelöst. Durch Zusatz von Petroläther bis zur Trübung scheiden sich prismatische Krystalle aus. Nach einmaligem Umlösen aus Essigester-Petroläther ist die Substanz rein und schmilzt bei 124—125°. Der Misch-Schmp. mit der nach Josephson<sup>7)</sup> dargestellten 3-Acetyl-1.2-monoaceton-glucose ergab keine Depression.

#### Dibenzal-fructose (II).

Die Dibenzal-fructose von Brigl und Schinle<sup>3)</sup> ergibt leicht ein Methyl- und ein Tosyl-Derivat. Die 1-Tosyl-dibenzal-fructose krystallisiert aus viel Alkohol in feinen Nadeln und schmilzt bei 171° unt. Zers.

0.1834 g Sbst.: 0.0847 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>S. Ber. S 6.28. Gef. S 6.34.

$[\alpha]_D^{20} = -1.02^\circ \times 10/2 \times 0.1463 = -34.9^\circ$  (Chloroform).

<sup>12)</sup> M. Bergmann u. W. Freudenberg, B. **62**, 2785 [1929].

Zur Methylierung der Dibenzal-fructose werden 3 g in 80 ccm Jodmethyl gelöst und 8 g Silberoxyd hinzugesetzt. Nach 1-stdg. Stehenlassen unter häufigem Umschütteln wird 6 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Filtrieren, was durch etwas Tierkohle erleichtert wird, wird eingedampft und der verbleibende Sirup in wenig heißem Alkohol aufgenommen. Die in schönen Prismen ausfallende Methyl-dibenzal-fructose (III) ist nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol völlig rein. Schmp. 113—114°; Ausbeute 2.2 g oder 70% d. Th.

0.1541 g Sbst.: 0.3851 g CO<sub>2</sub>, 0.0815 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (370.18). Ber. C 68.07, H 5.99. Gef. C 68.15, H 5.92.

$[\alpha]_D^{20} = -1.04^{\circ} \times 10/2 \times 0.1704 = -30.5^{\circ}$  (Chloroform).

Zur Überführung in die 1-Methyl-fructose wurde 1g Methyl-dibenzal-fructose in 18 ccm Alkohol gelöst, mit verd. Salzsäure auf 25 ccm aufgefüllt, so daß die Lösung 0.1% Chlorwasserstoff enthielt, und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernung der Salzsäure durch Silbercarbonat wurde vorsichtig eingedampft, zuletzt unter Alkoholzusatz. Die spezif. Drehung des Sirups betrug zwar übereinstimmend mit der Literatur —49.5° in Methylalkohol, jedoch waren keine Krystalle zu erhalten. Der Rückstand wurde deshalb mit 10 ccm Aceton und 0.5 ccm Schwefelsäure 4 Stdn. geschüttelt und dann, wie bei Acetonkörpern üblich, aufgearbeitet. Das amorphe Reaktionsprodukt IV krystallisierte sofort, als es mit einem nach Ohle und Koller<sup>9)</sup> hergestellten Präparat von 1-Methyl-di-aceton-fructose angeimpft wurde, und erwies sich in jeder Hinsicht, auch analytisch, als damit identisch<sup>13)</sup>. Sowohl der Schmelzpunkt von 48—49°, der Misch-Schmp., wie die spezif. Drehung in Alkohol und Chloroform entsprachen den Angaben von Ohle und Koller.

### 2.3-Monobenzal-fructose (V).

Nach Brigl und Schinle<sup>8)</sup> entsteht bei der Kondensation von Fructose und Benzaldehyd mittels Chlorzink die Dibenzal-fructose vom Schmp. 160°. Beim Umkrystallisieren des Kondensationsproduktes aus Tetrachlorkohlenstoff bleibt ein unlösliches Produkt zurück. Dieser Rückstand wird in heißem Alkohol aufgenommen und die Lösung filtriert. Nach einiger Zeit krystallisieren derbe, prismatische Krystalle vom Schmp. 177—178° aus. Nach dem Schmelzen tritt sofort Zersetzung ein.

Während die Dibenzal-fructose vom Schmp. 160° in Chloroform gut löslich ist, ist die Monobenzal-fructose vom Schmp. 177—178° darin sehr schwer löslich. Der Misch-Schmp. ergab eine Depression von 28° (Misch-Schmp. 149—158°). Der Schmp. von Monobenzal-fructose konnte durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus viel absol. Alkohol bis auf 181° erhöht werden. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Bei der Behandlung der Monobenzal-fructose in Benzol mit Bleitetraacetat<sup>9)</sup> wird eine deutlich reduzierende Substanz erhalten. Danach wäre die 2.3-Stellung durch den Benzaldehyd-Rest besetzt.

0.1436 g Sbst.: 0.3065 g CO<sub>2</sub>, 0.0780 g H<sub>2</sub>O; 5.030 mg Sbst.: 10.740 mg CO<sub>2</sub>, 2.750 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (268.13). Ber. C 58.19, H 6.02.

Gef. „ 58.21, 58.25, „ 6.08, 6.12.

$[\alpha]_D^{20} = -5.96^{\circ} \times 10/2 \times 0.1626 = -183.3^{\circ}$  (Pyridin).

<sup>13)</sup> Nähere Zahlenangaben in der Dissertat. von O. Widmaier, Stuttgart 1935.

Durch Acetylierung der Monobenzal-fructose mit Essigsäureanhydrid und Pyridin wird ein aus Alkohol gut krystallisierendes Triacetat erhalten. Schmp. 112°.

0.1618 g Sbst.: 0.3440 g CO<sub>2</sub>, 0.0831 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>9</sub> (394.18). Ber. C 57.84, H 5.63. Gef. C 57.98, H 5.75.

$[\alpha]_D^{20} = -5.76^\circ \times 10/2 \times 0.1812 = -158.9^\circ$  (Chloroform).

Die Benzoylierung der Monobenzal-fructose mit Benzoylchlorid und Pyridin ergab ein gleichfalls aus Alkohol gut krystallisierendes Tribenzoat.

0.1702 g Sbst.: 0.4390 g CO<sub>2</sub>, 0.0751 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>O<sub>9</sub> (580.22). Ber. C 70.32, H 4.86. Gef. C 70.34, H 4.94.

$[\alpha]_D^{20} = -11.78^\circ \times 10/2 \times 0.1801 = -327.1^\circ$  (Chloroform).

Durch Kondensation von Monobenzal-fructose vom Schmp. 181° mit Benzaldehyd und Chlorzink nach der üblichen Weise erhält man die Dibenzal-fructose vom Schmp. 160°.

Der Misch-Schmp. mit der von Brigl und Schinle dargestellten Dibenzal-fructose ergab keine Depression.

## B) Synthese der Gentiobiose.

Tetraacetat der 6-β-Glucosido-3.5-benzal-1.2-aceton-glucose (VI).

Die Kondensation von Benzal-monoaceton-glucose mit Acetobrom-glucose bei Gegenwart von Silberoxyd muß in vollständig alkoholfreiem und trockenem Chloroform durchgeführt werden. Auf 12.5 g Benzal-Körper wurden 12.3 g Acetobrom-glucose, ebensoviel Silberoxyd und 130 ccm Chloroform verwandt. Beim Schütteln der Mischung trat anfangs starke Erwärmung ein. Nach 18 Stdn. war kein Brom in der Lösung mehr nachweisbar. Die wegen des Auftretens kolloidalen Silbers mit Tierkohle geschüttelte und abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum eingeeengt, zuletzt unter Zusatz von Alkohol. Der erneut mit Alkohol aufgenommene Rückstand ergab unter vorsichtigem Wasserzusatz eine krystallisierte Ausfällung, die ein Gemisch von Benzal-monoaceton-glucose und dem gewünschten Disaccharid VI darstellte. Da die Trennung durch einfaches Umkrystallisieren nicht gelang, wurde in Eisessig gelöst und mit Platinoxid oder Palladiumschwarz und Wasserstoff katalytisch reduziert. Die in den ersten Stunden rasche Wasserstoffaufnahme hörte nach 3 Stdn., wenn auch nicht vollständig, auf. Am nächsten Tage wurde der Katalysator abfiltriert und die Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt. Das gesuchte Kupplungsprodukt krystallisierte frei von der wasserlöslichen Monoaceton-glucose aus und war nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein; feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 166°.

Der Benzaldehyd-Rest sitzt in der Substanz recht fest. Er wird weder bei der obigen Hydrierung noch durch Kochen mit verd. Schwefelsäure in irgendwie erheblichem Maße abgespalten. Die Substanz ist in Aceton und Chloroform gut löslich, ebenso in warmem Alkohol, Essigester und Benzol, beinahe unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

Bei Anwendung von 12.5 g Monoaceton-benzal-glucose erhielt man 6.2 g des gewünschten Kupplungsproduktes.

0.1335 g Sbst.: 0.2773 g CO<sub>2</sub>, 0.0725 g H<sub>2</sub>O. — 4.860 mg Sbst.: 10.090 mg CO<sub>2</sub>, 2.660 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>O<sub>18</sub> (638.3). Ber. C 56.40, H 6.00. Gef. C 56.65, 56.63, H 6.08, 6.12.

$[\alpha]_D^{20} = -0.50^\circ \times 10/2 \times 0.1206 = -20.7^\circ$  (Chloroform).

#### 6-β-Glucosido-benzal-aceton-glucose (VII).

Da der Benzaldehyd- und der Aceton-Rest direkt nicht abgespalten werden konnten, wurde zuerst eine Verseifung nach Leplén durchgeführt.

1.5 g 1.2-Monoaceton-3.5-benzal-tetracetyl-6-glucosido-*d*-glucose löst man in 3 ccm warmem absol. Methylalkohol und gibt 0.4 ccm  $n_{10}^{20}$ -Natriummethylat-Lösung hinzu. Die Lösung wird 15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird in etwa 15 ccm Alkohol aufgenommen, filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Darauf kristallisiert die 1.2-Monoaceton-3.5-benzal-6-glucosido-*d*-glucose in kurzer Zeit aus. Nach einmaligem Umlösen aus absol. Alkohol erhält man das Produkt in schönen Nadeln vom Schmp. 219°. Ausbeute 1.0 g oder 90.9% d. Th.

0.1600 g Sbst.: 0.3299 g CO<sub>2</sub>, 0.0919 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>11</sub> (470.24). Ber. C 56.14, H 6.43. Gef. C 56.23, H 6.43.

$[\alpha]_D^{20} = -0.35^\circ \times 10/2 \times 0.1254 = -13.9^\circ$  (Pyridin).

#### Gentiobiase.

0.7 g 1.2-Monoaceton-3.5-benzal-6-glucosido-*d*-glucose werden in 30 ccm 0.1-proz. Schwefelsäure gekocht, wobei durch Zugabe von H<sub>2</sub>O das Volumen immer gleich gehalten wird. Nach 1-stdg. Kochen wird abgekühlt, die Schwefelsäure mit Barytlauge entfernt und das Filtrat bei Unterdruck eingeeengt. Der zurückbleibende Sirup, der mit Bariumsulfat durchsetzt ist, wird in absol. Alkohol aufgenommen und das abgeschiedene Bariumsulfat abfiltriert. Das Lösungsmittel wird wieder unter vermindertem Druck vollständig entfernt, wobei sich eine von Sirup durchsetzte kristalline Masse abscheidet. Dieser Vorgang wird wiederholt. Damit sind der Aceton- und Benzaldehyd-Rest vollständig entfernt, und man erhält auf diese Weise Gentiobiase, vielleicht mit etwas Glucose vermischt. Ausbeute 0.4 g, d. entspr. etwa 80% d. Th.

Da die Gentiobiase nach ihrem unscharfen Schmelzpunkt jedenfalls in einem Gemisch von α- und β-Form vorlag, wurde die ganze Masse acetyliert, und zwar mit Essigsäure-anhydrid und Chlorzink, da man so nur die α-Form erhält. Nach Zusatz von Eiswasser ist das Produkt längere Zeit ölig, wird aber nach Reiben mit dem Glasstab bald fest. Die amorphe Masse wird einmal aus absol. Alkohol umgelöst, wobei man Krystalle vom Schmp. 189—190° erhält. Ausbeute 0.7 g, d. entspr. 75.3% d. Th.

Dieses Produkt besitzt dieselben Eigenschaften, wie die von Hudson und Johnson<sup>14)</sup> dargestellte α-Octacetyl-gentiobiase.

0.1728 g Sbst.: 0.3137 g CO<sub>2</sub>, 0.0883 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>19</sub> (678.3). Ber. C 49.54, H 5.65. Gef. C 49.51, H 5.72.

$[\alpha]_D^{20} = +1.45^\circ \times 10/2 \times 0.1393 = +52.3^\circ$  (Chloroform).

<sup>14)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 1272 [1917].

Die Drehung stimmt mit der Literaturangabe genau überein. Ein Vergleichspräparat wurde aus Amygdalin<sup>12)</sup> gewonnen.

### C) Kondensation von Dibenzal-fructose mit Acetobrom-glucose.

6 g Dibenzal-fructose werden in 30 ccm alkoholfreiem, vollständig trockenem Chloroform mit 5.2 g Aceto-brom-glucose ( $\frac{3}{4}$  Mol.) und 6 g Silberoxyd geschüttelt, bis sich in einer Probe des Filtrats kein Brom mehr nachweisen läßt, was nach ungefähr 20 Stdn. der Fall ist. Die mit Tierkohle geklärte Lösung wird unter vermindertem Druck bis zum Sirup eingeengt. Der sirupöse Rückstand wird in wenig Alkohol aufgenommen. Nach einigen Stdn. krystallisiert eine halb-kolloide Masse aus, die durch Zusatz von Wasser allmählich fest wird und so filtriert werden kann; Schmp. 90—144°. Das Filtrat reduziert Fehlingsche Lösung sehr stark; es liegt hier jedenfalls Tetraacetyl-glucose vor.

Das gut getrocknete Kondensationsprodukt wird in Eisessig gelöst. Nach Zusatz von wenig Palladiumschwarz wird Wasserstoff eingeleitet. Die Wasserstoffaufnahme ist anfangs sehr lebhaft, läßt aber nach 3 Stdn. nach.

Nach dem Abfiltrieren vom Palladiumschwarz wird die Essigsäure im Vakuum bei 60° abgedampft, wobei ein sirupöses Produkt übrig bleibt, das in wenig absol. Alkohol aufgenommen wird. Nach dem Erkalten der alkohol. Lösung krystallisiert ein Gemisch von Fructose und dem eigentlichen Disaccharid. Dieses Gemisch wird mit etwas Wasser versetzt und durchgeschüttelt, so daß die Fructose in Lösung geht. Das Disaccharid IX wird von der Lösung abfiltriert und 2-mal aus absol. Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 143—144°.

Bei 9 g Dibenzal-fructose erhielt man 3.8 g vollständig reines Kondensationsprodukt vom Schmp. 144°. Bei einem weiteren Kondensationsversuch konnte das erwähnte Gemisch durch einfaches Umkrystallisieren aus viel Alkohol getrennt werden.

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform und Aceton, gut in heißem Alkohol und Essigester, schwer in Benzol und Äther, sehr schwer in Petroläther, in Wasser ist sie nahezu unlöslich. Es handelt sich nach der Analyse um die Dibenzal-tetraacetyl-1- $\beta$ -glucosido-fructose.

4.910 mg Sbst.: 10.710 mg CO<sub>2</sub>, 2.460 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1542 g Sbst.: 0.3370 g CO<sub>2</sub>, 0.0762 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>18</sub> (686.3). Ber. C 59.45, H 5.58. Gef. C 59.49, 59.61, H 5.61, 5.53.

$[\alpha]_D^{20} = -1.20^\circ \times 10/2 \times 0.1446 = -41.5^\circ$  (Chloroform).

Zur Bestimmung der Acetylgruppen wurden 0.1604 g Sbst. mit 15 ccm  $n_{10}$ -KOH verseift. Die noch übrigbleibende Kalilauge wurde mit  $n_{10}$ -HCl zurücktitriert; es wurden 9.39 ccm  $n_{10}$ -KOH verbraucht.

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>11</sub>(CH<sub>3</sub>.CO)<sub>4</sub> (686.3). Ber. Acetyl 25.07, gef. 25.18.

### 1- $\beta$ -Glucosido-dibenzal-fructose (X).

2g Dibenzal-tetraacetyl-1- $\beta$ -glucosido-*d*-fructose werden in etwa 30 ccm methylalkohol. Ammoniak gelöst. Nach ungefähr  $\frac{1}{4}$  Stde. tritt vollständige Lösung ein und nach weiteren 3 Stdn. scheiden sich wieder feine Nadelchen aus. Das Ganze läßt man noch etwa 15 Stdn. stehen, wobei sich die Krystallmasse nicht mehr erheblich vermehrt. Obwohl die Krystalle einheitlich aussehen, ist der Schmp. sehr unscharf (126—141°).



Durch ungefähr 8-stdg. Trocknen in der Trockenpistole bei 115° über Phosphorperoxyd wird der Schmelzpunkt beträchtlich erhöht, da die Substanz 1 Mol. Wasser enthält. Bei 125° backt die Substanz ganz wenig zusammen, verändert sich nicht mehr bis 166°, wo sie zu schmelzen beginnt und schmilzt endgültig bei 176°. Fehlingsche Lösung wird stark reduziert. Ausbeute 1.3 g, d. entspr. 86.1% d. Th.

0.1552 g Sbst.: 0.3427 g CO<sub>2</sub>, 0.0831 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>11</sub> (518.24). Ber. C 60.20, H 5.84. Gef. C 60.22, H 5.99.

$[\alpha]_D^{21} = -1.33^\circ \times 10/2 \times 0.1642 = -40.5^\circ$  (Chloroform).

### 1-β-Glucosido-fructose (XI).

0.9 g Dibenzal-glucosido-*d*-fructose werden in Eisessig gelöst. Nach Zugabe von Palladiumschwarz als Katalysator wird nach öfterem Evakuieren des Hydriergefäßes Wasserstoff zugeführt. Die berechnete Menge Wasserstoff ist ungefähr nach 8 Stdn. aufgenommen. Die Lösung wird im Vakuum bei 50° bis zum Sirup eingeeengt und mit Alkohol aufgenommen. Die alkohol. Lösung wird nochmals im Vakuum eingeeengt, bis der Eisessig vollständig entfernt ist. Der Rückstand wird wieder in Alkohol aufgenommen, worauf das freie Disaccharid, wie sich durch die Analyse zeigt, mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O, in feinen, mikroskopisch sichtbaren Nadeln auskrystallisiert. Die Umkrystallisation erfolgt aus viel absol. Alkohol unter Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bis zur Abscheidung des Disaccharids; Schmp. 134—138°. Fehlingsche Lösung wird stark reduziert.

Durch Trocknen der Substanz in der Trockenpistole über Phosphorperoxyd wird wohl das Krystallwasser ausgetrieben, aber das wasserfreie Produkt ist nur in sirupöser Form zu erhalten.

Die Benzaldehyd-Abspaltung ist nahezu quantitativ durchführbar.

4.976 mg Sbst.: 6.980 mg CO<sub>2</sub>, 3.050 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> + 2H<sub>2</sub>O (378.21). Ber. C 38.07, H 6.93. Gef. C 38.26, H 6.86.

$[\alpha]_D^{20} = -1.21^\circ \times 10/2 \times 0.1018 = -59.4^\circ$  (Wasser).

$[\alpha]_D^{20} = -1.25^\circ \times 10/2 \times 0.1062 = -58.9^\circ$  (Wasser).

### Octacetyl-1-β-glucosido-*d*-fructose.

0.5 g 1-β-Glucosido-*d*-fructose werden in 6 ccm Pyridin gelöst. Nach Zusatz von 3 ccm Essigsäure-anhydrid läßt man die Lösung 35 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Die Lösung gießt man dann in ungefähr 40 ccm Eiswasser, worauf sich das Acetat als öliges Produkt abscheidet, das aber durch Stehenlassen über Nacht im Eisschrank fest wird. Durch 3-maliges Umkrystallisieren aus absol. Alkohol erhält man feine, glänzende Nadeln vom Schmp. 128—129°.

4.650 mg Sbst.: 8.450 mg CO<sub>2</sub>, 2.390 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1446 g Sbst.: 0.2623 g CO<sub>2</sub>, 0.0756 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>38</sub>H<sub>58</sub>O<sub>10</sub> (678.3). Ber. C 49.54, H 5.65. Gef. C 49.58, 49.47, H 5.75, 5.85.

$[\alpha]_D^{21} = -0.38^\circ \times 10/2 \times 0.1366 = -13.91^\circ$  (Chloroform).

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast:

0.0146 g Sbst.: 0.1822 g Campher,  $M = \frac{40 \times 0.0146 \times 1000}{0.1822 \times 4.75(5.00)} = 675$  (642).

C<sub>38</sub>H<sub>58</sub>O<sub>10</sub>. Ber. Mol.-Gew. 678.3; gef. 659.

Der Schmelzpunkt sowie die Drehung stimmen mit der von Helferich und Brederick<sup>11)</sup> dargestellten β-Octacetyl-1-glucosido-*d*-fructose überein.