

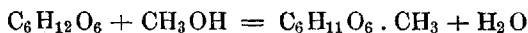
Mittheilungen.

464. Emil Fischer: Ueber die Glucoside der Alkohole¹⁾.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 9. October; vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Für die künstliche Bereitung von Glucosiden ist zur Zeit nur die von A. Michael²⁾ aufgefundene Methode bekannt. Dieselbe beruht auf der Wechselwirkung zwischen der sogenannten Acetochlorhydropse und den Alkalisalzen der Phenole. Sie ist nur für die letzteren anwendbar und wurde offenbar wegen des complexen Verlaufes der Reaction und der dadurch bedingten schlechten Ausbeute bisher nur in wenigen Fällen mit Erfolg benutzt. Ich habe nun in der Salzsäure ein Mittel gefunden, die Zuckerarten mit den Alkoholen direct zu glucosidartigen Producten zu vereinigen. Leitet man in eine Auflösung von Traubenzucker in Methylalkohol unter Abkühlung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein, so verliert das Gemisch nach kurzer Zeit die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren und enthält dann ein schön krystallisirendes Product $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$, welches mithin aus gleichen Molekülen Zucker und Alkohol nach der Gleichung



entsteht.

Diese Reaction scheint für alle Alkohole gültig zu sein. Sie wurde speciell für den Traubenzucker geprüft bei Aethyl-, Propyl-, Amyl-, Isopropyl-, Allyl- und Benzylalkohol, ferner beim Aethylen-glycol und Glycerin. In einigen Fällen wird die praktische Ausführung der Operation durch die geringe Löslichkeit des Zuckers erschwert, in anderen ist der Verlauf der Reaction etwas langsam; aber das Endresultat war überall gleich. Selbst für die Oxysäuren ist das Verfahren anwendbar, wie an dem Verhalten der Milchsäure gezeigt wird. Ist der Zucker in dem Alkohol vollständig unlöslich, wie das für manche Verbindungen der aromatischen und der Terpen-gruppe zutrifft, so wird die Methode unbrauchbar, weil andere Lösungsmittel, welche den Zucker aufnehmen, wie Wasser, Alkohol oder Essigsäure, störend wirken. Aber in solchen Fällen lässt sich der Traubenzucker durch die in Aether, Benzol und Chloroform leicht lösliche Acetochlorhydropse oder durch die Pentacetylglucose ersetzen. Unter dem Einfluss der freien Salzsäure verbinden sie sich ebenfalls

¹⁾ Der Akad. d. Wissenschaft zu Berlin vorgelegt am 13. Juli. Vergl. Sitzungsbericht 1893, S. 435.

²⁾ Compt. rend. 89, 355.

mit den Alkoholen, wobei gleichzeitig die Acetylgruppen abgespalten werden und die Producte sind die gleichen wie beim Traubenzucker.

Ebenso wie für die Alkohole ist die Reaction auch allgemein gültig für die Glucosen. Geprüft wurden mit Methyl- und Aethylalkohol Mannose, Galactose, Glucoheptose, Arabinose, Xylose und Rhamnose. Die beiden schön krystallisirenden Producte der Arabinose und das im Vacuum unzersetzt destillirende Aethylderivat der Rhamnose sind später beschrieben. Selbst die Fructose, welche sonst in mancher Beziehung von den Aldosen abweicht, zeigt hier das gleiche Verhalten. Dasselbe gilt für die Glucuronsäure. Dagegen scheinen die beiden Hexobiosen, welche noch eine Aldehydgruppe enthalten, der Milchzucker und die Maltose, für das Verfahren nicht geeignet zu sein, weil sie unter den Bedingungen des Versuches durch die starke Salzsäure gespalten werden. Ebensowenig ist es bisher gelungen, an Stelle der Alkohole die einwerthigen Phenole in den Process einzuführen. Da aber gerade hier das Verfahren von Michael anwendbar ist, so ergänzen sich die ältere und die neue Methode in glücklicher Weise.

Die Verbindungen von Zucker und Alkohol sind in der Zusammensetzung und den übrigen Eigenschaften den natürlichen Glucosiden sehr ähnlich. Sie werden von kochendem Alkali, von Fehling'scher Lösung und von freiem Phenylhydrazin selbst beim Erhitzen auf 100° nicht verändert. Dagegen spalten sie sich beim Kochen mit verdünnten Säuren ziemlich rasch unter Wasseraufnahme in die Componenten. Dieselbe Wirkung hat bei den einfacher zusammengesetzten Producten auch das Invertin. In Folge dessen werden die Derivate der gährungsfähigen Zucker durch kräftig wachsende und mithin invertinreiche Hefe direct vergohren. Der Geschmack der Producte ist sehr verschieden. Während die Methyl-derivate des Traubenzuckers und der Arabinose im reinen Zustand noch süß sind, schmeckt das Benzylproduct beissend und zugleich intensiv bitter, und den bitteren Geschmack zeigt auch die Verbindung des Aethylalkohols mit der Rhamnose. Es ist darum leicht möglich, dass manche natürlichen Bitterstoffe ebenfalls in diese Klasse von Verbindungen hineingehören. Mit Rücksicht auf ihre Constitution scheint es mir zweckmässig, für die neuen Verbindungen, gerade so wie es Michael für seine künstlichen Phenolderivate vorgeschlagen hat, den generellen Namen Glucoside zu gebrauchen und die einzelnen Producte durch Zufügung des Alkohols zu unterscheiden, z. B. Glyceringlucosid, Milchsäureglucosid. Da aber Wörter wie Methylalkoholglucosid zu schleppend sind, so mag es hier genügen, nur das Radical in den Namen aufzunehmen. Ich werde deshalb die Verbindung des Traubenzuckers mit dem Methylalkohol kurzweg Methylglucosid nennen. Die Bezeichnung der Producte, welche aus den anderen Zuckern entstehen, bietet keine Schwierigkeiten, da man alle-

mal in dem Namen des Zuckers die Endung »ose« durch »osid« ersetzen kann.

Die Bildung der neuen Alkoholglucoside ist so einfach, dass man sich wundern müsste, wenn diese Producte sich bisher gänzlich der Beobachtung entzogen hätten. Bei der Durchsicht der Litteratur habe ich mich bald vom Gegentheil überzeugt. Man hat verschiedentlich Zuckerarten mit alkoholischer Salzsäure behandelt und dabei Substanzen erhalten, welche sich vom Ausgangsmaterial durch die geringere Reduktionskraft unterscheiden, aber dass bei ihrer Bildung der Alkohol theilhaftig sei, ist niemals auch nur vermuthet worden. Am bekanntesten ist unter diesen Producten die sogenannte Diglucose, welche A. Gautier¹⁾ durch Einleiten von Salzsäure in die äthylalkoholische Lösung des Traubenzuckers darstellte und in amorphem Zustande isolirte. Dieselbe soll die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ besitzen und aus 2 Molekülen Traubenzucker durch Austritt von Wasser entstehen. In Wirklichkeit ist sie nichts anderes als das später erwähnte Aethylglucosid. Die Diglucose ist mithin als Individuum zu streichen, und da inzwischen auch die Octoacetylsaccharose von Schützenberger durch Franchimont²⁾ als ein Derivat des Traubenzuckers erkannt wurde, so bleibt als synthetisch erhaltene Hexobiose nur die von mir beschriebene Isomaltose³⁾ übrig. Ein ähnliches Schicksal wie die Diglucose trifft den Chinovit, welchen man aus dem Chinovin durch alkoholische Salzsäure darstellt. Wie später Hr. Liebermann und ich zeigen werden, ist der Chinovit ebenfalls kein einfacher Zucker, sondern die Aethylverbindung der Chinovose, einer mit der Rhamnose isomeren Methylpentose.

Die Kenntniss der neuen Alkoholglucoside ist von entscheidender Bedeutung für die viel discutirte Frage, in welcher Art die Glucoside und die complicirteren Kohlenhydrate constituirt sind. Wie das Verhalten gegen Phenylhydrazin sicher beweist, enthalten jene Verbindungen die Aldehydgruppe des Zuckers nicht mehr. Dieselbe muss also durch das zutretende Alkyl in ähnlicher Weise festgelegt sein, wie in den Acetalen. Da aber hier die Veränderung nur durch ein Molekül Alkohol unter Wasseraustritt bewirkt wird, so ist das meiner Ansicht nach nur durch die Annahme zu erklären, dass eine Alkoholgruppe des Zuckermoleküls selber sich an dem Vorgang durch Bildung einer intramolecularen Aethergruppe theilhaftig. Da einige charakteristische Reactionen der Zucker, wie die Empfindlichkeit gegen Alkalien und alkalische Oxydationsmittel oder die Verwandlung in Osazone, durch die Atomgruppe $CO \cdot CHO$ bedingt sind, so konnte man vermuthen,

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 22, 145 (1874).

²⁾ Recueil d. trav. chim. Pays-Bas 11, 106.

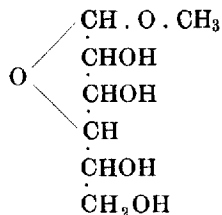
³⁾ Diese Berichte 23, 3688.

dass das darin enthaltene Hydroxy auch bei der Glucosidbildung mitwirke. Um diese Annahme zu prüfen, habe ich zwei leicht zugängliche Ketosen, welche nur jene Alkoholgruppe enthalten, das Benzoylcarbinol und das Benzoïn untersucht.

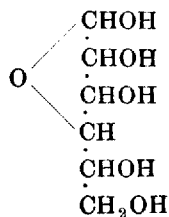
Während das erstere durch alkoholische oder wässrige Salzsäure eine complexe Veränderung erfährt, welche für die vorliegende Frage ohne Interesse ist, wird das Benzoïn sehr leicht alkylirt. Aber die so entstehenden Producte verhalten sich noch wie Ketone und sind ganz anders constituirt wie die Glucoside.

Die Atomgruppe CO . CHOH scheint mithin für die Glucosidbildung nicht zu genügen.

Wenn aber ein anderes Hydroxyl des Zuckers dabei mitspielt, so ist es aller Wahrscheinlichkeit nach dasjenige, welches zur Aldehyd- bzw. Ketongruppe in der γ -Stellung sich befindet. Ich glaube deshalb dem Methylglucosid die Structurformel



geben zu müssen. Dieselbe entspricht der vor längerer Zeit von Tollens ¹⁾ vorgeschlagenen Traubenzuckerformel

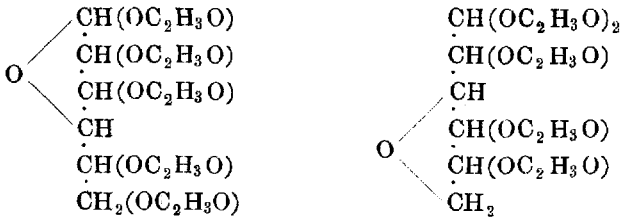


und Mancher wird geneigt sein, in dieser Uebereinstimmung eine starke Stütze für die letztere zu finden. Man darf aber darüber nicht vergessen, dass die alte Aldehydformel die meisten Verwandlungen des Traubenzuckers in einfacherer Weise erklärt und dass die häufig betonte Indifferenz desselben gegen fuchsinschweflige Säure kein genügender Beweis für die Abwesenheit der Aldehydgruppe ist.

Meiner Ansicht nach genügen unsere heutigen Kenntnisse nicht, um sicher über die Structur der Glucose zu entscheiden und ich werde deshalb dort, wo zur Erläuterung thatsächlicher Vorgänge die Structurformel nöthig wird, die ältere Aldehydform beibehalten. Da-

¹⁾ Diese Berichte 16, 921.

gegen scheint mir die Annahme der Aethergruppe wieder unerlässlich bei der Pentacetylglucose, für welche E. Erwig und W. Königs ¹⁾ bereits die beiden Formeln



discutirt haben. Allerdings reduciren diese Verbindungen noch die Fehling'sche Lösung, was wohl auf die leichte Abspaltung der Acetylgruppen zurückzuführen ist, aber die übrigen Merkmale der Aldehydgruppe sind verschwunden. Immerhin liegt bei den obigen Glucosiden die Frage viel einfacher, weil sie nur ein Alkyl enthalten.

Die neue Glucosidformel, welche selbstverständlich auch auf die Derivate der Phenole übertragen werden kann, hat eine recht beachtenswerthe Consequenz. Sie lässt die Existenz von zwei Stereo-Isomeren voraussehen, welche von demselben Zucker abstammen; denn durch die Glucosidbildung selbst wird das Kohlenstoffatom der ursprünglichen Aldehydgruppe asymmetrisch. Ob bei der vorliegenden Synthese solche Isomere gleichzeitig entstehen, kann ich noch nicht sicher sagen, halte es aber für recht wahrscheinlich.

Ferner kennen wir zwei Pentacetylglucosen, welche beide durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Traubenzucker, die eine bei Gegenwart von Chlorzink ²⁾, die andere bei Anwesenheit von Natriumacetat ³⁾, entstehen. Da die zweite nach den Beobachtungen von Erwig und Königs leicht in die erste verwandelt werden kann, da endlich beide zu gleicher Zeit durch Acetylierung bei Gegenwart von Chlorzink bei niederer Temperatur gebildet werden, so liegt die Vermuthung nahe, dass sie nicht structur- sondern stereo-isomer sind. Da sie aber ferner beide bei der Verseifung Traubenzucker liefern, so kann die Stereo-Isomerie nur in obiger Weise gedeutet werden. Selbstverständlich müssten vom Traubenzucker, wenn die Tollens'sche Formel richtig wäre, ebenfalls zwei stereo-isomere Formen möglich sein.

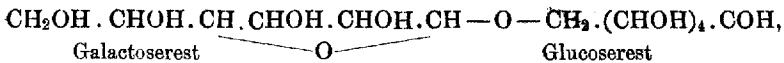
Eine ähnliche Structure wie die Alkoholglucoside besitzen sehr wahrscheinlich auch die complicirteren Kohlenhydrate. Was zunächst

¹⁾ Diese Berichte 22, 1464, 2207.

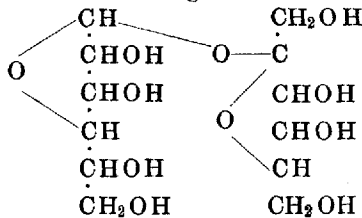
²⁾ E. Erwig und W. Königs, a. a. O.

³⁾ Die sogenannte Octacetylsaccharose ist kürzlich von Franchimont (Recueil des trav. chim. Pays-Bas 11, 106) als isomere Pentacetylglucose erkannt worden.

die Hexbiosen betrifft, so enthalten Milchzucker und Maltose, wie ich bewiesen habe, noch die Aldehydgruppe von einem Molekül Glucose, während die Aldehydgruppe der Galactose bzw. des zweiten Moleküls Glucose durch die Anhydridbildung verändert ist. Ich bin früher¹⁾ der Ansicht gewesen, dass das letztere durch eine acetalartige Bindung geschehen sei. Obschon diese Möglichkeit auch jetzt noch nicht ausgeschlossen ist, so halte ich es doch nach den obigen Beobachtungen für wahrscheinlicher, dass auch hier eine glucosidartige Form vorliegt. Der Milchzucker würde dementsprechend etwa folgende Strukturformel erhalten,



wobei es aber unbestimmt bleibt, ob nicht an Stelle der primären Alkoholgruppe der Glucose eine der drei folgenden secundären an der Anhydridbildung theilnimmt. Analog sind selbstverständlich Maltose und Isomaltose aufzufassen. Anders liegen die Verhältnisse beim Rohrzucker, wo sowohl die Aldehyd- wie die Ketongruppe der beiden Componenten durch die Anhydridbildung verändert ist. Ich halte deshalb die schon von Tollens vor längerer Zeit aufgestellte, aber allerdings nur ungenügend begründete Strukturformel mit einer kleinen von mir vorgenommenen Aenderung



im Wesentlichen für richtig.

Dieselbe Betrachtung lässt sich natürlich mit zahlreichen Variationen auf alle übrigen Glucopolyosen ausdehnen.

Einige der neuen Glucoside, insbesondere die Derivate der mehrwerthigen Alkohole und Oxysäuren, wird man voraussichtlich auch im Thier- oder Pflanzenleibe finden. Von diesem Gesichtspunkte aus scheint es mir angezeigt, nochmals darauf hinzuweisen, dass die Campherglucuronsäure und Urochloralsäure, welche bekanntlich im Thierkörper aus Campher und Chloral entstehen, höchst wahrscheinlich glucosidartige Verbindungen des Campherols und Trichloräthylalkohols mit der Glucuronsäure sind.

Methylglucosid, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6 \cdot \text{CH}_3$.

Die Verbindung kann durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung des Traubenzuckers erhalten werden.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2633.

Aber bequemer ist es, den Methylalkohol vorher unter Kühlung mit Salzsäure zu sättigen und dann mit einer concentrirten Lösung des Zuckers zu vermischen. Dem entsprechend werden 2 Theile reine Glucose in 1 Theil heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit 12 Theilen der gesättigten methylalkoholischen Salzsäure unter Abkühlen gemischt. Die klare Flüssigkeit bleibt dann bei Zimmertemperatur so lange stehen, bis eine Probe nach dem Verdünnen mit Wasser die Fehling'sche Lösung kaum mehr reducirt. Dieser Punkt ist nach einigen Stunden erreicht. Man giesst nun die schwach gefärbte Lösung in die doppelte Menge eiskalten Wassers und neutralisirt mit Natronlauge oder noch besser mit Baryumcarbonat. Die im letzteren Falle filtrirte Lösung verdampft man im Vacuum bei 45—50° zum Syrup, laugt denselben mit absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur aus, wobei die anorganischen Salze zum grössten Theil zurückbleiben, und verdampft auf dem Wasserbade.

Der zurückbleibende Syrup wird wiederum mit kaltem absolutem Alkohol ausgelaugt und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Ist dasselbe nicht zu verdünnen, so scheidet sich im Laufe von 24 Stunden ein erheblicher Theil des Methylglucosids als farblose Krystallmasse ab. Die Mutterlauge giebt auf vorsichtigen Zusatz von Aether eine zweite Krystallisation. Die Gesamtausbeute an diesem nahezu reinen Product betrug durchschnittlich 50 pCt. des angewandten Traubenzuckers. Die Mutterlauge enthalten grosse Mengen eines Syrups, welcher zweifellos zum Theil auch noch aus Methylglucosid besteht. Ob der Rest als ein Isomeres des letzteren zu deuten ist, bleibt vorläufig unsicher. Zur völligen Reinigung₃ wurde das Methylglucosid aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}O_6$.

	Procente: C	43.29,	H	7.21,
Gef.	»	» 43.18,	»	7.33.

Die Bestimmung des Moleculargewichts durch Gefrierpunktniedrigung der wässrigen Lösung ergab 172, während 195 berechnet ist.

Die Verbindung beginnt gegen 160° zu erweichen und schmilzt vollständig bei 165—166° (uncorr.). Sie schmeckt süß, löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und fast gar nicht in Aether. Aus heissem absolutem Alkohol krystallisirt sie beim Erkalten in farblosen Nadelchen. Zu beachten ist, dass sie sich in unreinem Zustande sehr viel leichter löst.

Ihre wässrige Lösung, welche 10.01 pCt. enthielt und das spec. Gewicht 1.0316 besass, drehte im 2 dm-Rohr 32.53° nach rechts. Daraus berechnet sich die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} + 157.5^\circ$. Biration wurde nicht beobachtet.

Das reine Methylglucosid reducirt die Fehling'sche Lösung beim kurzen Aufkochen so gut wie gar nicht, beim längeren Kochen tritt eine schwache Reduction ähnlich wie beim Rohrzucker ein. Mit Phenylhydrazin verbindet es sich nicht, wie folgender Versuch zeigt. 1 Theil Glucosid wurde in alkoholischer Lösung mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Phenylhydrazin im geschlossenen Rohr 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die Lösung hatte sich nur schwach gelb gefärbt und durch Fällen mit Aether konnten daraus 76 pCt. des angewandten Glucosids wiedergewonnen werden.

Durch verdünnte warme Mineralsäuren wird das Glucosid in die Componenten gespalten, aber die Hydrolyse geht sehr viel langsamer als beim Rohrzucker. Sie war nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen mit der 10 fachen Menge 5 procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade noch nicht beendet; denn aus der Flüssigkeit konnte ungefähr ein Viertel der angewandten Substanz zurückgewonnen werden. Rascher wirkt wie in allen ähnlichen Fällen die 5 procentige Salzsäure.

Durch Invertin oder, was dasselbe bedeutet, durch wässrigen Hefenauszug wird das Glucosid ebenfalls gespalten, aber der Process geht selbst bei einer Temperatur von 50° recht langsam von statten.

Dem entspricht das Verhalten gegen Bierhefe. Dieselbe bewirkt in der 10 procentigen wässrigen Lösung bei 30° eine schon nach etwa 45 Minuten sichtbare Gährung. Als dieselbe nach mehreren Tagen aufhörte, enthielt die Lösung aber noch ziemlich viel unverändertes Glucosid. Mit stärker vegetirender und deshalb invertinreicherer Hefe würde es wohl gelingen, den Process zu Ende zu führen.

Gewinnung des Methylglucosids aus Acetochlorhydrose. Löst man die letztere in der sechsfachen Menge Methylalkohol, sättigt unter Abkühlen mit gasförmiger Salzsäure und lässt dann bei Zimmertemperatur stehen, so verliert das Gemisch im Laufe von 2 Tagen sein Reductionsvermögen zum grössten Theil und enthält dann eine nicht unerhebliche Menge von Methylglucosid. Dasselbe wurde nach dem Neutralisiren mit Baryumcarbonat in der zuvor beschriebenen Weise isolirt und sowohl durch den Schmelzpunkt wie durch die specifische Drehung identificirt. Rascher aber mit gleichem Resultat verläuft die Reaction bei Anwendung der Pentacetylglucose vom Schmelzpunkt 134° .

Methylarabinosid, $C_5H_9O_5 \cdot CH_3$.

Die Verbindung wird in der gleichen Weise wie die vorhergehende bereitet. Zur Trennung vom Chlornatrium bez. Chlorbaryum löst man auch hier zweimal in absolutem Alkohol. Beim Verdampfen des alkoholischen Auszuges bleibt das zweite Mal ein bräunlich gefärbter Syrup, welcher bald krystallisirt. Die erstarrte Masse wird verrieben, mit einem kalten Gemisch von Alkohol und Aether ge-

waschen und dann mit der 14 fachen Menge absoluten Alkohols ausgekocht. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten die Verbindung in feinen farblosen Nadeln oder Blättchen. Für die Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}O_5$.

Procente: C 43.90 H 7.31.
Gef. » » 43.64 » 7.35.

Das Methylarabinosid erweicht gegen 165° und schmilzt vollständig zwischen 169—171° (uncorr.). In Wasser ist es leicht, in kaltem absolutem Alkohol ziemlich schwer und in Aether fast gar nicht löslich. Beim raschen Erhitzen destillirt es in kleiner Menge unzersetzt. In allen übrigen Eigenschaften, z. B. dem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung, Phenylhydrazin und verdünnte Säuren zeigt es vollkommene Uebereinstimmung mit dem Methylglucosid.

Aethylarabinosid, $C_5H_9O_5 \cdot C_2H_5$.

20 g Arabinose wurden in 15 g Wasser gelöst und unter Abkühlung mit 120 g einer kaltgesättigten äthylalkoholischen Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit hatte sich nach 24 Stunden dunkel gefärbt. Sie wurde zunächst in der gleichen Weise wie beim Methylglucosid mit Wasser verdünnt, neutralisirt, im Vacuum verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgelaugt. Beim Verdampfen des alkoholischen Filtrats auf dem Wasserbade blieb ein braungefärbter Syrup. Derselbe wurde zunächst nochmals mit etwa 200 ccm absoluten Alkohols aufgenommen und von dem Rest der anorganischen Salze abfiltrirt. Versetzt man diese Lösung mit dem gleichen Volumen Aether, so fallen weisse Flocken aus, welche sich nach einiger Zeit als Syrup am Boden ansammeln. Zur völligen Klärung wird die Flüssigkeit mit Thierkohle geschüttelt und filtrirt. Beim Verdampfen bleibt jetzt ein klarer fast farbloser Syrup, welcher bald durch Abscheidung von feinen, zu kugeligen Massen vereinigten Nadeln erstarrt. Die Ausbeute an diesem noch keineswegs reinen Product betrug durchschnittlich 65 pCt. der angewandten Arabinose. Dasselbe wird nun mit der 50fachen Menge Essigäther längere Zeit ausgekocht, wobei abermals ein syrupöser Rückstand bleibt, während das eingeeengte Filtrat beim Abkühlen das Aethylarabinosid sofort krystallisirt abscheidet. Zur völligen Reinigung wurde dieses Präparat noch mehrmals in absolutem Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Aether oder durch starke Abkühlung wieder abgeschieden.

Das reine Aethylarabinosid bildet farblose, meist sternförmig vereinigte Nadeln oder Blättchen, welche bei 132—135° (uncorr.) schmelzen. Für die Analyse wurde das Product bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}O_5$.

Procente: C 47.19, H 7.86.

Gef. » » 47.04, » 7.87.

Die Substanz ist nicht allein in Wasser, sondern auch in warmem absolutem Alkohol leicht löslich. Von Essigäther wird sie dagegen recht schwer, von gewöhnlichem Aether fast gar nicht mehr aufgenommen. Sie schmeckt gerade so wie die Methylverbindung süß und destillirt in kleiner Menge unzersetzt.

Aethylrhamnosid.

Die Rhamnose löst sich leicht in absolutem Alkohol und in Folge dessen ist der Zusatz von Wasser überflüssig. Dem entsprechend wird der reine krystallisirte Zucker in der gleichen Menge absoluten Alkohols warm gelöst und dann unter Abkühlen mit der 6 fachen Menge gesättigter alkoholischer Salzsäure gemischt. Die Reaction geht hier sehr rasch von statten; denn schon nach einer Stunde ist das Reductionsvermögen der Flüssigkeit sehr schwach geworden. Nach 12 Stunden wird dieselbe in die mehrfache Menge stark gekühlten Wassers eingegossen und sofort mit Natronlauge übersättigt. Die schwach alkalische Lösung bleibt etwa eine Stunde stehen, um kleine Mengen eines Chlorhydrins, welches durch die Wirkung der Salzsäure auf den Zucker entsteht, zu zerstören. Sie wird dann mit Salzsäure genau neutralisirt und im Vacuum zum Syrup eingedampft.

Behandelt man den Rückstand mit kaltem absolutem Alkohol, so geht das Rhamnosid leicht in Lösung, während das Chlornatrium grösstentheils zurückbleibt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand abermals mit nicht zuviel absolutem Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung so lange mit absolutem trockenem Aether versetzt, als noch eine Fällung erfolgt. Beim Verdampfen des Filtrats bleibt das Aethylrhamnosid als fast farbloser, in der Kälte ganz zäher Syrup zurück, welcher sich auch in absolutem Aether völlig klar lösen muss. Die Ausbeute an diesem Product betrug 65 pCt. des angewandten Zuckers. Zur völligen Reinigung wird dasselbe bei einem Druck von 12—15 mm destillirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}O_5$.

Procente: C 50.00, H 8.33.

Gef. » » 48.86, » 8.35.

Die erhebliche Differenz beim Kohlenstoff ist vielleicht durch die hygroskopische Eigenschaft des Präparates verursacht worden.

Das Aethylrhamnosid wurde bisher nicht krystallisirt gewonnen. Von den zuvor beschriebenen Producten unterscheidet es sich durch die grosse Löslichkeit in Aether und durch den starken, anhaltend bitteren Geschmack. Man könnte vermuthen, dass der letztere von einer Verunreinigung herrühre. Da aber schon die Rhamnose selbst zwar süß, aber zugleich schwach bitter schmeckt, da ferner das

Rhamnosid keineswegs den Eindruck eines Gemisches macht, so glaube ich, dass die Bitterkeit der Verbindung selbst eigenthümlich ist. Das Rhamnosid verändert die Fehling'sche Lösung nicht und wird durch verdünnte Säuren ebenfalls leicht in die Componenten gespalten.

Das Methylrhamnosid wurde in der gleichen Art gewonnen und zeigte ganz dasselbe Verhalten.

Glucoside des Aethyl- und Benzylalkohols sowie des Aethylenglycols und der Milchsäure.

Obschon diese Verbindungen bisher nicht in ganz reinem, für die Analyse geeignetem Zustand erhalten wurden, so will ich doch ihre Bereitung beschreiben, einerseits um die allgemeine Anwendbarkeit der Synthese zu zeigen und andererseits um die experimentellen Abänderungen des Verfahrens, welche durch die physikalischen Eigenschaften der Materialien bedingt sind, erörtern zu können.

Aethylglucosid. Dasselbe wird auf die gleiche Art wie die Methylverbindung dargestellt. Aber die Reinigung ist wegen der geringen Krystallisationsfähigkeit schwieriger. Zu dem Zweck versetzt man zuerst die Lösung der Substanz in der 10fachen Menge absoluten Alkohols mit dem gleichen Volumen Aether, klärt die trübe Mischung durch Schütteln mit Thierkohle und kocht den beim Verdampfen des Filtrats bleibenden Syrup mit der 40fachen Menge reinen Essigäthers. Die Lösung hinterlässt beim Abdampfen abermals einen Syrup, welcher beim Stehen über Schwefelsäure theilweise krystallisirt, während der Rest zu einer harten, amorphen Masse eintrocknet. Das Präparat schmeckt sehr schwach süß, reducirt die Fehling'sche Lösung nicht und giebt bei der Spaltung durch verdünnte Salzsäure neben Glucose reichliche Mengen von Aethylalkohol. Wie schon früher erwähnt, ist dieses Product in etwas unreinerem Zustande schon von Hrn. Gautier bereitet, aber irrthümlicherweise als Diglucose aufgefasst worden. Mit der weiteren Untersuchung desselben bin ich beschäftigt.

Benzylglucosid. Da der Traubenzucker auch bei Gegenwart von etwas Wasser sich in Benzylalkohol nur wenig löst, da ferner Lösungsmittel wie Spiritus oder Essigsäure nicht anwendbar sind, so verfährt man folgendermaassen. 1 Th. sehr fein zerriebene und gesiebte Glucose wird mit 6 Th. Benzylalkohol übergossen und das Gemenge mit gasförmiger Salzsäure unter Abkühlen gesättigt. Beim öfteren Umschütteln löst sich der Zucker im Laufe von 4 bis 5 Stunden, wenn das Gemenge bei Zimmertemperatur stehen bleibt, völlig auf. Wenn nach weiteren 2 Stunden eine Probe der Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nur noch schwach reducirt, giesst man dieselbe in das mehrfache Volumen eiskalten Wassers und neutralisirt

sobald mit Baryumcarbonat. Durch Filtration wird der Ueberschuss des Carbonats mit einem Theile des als Oel abgeschiedenen Benzylalkohols entfernt. Der Rest des letzteren wird aus dem Filtrat ausgeäthert, dann die wässrige Lösung im Vacuum verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgelaugt. Versetzt man die alkoholische Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Aether, so entsteht ein amorpher Niederschlag und das Filtrat hinterlässt beim Verdampfen abermals einen Syrup, welcher nun mit ziemlich viel Essigäther ausgekocht wird. Dabei bleibt noch etwas Asche und eine kleine Menge reducirender Substanz zurück, während das verdampfte Filtrat einen Syrup liefert, welcher im Exsiccator nach einigen Stunden theilweise krystallinisch, theilweise amorph erstarrt. Dieses Product, dessen Menge ungefähr 70 pCt. des angewandten Zuckers beträgt, ist zweifellos das Benzylglucosid. Es ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht, in warmem Essigäther noch in erheblicher Quantität, aber in Aether recht schwer löslich. Es schmeckt beissend und anhaltend bitter, reducirt die Fehling'sche Lösung nur sehr schwach und wird durch heisse 5procentige Salzsäure rasch in Glucose und Benzylalkohol gespalten.

Glycolglucosid. Löst man 1 Th. Traubenzucker in 0.5 Th. heissen Wassers, fügt dann 3 Th. reines Aethylenglycol hinzu und leitet in die klare, gut gekühlte Mischung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein, so verliert die Lösung bei Zimmertemperatur im Laufe von 12—16 Stunden ihr Reductionsvermögen fast vollständig und färbt sich zugleich dunkelbraun. Sie wurde nun in die 6fache Menge eiskalten Wassers eingegossen, mit Baryumcarbonat neutralisirt, das Filtrat im Vacuum verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, die Lösung abermals verdampft und wieder mit wenig absolutem Alkohol ausgelaugt. Aus der alkoholischen Lösung fällt jetzt auf Zusatz von viel reinem Aether das Glucosid als farbloser Syrup. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Essigäther und reinem Aceton ziemlich schwer löslich. Es schmeckt süß, reducirt die Fehling'sche Lösung so gut wie gar nicht und wird durch warme Salzsäure rasch gespalten.

Milchsäureglucosid. Da die Anwesenheit von Wasser die Bildung dieses Glucosides sehr erschwert, so löst man 1 Th. fein zerriebenen Traubenzucker in 5 Th. Milchsäure, welche durch mehrstündiges Erhitzen in einer Schale auf dem Wasserbad möglichst entwässert ist. Die Auflösung erfolgt ziemlich rasch beim Erwärmen auf 125—130°. Diese Flüssigkeit wird auf etwa 80° abgekühlt und dann gasförmige Salzsäure eingeleitet, bis sie auch bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist. Die dickflüssige Mischung bleibt 1½ Tage bei Zimmertemperatur stehen, wobei sie sich schwach braun färbt. Für die Isolirung des Glucosids wurde seine Unlöslichkeit in Aether

verwerthet. Schüttelt man den rohen Syrup mit dem gleichen Volumen Aether einige Zeit, so entsteht zunächst eine klare Mischung, aus welcher auf Zusatz von mehr Aether wieder ein zäher bräunlicher Syrup ausfällt. Derselbe wird wiederholt mit Aether ausgelaugt und schliesslich mehrmals mit ziemlich viel Essigäther ausgekocht, bis er hart geworden ist. Dann löst man ihn in wenig warmem Alkohol, fällt durch viel reinen Aether und trocknet die ausgeschiedene lockere weisse Masse nach raschem Filtriren im Vacuum über Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt etwa 40 pCt. des angewandten Zuckers. Zur weiteren Reinigung löst man das Product nochmals in wenig warmem Alkohol und fällt wieder mit viel reinem Aether. Das so erhaltene Präparat bildet ein weisses lockeres Pulver von schwach säuerlichem Geschmack. In Wasser löst es sich sehr leicht und im frisch gefällten Zustand ist es ausserdem hygroskopisch. Die Fehling'sche Lösung reducirt es so gut wie gar nicht. Beim einstündigen Erwärmen mit 5proc. Salzsäure auf dem Wasserbad spaltet es sich in die Componenten, von welchen der Traubenzucker durch Bildung des Glucosazons nachgewiesen und die Milchsäure durch Ausschütteln mit Aether und Verwandlung in das Zinksalz erkannt wurde.

Bei der Ausführung obiger Versuche, welche ich auf die Mercaptane und andere mit den Aldehyden combinirbare Substanzen ausdehnen will, ist mir von Hrn. Dr. Lorenz Ach treffliche Hilfe geleistet worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

465. Emil Fischer: Alkylderivate des Benzoïns.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 9. October; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wie in der vorhergehenden Mittheilung über die Glucoside der Alkohole angegeben ist, wird auch das Benzoïn, welches als eine Ketose zu betrachten ist, durch alkoholische Salzsäure leicht alkyliert. Aber die so entstehenden Producte zeigen noch die Reactionen eines Ketons; denn sie verbinden sich mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Sie sind also offenbar anders konstituirt als jene Glucoside, welche die Eigenschaften der Aldehyde nicht mehr besitzen.

Als Aethylbenzoïn ist bereits von Limpricht und Jena¹⁾ eine Substanz beschrieben worden, welche aus dem Benzoïn beim Erhitzen mit alkoholischem Alkali auf 150° entsteht. Trotz mancher Aehnlichkeit scheint sie von dem später beschriebenen Aethylbenzoïn ver-

¹⁾ Ann. d. Chem. 155, 97.