

Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium
der Technischen Hochschule Hannover.

Ueber die Birotation der Glucose;

von *Robert Behrend* und *Paul Roth*.

(Eingelaufen am 23. Januar 1904.)

Die merkwürdige, zuerst im Jahre 1846 von Dubrunfaut an wässrigen Lösungen von Traubenzucker aufgefundene Erscheinung der Birotation oder Multirotation hat zu einer Reihe verschiedener Erklärungsversuche Veranlassung gegeben. Die Literatur ist von Landolt, *Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen*, II. Aufl. (1898) Seite 243 zusammengestellt. Man nahm zunächst an, dass der hochdrehende Traubenzucker aus Molekülcomplexen bestehe, welche in Lösung allmählich in einfachere Moleküle von geringerem Drehungsvermögen zerfielen. Diese Erklärung wurde jedoch unhaltbar, als Brown und Morris sowie Arrhenius nachwiesen, dass der Traubenzucker bereits in der frisch bereiteten Lösung dasselbe der Formel $C_6H_{12}O_6$ entsprechende Molekulargewicht besitzt, wie in denjenigen, welche das niedrige constante Drehungsvermögen angenommen haben. Neuerdings hat allerdings W. A. Roth¹⁾ ein geringes Ansteigen der Gefrierpunktsdepression mit abnehmendem Drehungsvermögen beobachtet; doch hält er sich nicht für berechtigt, daraus auf eine Abnahme des Molekulargewichtes zu schliessen.

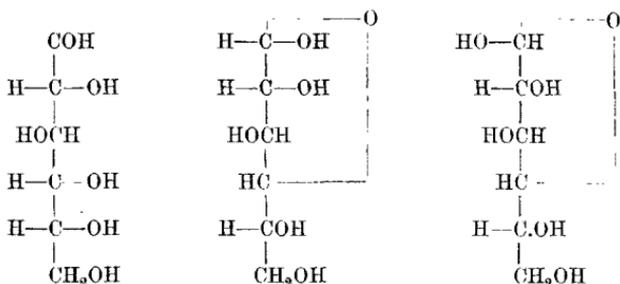
Andere Forscher führten die Birotation auf das verschiedene Drehungsvermögen krystallisirter und amorpher Glucose zurück, von denen erstere in den stark, letztere in den schwach drehenden Lösungen anzunehmen sei.

Nach Béchamp, Tollens, E. Fischer und Jacobi ist die Erscheinung durch Bildung von Hydraten zu erklären und

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. **13**, 552.

zwar besitzt nach Tollens das Hydrat, nach Fischer gerade das Anhydrid der Glucose das grössere Drehungsvermögen.

Man hat nun für die Glucose wegen des Ausbleibens der für die Aldehyde charakteristischen Reaction mit fuchsinschwefeliger Säure neben der Aldehydformel die sogenannte äthylenoxydartige oder Lactonformel in Betracht gezogen, welche ihrerseits wieder die Existenz zweier stereoisomerer Formen voraussehen lässt:



Nach van't Hoff, Lobry de Bruyn und van Ekenstein, E. O. v. Lippmann, Trey²⁾, Hudson³⁾ und Lowry⁴⁾ ist die Multiration der Glucose und anderer Zucker dem Vorhandensein verschiedener Isomeren im Sinne dieser Formeln in den Lösungen von verschiedenem Drehungsvermögen zuzuschreiben. Meist wird dabei angenommen, dass sich mit der Constanz des Drehungsvermögens ein Gleichgewicht zwischen mehreren Formen herstellt.

Besondere Berücksichtigung hat diese Hypothese gewonnen, seitdem es Tanret gelungen ist, verschiedene krystallisirte Modificationen der Glucose⁵⁾ und anderer Zucker⁶⁾ darzustellen.

Eine Arbeit von E. Frankland Armstrong, welcher dieselben Anschauungen vertritt, wird weiter unten besprochen werden.

²⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. **18**, 218; **22**, 462; **46**, 718.

³⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. **44**, 487.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. **83**, 1314.

⁵⁾ Compt. rend. **120**, 1060; Bull. Soc. chim. [3] **13**, 728; **15**, 359.

⁶⁾ Bull. Soc. chim. [3] **13**, 625; **15**, 195.

Die hier beschriebenen Versuche wurden in der Absicht angestellt, weitere Anhaltspunkte für die Beantwortung der Frage nach der Ursache der Birotation der Glucose zu gewinnen.

Zunächst ergab sich dabei, dass Glucose auch in Pyridinlösung Birotation zeigt.

I. 1,0808 g wasserfreie Glucose vom Schmelzp. 143—146° wurden in 24,3696 g käuflichem Pyridin, das über Kalihydrat destillirt war und keine Drehung der Polarisationssebene bewirkte, bei 0° gelöst. Die Drehung wurde im 2 dm-Rohre bei Zimmertemperatur bestimmt.

Specificsches Gewicht der Lösung (Zimmertemperatur) = 0,9926.

α_D nach 3 Stunden = 10,78°; $[\alpha]_D = 127,87$

α_D „ 24 „ = 6,00° (constant); $[\alpha]_D = 71,17$

α_D „ $\frac{3}{4}$ stündigem Erwärmen
auf 100° (im 1 dm-Rohre
gemessen) = 3,00° „ $[\alpha]_D = 71,17$.

II. 1,002 g Glucose in 24,84 Pyridin bei 0° gelöst. Spec. Gew. 0,9936.

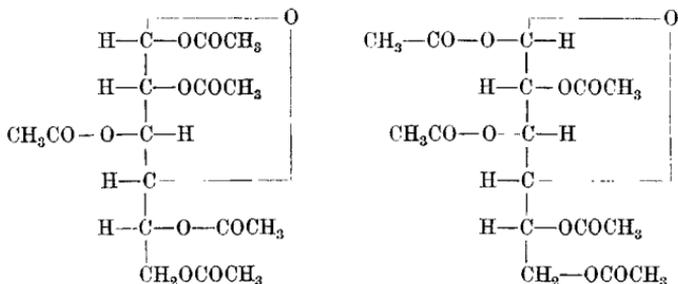
α_D möglichst bald nach der Lösung = 10,70°; $[\alpha]_D = 138,88$

α_D nach 24 Stunden = 5,47° (constant); $[\alpha]_D = 70,89$.

Die Birotation der wasserfreien Glucose in Pyridinlösung widerlegt alle Hydrattheorien, wenn man nicht annehmen will, dass sich das Pyridin in analoger Weise wie Wasser an die Glucosemolekel anlagert und es gewinnen diejenigen Theorien an Wahrscheinlichkeit, nach denen die Glucose in den Lösungen von verschiedenem Drehungsvermögen in verschiedenen isomeren Formen vorhanden ist.

In der That lassen sich nun die Glucosen von verschiedenem Drehungsvermögen in Beziehung setzen zu den beiden Glucosepentacetaten: α -Pentacetat vom Schmelzp. 110° bis 111° und β -Pentacetat vom Schmelzp. 130—131°, welche wohl sicher als stereoisomer anzusehen sind im Sinne der Formeln ⁷⁾

⁷⁾ Tanret, Bull. Soc. chim. [3] **13**, 268, hat ausser diesen beiden Acetaten noch ein γ -Pentacetat, welches bei 86° schmilzt, beschrieben. Wir sind diesem Körper nicht begegnet, bei etwa der genannten Temperatur schmelzende Präparate erwiesen sich stets als Gemische von α - und β -Acetat.



Digerirt man nämlich wasserfreie Glucose vom Schmelzpunkt 143—146°, welche in Wasser oder Pyridin gelöst das hohe Drehungsvermögen zeigt, bei 0° in Gegenwart von Pyridin mit Essigsäureanhydrid⁸⁾, so erhält man ein Product vom Schmelzp. 103—107°, aus welchem sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in guter Ausbeute reines α -Pentacetat (Schmelzpunkt 110—111°) gewinnen lässt.

1) 1,8 g reine Glucose wurden mit 10 g Pyridin, das über Kaliumhydroxyd destillirt war, und 7 g Essigsäureanhydrid acht Stunden bei 0° digerirt. Nachdem die Lösung in Wasser gegossen war, wurden die abgeschiedenen Krystalle nach einiger Zeit abfiltrirt und aus heissem absoluten Alkohol zweimal umkrystallisirt. Erhalten wurden 1,3 g α -Pentacetat vom Schmelzpunkt 110—111°.

2) Bei einem zweiten Versuche wurde wie oben verfahren, die Lösung nach achtstündigem Digeriren bei 0° aber nicht sofort in Wasser gegossen, sondern noch zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Es zeigte sich, dass die gebildete α -Pentacetylglucose bei gewöhnlicher Temperatur nicht in das stereoisomere β -Pentacetat umgewandelt wurde. Das erhaltene Rohproduct wog 2,8 g; hieraus konnte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol 1,7 g reine α -Pentacetylglucose gewonnen werden.

⁸⁾ Auf den glatten Verlauf der Acetylirung bei Gegenwart von Pyridin haben Verley und Bölsing, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3354, hingewiesen.

Erwärmen und Stehenlassen nach dem Acetyliren scheint die Ausbeute zu erhöhen:

3) 1,8 g Glucose wurden mit 10 g Pyridin und 7 g Essigsäureanhydrid 30 Stunden bei 0° digerirt, 0,2 g Glucose blieben ungelöst. Die Lösung wurde 16 Stunden auf 50—55° erwärmt und schliesslich in Wasser gegossen. Das Rohproduct (2,8 g) wurde endlich aus absolutem Alkohol zweimal umkrystallisirt und 1,8 g reines α -Pentacetat erhalten.

4) Derselbe Versuch wurde in etwas abgeänderter Form angestellt. Die bei 0° acetylrte Lösung wurde nach dem Erwärmen auf 50—55° noch 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur gehalten. Erhalten wurden aus 1,6 g Glucose 3,2 g Rohproduct und hieraus nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol 2,05 g reines α -Pentacetat.

Durch Erhitzen am Rückflusskühler nach der Acetylrung wurde die Ausbeute verringert.

5) 1,6 g Glucose wurden mit 10 g Pyridin und 7 g Essigsäureanhydrid bei 0° behandelt. Die Lösung wurde alsdann 18 Stunden auf dieser Temperatur gehalten und schliesslich am Rückflusskühler zehn Minuten erhitzt. Aus dem erhaltenen Rohproducte (2,6 g) konnten nur 1,25 g reines α -Pentacetat gewonnen werden.

6) 9 g reine Glucose wurden mit 50 g Pyridin und 35 g Essigsäureanhydrid bei 0° 12 Stunden digerirt, bis alles gelöst war und dann mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur gehalten. Das Rohproduct (16,9 g) schmolz bei circa 92—105°, nach dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol wurden 10,4 g reine α -Pentacetylglucose vom Schmelzp. 110° bis 111° erhalten. Die alkoholischen Mutterlaugen wurden im Vacuum verdampft. Der Rückstand betrug 5,3 g.

7) 7,5 g reine Glucose wurden mit 50 g Pyridin und 35 g Essigsäureanhydrid bei 0° $4\frac{1}{2}$ Stunden geschüttelt; die Lösung wurde drei Tage bei 0° gehalten, sechs Stunden auf 50—55° erhitzt und schliesslich 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Rohproduct wog 14,6 g, der Schmelz-

punkt lag bei $104-107^{\circ}$. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden 10,7 g reine α -Pentacetylglucose erhalten. Die alkoholischen Mutterlaugen wurden im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft; der erhaltene Rückstand betrug 3,27 g.

8) 7,5 g Glucose wurden bei 0° mit 35 g Essigsäureanhydrid und 50 g Pyridin vier Stunden geschüttelt und 20 Stunden auf 0° gehalten; die Lösung wurde dann sofort in Wasser gegossen. Aus dem erhaltenen Rohproducte (14,7 g) vom Schmelzp. $103-107^{\circ}$ wurden nach zweimaligem Umkrystallisiren 11,3 g reine α -Pentacetylglucose gewonnen. Durch Eindampfen der alkoholischen Mutterlaugen wurden 3,2 g Rückstand erhalten.

Bei obigen Versuchen war die Glucose im festen Zustande direct mit Pyridin und Essigsäureanhydrid digerirt worden; es zeigte sich, wie zu erwarten war, dass eine Lösung des birotirenden Traubenzuckers in Pyridin sofort bei 0° acetylirt, auch die α -Pentacetylglucose ergibt:

9) 6 g reine Glucose wurden mit 85 ccm Pyridin zwei Stunden bei 0° geschüttelt; die Lösung wurde vom unveränderten Traubenzucker abfiltrirt und die Drehung derselben bestimmt. Dieselbe betrug im 1 dm-Rohre $6,02^{\circ}$ und sank nach einem Tage auf $3,55^{\circ}$. In 20 ccm der hoch drehenden Glucoselösung wurden bei 0° 6 g Essigsäureanhydrid eingetragen. Nach zweitägigem Stehen der Lösung wurden aus 1,01 g Glucose 1,1 g Rohproduct vom Schmelzp. $107-109^{\circ}$ und hieraus durch zweimaliges Umkrystallisiren 0,7 g α -Pentacetylglucose vom Schmelzpunkt $110-111^{\circ}$ erhalten.

Unterwirft man jedoch die Pyridinlösung einer Glucose, welche durch Erhitzen oder Stehen das constante niedrige Drehungsvermögen angenommen hat, nach dem Erkalten auf 0° der Einwirkung des Essigsäureanhydrids, so erhält man ein Rohproduct, aus welchem sich, allerdings erst durch öfter wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und in ziemlich geringer Menge, β -Glucosepentacetat vom Schmelzp. $130-131^{\circ}$

isoliren lässt. Zu dem gleichen Rohproducte gelangt man, wenn man feste Glucose mit Pyridin und Essigsäureanhydrid erhitzt.

1) 1,8 g Glucose wurden in 20 g heissem Pyridin, das über Kaliumhydroxyd destillirt war, gelöst und dann $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, um die Drehung der Lösung constant zu machen. Nach dem Erkalten wurden bei 0° vorsichtig 7 g Essigsäureanhydrid eingetragen und die Lösung sieben Stunden auf dieser Temperatur gehalten und dann in Wasser gegossen. Es schied sich anfangs ein Oel ab, das aber sehr bald erstarrte. Die erhaltenen Krystalle wurden mit Wasser mehrmals durchgeknetet und schliesslich aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Erhalten wurden 2,8 g Rohproduct vom Schmelzpt. $92-114^{\circ}$ und hieraus nach siebenmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol nur 0,2 g reine β -Pentacetylglucose vom Schmelzpt. $130-131^{\circ}$.

2) Ein zweiter Versuch, der unter denselben Bedingungen angestellt war, ergab 2,92 g Rohproduct vom Schmelzpt. 90° bis 116° aus 1,8 g Glucose und nach siebenmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol nur 0,26 g reines β -Pentacetat.

Längeres Stehen der Lösung nach dem Acetyliren scheint die Ausbeute an β -Pentacetat zu erhöhen, wie aus Folgendem hervorgeht:

3) 1,8 g reine Glucose wurden mit 20 g Pyridin gekocht; nach dem Abkühlen der Lösung auf 0° und Eintragen von 7 g Essigsäureanhydrid wurde dieselbe 12 Stunden bei 0° und sechs Tage bei gewöhnlicher Temperatur gehalten. Aus dem Rohproducte (2,5 g) vom Schmelzpt. $87-115^{\circ}$ konnten nach fünfmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol 0,55 g reine β -Pentacetylglucose gewonnen werden.

4) 1,8 g reine Glucose wurden in 20 g Pyridin in der Hitze gelöst. Nach dem Abkühlen auf 0° wurden bei 0° 7 g Essigsäureanhydrid eingetragen und mehrere Stunden bei 0° und drei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Erhalten wurden 2,45 g Rohproduct und hieraus nach fünfmaligem Umkrystallisiren 0,8 g β -Pentacetat vom Schmelzpt. $130-131^{\circ}$.

Bei den soeben beschriebenen Versuchen war die Glucose, deren Drehung durch Erhitzen constant geworden war, acetylirt worden; es zeigte sich, dass eine Lösung von Glucose in Pyridin, deren Drehung nach 24 stündigem Stehen constant geworden ist, bei 0° mit Essigsäureanhydrid behandelt, auch die β -Pentacetylglucose ergibt.

5) 8 g Traubenzucker wurden mit 80 g = 85 ccm Pyridin $2\frac{1}{2}$ Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt; die ungelöste Substanzmenge (2 g) wurde abfiltrirt. Nach Sinken der Drehung von 15,36° auf 8,42°, gemessen im 2 dm-Rohre, wurden in 20 ccm der Lösung, enthaltend 1,4 g Glucose, bei 0° 6 g Essigsäureanhydrid eingetragen. Nach 12 stündigem Stehen bei 0° wurde die Lösung in Wasser gegossen. Das Rohproduct betrug 1 g; nach viermaligem Umkrystallisiren konnten 0,3 g reines β -Pentacetat gewonnen werden.

6) Ebenso wurden 4,3 g Glucose in 85 ccm Pyridin gelöst. In 20 ccm der Lösung wurden nach Eintritt constanten Drehungsvermögens bei 0° 5 g Essigsäureanhydrid eingetragen. Die Lösung wurde 30 Stunden bei 0° und zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur gehalten. Nachdem noch zehn Minuten am Rückflusskühler erhitzt war, wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und wie oben verfahren. Es wurden 0,9 g Rohproduct vom Schmelzp. 92—115° aus 1,01 g Glucose und hieraus durch viermaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol 0,3 g β -Pentacetylglucose vom Schmelzp. 129—131° erhalten.

7) Ferner wurden 8 g reine Glucose in 100 g Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Nach Constantwerden der Drehung wurden 35 g Essigsäureanhydrid bei 0° eingetragen. Die Lösung wurde 12 Stunden auf 0° und mehrere Tage auf Zimmertemperatur gehalten. Das durch Wasser ausgefällte Rohproduct wog 12,5 g; Schmelzp. 92—110°. Nach siebenmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden 3,8 g reines β -Pentacetat gewonnen. Die alkoholischen Mutterlaugen wurden im Vacuum über Schwefelsäure verdampft. Der Rückstand wog 8,1 g.

8) 3,1 g Glucose wurden mit 100 g Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Nach Constantwerden der Drehung wurde die Lösung bei 0° mit 35 g Essigsäureanhydrid versetzt und 12 Stunden bei 0° und acht Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Aus dem Rohproducte (13,4 g; Schmelzp. 92—110°) wurden nach sechsmaligem Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol 4,2 g reines β -Pentacetat erhalten. Die alkoholischen Mutterlaugen wurden eingedampft und 8,4 g Substanz gewonnen.

9) 7 g Glucose wurden mit 100 g Pyridin bei Zimmer-temperatur geschüttelt. Nachdem eine geringe Menge ungelöster Substanz abfiltrirt war, wurde nach Constantwerden der Drehung bei 0° acetylirt, die Lösung 24 Stunden auf 0° gehalten und dann sofort mit Wasser versetzt. Rohproduct 9,0 g vom Schmelzp. 92—112°. Nach siebenmaligem Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol wurden 2,6 g reine β -Pentacetylglucose erhalten. Der aus den alkoholischen Mutterlaugen gewonnene Rückstand betrug 5,4 g.

Wie schon oben angegeben, erhält man dasselbe bei circa 92—115° schmelzende Rohproduct, wenn man feste Glucose mit Pyridin und Essigsäureanhydrid kocht.

10) 1,8 g Glucose wurden mit 10 g Pyridin und 7 g Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht, bis dieselbe gelöst war. Nachdem die Lösung noch zehn Minuten am Rückflusskühler erhitzt war, wurde mit Wasser versetzt. Das abgeschiedene Oel erstarrte bald. Die erhaltene Masse wurde mehrmals mit Wasser durchgerührt und aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Erhalten wurde 1 g reine β -Pentacetylglucose.

11) Genau auf dieselbe Weise konnten aus 3,6 g Glucose nur 3,94 g Rohproduct und hieraus nach fünfmaligem Umkrystallisiren 1,2 g reines β -Pentacetat gewonnen werden. Die Ausbeute an β -Verbindung ist also hier eine sehr geringe. Auch durch längeres Erhitzen wurde dieselbe nicht verbessert, sondern verringert, wie aus Folgendem hervorgeht:

12—15) 1,8 g Glucose wurden mit 10 g Pyridin und 7 g Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Nachdem noch zehn Minuten am Rückflusskühler erhitzt war, wurde die Lösung (nach dem Erkalten) in Wasser gegossen. Die erhaltenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Es wurden nur 0,47 g reine β -Pentacetylglucose gewonnen. Bei drei anderen Versuchen wurde nach dem Eintragen von Essigsäureanhydrid in die erhitzte Glucoselösung nicht weiter gekocht, sondern die Lösung nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Erhalten wurden aus 1,8 g Glucose 0,85 g reine β -Verbindung, im zweiten Falle 2,72 g Rohproduct und hieraus 1,1 g reines β -Pentacetat und schliesslich 3,3 g Rohproduct, hieraus nach fünfmaligem Umkrystallisiren 1,4 g reine β -Pentacetylglucose.

Im Folgenden ist eine Uebersicht über die angestellten Versuche gegeben.

I. Acetylrung der Glucose mit dem hohen Drehungsvermögen bei 0°:

1)	1,8 g	Glucose	ergaben	1,3 g	α -Pentacetylglucose
2)	1,8 g	„	„	1,7 g	„
3)	1,8 g	„	„	1,8 g	„
4)	1,6 g	„	„	2,05 g	„
5)	1,6 g	„	„	1,25 g	„
6)	9 g	„	„	10,4 g	„
7)	7,5 g	„	„	10,7 g	„
8)	7,5 g	„	„	11,3 g	„
9)	1,01 g	„	„	0,7 g	„

Im Mittel wurden an reiner α -Verbindung 48,99 pC. der theoretisch möglichen Menge erhalten.

II. Acetylrung der Glucose mit der constanten niedrigen Drehung:

a. Acetylrung der Glucose bei 0° nach Constantwerden der Drehung durch Erhitzen.

1)	1,8 g	Glucose	ergaben	0,2 g	β -Pentacetat
2)	1,8 g	„	„	0,26 g	„
3)	1,8 g	„	„	0,55 g	„
4)	1,8 g	„	„	0,8 g	„

b. Acetylierung der Glucose bei 0° nach Constantwerden der Drehung durch längeres Stehen der Lösung:

5)	1,4 g	Glucose	ergaben	0,3 g	β -Pentacetylverbindung
6)	1,01 g	"	"	0,3 g	"
7)	8 g	"	"	3,8 g	"
8)	8,1 g	"	"	4,2 g	"
9)	5,8 g	"	"	2,6 g	"

c. Acetylierung der Glucose in der Hitze:

10)	1,8 g	Glucose	ergaben	1 g	β -Pentacetat
11)	3,6 g	"	"	1,2 g	"
12)	1,8 g	"	"	0,47 g	"
13)	1,8 g	"	"	0,85 g	"
14)	1,8 g	"	"	1,1 g	"
15)	1,8 g	"	"	1,4 g	"

Im Mittel wurden an reinem β -Pentacetat 18,03 pC. der berechneten Ausbeute erhalten.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass krystallisirte bei 146° schmelzende Glucose sowie deren hochdrehende Lösung in Pyridin, bei 0° acetyliert, ganz vorwiegend α -Pentacetat (in reinem Zustande isolirt im Maximum 70 pC., im Mittel 49 pC. berechneten Menge) liefert, diejenige Modification der Glucose jedoch, welche in den Lösungen von constantem niedrigen Drehungsvermögen vorhanden ist, unter denselben Bedingungen acetyliert, ein Product, aus welchem sich nur β -Pentacetylglucose isoliren lässt, aber in bedeutend geringerer Menge (im günstigsten Falle 36 pC., im Mittel 18 pC. der berechneten Menge), als im ersteren Falle an α -Pentacetat gewonnen wird.

Am einfachsten würden sich diese Thatsachen durch die Annahme erklären lassen, dass die Glucose Lactonconstitution besitzt und dass der bei 146° schmelzenden Glucose, welche auch in den hochdrehenden Lösungen anzunehmen ist, dieselbe Configuration zukommt, wie dem α -Pentacetat, dass aber die Lösungen von constantem Drehungsvermögen ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch der dem α - und β -Pentacetat entsprechenden Stereoisomeren enthalten.

Die beiden stereoisomeren Modificationen mögen als α - und β -Glucose bezeichnet werden. Nach dem Drehungsvermögen zu urtheilen, entsprechen sich Tanrets und unsere α -Glucose, seine γ - unserer β -Glucose, während seine β -Glucose vielleicht ein Gemisch von α - und β -Glucose nach unserer Bezeichnung darstellt.

Für die Annahme, dass die Lösungen von constantem Drehungsvermögen ein Gemisch von α - und β -Glucose enthalten, spricht die Beobachtung, dass die Ausbeuten an reinem β -Pentacetat stets recht gering sind, obwohl deren Isolirung aus dem in reichlicher Menge entstehenden Rohproducte viel leichter sein müsste, als die des beträchtlich leichter löslichen α -Pentacetates.

Sehr wohl verständlich wird auch eine von Lobry de Bruyn⁹⁾ hervorgehobene Thatsache. Nach ihm „krystallisirt aus einer (Glucose-) Lösung mit $[\alpha]_D = 53^\circ$ ein Körper als Anhydrid oder Hydrat mit in Lösung einem $[\alpha]_D = 106^\circ$; es krystallisirt also ein Körper aus einer Lösung, von der wir mit Gewissheit sagen dürfen, dass sie den Körper als solchen nicht enthält“.

Nimmt man nun aber an, dass die stark drehende α -Glucose im Gleichgewichtszustande in grösserer Menge vorhanden ist oder geringere Löslichkeit oder grössere Krystallisationsfähigkeit besitzt, als die β -Glucose, so wird sie zuerst auskrystallisiren, sich in der Lösung aber stets neu bilden, indem sich das gestörte Gleichgewicht wieder herstellt. Die Annahme de Bruyn's, dass die Lösung den auskrystallisirenden Körper nicht enthalten kann, bedarf also einer schärferen Präcisirung.

Zu genau denselben Schlüssen, wie wir, kommt E. Frankland Armstrong¹⁰⁾ in einer sehr interessanten Abhandlung, von welcher wir erst nach Abschluss der vorliegenden Arbeit¹¹⁾

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 3081.

¹⁰⁾ Proc. chem. Soc. **19**, 209; Journ. chem. Soc. **83**, 1305.

¹¹⁾ Als Dissertation am 1. November 1903 bei der hiesigen Hochschule eingereicht.

Kenntniss erhielten. Armstrong hydrolysiert α -Methylglucosid durch Maltose und erhält eine Glucoselösung, deren Drehungsvermögen auf Zusatz von Ammoniak erniedrigt wird. Die Drehung der Lösung, welche bei der Spaltung von β -Methylglucosid durch Emulsin entsteht, steigt auf Zusatz von Ammoniak an. Armstrong folgert daraus, dass den α -Glucosiden die gewöhnliche, krystallisirte, hochdrehende Glucose, die er als α -Glucose bezeichnet, entspricht, den β -Glucosiden aber eine niedrig drehende β -Glucose, vermuthlich identisch mit Tanrets γ -Glucose, und dass die constant drehende Glucoselösung ein Gemisch beider Glucosen, die er ebenfalls als stereoisomere lactonartige Körper anspricht, enthält.

Da nun α - und β -Glucosepentacetat zweifellos dem α - und β -Methylglucosid entsprechen¹²⁾, so ergänzen sich Armstrong's und unsere Arbeit in höchst willkommener Weise. Armstrong baut α - und β -Glucoside zu den entsprechenden Glucosen ab, während wir aus den letzteren α - und β -Pentacetat, von denen aus man wieder zu den α - und β -Glucosiden gelangen kann, aufbauen.

Bemerkt sei übrigens, dass es immer noch nicht ganz ausgeschlossen ist, dass etwa die α -Glucose den Aldehydzustand darstellt und dass die constant drehende Lösung ein Gemisch der beiden stereoisomeren Lactonformen, möglicherweise gar noch mit Aldehydglucose oder ein Gemisch der letzteren mit β -Glucose enthält.

Hierdurch würde die von Jacobi¹³⁾ beobachtete Thatsache erklärt werden, dass eine Glucoselösung gleich nach der Herstellung leichter mit Phenylhydrazin reagirt, als nach längerem Stehen. Andererseits müsste man dann aber die nicht eben wahrscheinliche Annahme machen, dass die Aldehydglucose bei der Acetylierung ganz oder fast ausschliesslich in diejenige Lactonglucose umgelagert wird, welche dem α -Pentacetat entspricht.

¹²⁾ E. Fischer und Armstrong, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2885.

¹³⁾ Diese Annalen **272**, 170.

Untersuchung der Nebenproducte.

Die Ausbeute bei der Acetylirung der Glucose entsprach meist nicht der theoretisch möglichen; aus der hochdrehenden Lösung wurden im Mittel 79 pC., aus der schwachdrehenden 66 pC. der berechneten Menge erhalten. Möglicherweise sind die Verluste durch das Vorhandensein unvollständig acetylirter, in wässrigem Pyridin löslicher Glucosederivate bedingt.

Beim Umkrystallisiren wurden dann an reinem α -Pentacetat 61—77 pC., im Mittel 64 pC., an reinem β -Pentacetat 7—42 pC., im Mittel 28 pC. des Rohproductes gewonnen.

Ist nun die oben entwickelte Ansicht richtig, so mussten die Mutterlaugen von der Reindarstellung des β -Pentacetates ein Gemisch von α - und β -Acetat, möglicherweise neben unbekanntem Verunreinigungen enthalten. Ebenso war es wahrscheinlich, dass die beim Umkrystallisiren des α -Acetates fallenden Laugen dasselbe Gemisch enthielten, da die Isomerisation der α -Glucose jedenfalls sofort nach Eintritt der Lösung beginnt.

Verdampft man die alkoholischen Laugen im Vacuum über Schwefelsäure, so bekommt man eine theils sehr fein krystallinische, theils amorph erscheinende Masse, welche bei 86—112° schmilzt und in welcher durch die mikrokrystallographische Untersuchung das Vorhandensein der beiden Acetate nicht sicher nachzuweisen ist. Aus diesen Gemischen einheitliche Stoffe zu isoliren, gelang nicht; übrigens verhielten sie sich genau wie Gemische, welche durch Lösen von reinem α - und β -Acetat in Alkohol und Verdampfen im Vacuum hergestellt waren.

Der Vergleich der Löslichkeit und des Drehungsvermögens solcher aus reinen Acetaten bereiteten Gemische in 95 procentigem Alkohol mit den entsprechenden Eigenschaften der bei der Acetylirung erhaltenen ergab innerhalb der Versuchsfehler Uebereinstimmung. Allerdings sind die letzteren ziemlich beträchtlich, da sich die Löslichkeit mit der Temperatur stark ändert (Versuch V). Ferner scheint sich beim Einengen der

Lösungen solcher Gemische ein Theil der Substanz in amorpher Form abzuschneiden und dann leichter löslich zu sein, oder es entstehen geringe Mengen von Verunreinigungen, welche die Löslichkeit erhöhen. Versuch VI.

*Löslichkeitsbestimmungen des Gemisches von reiner
 α - und β -Pentacetylglucose.*

Reine, krystallisirte, fein gepulverte β -Pentacetylglucose wurde mit 95 procentigem Alkohol sechs Stunden in einem Thermostaten bei 19° geschüttelt¹⁴⁾, die ungelöste Substanz wurde abfiltrirt und die Lösung mit α -Pentacetat bei derselben Temperatur gesättigt; oder es wurde die α -Pentacetylverbindung, ohne die ungelöste β -Verbindung abzufiltriren, in die Mischung eingetragen und bis zur Sättigung geschüttelt (bei 19°).

Ebenso wurde eine bei 19° gesättigte Lösung von reinem α -Pentacetat in 95 procentigem Alkohol, theils ohne die ungelöste α -Verbindung abzufiltriren, theils nach dem Filtriren mit β -Pentacetat versetzt und in einem Thermostaten sechs Stunden bei 19° bis zur Constanz geschüttelt (siehe Anmerkung). Der Gehalt an gelöster Substanz wurde nach verschiedenen Zeiten des Schüttelns durch Eindampfen einer gewogenen abfiltrirten Flüssigkeitsmenge im Vacuum über Schwefelsäure und Wägen des Rückstandes bestimmt. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt und nicht abpipettirt, da sich die ungelöst gebliebene Substanz sehr schwer absetzte; die hieraus entstehenden Ungenauigkeiten der Löslichkeitsbestimmungen wurden nicht berücksichtigt, da alle Versuche unter denselben Bedingungen ausgeführt wurden und die sonstigen Fehler bedeutend grösser waren.

Nachfolgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die vorgenommenen Bestimmungen; die Zahlen für die Drehung der Polarisationsebene beziehen sich auf ein 2 dm-Rohr.

¹⁴⁾ Durch Gehaltsbestimmung der Lösung nach verschiedenen Zeiten wurde festgestellt, dass dieselbe nach sechs Stunden Schütteln mit β -Acetat gesättigt war.

*β -Pentacetat in einer gesättigten Lösung von α -Pentacetat.*I. Die ungelöste α -Verbindung wurde nicht abfiltrirt.

1) 8,5741 g Lösung enthielten 0,1516 g Substanz, also
 100 g " " 1,76 g α -Pentacetat.
 Drehung: 2,74°.

Gehalt an α - und β -Verbindung:

8,622 g Lösung enthielten 0,2774 oder
 100 g " " 3,21 α - und β -Pentacetat.
 Drehung: 3,14°.

2) 8,4118 g Lösung enthielten 0,1447 g α -Verbindung,
 100 g " " 1,72 g "

Nach einer zweiten Bestimmung enthielten:

8,7447 g Lösung — 0,1515 g α -Verbindung, oder
 100 g " — 1,73 g "
 Drehung: 2,70°.

Gehalt an α - und β -Verbindung.

6,0819 g Lösung enthielten 0,2074 g α - und β -Pentacetat,
 100 g " " 3,419 g "
 Drehung: 3,28°.

II. Die ungelöste α -Pentacetylglucose wurde abfiltrirt.

1) 8,5452 g Lösung enthielten 0,1552 g α -Pentacetat,
 100 g " " 1,81 g "

Nach einer zweiten Bestimmung enthielten:

6,0281 g Lösung — 0,1097 g α -Verbindung,
 100 g " — 1,81 g "
 Drehung: 2,94°.

Gehalt an α - und β -Pentacetat:

8,3772 g Lösung enthielten 0,2654 g α - und β -Pentacetat,
 100 g " " 3,17 g "
 5,374 g " " 0,171 g "
 100 g " " 3,18 g "
 Drehung: 2,76°.

2) 8,8074 g Lösung enthielten 0,1507 g α -Pentacetylglucose,
 100 g " " 1,71 g "
 8,2595 g " " 0,1430 g "
 100 g " " 1,73 g "
 Drehung: 2,77°.

Gehalt der Lösung an α - und β -Pentacetat:

8,5044 g Lösung	enthielten	0,253 g α - und β -Pentacetat,	
100 g	„	2,97 g	„
8,189 g	„	0,2438 g	„
100 g	„	2,97 g	„

Drehung: $2,70^\circ$.

III. α -Pentacetat in einer bei 19° gesättigten Lösung des β -Pentacetats.

(Die β -Pentacetylglucose wurde nicht abfiltrirt.)

1) 8,534 g Lösung	enthielten	0,102 g β -Pentacetat,	
100 g	„	1,19 g	„
5,2964 g	„	0,0625 g	„
100 g	„	1,18 g	„

Keine Drehung!

Gehalt an α - und β -Verbindung:

10,212 g Lösung	enthielten	0,3374 g α - und β -Verbindung,	
100 g	„	3,30 g	„
8,5704 g	„	0,2837 g	„
100 g	„	3,31 g	„

Drehung: $3,22^\circ$.

IV. α -Pentacetat in einer gesättigten Lösung des β -Pentacetats.

(Die β -Pentacetylglucose wurde abfiltrirt.)

8,5743 g Lösung	enthielten	0,1018 g β -Pentacetat; also	
100 g	„	1,18 g	„
8,56 g	„	0,0979 g	„
100 g	„	1,14 g	„

Gehalt der Lösung an (α - und β -)Verbindung:

8,623 g Lösung	enthielten	0,2486 g α - und β -Pentacetat,	
100 g	„	2,88 g	„

Drehung: $2,93^\circ$.

V. Löslichkeitsbestimmungen von reinem α - und β -Pentacetat bei 24° .

1) 3 g reine α -Pentacetylglucose wurden mit 120 ccm 95 procentigem Alkohol sechs Stunden bei 24° geschüttelt.

5,279 g	Lösung	enthielten	0,1358 g	α -Pentacetat.
100 g	„	„	2,57 g	„
5,9468 g	„	„	0,1538 g	„
100 g	„	„	2,58 g	„

Die Löslichkeit nimmt also pro 1° um 9,37 pC. zu.

2) Ebenso wurden 3 g β -Pentacetat mit 120 ccm 95 procentigem Alkohol bei 24° sechs Stunden geschüttelt.

13,636 g	Lösung	enthielten	0,2258 g	β -Pentacetat,
100 g	„	„	1,65 g	„
6,1305	„	„	0,1005 g	„
100 g	„	„	1,64 g	„

Die Löslichkeit nimmt also pro 1° um 6,95 pC. zu.

VI. Löslichkeit der mit Alkohol eingedampften Gemische.

Diese Löslichkeitsbestimmungen wurden mit den krystallisirten Verbindungen angestellt. Es zeigte sich jedoch, dass ein Gemisch der α - und β -Acetate, das nach dem Lösen in Alkohol durch Verdampfen desselben im Vacuum gewonnen wurde, unter denselben Bedingungen wie oben in 95 procentigem Alkohol leichter löslich ist, als die entsprechenden krystallisirten Körper.

Gleiche Gewichtsmengen von reinem α - und β -Pentacetat wurden in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdampft. 4 g des Rückstandes wurden mit 95 procentigem Alkohol sechs Stunden bei 19° geschüttelt. Die Drehung der Lösung im 2 dm-Rohre betrug 4,17°.

1) 7,1988 g	Lösung	enthielten	0,2995 g	α - und β -Pentacetat,
100 g	„	„	4,16 g	„
2) 3,3623 g	„	„	0,1402 g	„
100 g	„	„	4,17 g	„

VII. Löslichkeitsbestimmungen des beim Reinigen des β -Pentacetats durch Eindampfen der alkoholischen Mutterlaugen erhaltenen Rückstandes.

1) 6 g von Rückstand der eingedampften Mutterlaugen wurden mit 170 g 95 procentigem Alkohol bei 19° in einem

Thermostaten fünf Stunden geschüttelt, 119,43 g Lösung abfiltrirt und deren Gehalt und Drehung bestimmt.

Drehung = 3,11°.

9,5669 g Lösung	enthielten	0,3234 g Substanz	
100 g	„	3,38 g	„
9,8144 g	„	0,3312 g	„
100 g	„	3,37 g	„

Zu der zurückgebliebenen Lösung 50,57 g wurden 5 ccm 95 procentiger Alkohol hinzugesetzt und bei 19° sechs Stunden geschüttelt:

Drehung = 2,79°.

9,2821 g Lösung	enthielten	0,2927 g Substanz	
100 g	„	3,15 g	„
9,2691 g	„	0,2923 g	„
100 g	„	3,15 g	„

Der Schmelzpunkt des noch verbleibenden Rückstandes betrug circa 98—117°.

Die gefundenen Zahlen stimmen also innerhalb der Versuchsfehler mit den für das Gemisch des α - und β -Pentacetats erhaltenen überein.

Ein zweiter Versuch ergab jedoch andere Werthe für die Löslichkeit und Drehung.

2) 8,4 g Rückstand der eingedampften alkoholischen Mutterlaugen des β -Pentacetats (siehe Seite 367, Versuch 8) wurden mit 160 g 95 procentigem Alkohol bei 19° vier Stunden geschüttelt, 125 g abfiltrirt, Gehalt und Drehung bestimmt:

Drehung = 4,00°.

6,0829 g Lösung	enthielten	0,2618 g Substanz, also	
100 g	„	4,304 g	„
7,0325 g	„	0,3027 g	„
100 g	„	4,303 g	„

Diese Zahlen stimmen gut mit denjenigen überein, die durch Löslichkeitsbestimmungen des durch Eindampfen erhaltenen Gemisches von reinem α - und β -Pentacetat erhalten wurden. Versuch VI.

Die nicht krystallinischen Bestandtheile des Rückstandes von dem β -Pentacetat oder geringe Mengen Verunreinigungen

unbekannter Art scheinen anfangs in Lösung zu gehen und somit die Löslichkeit des Rückstandes in 95 procentigem Alkohol zu erhöhen, wie aus folgendem Versuche vorgeht.

Der aus den alkoholischen Mutterlauge des β -Acetats erhaltene Rückstand (5,4 g) vom Schmelzpt. 86—102° (siehe Versuch 9, Seite 367) wurde mit 50 g 95 procentigem Alkohol bei 19° geschüttelt, Gehalt und Drehung der Lösung bestimmt:

Drehung = 3,89°.

3,7782 g Lösung	enthielten	0,1661 g Substanz	
100 g	„	„	4,39 g
3,5698 g	„	„	0,1588 g
100 g	„	„	4,44 g

Der auf dem Filter verbliebene Rest der ursprünglichen Substanz wurde mit 50 g 95 procentigem Alkohol versetzt. Nach sechsständigem Schütteln bei 19° wurde die Drehung und der Gehalt der Lösung bestimmt.

Drehung = 3,73°.

4,7348 g Lösung	enthielten	0,1822 g Substanz	
100 g	„	„	3,84 g
5,9253 g	„	„	0,2294 g
100 g	„	„	3,87 g

Der Rückstand wurde mit 15 g 95 procentigem Alkohol bei 19° sechs Stunden geschüttelt:

Drehung = 3,58°.

5,4826 g Lösung	enthielten	0,2015 g Substanz oder	
100 g	„	„	3,67 g
5,6596 g	„	„	0,2121 g
100 g	„	„	3,74 g

Der jetzt noch ungelöste Rückstand wurde endlich mit 14 g 95 procentigem Alkohol unter denselben Bedingungen wie oben behandelt:

Drehung = 1,37°.

4,4664 g Lösung	enthielten	0,0954 g Substanz	
100 g	„	„	2,13 g
4,0674 g	„	„	0,0883 g
100 g	„	„	2,17 g

Offenbar war die Lösung hier nicht mehr mit α -Acetat gesättigt; auf dem Filter war ein ganz geringer Rest an Substanz zurückgeblieben; die Bestimmung des Schmelzpunktes ergab das Vorhandensein der β -Pentacetylglucose.

VIII. Löslichkeitsbestimmungen des durch Eindampfen der alkoholischen Mutterlaugen von dem α -Pentacetat erhaltenen Rückstandes.

1) 5,3 g Rückstand (siehe Versuch 6, Seite 363) wurden mit 100 g 95 procentigem Alkohol bei 19° im Thermostaten fünf Stunden geschüttelt, Gehalt und Drehung der abfiltrirten Lösung bestimmt:

		Drehung = 4,55°.	
5,0593 g Lösung	enthielten	0,2484 g Substanz	
100 g	„	4,909 g	„
4,4385 g	„	0,2136 g	„
100 g	„	4,81 g	„

2) Eine zweite Bestimmung ergab etwas niedrigere Zahlen für die Drehung und Löslichkeit der Gemische.

3,27 g des durch Eindampfen der alkoholischen Mutterlaugen von der α -Pentacetylglucose erhaltenen Rückstandes (siehe Versuch 7, Seite 364) wurden mit 70 g 95 procentigem Alkohol bei 19° sechs Stunden geschüttelt.

		Drehung = 4,58°.	
6,189 g Lösung	enthielten	0,369 g Substanz	
100 g	„	4,34 g	„
5,906 g	„	0,2653 g	„
100 g	„	4,49 g	„

Es zeigte sich auch hier, dass die ersten Auszüge des Rückstandes mit 95 procentigem Alkohol mehr Substanz gelöst enthalten, als die späteren, wie aus Folgendem hervorgeht:

3,2 g Rückstand von den eingedampften alkoholischen Mutterlaugen des α -Pentacetats (siehe Versuch 8, Seite 364) wurden mit 25 g 95 procentigem Alkohol bei 10° im Thermostaten geschüttelt, Gehalt und Drehung der Lösung bestimmt:

Drehung = 5,91°.

5,0775 g Lösung	enthielten	0,3059 g Substanz	
100 g	„	6,02 g	„
3,1586 g	„	0,1915 g	„
100 g	„	6,06 g	„

Der auf dem Filter verbleibende Rückstand wurde mit 15 g Alkohol von 95 pC. ebenso behandelt wie früher:

Drehung = 4,44°.

5,0787 g Lösung	enthielten	0,2355 g Substanz	
100 g	„	4,63 g	„
4,9638 g	„	0,2315 g	„
100 g	„	4,66 g	„

Der letzte Rest an ungelöster Substanz wurde schliesslich wieder mit 15 g 95 procentigem Alkohol bei 19° sechs Stunden bis zur Sättigung geschüttelt:

Drehung = 3,61°.

4,5482 g Lösung	enthielten	0,1428 g Substanz	
100 g	„	3,26 g	„
4,065 g	„	0,1322 g	„
100 g	„	3,25 g	„

Auf dem Filter verblieb noch etwas von der ungelösten Substanz zurück; die Bestimmung des Schmelzpunktes ergab die Anwesenheit von reiner α -Pentacetylglucose mit dem Schmelzp. 110—111°.

Nachstehende Tabelle ermöglicht einen vergleichenden Ueberblick über die erhaltenen Resultate.

Gemisch von krystallisirtem α - und β -Pentacetat.

100 g Lösung	enthielten:	Drehung im 2 dm-Rohre:
I. 1)	3,21 g	3,14°
	2) 3,41 g	3,28°
II. 1)	3,18 g	2,76°
	2) 2,97 g	2,70°
III.	3,30 g	3,22°
IV.	2,88 g	2,93°

Rückstand der eingedampften Lösung von reinem α - und β -Pentacetat.

VI.	4,17 g	4,17°
-----	--------	-------

Product aus den Laugen von der Krystallisation des beim Acetyliren erhaltenen β -Pentacetats.

100 g Lösung enthielten:	Drehung in 2 dm-Rohre:
VII. 1) 3,37—3,15 g	3,11—2,79°
2) 4,304 g	4,00°
3) 4,41—3,70 g	3,89—3,58°
Product aus den Laugen von der Krystallisation des beim Acetyliren erhaltenen α -Pentacetats.	
VIII. 1) 4,86 g	4,55°
2) 4,41 g	4,58°
3) 6,04—3,26	5,91—3,61°

Man darf hieraus wohl schliessen, dass die bei der Acetylierung der Glucose neben reinem α - oder β -Pentacetat erhaltenen Gemische in der Hauptsache ebenfalls aus diesen Körpern bestehen.

Wir sind damit beschäftigt, andere birotirende Zucker auf ihr Verhalten bei der Acetylierung in Pyridinlösung zu untersuchen.

Anhang.

Bei den Versuchen, aus den Gemischen der Glucosepentacetate einheitliche Körper zu gewinnen, haben wir dieselben der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure unterworfen. Da nach Koenigs und Knorr¹⁵⁾ das β -Acetat leicht in β -Acetonitroglucose übergeht, das α -Acetat aber entweder unangegriffen bleibt oder vollständig verseift wird, so liess sich auf diese Weise vielleicht eine Trennung erzielen.

Diese Versuche sind erfolglos geblieben, doch wurde bei dieser Gelegenheit eine Methode zur Nitrirung des β -Glucosepentacetats ausgearbeitet, welche vielleicht etwas bequemer ist als die von Koenigs und Knorr empfohlene und annähernd dieselben Ausbeuten liefert.

5 ccm Salpetersäure, spec. Gew. 1,52, wurden unter Kühlung mit 2 g Phosphorsäureanhydrid vermischt, nach einstündigem Stehen mit Eis gekühlt und 1 g β -Pentacetylglucose eingetragen. Nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde wurde die Lösung auf Eis gegossen und nach einer weiteren Stunde, als noch nicht alles Eis geschmolzen

¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 974.

war, die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt. Das bei 140° bis 145° schmelzende Rohproduct wog 0,65—0,7 g; aus Alkohol umkrystallisirt lieferte es 0,52—0,6 g Acetonitroglucose vom Schmelzp. 149,5—150,5°.

Das α -Glucosepentacetat gab bei gleicher Behandlung ebensowenig ein Nitroderivat, wie nach der Methode von Koenigs und Knorr; bei kurzer Digestion mit dem Säuregemisch wurde es unverändert wiedergewonnen, bei längerer zum Theil in leicht lösliche Producte verwandelt.

Der Zusatz von Phosphorsäureanhydrid zur Salpetersäure hat uns auch bei anderen präparativen Arbeiten gute Dienste geleistet; Versuche, die Verwendbarkeit des anscheinend noch nicht viel benutzten Reagens nach verschiedenen Richtungen hin zu prüfen, sind im Gange.



(Geschlossen am 23. Februar 1904.)