liegt, ergibt sich aus der dunkelbraunvioletten Färbung beim Übergiessen mit verdünnter Natronlauge, die nach Lösung der gebildeten Natriumverbindung wieder verschwindet, aus der Indopheninreaktion und aus der Bildung eines Küpenfarbstoffes mit Oxythionaphten.

Was die Ausbeute an Isatinen, bezogen auf die Isonitrosokörper, anbetrifft, so kann sie in vielen Fällen als quantitativ bezeichnet werden. So lieferten 20 gr Isonitrosoacet-4-Chlor-2-Toluid, -4-Chlor-3-Toluid, -6-Chlor-3-Toluid, -2-Chlor-4-Toluid, -m-Chloranilid, -3,5-Dichloranilid je 18—18,2 gr Isatinkörper. Bei jenen Isatinen aber, die sich leicht sulfurieren, wird die Ausbeute, obwohl der Ringschluss ebenfalls ganz glatt verläuft, durch Bildung von Isatinsulfosäuren etwas geschmälert, sodass z. B. 20 gr Isonitrosoacetanilid nur etwa 14 gr Isatin ergeben.

Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet.

Laboratorium der Anilinfarbenfabrik der Firma
J. R. Geigy A.-G. in Basel.

Synthetische Glucoside¹⁾ (III) und ein Beitrag zur Konstitution innerer Komplexsalze

von

P. Karrer, C. Nägeli und H. Weidmann.

(25. II. 19.)

I. Konstitution der innern Komplexsalze.

Die Konstitution der innern Komplexsalze darf heute als aufgeklärt betrachtet werden. Durch die grundlegenden Unter-

¹⁾ Frühere Arbeiten des einen von uns (*P. Karrer*) über Glucoside vergl. B. **49**, 1644 (1916); **50**, 833 (1917). Wir hätten mit der Veröffentlichung vorliegender Arbeit zur weiteren Abrundung des Ganzen gerne noch etwas zugewartet. Mit Rücksicht auf die von *E. Fischer* im letzten Heft der „Berichte“ angekündigte Publikation über Glucosido-d-mandelsäure (B. **52**, 200, Anmerk. 1919) teilen wir die Ergebnisse unserer Versuche heute schon mit. Einige Ergänzungen dazu werden wir später nachholen.

suchungen von *G. Bruni* und *C. Fornaro* ¹⁾, *H. Ley* ²⁾, *A. Werner* ³⁾, *W. Dilthey* ⁴⁾ u. a. ist gezeigt worden, dass in innern Komplexsalzen das Metallatom gleichzeitig durch Haupt- und Nebenvalenz an zwei zur Salzbildung befähigte Atomgruppen gebunden sein muss, wie dies folgende Formeln veranschaulichen:

Da der Fünfering die grösste Tendenz zur Bildung zeigt, so treten die innern Komplexsalze fast ausschliesslich bei solchen Verbindungen auf, bei denen die salzbildenden Gruppen in 1,4-Stellung stehen.

Dass in den innern Komplexsalzen das Metall tatsächlich durch „Nebenvalenzbindung“ auch an der α -ständigen Aminogruppe bzw. Hydroxylgruppe haftet, haben die eingangs zitierten Autoren wahrscheinlich gemacht, indem sie zeigten, dass innere Komplexsalze eine abnorm kleine, manchmal fast unmerkliche elektrolitische Dissociation zeigen, dass sie keine Ionenreaktion des gebundenen Metalls aufweisen, und dass ihre Farben auffallend intensiv sind. Wenn auch alle diese Argumente durchaus stichhaltig sind und vollkommen genügen, um uns von der angenommenen Konstitution der innern Komplexsalze zu überzeugen, so fehlt u. E. doch immer noch ein absolut strenger Beweis dafür, dass das Metall doppelt gebunden gerade an diesen Gruppen sitzt ⁵⁾.

Wir glauben nun diese Lücke ausfüllen zu können.

1) Atti R. Accad. dei Lincei Roma **13**, II. 26 (1904).

2) Z. El. Ch. **10**, 954 (1904).

3) Neuere Anschauungen in der anorganischen Chemie, III. Aufl. p. 237 u. ff.

4) B. **38**, 569 (1905); A. **322**, 280 (1902); **344**, 300 (1906).

5) Man könnte z. B. auf den Gedanken kommen, in den Metallsalzen des Acetylacetons sei das Metallatom durch Nebenvalenz nicht an der CO-Gruppe verankert, sondern an dem ungesättigten Kohlenstoffatom:

Eine solche Behauptung dürfte gar nicht so ohne weiteres zu widerlegen sein und könnte sich sogar auf analoge Erscheinungen stützen, geben doch auch Olefine mit Metallsalzen Doppelverbindungen, in welchen Nebenvalenzen der ungesättigten Kohlenstoffatome die Bindung des Metalls durchführen.

Wenn z. B. im innern Komplexsalz einer α -Aminocarbonsäure das Metall gleichzeitig an der Carboxyl- und an der Aminogruppe gebunden ist, dann sollte man bei durchsichtigen, eindeutig verlaufenden Umsatzreaktionen, durch welche das Metall gegen einen andern Atomkomplex ausgetauscht wird, zu Gemischen von zwei Isomeren gelangen, von denen das eine Isomere die neu eintretende Gruppe am Carboxyl, das andere am Stickstoff trägt:

Ganz ebenso liegen die Verhältnisse bei α -Oxycarbonsäuren:

Wir haben zur Untersuchung dieser Frage die trockenen Silbersalze von α -Aminocarbonsäuren und α -Oxycarbonsäuren mit organischen Halogenverbindungen in indifferenten Lösungsmitteln (Toluol, Benzol, Äther) umgesetzt und sind nun in der Tat in sehr vielen Fällen zu den beiden erwarteten Isomeren gelangt.

Ein Beispiel für einen solchen Umsatz hat der Eine von uns schon früher beschrieben ¹⁾. Damals wurde das Silbersalz der Salicylsäure mit Acetobromglucose umgesetzt. Dabei sind in ausserordentlich glatt verlaufender Reaktion Tetracetylglucosester und Tetracetylglucosid der Salicylsäure neben einander erhalten worden:

Dieser Reaktionsverlauf ist nun aber keineswegs auf das salicylsäure Silber beschränkt. Wir haben gefunden, dass sich die Silbersalze aller bisher untersuchten α -Oxycarbonsäuren mit geeigneten Halogenverbindungen in der angedeuteten Richtung umsetzen können, und dass auch α -Aminocarbonsäuren in ganz entsprechender Weise reagieren. Die Anthranilsäure, als Beispiel

¹⁾ P. Karrer. B. 50, 833 (1917).

einer α -Aminocarbonsäure, liefert beim Umsatz ihres trockenen Silbersalzes mit Jodäthyl ein Gemenge von Anthranilsäureester und N-Äthylanthranilsäure.

Wenn also der Reaktionsverlauf in weitem Masse unabhängig ist von der Wahl der α -Oxycarbonsäure oder α -Aminocarbonsäure¹⁾, so ist das keineswegs der Fall bei der Auswahl der organischen Halogenverbindung. Während sich z. B. salicylsaures Silber und anthranilsaures Silber leicht mit Acetobromglucose in der doppelten Weise, unter Bildung von Ester und Tetracetylglucosid, umsetzen, während anthranilsaures Silber auch mit Halogenalkylen in der gewünschten Weise reagiert, ist es uns bisher nicht geglückt, aus salicylsaurem Silber und Halogenalkyl Salicylsäureäther zu gewinnen: wir erhielten stets Salicylsäureester und freie Salicylsäure. Einen ähnlichen Unterschied bemerkten wir bei der Mandelsäure. Diese liefert, in Form des Silbersalzes mit Acetobromglucose erwärmt, Tetracetylesther und Tetracetylglucosid. Versucht man aber den entsprechenden Umsatz mit Jodmethyl, so erhält man als Reaktionsprodukt in der Hauptsache Mandelsäure neben etwas Mandelsäureester.

Überhaupt scheint die Acetobromglucose eine der geeignetsten organischen Halogenverbindungen zu sein, um die Umsetzung in der gewünschten Weise vor sich gehen zu lassen. Dieser Umstand war für uns der Anlass, die Synthese verschiedener Glucoside von α -Oxy- und α -Aminocarbonsäuren durchzuführen, wörtüber wir im Folgenden berichten werden.

Durch die angedeuteten Versuche ist ein neuer Beweis erbracht, dass in Salzen von α -Oxy- und α -Aminocarbonsäuren das Metall an zwei verschiedenen Atomgruppen verankert ist. Nur so können wir uns das Entstehen von Ester und Äther neben einander erklären. Es lässt sich theoretisch ferner voraussehen,

¹⁾ Bei mehreren α -Aminocarbonsäuren hatten wir indessen bei ersten Versuchen negative Resultate.

dass mehr Äther oder mehr Ester sich bilden muss, je nachdem das Metallatom im innern Komplexsalz stärker am Carboxyl oder an der Hydroxylgruppe (resp. Aminogruppe) haftet. In vorzüglicher Übereinstimmung mit der Erwartung erhielten wir in den meisten Fällen mehr Ester, weniger Äther; ein Beweis, dass die Bindung des Metalls am Carboxyl viel fester ist als an der OH- (bezw. NH₂-) Gruppe. Die alte Auffassung über die Konstitution der innern Komplexsalze, welche die Hauptvalenz des Metalls nach der Carboxylgruppe richtet, findet sich dadurch bestätigt. Irgend ein qualitativer Unterschied kann indessen zwischen Haupt- und Nebenvalenz nicht existieren; die beiden salzbildenden Gruppen betätigen lediglich einen quantitativ verschiedenen Affinitätsbetrag gegenüber dem Metall. Vielleicht geben darüber die beiden folgenden Formeln ein anschauliches Bild, denen jedenfalls der Vorzug zukommt, dass die salzbildenden Gruppen durchaus gleichartig behandelt sind:

Ebenfalls diskutabel scheint uns die Auffassung zu sein, dass die innern Komplexsalze einen Gleichgewichtszustand von zwei desmotropen Formen repräsentieren:

Der Umsatz eines trockenen Silbersalzes in indifferentem Lösungsmittel mit der äquivalenten Menge einer organischen Halogenverbindung ist wohl eine der durchsichtigsten Reaktionen, welche die Chemie kennt, eine Reaktion, bei der eine störende Umlagerung oder dergleichen ausgeschlossen sein dürfte. Deshalb sind wir gewiss berechtigt, sie zur Konstitutionsermittlung zu verwenden. Trotzdem könnte vielleicht noch die Einwendung erhoben werden, dass sich die organische Halogenverbindung möglicherweise primär an den Stickstoff oder an das Hydroxylsauerstoffatom addiert und erst sekundär die Abspaltung von Halogensilber erfolgt, etwa in folgendem Sinn:

Auf diese Weise liesse sich die Bildung von N-Alkylverbindungen bezw. Äthern erklären auch ohne Annahme von innern Komplexsalzen. Zur Beurteilung dieser Frage, die nach der ganzen von uns eingeschlagenen Arbeitsweise zum vornherein nicht auf grosse Wahrscheinlichkeit Anspruch erheben kann, ist es wichtig, wenn wir uns erinnern, dass den doppelten Reaktionsverlauf am glattesten und schönsten die Acetobromglucose gibt, also eine Substanz, die ausserordentlich wenig Neigung zeigt, sich an Aminogruppen unter Bildung von quaternären Ammoniumsalzen anzulagern.

Ein einziger Fall ist uns bisher begegnet, wo wir eine solche primäre Anlagerung der Halogenverbindung an den Stickstoff nicht ganz ausschliessen möchten: der Umsatz von anthranilsaurem Silber mit Jodäthyl. Wir erhielten dabei mehr N-Äthylanthranilsäure als Anthranilsäureäthylester. Doch könnte diese auffallende Verschiebung in den Mengenverhältnissen auch auf anderen Ursachen beruhen.

Besonders interessant wäre eine vergleichende Untersuchung darüber, wie sich innere Komplexsalze des Kupfers, Nickels und anderer Metalle bei einer analogen Ringöffnung verhalten würden. Daraus müssten sich wichtige Schlüsse auf die Affinitätsverteilung in verschiedenen Metallkomplexsalzen derselben Grundsubstanz ableiten lassen. Leider stehen uns jedoch bei anderen Metallsalzen nicht so bequeme Methoden zur Verfügung, das Metall durch fremde Reste zu ersetzen, wie dies bei den Silbersalzen der Fall ist.

Endlich erwähnen wir noch, dass die Einwirkung von Halogenalkylen auf die Silbersalze von α -Oxycarbonsäuren schon vor Jahren von anderer Seite studiert worden ist ¹⁾, jedoch mit dem Unterschied, dass dort Halogenalkyl im Überschuss zur Anwendung gelangte. Infolgedessen entstanden, wie zu erwarten war, die Alkoxysäureester $\text{Alkyl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{Alkyl}$.

Experimentelles.

(Bearbeitet von L. Wilbuschewich.)

Anthranilsaures Silber und Jodäthyl.

7 gr Silbersalz der Anthranilsäure werden mit 50 gr Toluol und 5 cm³ Jodäthyl übergossen und die Mischung auf dem Wasser-

¹⁾ Purdie, Lander, Soc. **73**, 287, 296 (1898); Purdie, Pitkeathly, Soc. **75**, 153 (1899).

bad während 5—10 Minuten angewärmt. Der Umsatz vollzieht sich sehr rasch, was am Auftreten der gelben Jodsilberfarbe erkannt werden kann.

Man nutsch hierauf von dem abgeschiedenen Jodsilber ab und zieht das erkaltete Filtrat mit sehr verdünntem Ammoniak aus. Dabei geht die entstandene N-Äthylanthranilsäure in die wässrige Ammoniaklösung, der gebildete Anthranilsäureäthylester bleibt im Toluol zurück.

Aus dem wässrigen Auszug krystallisiert nach dem Neutralisieren mit Salzsäure die N-Äthylanthranilsäure in langen Nadeln aus. Smp. 153—154° (Literatur 152—153°).

0,0858 gr Subst. gaben 0,693 cm³ N₂
C₉H₁₁O₂N. Ber. N = 8,48%. Gef. N = 8,70%.

Die Toluollösung wurde getrocknet und hierauf mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Dabei scheidet sich das Chlorhydrat des Anthranilsäureäthylesters in Nadeln aus. Zur Reinigung haben wir die Substanz in wenig absolutem Alkohol gelöst, Äther zugefügt und wieder Chlorwasserstoff eingeleitet. Dabei krystallisierte das Esterchlorhydrat wieder aus. Smp. gegen 170° (Literatur 168—169°).

II. Glucoside von α -Oxycarbonsäuren.

(Experimentell bearbeitet von C. Nägeli.)

Die Silbersalze aller bisher untersuchten α -Oxycarbonsäuren setzen sich, wie wir fanden, mit Acetobromglucose in der oben besprochenen Richtung um, so dass Tetracetylglucoseester und Tetracetylglucosid sich nebeneinander bilden. Wir haben nach dieser Methode bisher aus den Silbersalzen der Glykolsäure, d,l-Milchsäure, d,l-Mandelsäure, d-Mandelsäure und l-Mandelsäure die Tetracetylglucoseester und Tetracetylglucosidosäuren dargestellt und die letzteren auch zu den Glucosidosäuren selbst verseift. (d-Glucosido-d,l-Mandelsäure = Prulaurasinsäure; d-Glucosido-d-Mandelsäure = Sambunigrinsäure; d-Glucosido-l-Mandelsäure = Prunasinsäure).

Die gewonnenen Tetracetylverbindungen sind alle neu. Von den Glucosidosäuren ist die Glucosido-Glykolsäure bereits von E. Fischer und Helferich ¹⁾ auf anderem Wege dargestellt worden.

¹⁾ A. 383, 68 (1911).

Über einige der von uns dargestellten Glucosidosäuren werden wir später noch ergänzende Mitteilungen nachtragen.

Wir sind auch damit beschäftigt, Polyoxycarbonsäuren (Glycerinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure) nach unserem Verfahren in Glucoside zu verwandeln und hoffen endlich durch Anwendung unserer Methode auf die Silbersalze von On-Säuren zu einheitlichen Glucosidogluconsäuren von bekannter Konstitution zu gelangen, die nach anderen Methoden schwerlich in einheitlicher Form zugänglich wären.

Experimentelles.

β-Tetracetyl-d-glucosido-glykolsaures Ammonium.

Das zum Umsatz notwendige Silbersalz der Glykolsäure stellten wir uns folgenderweise dar:

10 gr Glykolsäure werden in 10 cm³ Wasser gelöst und dazu eine Lösung von 22,4 gr Silbernitrat in 20 cm³ Wasser gegeben. Hierauf lässt man unter Umrühren 12,44 cm³ einer 18 %igen Ammoniakflüssigkeit zutropfen, wobei das rein weisse Silbersalz der Glykolsäure auskrystallisiert. Dieses wird, vor Licht geschützt, möglichst rasch abgenutscht, mit kaltem Wasser, Alkohol und schliesslich Äther ausgewaschen. Ausbeute theoretisch: 24 gr.

22,2 gr glykolsaures Silber und 50 gr Acetobromglucose werden im Mörser innig vermengt und mit 300 gr Toluol im Rundkolben auf dem Sandbad unter häufigem Umschütteln zum Sieden erhitzt. Man lässt 1—2 Minuten kochen und nutscht heiss vom ausgeschiedenen Silberbromid ab. Das Filtrat wird abgekühlt und im Scheidetrichter mit 30 cm³ 1 %igem Ammoniak ausgezogen. Dann extrahiert man in gleicher Weise mit 50 cm³ $\frac{1}{3}$ %igem und schliesslich mit 30 cm³ $\frac{1}{4}$ %igem Ammoniak. Die filtrierten ammoniakalischen Auszüge werden sofort im Vakuum-

exsikkator über Schwefelsäure vom überschüssigen Ammoniak befreit und eingedunstet. Es hinterbleibt ein glasiger Rückstand, der nach dem völligen Trocknen dreimal mit absolutem Äther ausgekocht wird und dabei in ein fast farbloses Pulver übergeht. Wird dieses mit wenig heissem, absolutem Alkohol aufgenommen, so krystallisieren beim Erkalten weisse, filzige Nadeln aus, die konzentrisch zu Krystallgruppen vereinigt sind. Sie sind das Ammoniumsalz der β -Tetracetyl-d-glucosido-glykolsäure. Man nutsch ab, wäscht mit kaltem, absolutem Alkohol und schliesslich mit Äther aus und trocknet im Vakuum. Ausbeute 1 gr.

In Wasser und heissem Alkohol löst sich die Verbindung sehr leicht auf. In Essigäther, Benzol und kaltem Alkohol ist die Löslichkeit gering. Äther nimmt kaum etwas auf. Smp. 157°.

Das vakuumtrockene Ammonsalz der Tetracetyl-glucosido-glykolsäure enthält Krystallalkohol, vielleicht teilweise ersetzt durch Krystallwasser. Mehrere Analysen ergaben Werte, die ungefähr auf 2 Mol. Krystallalkohol stimmten. Durch vorsichtiges Trocknen der Substanz bei 95—100° während einer halben Stunde bekommt man sie alkoholfrei. Die so vorbereitete Substanz gab folgende Analysenzahlen:

0,01550 gr Subst. gaben 0,02580 gr CO₂ und 0,00845 gr H₂O

0,01151 gr Subst. gaben 0,01921 gr CO₂ und 0,00618 gr H₂O

0,01620 gr Subst. gaben 0,493 cm³ N₂ (18,5°, 725 mm)

C₁₆H₂₅O₁₂N (423) Ber. C = 45,39 H = 5,91 N = 3,31%

Gef. „ = 45,39, 45,41 „ = 6,10, 6,01 „ = 3,40%

Bestimmung des Drehungsvermögens: 0,2416 gr Subst. in 20,7488 gr Wasser gelöst (d = 1,0029) ergab: $\alpha = -0,416^\circ$ (D-Linic)

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{100 \cdot (-0,416)}{1 \cdot 1,0029 \cdot 1,164} = -35,6^\circ.$$

β -d-Glucosido-glykolsäure.

Diese, bereits von *Fischer* und *Helferich* gewonnene Verbindung¹⁾ haben wir aus unserm Tetracetyl-glucosido-glykolsauren Ammonium durch Verseifen mit Ammoniak oder Barytwasser hergestellt. Unser Präparat stimmte mit demjenigen von *Fischer* und *Helferich* in allen Eigenschaften überein.

¹⁾ A. 383, 68 (1911).

Drehungsvermögen in Wasser: 0,1093 gr Subst. in 14,3771 gr H₂O (d = 1,0123). Drehung $\alpha = -0,3383^\circ$.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100 \cdot (-0,3383)}{1 \cdot 1,0123 \cdot 0,7604} = -43,96^\circ.$$

Fischer und *Helferich* fanden $-43,79^\circ$, $-44,11^\circ$.

β -Tetracetyl-d-glucosido-d,l-milchsaures Ammonium.

Das Silbersalz der Milchsäure haben wir uns auf folgendem Weg bereitet: 22,6 gr d,l-Milchsäure werden in dem vierfachen Volumen Alkohol gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 41,6 gr Silbernitrat in 30 cm³ Wasser versetzt. Darauf lässt man wiederum tropfenweise und unter Umrühren 23 cm³ einer 18 %igen Ammoniakflüssigkeit aus einer Bürette zufließen und stellt die gelbe, trübe Lösung in Kältemischung. Sie erstarrt vollständig zum rein weissen Silbersalz der Milchsäure. Dieses wird nach dem Abnutschen mit Alkohol und Äther trocken gewaschen. Ausbeute 25 gr.

Das milchsaure Silber lässt sich bei der Siedetemperatur des Toluols mit Acetobromglucose nicht in der gewünschten Weise umsetzen. Es erfolgt Reduktion des Silbersalzes, ein Silberspiegel scheidet sich ab, und tiefgreifende Zersetzung macht sich bemerkbar. Ebenso versagte ein Versuch, Acetobromglucose mit milchsaurem Kupfer zur Reaktion zu bringen.

Mehr Glück hatten wir erst, als wir sehr vorsichtig zu Werke gingen: 28,8 gr milchsaures Silber und 50 gr Acetobromglucose wurden im Mörtel innig verrieben und in 300 cm³ Benzol aufgeschlämmt unter Lichtausschluss so lange auf der Schüttelmaschine gehalten, bis sich reines, gelbes Silberbromid am Boden der Schüttelflasche gesammelt hatte. Das dauerte zwei Tage. Zur Vollendung der Reaktion wurde der ganze Flascheninhalt noch während einer halben Stunde unter häufigem Umrühren auf 50° erwärmt. Nach dem Abtrennen des ausgeschiedenen Bromsilbers durch Filtration haben wir die Benzollösung gekühlt und viermal mit je 20 cm³ 1 %igem Ammoniak extrahiert. Die ersten beiden Auszüge reagierten sauer und wurden daher mit wenigen

Tropfen Ammoniak sehr schwach alkalisch gemacht. Alle vier Ammoniakauszüge brachten wir im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure möglichst rasch zur Trockene. Die festen Rückstände wurden nach zweimaligem Auskochen mit Essigäther und Nachwaschen mit absolutem Äther in warmem, absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisierte das Ammonsalz der β -Tetracetyl-d-glucosido-milchsäure in Form farbloser Nadelchen aus. Abnutschen, mit absolutem Alkohol und absolutem Äther auswaschen. Ausbeute: 2,5 gr.

Auch hier hat uns also das schön krystallisierende Ammonsalz ermöglicht, das Tetracetyl-milchsäure-glucosid in reinem Zustande zu isolieren.

Smp. 165° . Für die Analyse trockneten wir $\frac{1}{2}$ Stunde bei $95-100^{\circ}$. (Diese Temperatur ist unbedingt innezuhalten.)

0,01395 gr Subst. gaben 0,02379 gr CO_2 und 0,00773 gr H_2O

0,01638 gr Subst. gaben 0,4395 cm^3 N_2 ($80,723$ mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_{12}\text{N}$ (437) Ber. C 46,68 H 6,18 N 3,20%

Gef. „ 46,51 „ 6,20 „ 3,10%

Bestimmung des Drehungswertes:

0,1614 gr Subst. in 13,9892 gr H_2O ($d = 1,00286$) $\alpha = -0,404^{\circ}$.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{16} = \frac{100 \cdot (-0,404)}{1 \cdot 1,00286 \cdot 1,11537} = -34,92^{\circ}.$$

d-Glucosido-d,l-milchsäure.

Die Verseifung der Tetracetyl-glucosido-milchsäure wurde in ganz gleicher Weise durchgeführt wie diejenige der Tetracetyl-glucosido-glykolsäure. Die d-Glucosido-d,l-milchsäure, über deren weitere Eigenschaften wir später Ausführliches mitteilen werden, zeigte folgenden Drehungswert:

0,1120 gr Subst. in 14,2126 gr Wasser ($d = 1,00557$) $\alpha = -0,290^{\circ}$.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{17} = \frac{100 \cdot (-0,290)}{1 \cdot 1,00557 \cdot 0,78835} = -36,58^{\circ}.$$

d,l-Milchsäure-tetracetyl-d-glucoseester.

Die mit Ammoniak extrahierte Benzollösung von der Darstellung der Tetracetyl-glucosido-milchsäure her wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen und der ölige Rückstand hierauf mit Wasser verrieben. Dabei fällt ein weisser, erst noch schmieriger Niederschlag aus. Er wird zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und dabei in weissen, filzigen Nadeln gewonnen. Diese sind der reine *d,l*-Milchsäure-tetracetyl-d-glucoseester. Smp. 174°.

0,01225 gr Subst. gaben 0,02190 gr CO₂ und 0,006295 gr H₂O

C ₁₇ H ₂₈ O ₁₄	Ber. C 48,57	H 5,72%
Gef. „	48,75	„ 5,75%

Bestimmung des Drehungsvermögens (in 1 Vol. Chloroform + 1 Vol. Alkohol):

$$[\alpha]_{\text{D}}^{16} = \frac{100 \cdot (-0,067)}{1 \cdot 1,789 \cdot 1,76175} = -3,23^{\circ}$$

β-Tetracetyl-d-glucosido-d,l-Mandelsäure.

Das Silbersalz der inaktiven Mandelsäure wurde gewonnen, indem man 50 gr Mandelsäure in 200 cm³ Alkohol auflöste, hierzu eine Lösung von 55 gr Silbernitrat in 50 cm³ Wasser tropfenweise und unter Umrühren zufügte, und schliesslich eine Lösung von 5,5 gr Ammoniak zutropfte. Das ausgefallene Silbersalz wurde an der Pumpe abgesaugt und mit Alkohol und Äther trocken gewaschen. Ausbeute 86 gr.

25 gr mandelsaures Silber und 44 gr Acetobromglucose werden innig vermengt, mit 250 gr Toluol übergossen und das Gemenge unter häufigem Umschütteln während 1½ Minuten auf dem Sandbad im Sieden gehalten. Hierauf nutschts man heiss von dem ausgefallenen Silberbromid ab und kühlt das Filtrat ab. Dabei scheidet sich die Hauptmenge des Tetracetyl-glucose-mandelsäureesters ab, der durch Absaugen an der Pumpe von der Toluolflüssigkeit befreit wird. Die Toluolmutterlauge enthält die Tetracetyl-glucosido-mandelsäure. Sie wird mit 100 cm³ 0,5%igem Ammoniak ausgezogen, dieser ammoniakalische Auszug schnell filtriert und sofort mit verdünnter Salzsäure schwach kongosauer

eingestellt. Dabei fällt ein zuerst harzig aussehender Niederschlag aus, der aber im Verlauf von wenigen Minuten, besonders in der Kältemischung, fest und krystallinisch wird. Er stellt die noch unreine β -Tetracetyl-d-glucosido-d,l-mandelsäure dar. Die Toluollösung wird schliesslich in ganz gleicher Weise noch zwei Mal mit 50 cm³ 0,5 %igem Ammoniak extrahiert; auch diese Auszüge geben beim Ansäuern noch etwas Tetracetyl-glucosido-mandelsäure. Schliesslich lässt sich auch noch aus dem abgenutzten Tetracetyl-glucoseester der Mandelsäure durch Extraktion mit sehr verdünntem Ammoniak etwas Tetracetyl-glucosido-mandelsäure gewinnen.

Die ganze Menge der so gewonnenen unreinen Tetracetyl-glucosido-mandelsäure wird abgenutzt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man bekommt so prachtvolle, weisse, verfilzte Nadeln. Ausbeute: 6 gr.

Zur Analyse wurde bei 95—100° getrocknet.

0,01110 gr Subst. gaben 0,02242 gr CO₂ und 0,00568 gr H₂O

0,15510 gr Subst. gaben 0,3094 gr CO₂ und 0,0813 gr H₂O.

C₂₂H₂₆O₁₂ (Mol. Gew. 482) Ber. C 54,75 H 5,44 %
Gef. „ 55,08, 54,40 „ 5,72, 5,87 %.

Bestimmung des Drehungsvermögens: Da die Substanz ein Derivat der d,l-Mandelsäure ist, so kann sie ein Gemisch (resp. ein Mischkrystall oder eine partiell racemische Verbindung) der d-Glucoside von d- und l-Mandelsäure sein, also ein Gemisch zweier Isomere ohne Enantiostereomerie. Es ist daher möglich, dass die Drehungswerte je nach den Darstellungsbedingungen des Präparates etwas variieren. Wir fanden bei verschiedenen Präparaten:

0,2496 gr Subst. in 13,6116 gr Alkohol (d = 0,8258) $\alpha = -0,622^\circ$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{100 (-0,622)}{1 \cdot 0,8258 \cdot 1,833} = -41,07^\circ.$$

0,2983 gr Subst. in 13,3717 gr Alkohol (d = 0,82722) $\alpha = -0,802^\circ$.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{100 (-0,802)}{1 \cdot 0,82722 \cdot 2,2308} = -43,46^\circ.$$

Bei einem dritten und vierten Präparat war $[\alpha]_D^{15} = -42,56^\circ$ und $-36,97^\circ$.

Auch der Schmelzpunkt ist unscharf: sintert bei ca. 130°, bei 150° geschmolzen.

d,l-Mandelsäure- β -tetracetyl-d-glucoseester.

Bei dem Umsatz von mandelsaurem Silber mit Acetobrom-glucose scheidet sich, wie oben erwähnt wurde, beim Abkühlen

der Toluollösung ein weisser Krystallbrei ab. Er wird zur Entfernung allfällig anhaftender Tetracetyl-glucosido-mandelsäure mit kaltem $\frac{1}{2}$ %igem Ammoniak schnell ausgewaschen und hierauf mit Alkohol ausgekocht.

Ein Teil ist in heissem Alkohol unlöslich: diesen Körper werden wir später beschreiben. Der andere Teil löst sich in heissem Alkohol auf: er besteht aus dem Tetracetyl-d-glucoseester der d,l-Mandelsäure. Dieser aber ist keine einheitliche Substanz, sondern eine Mischung der isomeren Tetracetyl-d-glucoseester der d-Mandelsäure und l-Mandelsäure. Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol lassen sich diese beiden Ester sehr leicht trennen. Der Tetracetyl-d-glucose-d-mandelsäureester ist in Alkohol schwerer, der Ester der l-Mandelsäure leichter löslich. Die Eigenschaften der beider Körper sind unten näher beschrieben.

β -Tetracetyl-d-glucosido-d-mandelsäure.

Inaktive Mandelsäure wurde nach *Rimbach*¹⁾ mittelst des Cinchoninsalzes in die optisch aktiven Formen gespalten.

Aus den aktiven Mandelsäuren haben wir die Silbersalze in ganz entsprechender Weise wie bei der inaktiven Mandelsäure hergestellt.

18 gr d-mandelsaures Silber und 32 gr Acetobromglucose werden, innig vermengt mit 200 cm³ Toluol, unter häufigem Umschütteln zum Sieden erhitzt. Man hält 1—2 Minuten im Kochen und nutscht hierauf vom ausgeschiedenen Silberbromid heiss ab. Beim Erkalten der Toluollösung krystallisiert der Tetracetyl-glucoseester der d-Mandelsäure aus. Dieser wird auf dem Filter gesammelt, getrocknet und zweimal mit je 20 cm³ 0,5 %igem Ammoniak gewaschen. Ebenso wird die Toluollösung mit 100 cm³, hierauf mit 50 cm³ 0,5 %igem Ammoniak ausgezogen. Die filtrierten, wässerig-ammoniakalischen Auszüge werden sofort mit soviel Salzsäure versetzt, dass Kongopapier eben freie Säure anzeigt. Es fällt dann beim Abkühlen in Kältemischung das Glucosid zunächst amorph aus; nach kurzem Stehen wird es krystallinisch. Man nutscht ab, wäscht mit Wasser aus und krystalli-

¹⁾ B. 32, 2385 (1899).

siert aus verdünntem Alkohol um. Schöne farblose, stark lichtbrechende Nadelchen, welche die reine β -Tetracetyl-d-glucosido-d-mandelsäure darstellen. Smp. 166°.

Zur Analyse haben wir bei 95—100° getrocknet.

0,01067 gr Subst. gaben 0,02147 gr CO₂ und 0,00521 gr H₂O

C₂₂H₂₆O₁₂ (482) Ber. C 54,75 H 5,44%

Gef. „ 54,88 „ 5,46%.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

0,1598 gr Subst. in 13,4119 gr Alkohol (d = 0,8220) $\alpha = -0,049^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{100(-0,049)}{1 \cdot 1,191 \cdot 0,8220} = -5,0^{\circ}.$$

0,1558 gr Subst. in 13,1887 gr Alkohol (d = 0,8233) $\alpha = -0,052^{\circ}$.

$$[\alpha]_D = \frac{100(-0,052)}{1 \cdot 1,1813 \cdot 0,8233} = -5,34^{\circ}.$$

d-Mandelsäure- β -tetracetyl-*d*-glucoseester.

Die Darstellung aus dem Silbersalz der *d*-Mandelsäure wurde eben beschrieben. Der Tetracetylesther bildet sich neben dem Tetracetylglucosid; das Verhältnis von Ester und Glucosid ist ca. 4:1, d. h. die Ausbeute an Ester übertrifft diejenige an Glucosid um das Vierfache.

Aus Alkohol krystallisiert der *d*-Mandelsäure- β -tetracetyl-*d*-glucoseester in schneeweissen Nadeln. Smp. 163°.

Zur Analyse trockneten wir bei 90°.

0,01284 gr Subst. gaben 0,02585 gr CO₂ und 0,006335 gr H₂O

0,01391 gr Subst. gaben 0,027935 gr CO₂ und 0,00671 gr H₂O.

C₂₂H₂₆O₁₂ Ber. C 54,75 H 5,44%

Gef. „ 54,90, 54,77 „ 5,52, 5,40%.

Bestimmung des Drehungswertes (in einer Mischung von 1 Vol. Alkohol + 1 Vol. Chloroform):

0,2158 gr Subst. in 16,0177 gr Lösungsm. (d = 1,156) $\alpha = +0,080^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{100 \cdot (0,080)}{1 \cdot 1,156 \cdot 1,3473} = +5,13^{\circ}.$$

0,2711 gr Subst. in 16,0052 gr Lösungsm. (d = 1,1602) $\alpha = +0,101^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{100 \cdot (0,101)}{1 \cdot 1,1602 \cdot 1,6938} = +5,14^{\circ}.$$

β-Tetracetyl-d-glucosido-l-mandelsäure.

Dieser Körper wurde aus dem Silbersalz der l-Mandelsäure in ganz entsprechender Weise dargestellt wie dies bei der β-Tetracetyl-d-glucosido-l-mandelsäure beschrieben ist.

Weisse Nadeln. Smp. 132°.

Drehungsbestimmung:

0,1563 gr Subst. in 11,8327 gr Alkohol (d = 0,8241) $\alpha = -0,897$.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = \frac{100 \cdot (-0,897)}{1 \cdot 0,82413 \cdot 1,3209} = -82,40^\circ.$$

l-Mandelsäure-β-tetracetyl-d-glucoseester.

Entsteht neben der β-Tetracetyl-d-glucosido-l-mandelsäure beim Umsatz von l-mandelsaurem Silber mit Acetobromglucose. Die Isolierung entspricht vollkommen derjenigen beim d-Mandelsäure-β-tetracetyl-d-glucoseester, die wir oben beschrieben haben. Smp. 134°.

Analyse:

0,01205 gr Subst. gaben 0,024325 gr CO₂ und 0,006070 gr H₂O

C₂₂H₂₆O₁₂ Ber. C 54,75 H 5,44%

Gef. „ 55,05 „ 5,63%

Polarisation (in einer Mischung von 1 Vol. Alkohol und 1 Vol. Chloroform)

0,3078 gr Subst. in 15,8277 gr Lösungsm. (d = 1,15748) $\alpha = -1,42^\circ$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{12} = \frac{100 \cdot (-1,420)}{1 \cdot 1,15748 \cdot 1,9447} = -63,09^\circ.$$

Der Tetracetyl-glucoseester der l-Mandelsäure ist in Alkohol viel leichter löslich als der Ester der d-Mandelsäure. Darauf gründet sich die Trennung dieser beiden Körper, auf die oben hingewiesen wurde.

d-Glucosido-d,l-mandelsäure = Prulaurasinsäure.

2,8 gr β-Tetracetyl-d-glucosido-d,l-mandelsäure werden in 25 cm³ 5-n. methylalkoholischem Ammoniak bei 0° gelöst und die

Lösung 4 Stunden bei dieser Temperatur stehen gelassen. Ammoniak und Methylalkohol werden dann im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure abgedunstet, wobei ein zäher Sirup zurückbleibt. Dieser wird viermal mit 15 cm³ Essigester ausgekocht, um entstandenes Acetamid zu entfernen. Dabei wird das Produkt fest und kann, nachdem es über Nacht im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd gestanden hat, pulverisiert werden. Das so gewonnene Ammonsalz der Glucosido-d,l-mandelsäure ist sehr hygroskopisch und fast rein weiss. Ausbeute 1,8 gr.

0,01218 gr Subst. gaben 0,02187 gr CO₂ und 0,00738 gr H₂O

0,01250 gr Subst. gaben 0,02252 gr CO₂ und 0,00771 gr H₂O

0,01283 gr Subst. gaben 0,49196 cm³ N₂ (17° 721 mm)

C₁₄H₂₁O₈N + 1/2 H₂O Ber. C 49,1 H 6,6 N 4,13%

Gef. „ 48,97, 49,13 „ 6,78, 6,90 „ 4,28%

Bestimmung des Drehungswinkels: 0,1482 gr Subst. in 13,7752 gr H₂O gelöst
(d = 1,00356) α = - 0,390

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{100 (-0,390)}{1 \cdot 1,00356 \cdot 1,07586} = -36,12^\circ$$

Die freie d-Glucosido-d,l-mandelsäure haben wir auf verschiedenen Wegen hergestellt, z. B. durch Verseifung der Tetracetylverbindung mit kalt gesättigter Barytlösung bei 20°. Nach 24-stündiger Einwirkung wird der Baryt quantitativ mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat im Vakuum bei 40° zur Trockene gebracht. Man nimmt in wenig absolutem Alkohol auf, filtriert, dunstet den Alkohol ab und kocht den Rückstand mehrmals mit absolutem Äther aus. Dabei zerfällt er zu einem weissen Krystallpulver, das die reine d-Glucosido-d,l-mandelsäure darstellt. Wir erhielten sie mit 1 Mol. Krystallalkohol (nachgewiesen durch die Jodoform-Reaktion). Die Glucosidomandelsäure ist hygroskopisch, in Wasser, Alkohol und Pyridin leicht löslich, dagegen nur unmerklich löslich in Äther oder Ligroin. *Fehling'sche* Lösung wird auch in der Hitze nicht reduziert, wohl aber kann Emulsin das Glucosid leicht spalten.

Analyse:

0,015635 gr Subst. gaben 0,030485 gr CO₂ und 0,009405 gr H₂O

0,01761 gr Subst. gaben 0,03440 gr CO₂ und 0,01053 gr H₂O

C₁₄H₁₈O₈ · C₂H₆O Ber. C 53,33 H 6,66%

Gef. „ 53,19, 53,29 „ 6,73, 6,68%

Polarisation (in Wasser):

$$[\alpha]_D^{11} = \frac{100 \cdot (-0,308)}{1 \cdot 1,0028 \cdot 1,1034} = -27,83^\circ$$

Auf alkoholfreie Substanz berechnet ist $[\alpha]_D^{11} = -31,87^\circ$.

Andere Präparate gaben spez. Drehungen von $-33,18^\circ$ und $-28,17^\circ$. Wir haben es also auch hier mit einer Mischung der beiden Isomeren d-Glucosido-d-mandelsäure und d-Glucosido-l-mandelsäure zu tun, und nicht mit einem einheitlichen chemischen Individuum.

Die d-Glucosido-d,l-mandelsäure steht zum Prulaurasin, dem β -Glucosid des inaktiven Mandelsäurenitrils, im gleichen Verhältnis wie die Amygdalinsäure zum Amygdalin. Daher möchten wir die d-Glucosido-d,l-mandelsäure Prulaurasinsäure nennen.

d-Glucosido-l-mandelsäure (Säure des l-Mandelnitrilglucosids) und d-Glucosido-d-mandelsäure (Sambunigrinsäure).

Diese beiden Glucoside haben wir durch Verseifung der beiden, oben beschriebenen Tetracetylverbindungen dargestellt. Zur Verseifung kann methylalkoholisches Ammoniak benutzt werden; die Isolierung der Glucosidomandelsäuren erfolgt dann über das Ammonium- und Silbersalz. Oder man verwendet Barytwasser und fällt den überschüssigen Baryt mit Schwefelsäure aus.

Die beiden Glucoside zeigten folgende Drehungswerte:

d-Glucosido-d-Mandelsäure:

0,07694 gr Subst. in 13,4766 gr H₂O (d = 1,00506) $\alpha = +0,295^\circ$

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{100 \cdot (+0,295)}{1 \cdot 1,00506 \cdot 0,57101} = +51,39^\circ.$$

d-Glucosido-l-Mandelsäure:

0,152865 gr Subst. in 14,76446 gr H₂O (d = 1,0062) $\alpha = -1,444^\circ$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{100 \cdot (-1,444)}{1 \cdot 1,00623 \cdot 1,03536} = -138,60^\circ.$$

Beide sind in Wasser äusserst leicht löslich.

Die d-Glucosido-d-mandelsäure belegen wir mit dem Namen Sambunigrinsäure, weil ihr Nitril das in der Natur vorkommende Sambunigrin ist, die d-Glucosido-l-mandelsäure möge aus dem entsprechenden Grund Prunasinsäure heissen.

die Eigenschaften solcher Körper zu studieren. Diese Körper beanspruchen schon deswegen ein gewisses Interesse, weil Anthranilsäurederivate bekanntlich in Pflanzen vorkommen.

Den Tetracetyl-glucoseester der Anthranilsäure und die N-Tetracetyl-glucosido-anthranilsäure haben wir in ganz reinem, schön krystallisiertem Zustand als relativ beständiger Körper kennen gelernt:

Immerhin reduziert die N-Tetracetyl-glucosido-anthranilsäure *Fehling'sche* Lösung beim Kochen, und schon beim längern Erhitzen in verdünntem Alkohol wird sie verändert und zersetzt. Mit den Sauerstoff-glucosiden kann sie sich also in der Beständigkeit nicht messen.

Durch Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak konnten wir einmal ein prachtvoll krystallisierendes Zwischenprodukt fassen, das durch die Analyse als Ammonsalz der N-Monoacetyl-glucosido-anthranilsäure erkannt wurde:

Bei vollkommener Verseifung erhielten wir das Ammonsalz der N-Glucosidoanthranilsäure. Dieses war leider nicht zur Krystallisation zu bringen; es ist äusserst hygroskopisch. Dagegen konnten wir daraus in analysenreinem Zustand das Silbersalz gewinnen.

Zu ganz merkwürdigen Beobachtungen wurden wir geführt, als wir aus den Salzen der N-Glucosidoanthranilsäure die freie Säure gewinnen wollten. Bei der Zerlegung des Silbersalzes in wässriger Aufschlämmung mit Schwefelwasserstoff erhielten wir aus dem Filtrat beim Eindunsten eine nicht einheitliche Masse, die neben unlöslichen Produkten Zucker enthielt. Als wir die Lösung des Ammonsalzes mit Säure eben neutralisierten, trat in wenigen Stunden tiefgreifende Zersetzung ein unter Abscheidung brauner Flocken. Auch die Neutralisation des Bariumsalzes mit Schwefelsäure führte zu gleichartigen Resultaten. Wir müssen

daher daraus den Schluss ziehen, dass die freie N-Glucosido-anthranilsäure überhaupt nicht beständig ist und sich sofort tiefgreifend zersetzt. Nur ihre Salze sind zu fassen.

Daraus erhellt der tiefgreifende Unterschied in den Eigenschaften der Sauerstoffglucoside und der Anthranilsäureglucoside.

Auch der Versuch, das Silbersalz der Glucosidoanthranilsäure durch Jodmethyl in den Glucosidoanthranilsäuremethylester zu verwandeln, missglückte. Der Zuckerrest wurde dabei abgespalten und wir bekamen N-Methylanthranilsäure.

Experimentelles.

N-Tetracetyl-glucosido-anthranilsäure.

Anthranilsaures Silber wurde erhalten durch Vereinigung einer heissen, verdünnt-alkoholischen Lösung von 1 Mol. Anthranilsäure mit einem Mol. einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von Silbernitrat und nachherigem Zufügen von 1 Mol. Ammoniak. Das sofort ausfallende Silbersalz wurde abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen.

20,5 gr anthranilsaures Silber und 34,5 gr Acetobromglucose werden im Mörtel innig verrieben, mit 150 cm³ Toluol übergossen und die Aufschlammung 1—2 Minuten zum Sieden erhitzt. Der Umsatz vollzieht sich schnell, gelbes Bromsilber scheidet sich ab. Man nutsch heiss davon ab, kühlt die Toluollösung gut ab und extrahiert sie erst mit 100 cm³, dann noch dreimal mit je 50 cm³ gut gekühltem, 1/20/igem Ammoniak. Die ammoniakalischen Auszüge werden filtriert und sogleich mit Salzsäure schwach kongo-sauer gestellt. Dabei fällt die Tetracetyl-glucosido-anthranilsäure aus, manchmal erst amorph und schmierig, manchmal direkt krystallinisch. Beim kurzen Stehen und Kühlen wird das Präparat immer krystallinisch. Es wird dann abgenutscht, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Das Umkrystallisieren erfolgte in 50 cm³ heissem Alkohol. Diese Operation soll möglichst rasch ausgeführt werden, weil sich die Verbindung beim längern Kochen der alkoholischen Lösung teilweise zersetzt. Ausbeute 3,5 gr reine Substanz.

Die N-Tetracetyl-glucosidoanthranilsäure krystallisiert in weissen Nadeln. In Wasser sehr schwer, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich. Smp. 181°.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

0,1767 gr Subst. gaben 0,3469 gr CO₂ und 0,0887 gr H₂O.

0,1982 gr Subst. nach Kjeldahl verbrannt erforderten 2,3 cm³ 0,2-n. Säure

0,00792 gr Subst. gaben 0,217 cm³ N₂ (17°, 725 mm).

C₂₁H₂₅O₁₁N Ber. C 53,91 H 5,44 N 3,00%

Gef. „ 53,54 „ 5,62 „ 3,25, 3,08%.

Bestimmung des Drehungsvermögens (in Essigester):

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{100 \cdot (-0,416) \cdot 10,6574}{1 \cdot 0,0769 \cdot 0,9024} = -63,89^\circ.$$

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{100 \cdot (-0,446) \cdot 11,1270}{1 \cdot 0,0873 \cdot 0,9025} = -62,99^\circ.$$

Tetracetylglucoseester der Anthranilsäure.

Bei der eben beschriebenen Darstellung der N-Tetracetyl-glucosidoanthranilsäure fällt beim Ausziehen der Toluollösung mit Ammoniak ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der durch Abnutschen von der Lösung getrennt wurde. Durch Eindunsten der Toluollösung (nach der Extraktion mit Ammoniak) scheidet sich ebenfalls ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Beide Niederschläge bestehen aus dem Tetracetylglucoseester der Anthranilsäure. Um die Verbindung von allfällig noch anhaftender N-Tetracetyl-glucosido-anthranilsäure zu befreien, wird sie noch einmal mit $\frac{1}{2}$ 0/igem, eiskalten Ammoniak ausgewaschen, dann mit Wasser ausgespült und aus viel heissem Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, umkrystallisiert.

Anthranilsäure-tetracetylglucoseester ist unlöslich in Wasser, Natronlauge, Ammoniak und Äther, leichter löslich in heissem Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform. Smp. 177°.

Analyse: 0,01158 gr Subst. gaben 0,299 cm³ N₂ (13°, 726 mm).

C₂₁H₂₅O₁₁N Ber. N 3,00%

Gef. „ 2,94%.

Bestimmung des Drehungswertes (in Chloroform).

$$[\alpha]_D^{11} = \frac{(-0,715) \cdot 22,2193}{1 \cdot 1,480 \cdot 0,1847} = -58,12^\circ.$$

N-Acetyl-d-glucosido-anthranilsaures Ammon.

2,5 gr N-Tetracetyl-d-glucosido-anthranilsäure wurden mit 20 cm³ 5-n. methylalkoholischen Ammoniak übergossen und diese Mischung gut verkorkt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 15°) aufbewahrt. Die Substanz ging innert einigen Stunden in Lösung. Nach 24stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuumexsikkator eingedunstet. Als die Lösung auf ca. $\frac{1}{3}$ eingeengt war, krystallisierten bei einem Versuch prachtvolle, wasserklare, derbe Krystalle aus, die abgenutscht, mit Methylalkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet wurden. Nach der Analyse lag das Ammonsalz der N-Acetyl-d-glucosido-anthranilsäure vor:

0,012995 gr Subst. gaben 0,024050 gr CO₂ und 0,006845 gr H₂O

0,01610 gr Subst. gaben 1,099 cm³ N₂ (13°, 726 mm)

0,01399 gr Subst. gaben 0,918 cm³ N₂ (13°, 726 mm).

C ₁₆ H ₂₂ O ₈ N ₂	Ber. C 50,27	H 6,19	N 7,82%
Gef. „	50,48	„ 5,92	„ 7,78, 7,48%

Unsere Verbindung ist hygroskopisch. Schmilzt bei 80—85° (unter Braunfärbung). *Fehling'sche* Lösung wird durch sie reduziert.

Bei andern Verseifungsversuchen konnte dieses interessante Zwischenprodukt leider nicht mehr gefasst werden. Die Verseifung führte gleich weiter bis zum

N-d-Glucosido-anthranilsauren Ammon.

Die Verseifung wurde also in der eben beschriebenen Weise mit methylalkoholischem Ammoniak ausgeführt. Nachher brachten wir die Flüssigkeit im Vakuumexsikkator zur Trockene und erhielten so einen zähen Rückstand. Dieser wurde mehrere Male mit Essigester, schliesslich mit Äther ausgekocht, wobei er fest wurde. Er stellt jedenfalls das ziemlich reine Ammonsalz der

N-d-Glucosido-anthranilsäure dar, ist sehr hygroskopisch und in Wasser äusserst löslich. Auch in Alkohol löst sich dieses Ammonsalz leicht auf. *Fehling'sche* Lösung wird reduziert.

Bestimmung des Drehungswertes (in Wasser).

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{100 \cdot (-1,213) \cdot 10,5433}{0,1487 \cdot 1,004} = -85,66^\circ.$$

Wird die Lösung unseres Ammoniums Salzes ganz schwach angesäuert, so sinkt die Drehung momentan auf $[\alpha]_D^{14} = -44,78^\circ$, und in wenigen Stunden haben sich braune Flocken ausgeschieden, ein Zeichen der tiefgreifenden Zersetzung. Andere Versuche, die Glucosidoanthranilsäure zu isolieren, haben wir im theoretischen Teil erwähnt; sie scheiterten alle an der Zersetzlichkeit der Verbindung.

N-d-Glucosido-anthranilsaures Silber.

Diese Verbindung gewannen wir, indem wir das Ammoniumsalz der N-d-Glucosido-anthranilsäure in ca. 70 %igem Alkohol lösten und dazu tropfenweise eine alkoholische Lösung von Silbernitrat unter gutem Rühren fliessen liessen (etwas weniger als die berechnete Menge Silbernitrat). Dabei fiel das Silbersalz in weissen Flocken aus. Es wurde abgenutscht, mit 90 %igem Alkohol und schliesslich mit Äther ausgewaschen. In Wasser ist es löslich, scheint sich aber in Berührung mit Wasser allmählich zu zersetzen (Schwarzfärbung).

Analyse:

0,0101 gr Subst. gaben 0,311 cm³ N₂ (13°, 715 mm)

0,01669 gr Subst. gaben 0,00685 gr AgCl

C₁₃H₁₆O₇·NAg Ber. N 3,44 Ag 26,50 %

Gef. „ 3,43 „ 26,19 %

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.