460. Emil Fischer und Leo Beensch: »Ueber einige synthetische Glucoside«.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. August.)

Unter dem Einfluss der starken Salzsäure lassen sich die Zucker mit den Alkoholen und den Oxysäuren leicht zu Glucosiden verbinden [1]). Die Reaction ist, wie früher gezeigt wurde, sehr allgemein und verläuft auch in der Regel ziemlich glatt, sobald man einen Ueberschuss des Alkohols anwenden kann. Dagegen ist die Isolirung der Producte, wie die meisten Versuche in der Zuckergruppe, ziemlich mühsam und steigert sich häufig bis zur Unmöglichkeit, wenn es darauf ankommt, krystallisirte Substanzen zu gewinnen. In der ersten Mittheilung sind deren nur drei beschrieben, das Methylglucosid, das Methyl- und Aethylarabinosid. Es ist uns nun gelungen, noch vier andere krystallisirte Glieder der Gruppe, das Aethylglucosid, Methyl- und Aethylgalactosid und das Benzylarabinosid darzustellen.

Ferner haben wir das Verfahren auf die hochwerthigen Säuren der Zuckergruppe übertragen. Durch Combination der Gluconsäure mit dem Traubenzucker und der Galactose ist es in der That möglich, zwei Verbindungen zu gewinnen, welche die grösste Aehnlichkeit mit der Maltobion- und Lactobionsäure [2]) zeigen. Sie besitzen nach der Analyse der Kalksalze die Formel $C_{12}H_{22}O_{12}$ und liefern bei der Hydrolyse neben Gluconsäure Traubenzucker resp. Galactose. Leider krystallisiren sie und ihre Salze ebensowenig wie die aus der Maltose und dem Milchzucker gewonnenen Säuren und bei dem Mangel an scharf ausgeprägten Kennzeichen ist es deshalb nicht möglich, bestimmt zu sagen, ob sie mit jenen identisch sind oder nicht. Wir halten aber das letztere für wahrscheinlicher, weil der Traubenzucker allein unter denselben Bedingungen nicht Maltose, sondern Isomaltose liefert. Man könnte die beiden Verbindungen Gluconsäureglucosid bezw. -galactosid nennen. Aber wir geben den Namen Glucosido- und Galactosido-Gluconsäure den Vorzug, weil sie für die Bezeichnung der Salze und anderer Derivate bequemer sind und gebrauchen dementsprechend für die ganze Klasse den Namen Glucosidosäuren. Höchstwahrscheinlich wird man solche Verbindungen, welche aus den Disacchariden so leicht entstehen können, auch in der Natur finden und es scheint uns, dass die Arabinsäure, deren Formel allerdings anders angegeben ist, ebenfalls Aehnlichkeit mit denselben hat.

Bezüglich der Structur der neuen Producte kann auf das früher Gesagte verwiesen werden.

---

[1]) E. Fischer, diese Berichte 26, 2400.

[2]) E. Fischer und J. Meyer, diese Berichte 22, 362 und 1941.

Alkoholglucoside.

Aethylglucosid, $C_6H_{11}O_5 . C_2H_5$. Die Verbindung ist schon in der ersten Mittheilung erwähnt und dabei die Schwierigkeit ihrer Reinigung betont. Dieselbe erfordert in der That besondere Sorgfalt, weshalb wir auch eine ganz genaue Beschreibung der Bedingungen für nöthig halten.

2 Theile reiner Traubenzucker werden in 1 Th. warmem Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 12 Th. absolutem Alkohol, welcher ebenfalls unter guter Kühlung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt war, vermischt. Die Flüssigkeit bleibt dann 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wobei sie sich rothbraun färbt und ihre Wirkung auf Fehling'sche Lösung fast ganz verliert. Sie wird jetzt in das 3fache Volumen Wasser und Eis gegossen, so dass die Temperatur nicht wesentlich über 0° steigt, sofort mit angeschlemmtem reinem Baryumcarbonat neutralisirt und das Filtrat im Vacuum aus einem Bade, welches nicht über 50° warm ist, eingedampft. Der Rückstand ist ein Gemisch von krystallisirtem Chlorbaryum und einem dicken Syrup. Er wird zunächst mit dem mehrfachen Volumen warmen, absoluten Alkohols ausgelaugt und der feste Rückstand, nachdem er fein zerrieben ist, noch einige Male so behandelt. Den beim Verdampfen des Filtrats bleibenden dicken Syrup löst man von Neuem in der 10fachen Menge absoluten Alkohols, versetzt mit dem gleichen Volumen absoluten Aethers und klärt die getrübte Flüssigkeit durch Schütteln mit etwas Thierkohle. Beim Verdampfen bleibt jetzt ein schwach gelber Syrup, welcher zweimal mit der 40fachen Menge reinem Essigäther, jedesmal etwa 1 Stunde am Rückflusskühler ausgekocht wird. Das Filtrat hinterlässt nun beim Verdampfen einen fast farblosen Syrup. Löst man denselben in sehr wenig absolutem Alkohol und lässt dann über Schwefelsäure bei einer Temperatur unter 15° stehen, so beginnt nach einigen Wochen die Krystallisation, bis schliesslich die ganze Masse die Gestalt einer harten Salbe annimmt. Das Product wird jetzt zwischen Fliesspapier sehr stark und wiederholt abgepresst, dann mit kaltem reinem Essigäther verrieben, filtrirt und in wenig reinem ganz trockenem Essigäther warm gelöst. Bleibt diese Flüssigkeit über Schwefelsäure stehen, nachdem sie mit einigen Kryställchen versetzt ist, so beginnt schon nach einigen Stunden die Krystallisation und liefert dann ein reines Product. War der Essigäther feucht, so kann auch bei dieser Operation das Glucosid zunächst amorph ausfallen. Ist man einmal im Besitz des krystallisirten Präparates, so lassen sich grössere Mengen desselben viel rascher bereiten, da die Krystallisation des ersten aus Essigäther erhaltenen Syrups durch Impfen sehr beschleunigt wird. Die Ausbeute an abgepresstem krystallinischem Product beträgt etwa 30 pCt. und an chemisch reiner Substanz etwa 10 pCt. des angewandten Zuckers.

Das Aethylglucosid hat, im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet, die Zusammensetzung $C_8H_{16}O_6$.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}O_6$.

Procente: C 46.15, H 7.69.

Gef. » » 46.03, » 7.85.

Es krystallisirt in farblosen, meist warzenförmig vereinigten Nadeln und schmilzt bei 65°. In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich und zerfliesst an feuchter Luft nach einiger Zeit. In heissem Essigäther ist es ebenfalls leicht, in gewöhnlichem Aether dagegen sehr schwer löslich.

Eine wässrige Lösung, welche 9.47 pCt. enthielt und das specifische Gewicht 1.024 hatte, drehte bei 20° im 2 dm-Rohr 27.20° nach rechts. Somit beträgt die specifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = +140.2°$. Birotation wurde nicht beobachtet.

Im Uebrigen gleicht das Aethylglucosid der Methylverbindung. Es reducirt die Fehling'sche Lösung beim kurzen Aufkochen gar nicht. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren wird es ziemlich rasch hydrolysirt. Ebenso, nur viel langsamer, wirkt Invertin bei 50°. Dem entspricht auch das Verhalten gegen Bierhefe, über welches vor Kurzem [1]) schon berichtet wurde.

Methylgalactosid, $C_6H_{11}O_6 . CH_3$.

1 Theil Galactose wird in demselben Gewicht heissem Wasser gelöst und dann unter guter Abkühlung mit 8 Th. frisch bereiteter und bei 0° gesättigter methylalkoholischer Salzsäure vermischt. Wenn die Flüssigkeit 2—3 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hat, ist sie rothbraun gefärbt und reducirt die Fehling'sche Lösung kaum mehr. Sie wird nun unter sehr guter Kühlung in die doppelte Menge Wasser gegossen, mit reinem Baryumcarbonat neutralisirt, schliesslich zur Zerstörung von Chlorhydrinen mit Aetzbaryt alkalisch gemacht und nach 1 Stunde wieder durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt. Verdampft man das Filtrat im Vacuum aus einem Bade, welches nicht über 50° erwärmt ist, so bleibt ein Gemisch von Chlorbaryum und einem dicken Syrup, welches mit der zehnfachen Menge absolutem Alkohol ausgekocht wird. Der Rückstand muss noch wiederholt verrieben und mit heissem Alkohol ausgelaugt werden, um alles Glucosid zu lösen. Die Filtrate lassen beim Eindampfen einen Syrup zurück, welcher ziemlich viel Chlorbaryum enthält. Durch Alkohol lässt sich dasselbe nicht vom Glucosid trennen, weil es mit demselben zugleich in Lösung geht. Man entfernt es deshalb besser, indem man den Syrup in wenig Wasser löst und mit überschüssigem, fein gepulvertem Silbersulfat schüttelt. Aus dem Filtrat

[1]) E. Fischer und H. Thierfelder, diese Berichte **27**, 2031.

wird das gelöste Silber mit Salzsäure und die Schwefelsäure mit Baryumhydroxyd quantitativ gefällt und dann die Flüssigkeit wiederum im Vacuum bei 50° verdampft. Beim Erkalten krystallisirt das Methylgalactosid heraus. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Die Ausbeute an reinem Product beträgt etwa 25 pCt. der Galactose. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet enthält das Methylgalactosid 1 Molekül Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}O_6 . CH_3 + H_2O$.
Procente: C 39.62, H 7.54.
Gef. » » 39.39, 39.41, » 7.57, 7.45.

Das Krystallwasser entweicht vollkommen beim 25—30stündigen Erhitzen auf 85—90° im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}O_6 . CH_3 + H_2O$.
Procente: H_2O 8.49.
Gef. » » 8.57, 8.64.

Die Analyse der getrockneten Substanz endlich gab:

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}O_6 . CH_3$.
Procente: C 43.29, H 7.21.
Gef. » » 42.95, 42.95, » 6 90, 7.12.

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol beim Abkühlen in feinen Nadeln, beim langsamen Verdunsten derselben Lösung erhält man sie in ziemlich grossen, schief abgeschnittenen Säulen. Sie ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer und in Aether fast gar nicht löslich. Sie schmeckt süss. Wasserhaltig, beginnt sie bei 105° zu sintern und schmilzt gegen 110°. Der Schmelzpunkt des getrockneten Präparates liegt bei 111—112°.

Die wässrige Lösung des Galactosids, welche 9.92proc. war und das specifische Gewicht 1.0296 hatte, drehte bei 20° im 2 dm-Rohr 33.38° nach rechts. Die specifische Drehung beträgt somit: $[\alpha]_D^{20}$ $= + 163.4°$. Birotation wurde nicht beobachtet.

Der Methylgalactosid reducirt die Fehling'sche Lösung erst beim längeren Kochen ganz schwach. Durch verdünnte Säuren wird es gerade so wie das Methylglucosid ziemlich rasch in seine Componenten gespalten. Dagegen wird es von Bierhefe (Reinkultur von »Brauereihefe« [Hefe Frohberg]) nicht vergohren und ebensowenig konnte nach 8stündiger Behandlung mit Invertin bei 50° eine Spaltung der Verbindung beobachtet werden.

Aethylgalactosid, $C_6H_{11}O_6 . C_2H_5$.

Dasselbe wird auf die gleiche Art wie die vorhergehende Verbindung gewonnen. Die Ausbeute betrug 20 pCt. des angewandten Zuckers. Für die Analyse war das Präparat bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}O_6$.
Procente: C 46.15, H 7.69.
Gef. » » 46.02, » 7.82.

Aber auch im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, enthält es kein Krystallwasser. Es bildet feine, farblose Nadeln, welche bei 135—136° (138—139° corr.) schmelzen und im Uebrigen der Methylverbindung sehr ähnlich sind.

Von Bierhefe (Reinkultur »Hefe Frohberg«) und Invertin wird es ebenfalls nicht verändert.

Die wässrige Lösung, welche 9.47 pCt. enthielt und das specifische Gewicht 1.0273 besass, drehte bei 20° im 2 dm-Rohr 34.78° nach rechts. Die specifische Drehung beträgt somit: $[\alpha]_D^{20} = +178.75°$. Birotation wurde nicht beobachtet.

Benzylarabinosid, $C_5H_9O_5 . CH_2 . C_6H_5$.

Während das Benzylglucosid recht schwer krystallisirt und deshalb bisher nicht in reinem Zustande dargestellt worden ist, zeichnet sich das Arabinosid durch geringe Löslichkeit in Wasser und grosse Neigung zum Krystallisiren aus.

Um dasselbe zu gewinnen, wird ein Gemisch von 5 g fein gepulverter Arabinose und 20 g Benzylalkohol, welches in einer Stöpselflasche durch eine Kältemischung gekühlt ist, mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Beim andauernden Schütteln geht der Zucker im Laufe von 1—1½ Stunden vollkommen in Lösung und die Flüssigkeit nimmt allmählich eine rothbraune Farbe an. Wenn dieselbe nach 2—3stündigem Stehen bei Zimmertemperatur nicht mehr reducirt, wird sie mit der dreifachen Menge kalten Wassers vermischt und sofort mit Baryumcarbonat neutralisirt. Der Ueberschuss des letzteren wird mit dem ölig abgeschiedenen Benzylalkohol durch Filtration entfernt und der Rest des Alkohols ausgeäthert.

Die wässrige Mutterlauge hinterlässt beim Eindampfen im Vacuum ausser Chlorbaryum einen Syrup, welcher durch mehrmaliges Auslaugen mit heissem absolutem Alkohol von dem Salz getrennt wird. Das verdampfte alkoholische Filtrat giebt wieder einen dicken Syrup, welcher bei längerem Stehen das Glucosid krystallinisch abscheidet. Seine Menge beträgt etwa 40 pCt. des angewandten Zuckers. Für die Analyse wurde es aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}O_5$.

	Procente:	C 60.00,	H 6.66.
Gef.	»	» 59.75,	» 6.68.

Das Benzylarabinosid krystallisirt aus Wasser und Alkohol in farblosen, feinen Nadeln oder Blättchen, welche bei 169—170° (172—173° corr.) schmelzen. In Wasser und Alkohol ist es in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte dagegen recht wenig löslich. So fällt es z. B. noch aus der 1proc. wässrigen Lösung bei längerem Stehen aus. Sein Geschmack ist schwach, aber anhaltend bitter.

Von warmen verdünnten Säuren wird es leicht gespalten, dagegen wird es weder von Invertin noch von Brauereihefe (Hefe Frohberg) verändert.

Die wässrige Lösung, welche 1.03 pCt. enthielt und das spec. Gewicht 1.0013 hatte, drehte bei 20° im 2 dm-Rohr 4.44° nach rechts. Die specifische Drehung beträgt somit: $[\alpha]_D^{20} = + 215.2$. Wegen der starken Verdünnung der Lösung ist die Zahl mit einem ziemlich grossen Fehler behaftet. Birotation wurde nicht beobachtet.

Anhangsweise erwähnen wir noch zwei neue Glucoside, welche aber nicht krystallisirt erhalten und deshalb auch nicht analysirt worden sind.

Propylglucosid. Dasselbe wird aus Traubenzucker und Normalpropylalkohol in der gleichen Art bereitet und gereinigt wie das Aethylglucosid. Beim Verdunsten seiner Lösung in Essigäther über Schwefelsäure bleibt es als farblose, harte, amorphe Masse zurück, welche sehr hygroskopisch ist und die Fehling'sche Lösung kaum reducirt.

Glyceringlucosid. Fein gepulverter Traubenzucker wird mit der doppelten Menge käuflichen, reinen Glycerins (welches bekanntlich etwas Wasser enthält) auf dem Wasserbade erwärmt, bis klare Lösung erfolgt und dann die Flüssigkeit unter sehr guter Kühlung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Das Gemisch bleibt bei Zimmertemperatur stehen. Wenn dasselbe nach 4—5 Stunden keine Dämpfe von Salzsäure mehr ausstösst, wird von Neuem Salzsäuregas eingeleitet und diese Operation noch mehrmals wiederholt, bis nach einigen Tagen die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Sie wird dann ebenso behandelt wie beim Methylgalactosid. Zur Entfernung des überschüssigen Glycerins wird schliesslich der aschefreie Syrup in absolutem Alkohol gelöst und das Glucosid durch Aether ausgefällt. Wiederholt man diese Operation mehrmals, so bleibt alles Glycerin in der Mutterlauge. Das so gewonnene Glyceringlucosid bildet einen fast farblosen, ganz dicken, süssen Syrup, welcher in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether aber fast gar nicht löslich ist, und welcher die Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wird er leicht in die Componenten gespalten.

Ungleich schwieriger ist es, die Zucker mit den höherwerthigen Alkoholen, welche meist bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper sind, zu combiniren, weil es an einem passenden Lösungsmittel fehlt; denn Wasser, Alkohol und auch Essigsäure sind ausgeschlossen. Man könnte allerdings daran denken, den Zucker in dem geschmolzenen Alkohol aufzulösen, aber bei den hohen Temperaturen, die hierfür erforderlich sind, wird der Zucker durch die Salzsäure zerstört. Ausserdem würde es nicht leicht sein, die bei einer solchen Reaction entstehenden Glucoside von dem unveränderten Alkohol zu trennen.

Glucosido-Säuren.

Als einziger Repräsentant derselben ist früher die Verbindung der Milchsäure mit dem Traubenzucker unter dem Namen Milchsäureglucosid als amorphe Masse kurz beschrieben worden. Beachtenswerther sind wegen der nahen Beziehungen zu den Disacchariden die nachfolgenden Derivate der Gluconsäure.

Glucosido-Gluconsäure, $C_6H_{11}O_6 . C_6H_{11}O_6$.

7 g reiner, fein gepulverter und gesiebter Traubenzucker werden mit 10 g syrupförmiger Gluconsäure, welche durch starkes Eindampfen der wässrigen Lösung gewonnen ist und noch etwa 5 pCt. Wasser enthält, auf dem Wasserbade so lange unter Umrühren erhitzt, bis klare Lösung erfolgt. Dieselbe wird dann auf 40° abgekühlt und bei dieser Temperatur mit Salzsäuregas gesättigt, wobei es nöthig ist, die zähe Flüssigkeit fortwährend zu bewegen. Sie färbt sich bei dieser Operation dunkel. Wenn nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur die Salzsäure ganz absorbirt ist, wird von Neuem eingeleitet und dies fünf- bis sechsmal wiederholt, bis eine Probe der Masse Fehling'sche Lösung kaum mehr reducirt. Dieser Punkt wird nach 5—6 Tagen erreicht. Man löst jetzt den tief dunklen Syrup in der fünffachen Menge Eiswasser und neutralisirt sofort mit reinem angeschlemmtem Bleicarbonat. Die Mutterlauge wird durch Schwefelsäure vom Blei und das Filtrat durch Silberoxyd von Chlor befreit, dann das gelöste Silber quantitativ mit Salzsäure und der Rest der Schwefelsäure ebenso mit Aetzbaryt gefällt. Das Filtrat wird, nachdem es durch Schütteln mit Thierkohle völlig geklärt und entfärbt ist, im Vacuum aus einem nicht über 50° erwärmten Bade zum dicken Syrup verdampft.

Um daraus die überschüssige Gluconsäure zu entfernen, versetzt man ihn mit ziemlich viel, möglichst trockenem Eisessig (etwa 200 ccm), wodurch die Glucosidosäure als flockiger Niederschlag gefällt wird. Man filtrirt denselben sofort auf der Saugpumpe, wäscht sorgfältig mit Aether und bringt das hygroskopische Product alsbald in den Exsiccator. Wenn er nach einigen Stunden weniger zerfliesslich geworden ist, wird er mit absolutem Aether verrieben, filtrirt und von neuem über Schwefelsäure getrocknet. Das Product ist ein farbloses amorphes Pulver von schwach säuerlichem Geschmack. Seine Menge beträgt etwa 40 pCt. des angewandten Zuckers, weitere 25 pCt. desselben lassen sich aus der essigsauren Lösung durch Fällen mit Aether gewinnen, aber dies Präparat ist etwas weniger rein.

Das so erhaltene Product ist ein Gemisch von Säure und Lacton. Es löst sich in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol und Aether fast gar nicht. Die wässrige Lösung wird von zweifach-basisch-essigsaurem Blei und von basischem Bleinitrat gefällt. Dagegen sind die

neutralen Salze in Wasser sehr leicht löslich und amorph. Für die Analyse diente das Kalksalz. Für seine Bereitung wurde die Säure in wässriger Lösung mit überschüssigem reinem Calciumcarbonat gekocht, das Filtrat verdampft und der bleibende Syrup ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Nach einigen Tagen war derselbe zu einer weissen, leicht zerreiblichen Masse erstarrt, welche bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$.

Procente: Ca 5.30, C 38.19, H 5.57.

Gef. » » 5.23, » 37.35, » 5.82.

Trotz der ziemlich erheblichen Differenz im Kohlenstoff lassen doch die Zahlen über die Zusammensetzung des Salzes keinen Zweifel. Noch beweisender für obige Formel ist das Resultat der Hydrolyse.

Beim einstündigen Erwärmen mit der zehnfachen Menge 5proc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade wird die Glucosido-Gluconsäure wahrscheinlich vollkommen gespalten in Traubenzucker und Gluconsäure, welche beide nach bekannten Methoden [1]) isolirt und identificirt wurden.

Von Bierhefe (Hefe Frohberg) wird das Kalksalz nicht vergohren, ebensowenig scheint es von Invertin gespalten zu werden.

Wie zuvor schon erwähnt, halten wir die Glucosido-Gluconsäure für ein Isomeres der Maltobionsäure. Ob Structur- oder Stereoisomerie vorliegt, lässt sich nicht sagen. Leider ist es uns nicht gelungen, die Säure resp. ihr Lacton in den zugehörigen Zucker zu verwandeln. Wir hatten gehofft, auf dem Wege zur Isomaltose zu kommen, welche bekanntlich aus dem Traubenzucker auf die gleiche Art durch Salzsäure entsteht.

Galactosido-Gluconsäure, $C_6H_{11}O_6 . C_6H_{11}O_6$.

Die Verbindung wird ebenso hergestellt wie die vorhergehende, nur ist es nöthig, dem Gemisch von Galactose und Gluconsäure vor dem Einleiten der Salzsäure etwas Wasser und zwar ein Drittel vom Gewicht des Zuckers zuzufügen, um die allzu zähe Masse dünnflüssiger zu machen.

Die Analyse des ebenfalls amorphen und bei 100° getrockneten Kalksalzes gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$.

Procente: Ca 5.30, C 38.19, H 5.57.

Gef. » » 5.32, » 37.28, » 5.59.

Die Verbindung ist der vorhergehenden zum Verwechseln ähnlich. Sie kann aber davon leicht durch die Hydrolyse unterschieden werden, denn sie liefert dabei neben Gluconsäure nur Galactose.

Die Arabinosido-Gluconsäure wird genau auf dieselbe Art aus Gluconsäure und Arabinose gewonnen. Aber ihre Reinigung ist

schwieriger, da sie durch Eisessig nicht in Flocken, sondern als zäher Syrup gefällt wird.

Der Vollständigkeit halber haben wir endlich den Traubenzucker mit Glycol- und Glycerinsäure combinirt.

Zur Bereitung der Glucosido-Glycolsäure wurde Traubenzucker mit der doppelten Menge Glycolsäure auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen und das erkaltete Gemisch mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Bei wiederholtem Einleiten von Salzsäure war nach 6 Tagen der Zucker fast vollständig verschwunden. Das Rohproduct wurde ebenso behandelt, wie bei der Glucosido-Gluconsäure und der schliesslich resultirende Syrup mehrmals in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, wodurch die überschüssige Glycolsäure leicht entfernt wird. Im frischgefällten Zustande ist die Glucosido-Glycolsäure flockig und sehr hygroskopisch, nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine amorphe harte Masse, welche die Fehling'sche Lösung nicht reducirt und durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in Zucker und Glycolsäure gespalten wird.

Die Glucosido-Glycerinsäure wird auf dieselbe Art dargestellt. Nur ist es vortheilhafter, hier den Traubenzucker in der dreifachen Menge Glycerinsäure bei 100° zu lösen.

---

461. Emil Fischer: Ueber einige Osazone und Hydrazone der Zuckergruppe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. August.)

i-Phenyl-Xylosazon.

Ebenso wie die anderen mehrwerthigen Alkohole wird der Xylit von Brom und Soda zu einer Pentose oxydirt, und letztere kann leicht in Form ihres Phenylosazons isolirt werden. Dieses Product ist aber nicht identisch mit dem Osazon der natürlichen Xylose; es unterscheidet sich davon nicht allein durch den viel höheren Schmelzpunkt und die geringere Löslichkeit, sondern auch durch die optische Inactivität. Dieses Resultat war vorauszusehen, denn der Xylit selbst ist durch intramoleculare Compensation inactiv und wird mithin bei der Oxydation ein Gemisch der beiden optisch entgegengesetzten Pentosen liefern müssen. Da es ferner für die Osazonbildung gleichgiltig ist, ob man eine Aldose oder Ketose verwendet, so halte ich die obige Verbindung, welche in ihrem gesammten Charakter den

---

[1]) E. Fischer und J. Meyer, diese Berichte 22, 1942 und 363.