

# Benzoylverbindungen von Alkoholen, Phenolen und Zuckerarten

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

Vor einiger Zeit hat Baumann <sup>1</sup> gezeigt, dass die Methode der Benzoylirung von H. Baum <sup>2</sup> durch gleichzeitige Einwirkung von Benzoylchlorid und Ätznatron nicht bloss bei Amidosäuren, bei welchen sie von Baum mit Erfolg benutzt wurde, sondern auch bei Diaminen und bei mehratomigen Alkoholen anwendbar ist. Von den letztgenannten Körpern sind Äthylalkohol, Glycerin, Traubenzucker und Rohrzucker geprüft worden, die Ausbeuten waren mitunter recht befriedigend.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass die Benzoyläther der Kohlenhydrate in Richtungen reactionsfähig sind, in welchen die ursprünglichen Substanzen versagen, habe ich einige Versuche angestellt, in deren Verlauf sich eine Wiederholung und Ausdehnung der Baumann'schen Untersuchungen nothwendig erwies. Es hat sich das nicht interesselose Resultat ergeben, dass die untersuchten hydroxylhaltigen Körper mit wenig Ausnahmen vollständig benzoylirt werden können, wodurch die Angaben von Baumann, der ein Dibenzoylglycerin und einen Tetrabenzoyltraubenzucker erhalten zu haben glaubte, theilweise zu berichtigen sind. Der ursprüngliche Plan ist durch die erwähnte Abschwenkung vorderhand ausser Gesichtskreis gekommen, doch hat die weitere Untersuchung des Benzoyläthers vom Traubenzucker

<sup>1</sup> Berl. Ber. 19, 3218 u. 21, 2744.

<sup>2</sup> Ber. 19, 307 R.

einige Thatsachen geliefert, welche bemerkt zu werden verdienen, und auf die in einer anderen Mittheilung die Rede kommt.

### I. Benzoylirung von Phenolen.

Die untersuchten Phenole reagiren bis auf das Phloroglucin sämmtlich derart, dass alle Hydroxylwasserstoffe durch Benzoyl ersetzt werden. Neben den höchstbenzoylirten Derivaten entstehen niedere Äther, die weiter nicht beachtet wurden. In allen Fällen kam bei der Reaction auf 1 Mol. des Phenols soviel Natronlauge von 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, beziehlich Benzoylchlorid, als dem Verhältniss von 1 Hydroxyl : 7 Mol. NaOH : 5 Mol. Benzoylchlorid entspricht. Die Phenole wurden in einer Schüttelflasche gewogen, Natronlauge, dann Chlorbenzoyl zugefügt, und unter mässiger Kühlung geschüttelt, bis der Geruch nach letzterem verschwunden ist, wozu 10—15 Minuten genügen. In allen Fällen war nach Zersetzung des Chlorbenzoyls starkalkalische Reaction vorhanden.

Phenol. (2 g Karbolsäure, 50 cm<sup>2</sup> Natronlauge, 5 cm<sup>3</sup> Benzoylchlorid.) Nach zehn Minuten gelbliche Knollen, die dann sehr bald krystallinisch werden, und mit Wasser gewaschen lufttrocken 3.9 g wiegen, während sich 4.2 g berechnen. Die Substanz schmilzt roh bei 68—69°, aus Alkohol umkrystallisirt 69.5—70°. Beim langsamen Erkalten setzt die alkoholische Lösung grosse dicke Prismen ab, die meist zwillingsartig verwachsen sind. Die Eigenschaften stimmen in jeder Beziehung mit den in den Lehrbüchern beschriebenen völlig überein.

Resorcin. (2 g R, 70 cm<sup>3</sup> NaOH, 9 cm<sup>3</sup> Benzoylchlorid.) Das Gewicht der abgeschiedenen krystallinischen Masse beträgt 4 g (theoretisch 5.8 g) der Schmelzpunkt war 115—116, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol 117.5—118.5. Doebner (Ann. 210. 256) fand den Schmelzpunkt bei 117°.

Das kalische Filtrat gibt an Äther ein allmählig erstarrendes Öl ab, das in Wasser bis auf verunreinigende Spuren leicht löslich ist, und dann wieder in langen Prismen anschießt, die bei 110—112° schmelzen und die bekannten Resorcinreactionen liefern.

Pyrogallol. 2 g Pyrogallol, 90 cm<sup>3</sup> NaOH<sub>1</sub>, 11 cm<sup>3</sup> Benzoylchlorid <sup>1</sup> gaben 5.5 g einer halbweichen ungefärbten Masse,

<sup>1</sup> Die Schüttelflasche enthielt Leuchtgas, eine Verfärbung trat so gut wie nicht ein.

die anfänglich aus allen Lösungsmitteln wieder amorph ausfiel. Hieran war nur die zu grosse Concentration schuld; in der etwa 30fachen Menge Alkohol gelöst, fällt die Substanz beim Stehen langsam in hübschen Prismen ab, deren Schmelzpunkt nach nochmaligem Umlösen bei 89—90° liegt, und sich dann nicht mehr erhöht.

Da das Tribenzoat des Pyrogallols nirgends beschrieben ist habe ich zum Vergleich auch die übliche Darstellung desselben mittelst Benzoylchlorid ohne weiteren Zusatz versucht. Der hier erhaltene Körper zeigte identischen Schmelzpunkt und nebst allen anderen Eigenschaften auch die Eigenthümlichkeit, nur aus verdünnterer Lösung krystallisch, sonst amorph auszufallen. Er war im rohen Zustand dunkelgelb gefärbt, während die ersterwähnte Darstellungsmethode nahezu rein weisse Substanz geliefert hat.

Der mit Natronlauge dargestellte Ester wurde überdies analysirt.

	0·1410 g gaben 0·3786 g CO <sub>2</sub> und 0·0529 g H <sub>2</sub> O.			
	0·1102 „ „ 0·2956 „ „ „ 0·0418 „ „			
			Berechnet für	
	Gefunden		C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub>
C . . . . .	73·16    73·15		73·97	71·85
H . . . . .	4·16    4·22		4·10	4·18

Es ist ganz zweifellos, dass das von Nachbaur<sup>1</sup> beschriebene Dibenzoylpyrogallol, das er durch directe Einwirkung von Benzoylchlorid als harzige Masse gewonnen, und nicht weiter gereinigt analysirt hat, nureiner Tribenzoylester war.

Die vom rohen Tribenzoat getrennte kalische Lösung gab, mit verdünnter Schwefelsäure nahezu neutralisirt, an Äther ein krystallisirendes Öl ab, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist, mit Eisenchlorid dieselbe Färbung, wie das Pyrogallol gibt, aber bei 129—131·5° schmilzt, und in kalischer Lösung wenig luftempfindlich ist, demnach nicht unverändertes Pyrogallol, sondern einen niederen Benzoyläther vorstellt.

Phloroglucin gibt unter genau denselben Bedingungen wie das Pyrogallol, weit weniger von alkaliumlöslichen Substanzen. Die in der wässerigalkalischen Lösung befindlichen,

<sup>1</sup> Liebig's Ann. 107, 245.

Körper können nach genügendem Abstumpfen mit Ather ausgeschüttelt werden, und sind zweifellos niedere Äther. Die in Ätzkali unlösliche Masse enthält zwei Körper, die in Benzol verschieden leicht, in Petroläther beide nicht löslich sind, deren vollständige Trennung aber nicht gelungen ist. Beide haben die Eigenthümlichkeit, Krystallbenzol zu binden; der in Benzol schwerer lösliche schmilzt bei 191—195°, der leichter lösliche bei 163—165°, beide unter vorhergehendem Erweichen. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung werden beide langsam in Lösung gebracht. Die Analyse gab bei beiden Körpern Zahlen, die besser für Dibenzoylderivate passen.

0·1040 g gaben 0·2805 g CO<sub>2</sub> und 0·0430 g H<sub>2</sub>O.

0·1048 „ „ 0·2764 „ „ „ 0·0401 „ „

	Gefunden		Berechnet für den	
			Dibenzoyl-	Tribenzoyläther
C ...	71·49	71·92	71·85	73·97
H ...	4·45	4·25	4·18	4·10

Ob zwei verschiedene Di- oder zwei Tribenzoyläther vorliegen, immer ist die Existenz zweier isomerer Körper auffällig, und soll diese Thatsache noch eingehender untersucht werden.

## II. Mehratomige Alkohole.

Alle dieser Classe angehörig Verbindungen reagiren mit Benzoylchlorid und Ätznatron unter Abscheidungen von wasserunlöslichen weichen Harzen, die stets Benzoylchlorid einschliessen. Die Reindarstellung der höchstbenzoylirten Verbindungen wurde in der Regel durch öfteres Umlösen in Alkohol erreicht, dabei zeigte sich, dass die anfänglich leicht löslichen Harze immer schwerer löslich, dabei meist krystallinisch werden, und der Schmelzpunkt allmählig hinaufsteigt. Die Reinigung war im Allgemeinen umso mühsamer, je reicher an Hydroxylen die Alkohole waren, sie wurde durch sehr sorgfältiges Schütteln bei der Darstellung wesentlich befördert, ebenso, wenn das erste Product einer nochmaligen Benzoylirung unterzogen wurde; letztere hatte besonders dann grossen Erfolg, wenn, wie beim Traubenzucker näher beschrieben, die Operation an einer ätherischen Lösung sich vollzog.

Bemerkenswerth ist, dass bei den meisten der beschriebenen Ester, Verunreinigungen, die auf die Elementaranalyse ohne Einfluss sind, den Schmelzpunkt um mehr denn  $50^\circ$  drücken können, ferner, dass manchesmal der Schmelzpunkt bei mehreren Krystallisationen ungeändert bleibt, und bei den folgenden erst wieder ansteigt.

Alle beschriebenen Substanzen sind in Wasser nicht, im reinsten Zustand auch in kochendem Äther und Alkohol schwierig, in Eisessig und Benzol in der Hitze leicht, in der Kälte viel schwerer, gar nicht in Ligroin löslich, welche Löslichkeitsverhältnisse durch die Moleculargrösse der Verbindungen in üblicher Weise beeinflusst sind.

Glycerin. Die Benzoylirung erfolgte genau nach der von Baumann veröffentlichten Vorschrift. Nach zweimaligem Umkrystallisiren ging das anfänglich harzige Reactionsproduct in hübsche, weisse Prismen über, deren Schmelzpunkt unveränderlich bei  $76-76.5^\circ$  gefunden wurde. Baumann <sup>1</sup> hat ihn mit  $70^\circ$  bestimmt.

Die Analyse gab Werthe, die dem Tribenzoyläther zukommen, während Baumann annahm, den Dibenzoyläther in Händen zu haben.

0.1330 g gaben 0.3459 g  $\text{CO}_2$  und 0.0624 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OC}_7\text{H}_5\text{O})_3$	$\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}(\text{OC}_7\text{H}_5\text{O})_2$
C . . . . .	70.93	71.28	68.00
H . . . . .	5.21	4.94	5.33

Dass das Glycerin leicht in das Tribenzoat übergeht, hat, wie ich während der Niederschrift erst aufgefunden habe, auch schon Dietz <sup>2</sup> beschrieben.

Erythrit. Aus 2 g Erythrit, 12 g Benzoylchlorid und 75  $\text{cm}^3$  10% Natronlauge scheidet sich in reichlicher Menge ein weisses Harz ab, das in Äther nicht, in Alkohol äusserst schwer, leichter in Eisessig löslich ist, aus welchem es in Mikrokrystallen anschiesst, die glatt bei  $186.5-187^\circ$  schmelzen, und ihren Schmelzpunkt bei nochmaligem Umlösen nicht mehr ändern.

<sup>1</sup> Berl. Ber. 19, 3221.

<sup>2</sup> Zeitschr. physiol. Chem. I, 472.

0·1253 g Substanz gaben 0·3286 g CO<sub>2</sub> und 0·0505 g H<sub>2</sub>O.

	Gefunden		Berechnet für	
	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (OC <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> OH(OC <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub>		
C ....	71·52	71·37	71·37	69·25
H ....	4·56	4·85	4·85	5·08

Mannit. Die einmalige Benzoylirung führte bloss zum Pentaäther. 3 g Mannit in 15 g Wasser gelöst und mit 20 g Benzoylchlorid, sowie 120 cm<sup>3</sup> Natronlauge behandelt, schieden gegen 10 g eines weichharzigen Körpers ab, der beim Schütteln leicht in Äther überging. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, dann abdestillirt, der Rückstand in Alkohol gelöst, dann mit Wasserdampf, Alkohol und Benzoësäureäther übergetrieben, der sich aus anhaftendem Benzoylchlorid gebildet hatte. Das während der Destillation abgeschiedene weisse Harz wurde beim Erkalten fest, und wog dann 8 g. Nach zweimaligem Umlösen in Alkohol waren gegen 0·3 einer nicht krystallisirenden Masse *a* ausgefallen, die sich gegen 80° verflüssigte; aus den alkoholischen Mutterlaugen konnten gegen 5 g eines ähnlichen bei 70° schmelzenden Körpers *b* erhalten werden. Beide haben dieselbe Zusammensetzung.

*a* 0·1286 g gaben 0·3293 g CO<sub>2</sub> und 0·0580 g H<sub>2</sub>O.

*b* 0·1222 „ „ 0·3124 „ „ „ 0·0546 „ „

	Gefunden		Berechnet für
	<i>a</i>	<i>b</i>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>5</sub>
C .....	69·84	69·72	70·08
H .....	5·01	4·95	4·98

Das Hexabenzooat entstand als 1 g des Pentabenzoyläthers in 10 g Benzoylchlorid bei Zimmertemperatur gelöst, mit 70 cm<sup>3</sup> NaOH geschüttelt, und das Harz weiter so behandelt wurde, wie oben schon beschrieben ist.

Nach dem zweiten Umlösen in Alkohol schieden sich dann schon kleine Krystallkörner aus, die von Alkohol auch in der Hitze nur mehr schwer aufgenommen wurden, und unveränderlich bei 149° sich verflüssigten.

0·1184 g gaben 0·3095 g CO<sub>2</sub> und 0·0540 g H<sub>2</sub>O.

	Gefunden		Berechnet für
			C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>6</sub>
C .....	71·06		71·47
H .....	5·06		4·71

Die bei den angeführten Phenolen und mehratomigen Alkoholen gemachten Beobachtungen zeigen, dass ihre Hydroxylwasserstoffe durch Benzoyl mit Leichtigkeit ersetzt werden können, wenn auf die Substanzen neben Benzoylchlorid gleichzeitig Ätznatron einwirkt.

Nachdem eine durchgreifende Benzoylirung mehratomiger Alkohole bisher nur unter Anwendung von Benzoësäureanhydrid bei langwirkender hoher Temperatur möglich, oder sonst mit allerhand Unbequemlichkeiten verbunden war, und Ähnliches für eine vollständige Oxalylirung gilt, dürfte sich das hier angewendete Verfahren für Feststellung der Werthigkeit von Alkoholen und Phenolen ganz allgemein empfehlen. Es wird insbesondere dann Wichtigkeit haben, wenn der zu untersuchende Körper leicht zersetzlich ist, so wenn er von Säuren angegriffen, oder bei höherer Temperatur leicht verändert wird.

Aller Wahrscheinlichkeit nach wird diese Methode bei Körpern, die nach ihren chemischen Functionen bloss Alkohole (oder Phenole) sind, unzweideutige Resultate geben, in anderen Fällen scheint sie eigenthümlicher Weise nicht immer ans Ziel zu führen, wie, abgesehen von den nicht ganz sicheren Beobachtungen beim Phloroglucin, die Untersuchung einiger Zuckerarten gezeigt hat.

### III. Zuckerarten.

Die Beobachtungen, die bei der Benzoylirung der mehratomigen Alkohole gemacht wurden, liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass die Zuckerarten so viel Benzoylreste aufzunehmen vermögen, als ihnen Hydroxylgruppen zugeschrieben werden, und so war es unter Anderem zu erwarten, dass die Dextrose ein Pentabenzooat gibt, während Baumann bloss einen vierfachen Äther aufgefunden hat. In einigen Fällen hat sich die Vermuthung bewahrheitet, in zahlreicheren anderen jedoch nicht.

Dextrose. Die Benzoylirung erfolgte genau nach der Baumann'schen Vorschrift, die Reinigung insoferne anders, als das Reactionsproduct in Äther gelöst, letzterer abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen wurde, um die anhaftenden Reste Benzoylchlorid zu zerstören, was sonst nur sehr schwierig gelingt. Es sei erwähnt, dass die ätherische Lösung des Roh-

productes selbst nach anhaltendem Schütteln mit concentrirter Lauge noch deutlich nach Chlorid riecht, dass letzteres allerdings sehr rasch durch alkoholische Kalilauge zerstört, dann aber auch der Dextroseäther grösstentheils verseift wird.

Die alkoholische Lösung wird mit etwas überschüssiger Soda vermisch mit Wasser ausgefällt, mit Wasserdampf Alkohol und Benzoësäureäthyläther verjagt, und der im Kolben zurückbleibende Harzkuchen durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, später aus Eisessig gereinigt. Anfangs fallen beim Erkalten Öle aus, die erst unter Wasser erhärten, später undeutliche Krystallwarzen, deren Schmelzpunkt sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol nur langsam, rasch aber, wenn Eisessig genommen wird, auf  $179^{\circ}$ , dann nicht mehr erhöht.

In Äther ist reine Substanz nicht löslich, während das Rohproduct sich in der Regel schon in wenig Äther vollständig auflöst.

Die Analyse zeigte, dass im Traubenzucker alle fünf Hydroxyle ersetzt worden sind.

1.  $0\cdot1143\text{ g}$  gaben  $0\cdot2934\text{ g CO}_2$  und  $0\cdot0494\text{ g H}_2\text{O}$ .
2.  $0\cdot1120\text{ " "}$   $0\cdot2882\text{ " "}$   $0\cdot0490\text{ " "}$

	Gefunden		Berechnet für
	1	2	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_5$
C . . . .	70·00	70·18	70·28
H . . . .	4·79	4·86	4·57

Analyse 1 ist mit einem bloss zweimal umgelösten Product ausgeführt, das erst auf Zusatz von Wasser fest wurde, und bei  $90^{\circ}$  sich verflüssigte, Analyse 2 mit einem Präparat, das 17 Mal aus Alkohol umkrystallisirt war, und bei den letzten drei Krystallisationen seinen Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Die Übereinstimmung der analytischen Daten spricht nicht nur für die oben gewählte Formel überhaupt, sondern auch dafür, dass der Pentaäther das überwiegende Hauptproduct der Benzoylirung ist, höchst geringe Verunreinigungen aber seine physikalischen Eigenschaften in seltenem Masse beeinflussen.

Das chemische Verhalten des Traubenzuckerbenzoats wird in einer anderen Mittheilung genauer beschrieben.



Galaclose reagirt ganz so wie die Dextrose. Das Präparat verdanke ich Herrn Prof. Soxhlet, dem ich auch an dieser Stelle für seine Güte bestens danke.

2 g Galaclose in 6 g Wasser gelöst, mit 12 g Benzoylchlorid und 84 cm<sup>3</sup> Natronlauge geschüttelt, gaben ein in Äther leicht lösliches Harz, das in ähnlicher Art wie die Dextroseverbindung gereinigt, dann aus Alkohol umkrystallisirt, ziemlich bald krystallinisch wurde. Der Schmelzpunkt blieb nach dem ersten Umkrystallisiren bei 165° stehen. Das Präparat bildet mikroskopische Nadeln, denen gelbliche Tröpfchen beigemischt sind, die bei jedesmaligem Umkrystallisiren wieder auftreten, und vermuthlich eine amorphe Modification vorstellen.

0·1155 g gaben 0·2960 g CO<sub>2</sub> und 0·0498 g H<sub>2</sub>O.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>6</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>5</sub>
C .....	69·89	70·28
H .....	4·78	4·57

Laevulose verhält sich ganz anders, als zu vermuthen gewesen wäre, sie nimmt bloss vier Benzoylreste auf.

Bei der Darstellung verwendete ich nicht krystallisirte Laevulose aus Inulin, die durch mehrmaliges Lösen in Alkohol von Verunreinigung möglichst befreit, deren Tendenz zum Krystallisiren aber noch sehr schwach war. Der Gang war ganz so, wie schon öfters beschrieben ist.

Die Analyse 1) der 14 Mal aus Alkohol krystallisirten Substanz, die bei fünfmaligem Umlösen den Schmelzpunkt 108 behalten hat, gab keine anderen Daten, wie ein Product vom Schmelzpunkt 85, nach viermaligem Umkrystallisiren.

1. 0·1248 g gaben 0·3124 g CO<sub>2</sub> und 0·0527 g H<sub>2</sub>O.

2. 0·1157 „ „ 0 2896 „ „ „ 0·0498 „ „

	Gefunden		Berechnet für	
	1	2	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>6</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>5</sub>
C ....	68·19	68·25	68·45	70·28
H ....	4·69	4·78	4·69	4·57

Die Laevulose, die als fünfsäuriger Ketonalkohol angesehen werden muss, vermag danach eines ihrer Hydroxylwasserstoffe

gegen Benzoyl nicht umzutauschen. Derartige Abweichungen von der Regelmässigkeit, welche das Verhalten von Mannit, Erythrit und Glycerin vermuthen liessen, zeigten auch die Zuckerarten der Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

Rohrzucker. Baumann hat aus Rohrzucker ein Hexabenzoat gewonnen. Die Wiederholung des Versuches gab unter allen Umständen dasselbe Resultat. Der Schmelzpunkt der wiederholt aus Alkohol umkrystallisirten Substanz liegt sehr unscharf bei etwa  $109^\circ$ , weiteres Umlösen verändert ihn nicht. Die Substanz ist nicht krystallinisch, fällt stets als dickes Öl aus, das mit Wasser in Berührung weiss und fest wird. Zusammensetzung und Eigenschaften verändern sich auch dann nicht, wenn der Körper in überschüssigem Benzoylchlorid gelöst und die Behandlung mit Natronlauge wiederholt wird. Bei der Analyse 1 ist ein viermal, bei der Analyse 2 ein achtmal umkrystallisirtes Präparat verwendet worden.

1.  $0\cdot1197\text{ g}$  gaben  $0\cdot2920\text{ g CO}_2$  und  $0\cdot0524\text{ g H}_2\text{O}$ .
2.  $0\cdot1218$  „ „  $0\cdot3031$  „ „ „  $0\cdot0536$  „ „
3.  $0\cdot1220$  „ „  $0\cdot3012$  „ „ „  $0\cdot0553$  „ „

Gefunden			Berechnet für
1	2	3	$C_{12}H_{16}O_{11}(C_7H_5O)_6$
C . . . . . $66\cdot52$	$67\cdot03$	$67\cdot33$	$67\cdot03$
H . . . . . $4\cdot86$	$4\cdot88$	$5\cdot03$	$4\cdot76$

Milchzucker verhält sich dem Rohrzucker ganz analog. Nach oftmaligem Umkrystallisiren des Einwirkungsproductes fällt es endlich krystallinisch fest aus, und schmilzt dann wenig glatt zwischen  $130$ — $136^\circ$ . Es hat schon nach zweimaligem Umlösen in Alkohol die Zusammensetzung des Hexaäthers, und verändert diese dann nicht mehr, wenn es noch sechs bis sieben Mal umkrystallisirt wird.

1.  $0\cdot1152\text{ g}$  gaben  $0\cdot2842\text{ g CO}_2$  und  $0\cdot0540\text{ g H}_2\text{O}$ .
2.  $0\cdot1158$  „ „  $0\cdot2864$  „ „ „  $0\cdot0526$  „ „
3.  $0\cdot1278$  „ „  $0\cdot3132$  „ „ „  $0\cdot0568$  „ „

Gefunden			Berechnet für
1	2	3	$C_{12}H_{16}O_{11}(C_7H_5O)_6$
C . . . . . $66\cdot90$	$67\cdot44$	$66\cdot84$	$67\cdot08$
H . . . . . $5\cdot20$	$5\cdot46$	$4\cdot91$	$4\cdot76$

Da es von einiger Wichtigkeit war, festzustellen, ob bei den beschriebenen Ätherbildungen erhebliche Mengen niederer Äther entstehen, wurde die alkoholische Mutterlauge nach dem ersten Umlösen mit Wasser ausgefällt, der Niederschlag wieder aus Alkohol umkrystallisirt und nach dem Erhärten unter Wasser verbrannt.

Die erhaltenen Zahlen waren etwas niedriger wie die schon angeführten, sie zeigten aber, dass niedere Äther als das Pentabenzooat nicht nachweisbar sind. Möglicherweise ist auch dieses nicht vorhanden, entsteht überhaupt nur der Hexaäther und rühren die Differenzen von schwer zu beseitigenden sonstigen Verunreinigungen her.

1. 0·1185 g gaben 0·2832 g CO<sub>2</sub> und 0·0531 g H<sub>2</sub>O.
2. 0·1220 „ „ 0·2926 „ „ „ 0·0562 „ „

Gefunden		Berechnet für
1	2	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>11</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>5</sub>
C . . . 65·10	65·40	65·42
H . . . 4·99	5·11	4·87

Maltose stimmt in der Zusammensetzung ihres Benzoyläthers vollständig mit ihren Isomeren überein. Das vier Mal aus Alkohol umkrystallisirte Präparat erhärtete auch erst unter Wasser, verflüssigte sich vollständig erst bei etwa 120° und war der Hexaäther.

Aus der ersten alkoholischen Mutterlauge fiel auf Zusatz von Wasser eine niedrige, bei 110—115° schmelzende Substanz, der Pentaäther, aus.

1. 0·1216 g gaben 0·2982 g CO<sub>2</sub> und 0·0562 g H<sub>2</sub>O.
2. 0·1220 „ „ 0·2924 „ „ „ 0·0581 „ „

Berechnet für	Gefunden		Berechnet für
C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>11</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>6</sub>	1	2	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>11</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>5</sub>
67·08	66·85	65·37	65·42
4·76	5·13	5·29	4·87

Die Benzoylirung der sechs beschriebenen Zuckerarten verläuft in allen Fällen insofern glatt, als fast nur ein Äther, und neben diesem sehr geringe Mengen niederer Ester entstehen; während aber bei zwei Zuckerarten, der Dextrose und Galactose so viel Benzoylreste eingetreten sind, als nach unseren Vorstellungen

über die Constitution zu erwarten waren, entstanden bei allen übrigen Zucker viel niedrigerer Äther und hat zumal die Gleichmässigkeit, mit der Rohrzucker und seine beiden Isomeren bloss sechs Benzoyle aufzunehmen vermögen, etwas Überraschendes. Mag man sich den Austritt von einem Molekul Wasser und zwei Molekülen Zucker der Formel  $C_6H_{12}O_6$  wie immer denken, letztere als Aldehyde und Ketone, oder als siebensäurige Alkohole annehmen, immer gelangt man für die entstandenen ätherartigen Körper zu Formeln, die mehr als sechs Hydroxyle enthalten, und insbesondere gilt dies für Milchzucker und Maltose, welche zweifellos Aldehydgruppe enthalten. Man kann sich über diese That-sachen nicht anders hinweghelfen, als durch die Annahme, in den drei Zuckern  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , sowie in der Laevulose üben gewisse Atomgruppe einen die Hydroxylierung behindernden Einfluss aus, zumal bei energischer Acetylierung der drei Zucker mit 12 C-Atomen bekanntlich acht Wasserstoffatome substituirt worden sind.

Die beschriebenen Benzoessäureester geben mit alkoholischem Ammoniak oder mit Benzoylchlorid erhitzt, sowie bei der Behandlung mit anderen Agentien, krystallisirte Reactionsproducte, deren Gewinnung und Reinigung mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, auf die aber bei anderer Gelegenheit zurückgegriffen werden soll.

---