

Azofarbstoff werden in siedender alkohol. Lösung mit Hydrosulfit reduziert. Das aus dem Amin dargestellte Hydrochlorid schmilzt bei 144°. Ausb. 3.3 g. 3.3 g Hydrochlorid werden in 90 ccm heißem Eisessig gelöst und zu der heißen Lösung von 4.5 g Alloxan und 6 g Borsäure in 450 ccm Eisessig gegeben. Nach 1 Stde. wird das Flavin mit Wasser ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisiert. Aus Aceton krystallisiert es in schönen, orangegelben glänzenden Blättchen vom Schmp. 221—222°. Ausb. 1.75 g.

2.611 mg Sbst.: 0.262 ccm N₂ (22°, 769 mm).

C₃₀H₄₀O₄N₄. Ber. N 11.47. Gef. N 11.74.

3-Methyl-9-cetyl-5.6-benzo-flavin: 2.4 g 1-Amino-2-cetyl-amino-naphthalin-hydrochlorid werden in 75 ccm Eisessig gelöst und zu der heißen Lösung von 1.2 g Methylalloxan und 2 g Borsäure in 150 ccm Eisessig gegeben. Nach 1 Stde. wird das Flavin mit Wasser ausgefällt und aus Aceton umkrystallisiert. Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 187—188°. Ausb. 0.55 g.

1.919 mg Sbst.: 0.185 ccm N₂ (20°, 759 mm).

C₃₁H₄₈O₄N₄. Ber. N 11.15. Gef. N 11.21.

76. Karl Freudenberg, Helmut Eich, Claudia Knoevenagel und Wilhelm Westphal: Versuche über Glucosid- und Disaccharid-Synthesen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität, Heidelberg.]

(Eingegangen am 3. April 1940.)

Wir berichten im folgenden über einige Vorarbeiten zu Glucosid- und Disaccharid-Synthesen.

I.

Das Natriumalkoholat der Diacetonglucose ist bereits früher¹⁾ durch unmittelbare Wechselwirkung zwischen der Zuckerverbindung und dem Metall in Gegenwart indifferenten Lösungsmittel bereitet worden. Es läßt sich auch ebenso wie die Kaliumverbindung in wasserfreiem Ammoniak nach E. Chablay²⁾ herstellen. Diese Alkoholate sind in Äther, Petroläther, Benzol usw. leicht löslich. Das Kaliumalkoholat der Diacetonglucose schmilzt nahezu ohne Zersetzung bei 150°. Die Lösung dieser Alkoholate in Ammoniak scheidet mit der Lösung von Thalliumnitrat in Ammoniak das Thalliumalkoholat der Diacetonglucose ab, das aus Äther krystallinisch gewonnen werden kann. Mit Benzyl-³⁾ und Methylhalogeniden reagieren diese Alkoholate mit zunehmender Geschwindigkeit in der Reihenfolge: Na, K, Tl.

Da mit diesen Alkoholaten der Diacetonglucose einerseits und mit Acetohalogen-glucose sowie mit Diaceton-1-chlor-mannose andererseits die Synthese eines Disaccharidderivates nicht zu erzwingen war, wurde versucht, dieses Ziel über die gemischten Kohlensäureester zu erreichen. Diacetonglucosyl-kohlensäurechlorid (aus Diacetonglucose und Phosgen) ist eine im Hochvakuum destillierbare Flüssigkeit, die sich mit Tetraacetyl- β -glucose leicht umsetzen läßt. Versuche, aus dem gemischten Ester durch Kohlensäure-bspaltung zu einem Disaccharidderivat zu gelangen, schlugen fehl.

¹⁾ K. Freudenberg u. R. M. Hixon, B. 56, 2119 [1923].

²⁾ Ann. Chim. [9] 8, 145 [1917].

³⁾ K. Freudenberg u. H. v. Hochstetter, B. 58, 970 [1939].

An feuchter Luft bildet das Chlorid unter Wanderung des Kohlensäurerestes das bekannte 1.2-Monoaceton-glucofuranose-5.6-carbonat⁴⁾. Dieses liefert beim Erhitzen die gleichfalls beschriebene 1.2-Monoaceton-3.6-anhydroglucose⁵⁾. Bei vorsichtiger saurer Hydrolyse des Diacetonglucosyl-tetraacetylglucosyl-carbonats entsteht ebenfalls das 1.2-Monoaceton-glucofuranose-5.6-carbonat.

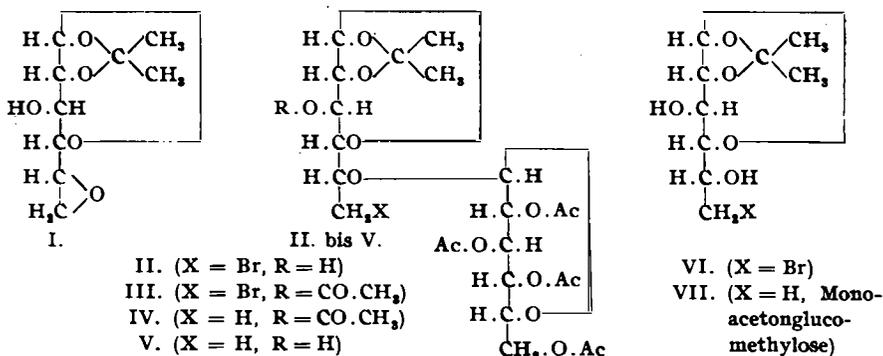
Ebensowenig ist es gelungen, das aus Guajacyl-kohlensäurechlorid mit Tetraacetylglucose gewonnene gemischte Carbonat sowie das entsprechende Menthyl-tetraacetylglucose-carbonat durch Kohlensäureabspaltung in die Glucosidacetate zu verwandeln.

Bessere Ergebnisse liefern die Ester der Schwefligen Säure. Aus Thionylchlorid und Menthol wird in Gegenwart von Pyridin der Menthylester der Chlorsulfinsäure gewonnen. Dieser bildet mit Tetraacetylglucose in guter Ausbeute den gemischten Ester der Schwefligen Säure. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verliert dieser Ester Schwefeldioxyd und liefert, allerdings in schlechter Ausbeute, das Tetraacetat des β -Menthylglucosids.

Damit ist grundsätzlich eine neue Glucosidsynthese gefunden. Dasselbe Verfahren hat sich jedoch bei der entsprechenden Propylverbindung nicht anwenden lassen, weil der neutrale Propyl-tetraacetylglucose-ester der Schwefligen Säure kein Schwefeldioxyd abspaltet. In der Methylreihe wurde eine sehr geringe Menge Tetraacetyl- β -methylglucosid erhalten.

II.

Vor mehreren Jahren wurde gezeigt⁶⁾, daß 5.6-Anhydro-1.2-monoaceton-glucose (I) mit Acetobromglucose in Gegenwart von Silberoxyd zu einem bromhaltigen Disaccharidderivat der Formel II vereinigt werden kann. Dieselbe Substanz wurde auch bei der Wechselwirkung von 1.2-Monoaceton-glucose-6-bromhydrin (VI) mit Acetobromglucose und Silberoxyd erhalten⁷⁾. In die Verbindung II läßt sich leicht ein weiteres Acetyl einführen (III).



Alle Versuche, das Bromatom in III durch Hydroxyl oder Acetoxyl usw. zu ersetzen, sind gescheitert. Dagegen läßt es sich katalytisch durch Wasser-

⁴⁾ W. N. Haworth u. Ch. R. Porter, Journ. chem. Soc. London 1930, 151.

⁵⁾ H. Ohle, L. v. Vargha u. H. Erlbach, B. 61, 1211 [1928].

⁶⁾ K. Freudenberg, H. Toepffer u. S. H. Zaheer, B. 63, 1966 [1930].

⁷⁾ K. Freudenberg, H. Toepffer u. C. Andersen, B. 61, 1753, 1758 [1928].

stoff ersetzen. Dabei entsteht das Derivat IV der 5-[β -Glucosido]-glucomethylose. Dasselbe Produkt wird gewonnen aus Monoaceton-glucomethylose (VII) und Acetobromglucose mit nachfolgender Acetylierung der zuerst entstandenen Verbindung V zu IV. Damit steht der Synthese des freien Disaccharids nichts mehr im Wege. Auch Monoaceton-glucose-6-bromhydrin VI, sowie das Anhydrid I lassen sich zu Monoaceton-glucomethylose VII hydrieren.

Mit diesen Versuchen ist die Konstitution dieser Verbindungen festgelegt bzw. bestätigt. Als Derivate eines in 5-Stellung verknüpften Disaccharids verdienen IV und V einig Interesse.

III.

Die unmittelbare Glucosidierung des Acetylglucosamins ohne Abspaltung der Acetylgruppe ist bisher nicht beschrieben worden. Es gelingt, das α -Methyl-N-acetylglucosaminid herzustellen, wenn Acetylglucosamin mit Toluolsulfonsäure in Methanol erwärmt wird.

Beschreibung der Versuche zu Abschnitt I (Eich).

Diacetonglucose-natrium und -kalium.

Die Lösung von 4.3 g Diacetonglucose in 50 ccm flüssigem Ammoniak wird mit 0.5 g Natrium in kleinen Portionen versetzt. Zum Schluß verschwindet die blaue Färbung nur langsam. Nach Verdampfen des Ammoniaks wird das Alkoholat in Benzol-Äther oder Petroläther gelöst und zur Reaktion gebracht. Das Kaliumalkoholat wird entsprechend hergestellt und hat sehr ähnliche Löslichkeitseigenschaften.

Diacetonglucose-thallium.

Zunächst wird eine Lösung von Diacetonglucose-natrium in Ammoniak hergestellt, und zwar mit einem kleinen Überschuß an Natrium. Wenn die blaue Lösung sich nach 1—2 Stdn. unter Bildung von Alkoholat und Natriumamid entfärbt hat, wird eine Lösung von Thalliumnitrat in Ammoniak im Überschuß zugegeben. Sofort scheidet sich das Diacetonglucose-thallium als flockige Masse aus. Das Ammoniak wird verdampft, zuletzt an der Pumpe, und der Rückstand mit reinem Äther aufgenommen. Wenn der Äther langsam verdunstet, scheidet sich die Thalliumverbindung in schönen prismatischen Säulen ab. In trockner Luft und im Dunkeln verfärben sich die Krystalle erst nach Monaten. An der offenen Luft ist die Substanz sehr empfindlich.

0.2176 g Sbst.: 0.1015 g TiCl^* .

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{Ti}$. Ber. Ti 44.2. Gef. Ti 40.0.

Mit Benzylchlorid reagiert die Natriumverbindung bei 100° nach 7 Stdn. zu einem geringen Teil (Ausbeute an Benzylverbindung 20%); die Kaliumverbindung gibt unter den gleichen Bedingungen 50% der erwarteten Menge an Benzylverbindung; beim Thalliumalkoholat genügt bereits Kochen in ätherischer Lösung. Mit Methyljodid reagiert die Thalliumverbindung sehr rasch.

* K. Freudenberg u. O. Ivers, B. 55, 933 [1922].

Diacetonglucosyl-kohlensäurechlorid.

Die Lösung von 5 g Diacetonglucose in 10 ccm Toluol und 3 g Chinolin wird in 16 g einer 20-proz. Lösung von Phosgen in Toluol unter Eiskühlung eingegossen. Nach einiger Zeit tritt eine Abscheidung auf; die Mischung wird 12 Stdn. bei 20° geschüttelt. Dann wird mit Eiswasser versetzt, rasch mit verd. Schwefelsäure, Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und das Toluol an der Wasserstrahlpumpe abdestilliert. Der ölige Rückstand läßt sich unter 0.2 mm bei 120° destillieren. Ausb. 50—60% der theoretischen Menge. Zur Analyse wurde erneut destilliert. Dabei erhält man ein zähes, farbloses Öl.

4.187 mg Sbst.: 7.500 mg CO₂, 2.250 mg H₂O. — 6.166 mg Sbst.: 2.660 mg AgCl.

C₁₈H₁₆O₇Cl. Ber. C 48.36, H 5.92, Cl 10.99. Gef. C 48.85, H 6.01, Cl 10.67.

[α]_D²⁰: —40.1 (15-proz. Lösung in Chloroform).

Im Destillationsrückstand findet sich wenig Mono- und Diacetonglucose neben 0.6 g Bis-[diacetonglucose]-kohlensäureester⁹⁾.

Läßt man das Chlorid an der offenen Luft stehen, so verwandelt es sich in eine weiße feste Masse, die mit Wasser ausgewaschen und aus Methanol umkrystallisiert wird (2.5 g mit 8 g Chlorid). Die Krystalle (Nadeln) sind Monoaceton-glucufuranose-5.6-carbonat vom Zers.-Punkt 219 bis 222°. W. N. Haworth und Ch. R. Porter⁴⁾ geben denselben Schmelzpunkt an.

[α]_D²⁰: —33.7° (1-proz. Lösung in Aceton), —21.1° (5-proz. Lösung in Pyridin).

Die britischen Autoren geben für gelbes Quecksilberlicht —36° an, als Lösungsmittel scheinen sie Aceton benutzt zu haben. Wenn das Carbonat 45 Min. auf den Zers.-Punkt erhitzt wird, so hört die anfängliche Gasentwicklung auf. Der Rückstand wird in Äther gelöst und filtriert. Bei Zusatz von Petroläther krystallisiert in guter Ausbeute Monoaceton-3.6-anhydroglucose vom Schmp. 56—57° (Mischprobe).

1.2-Monoaceton-3-acetyl-glucufuranose-5.6-carbonat.

Aus dem Monoaceton-glucosecarbonat mit Pyridin-Essigsäureanhydrid. Nadeln aus Alkohol, Schmp. 128—129°.

3.900 mg Sbst.: 7.120 mg CO₂, 1.980 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₈ (288.2). Ber. C 49.97, H 5.62. Gef. C 49.79, H 5.68.

[α]_D²⁰: —43.2° (2.5-proz. Lösung in Chloroform).

Gemischter Kohlensäureester aus Diacetonglucose und β-Tetraacetylglucose.

Die Lösung von 2.2 g Chlorid und 2.2 g β-[2.3.4.6 Tetraacetyl]-glucose in Benzol wird bei 0° zu 4 g Pyridin getropft. Nach 12 Stdn. (20°) wird mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und im Vak. abgedampft. Der Sirup wird in wenig Äther gelöst. Auf Zusatz von Petroläther krystallisiert der Kohlensäureester aus. Er wird aus der gleichen Mischung oder aus Methanol und Wasser umkrystallisiert. Schmp. 108°. Die Ausbeute ist sehr gut.

4.076 mg Sbst.: 7.64 mg CO₂, 2.19 mg H₂O.

0.3046, 0.3204 g Sbst. verbr. 10.33, 10.09 ccm n/10-NaOH. — 312 mg Sbst. in 3269 mg Campher: Δ = 5.7°.

C₂₇H₃₈O₁₇. Ber. C 51.20, H 6.04, CO₂¹⁰⁾ 7.43, Mol.-Gew. 663.

Gef. „ 51.12, „ 6.01, „ 6.93, 6.95, „ 634.

[α]_D²⁰: —23.1 (5 Vol.-proz. Lösung in Methanol); —22.6 (2 Vol.-proz. Lösung in Chloroform).

⁹⁾ L. v. Vargha, B. 67, 1223 [1934].

¹⁰⁾ F. W. Küster, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 18, 127 [1897].

0.5 g wurden in 5 ccm Methanol gelöst, mit 0.1 ccm 2-n. Salzsäure versetzt und 12 Stdn. bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach Zugabe von 10 ccm Wasser kristallisierte 0.1 g Monoaceton-glucofuranose-5.6-carbonat vom Zers.-Punkt 216° und der richtigen Drehung aus.

Gemischter Kohlensäureester aus Diacetonglucose und Diacetonmannose.

Die Lösung von 2.6 g Diacetonmannose in 13 ccm Pyridin wird zur Lösung von 3.2 g Diaceton-glucosyl-kohlensäurechlorid in 10 ccm Benzol unter Kühlung gegeben. Nach 12 Stdn. (20°) wird mit Benzol verdünnt, mit sehr verd. eiskalter Schwefelsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und im Vak. verdampft. Die zuerst sirupöse Substanz kristallisiert und wird aus Aceton-Wasser und Petroläther umkristallisiert. Schmp. 132°.

3.984 mg Stbst.: 8.07 mg CO₂, 2.51 mg H₂O. — 0.1255 g Stbst. verbr. 4.7 ccm n/10-NaOH. — 10.0, 18.0 mg Stbst. in 126, 127 mg Campher: Δ: 6.0, 10.0°.

C₂₅H₃₈O₁₃ (546.3). Ber. C 54.91, H 7.01, CO₂ 10.2, Mol.-Gew. 546.3.

Gef. „ 55.24, „ 7.05, „ 10.5, „ 529, 567.

[α]_D²⁰: +16.4° (5-proz. Lösung Aceton).

Die Abspaltung von Kohlendioxyd ist nicht gelungen.

Gemischter Kohlensäureester aus Guajacol und Tetraacetylglucose. Schmp. 146—147°.

C₂₁H₂₈O₁₁. Ber. C 52.99, H 5.26. Gef. C 53.20, H 5.19.

Gemischter Kohlensäureester aus Menthol und Tetraacetylglucose. Schmp. 151°.

C₂₈H₃₈O₁₂. Ber. C 56.57, H 7.22. Gef. C 56.29, H 7.24.

Gemischter Schwefligsäureester aus Menthol und Tetraacetylglucose.

Zu 2 g reinem Thionylchlorid¹¹⁾ werden bei —14° 2.5 g Menthol in Portionen zugegeben. Die Mischung bleibt dann 24 Stdn. bei —14° stehen. Der entstandene Chlorwasserstoff wird bei —14° im Vak. abgezogen und dann bei —14° die Lösung von 4 g Tetraacetylglucose und 1.2 g Pyridin in 10 ccm Chloroform zugegeben. Die Reaktionsmasse bleibt mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wird mit Äther verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vak. eingedampft. Der zurückgebliebene Sirup wird mit warmem Petroläther übergossen. Auf Eis scheiden sich 5 g (65%) Krystalle aus, die aus Petroläther oder wäBr. Methanol umkristallisiert, bei 104—105° schmelzen.

3.581 mg Stbst.: 6.89 g CO₂, 2.25 mg H₂O. — 5.084 mg Stbst.: 0.97 ccm n/10-Na₂S₂O₃. C₂₄H₃₈O₁₁S (550.35). Ber. C 52.33, H 6.96, S 5.83. Gef. C 52.47, H 7.03, S 6.12.

[α]_D²⁰: —62.9° (3-proz. Lösung in Aceton).

Tetraacetyl-β-menthylglucosid.

300 mg der vorigen Substanz werden mit Bariumcarbonat gemischt und unter Rühren auf 144° erhitzt. Die Gasentwicklung ist in etwa 10 Min. beendet. Die hellgelbe Schmelze wird zur Entfernung des Menthols mit Petroläther ausgezogen. Zur Entfernung der Tetraacetylglucose wird mit Wasser

¹¹⁾ C. Weygand, *Org. chem. Experimentierkunst*, S. 227 [1938].

von 50° behandelt. Der Rückstand (50 mg) wird mit Pyridin-Essigsäureanhydrid nachacetyliert. Aus Wasser-Methanol 1:1 wird das Tetraacetyl- β -menthylglucosid vom Schmp. 129° erhalten (Mischprobe).

Tetraacetylglucosyl-*n*-propyl-sulfit.

2 g Chlorsulfinsäure-*n*-propylester¹²⁾ werden unter Eiskühlung und Rühren zur Mischung von 4.9 g β -Tetraacetylglucose in 5 ccm Pyridin gegeben. Die auf gewohnte Weise aufgearbeitete Mischung ergibt 2.5 g des gemischten Esters, der am besten aus Methanol umkrystallisiert wird. Schmp. 74°.

4.145 mg Sbst.: 6.81 mg CO₂, 2.22 mg H₂O. — 4.330 mg Sbst.: 0.97 ccm *n*₂₀-Na₂S₂O₃.

C₁₇H₂₈O₁₂S (454.26). Ber. C 44.91, H 5.77, S 7.06. Gef. C 44.81, H 5.99, S 7.20.

$[\alpha]_D^{20}$: +104° (6-proz. Lösung in Aceton).

Die geschmolzene Substanz bleibt bis 180° ungefärbt, ohne Gas zu entwickeln.

Beschreibung der Versuche zu Abschnitt II (Knoevenagel).

6-Toluolsulfo-1.2-monoaceton-glucose.

Die Vorschrift von L. v. Vargha¹³⁾ wurde in einigen Punkten abgeändert. 5.2 g 1.2-Aceton-glucose-3.5-borsäureester, der Fehlingsche Lösung nicht reduzieren darf, werden mit 12.5 g (3.3 Mol.) Toluolsulfochlorid und 20 ccm Pyridin umgesetzt. Letzteres wird zum größten Teil im Vak. abdestilliert (nicht über 40°), der Rest wird nach Verdünnen mit Äther mit verd. Salzsäure aufgenommen. Die Ätherschicht wird nach v. Vargha weiterverarbeitet.

1.2-Monoaceton-glucomethylose (VII).

1 g 1.2-Monoaceton-5.6-anhydro-glucose (I, aus obiger Toluolsulfoverbindung hergestellt¹⁴⁾), wird in Essigester mit Palladiummohr hydriert. Das Produkt wird aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Die Ausbeute ist sehr gut. Dieselbe Verbindung wird folgendermaßen aus Chinovose (Glucomethylose) erhalten. 1 g des Zuckers wird mit 50 ccm Aceton und 1 ccm konz. Schwefelsäure geschüttelt. Nach einigen Stunden tritt Lösung ein. Die Flüssigkeit wird wie üblich aufgearbeitet. Die Ausbeute ist sehr gut. Schmp. 95°.

3.970 mg Sbst.: 7.740 mg CO₂, 2.790 mg H₂O.

C₈H₁₄O₆ (204). Ber. C 52.94, H 7.85. Gef. C 53.17, H 7.86.

$[\alpha]_D^{20}$: -26.3° (1-proz. Lösung in Chloroform).

Diacetat: mit Pyridin und Essigsäureanhydrid. Schmp. 96° (aus Methanol und Wasser).

C₁₃H₂₀O₇ (288). Ber. Acetyl 29.86. Gef. Acetyl 29.98.

$[\alpha]_D^{20}$: +23.0° (1-proz. Lösung in Chloroform).

5-[Tetraacetyl-glucosido]-1.2-monoaceton-glucomethylose (V).

3 g Monoaceton-glucomethylose werden in 50 ccm Chloroform mit 5.8 g Acetobromglucose und 6 g Silbercarbonat umgesetzt. Das Chloro-

¹²⁾ A. Stähler u. E. Schirm, B. 44, 319 [1911].

¹³⁾ B. 66, 704 [1933].

¹⁴⁾ H. Ohle u. L. v. Vargha, B. 62, 2435 [1929].

form wird im Vak. abgedampft und der Rückstand mit Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Zur Entfernung überschüssiger Monoacetonverbindung wird nachhaltig mit Wasser ausgeschüttelt. Nadeln aus Methanol. Schmp. 141°.

4.900 mg Sbst.: 9.300 mg CO₂, 2.775 mg H₂O.

C₂₂H₃₄O₁₄ (534). Ber. C 51.68, H 6.37. Gef. C 51.77, H 6.34.

[α]_D²⁰: —11.0° (1-proz. Lösung in Chloroform).

Fehlingsche Lösung wird erst nach der Hydrolyse mit Säure reduziert.

5-[Tetraacetylglucosido]-1.2-monoaceton-acetylglucomethylose (IV).

Aus V durch Acetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid. Krystalle aus Methanol und Wasser. Schmp. 128°.

Dasselbe Produkt wurde aus dem Bromhydrin III⁷⁾ durch Hydrierung gewonnen: 0.5 g werden in 50 ccm Eisessig gelöst, der 0.5 g Natriumacetat enthält. Nach Zugabe von 0.2 g Palladiummohr wird mit Wasserstoff geschüttelt, bis kein organisch gebundenes Brom mehr nachgewiesen werden kann, was etwa 2 Monate dauert. Von Zeit zu Zeit wird Palladium nachgegeben. Nach Entfernung des Eisessigs wird mit Chloroform aufgenommen und mit Wasser ausgeschüttelt. Zuletzt wird aus Methanol und Wasser umkrystallisiert.

4.225 mg Sbst.: 8.095 mg CO₂, 2.275 mg H₂O.

C₂₅H₃₈O₁₅ (576.0). Ber. C 52.08, H 6.25. Gef. C 52.25, H 6.02.

[α]_D²⁰: —46° (1-proz. Lösung in Chloroform).

Beschreibung der Versuche zu Abschnitt III (Westphal).

α-Methyl-N-acetyl-glucosaminid.

Die Lösung von 10 g Acetylglucosamin¹⁵⁾ und 5 g Exsiccator-trockner *p*-Toluolsulfonsäure in 200 ccm absol. Methanol wird 15 Stdn. gekocht. Während dieser Zeit steigt die spezif. Drehung von +28° auf +116°, um dann konstant zu bleiben. Nach Zusatz von 7 g Bariumcarbonat wird kurz weiter erhitzt. Nach 12-stdg. Stehenlassen auf Eis wird das toluolsulfonsaure Barium entfernt, das Filtrat auf 400 ccm eingeengt und nochmals filtriert. Nach der Entfärbung mit Tierkohle wird auf 20 ccm eingeengt und in 120 ccm Äther gegossen. Die ölige Abscheidung krystallisiert alsbald. Ausb. 50%. Zur Reinigung wird aus Methanol-Methylacetat 1:10 oder aus viel Methylacetat mehrmals umkrystallisiert.

Schmelzpunkt (gegen 189°) und Drehung entsprechen den Angaben von R. C. G. Moggridge und A. Neuberger, die auf anderen Wegen zur gleichen Verbindung gelangt sind¹⁶⁾.

3.915 mg Sbst.: 6.560 mg CO₂ und 2.525 mg H₂O. — 6.390 mg Sbst.: 0.320 ccm N₂ (20°, 755 mm). — 6.547 mg Sbst.: verbr. 2.82 ccm *n*₁₀₀-NaOH. — 4.070 mg Sbst.: 4.094 mg AgJ.

C₉H₁₇O₆N (235.14). Ber. C 45.94, H 7.23, N 5.93, COCH₃ 18.25, OCH₃ 13.19.

Gef. „ 45.70, „ 7.22, „ 5.79, „ 18.53, „ 13.04.

Die Differenz der molekularen Drehung des Glykosids ([α]_D²⁰: +103° in Wasser) und des Acetylglucosamins ([α]_D²⁰: +60.4° in Wasser) beträgt +112°, die zwischen α-Methylglucosid und α-Glucose +104°. Es handelt sich also um das α-Glykosid.

¹⁵⁾ F. Zuckerkandl u. L. Klebermass, *Biochem. Ztschr.* **236**, 21 [1931].

¹⁶⁾ *Journ. chem. Soc. London* **1938**, 745.