

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

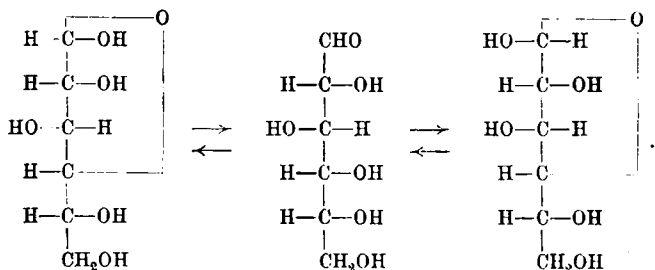
Ueber die Birotation der Galactose;

von *Gunnar Heikel*.

(Eingelaufen am 30. November 1904).

Die Erscheinung, dass die Drehung der Polarisationssebene des Lichtes einer frisch bereiteten Lösung von gewissen optisch activen Substanzen mit der Zeit sich allmählich verändert, schliesslich einen constanten Werth annehmend, führt den Namen Birotation bezw. Multirotation. Seitdem dieses seltsame Verhalten im Jahre 1846 von Dubrunfaut bei der Glucose beobachtet war, hat es nicht an Erklärungsversuchen der That- sache gefehlt. Die verschiedenen Ansichten über die Ursache dieser Drehungsveränderung hat unter anderen Lippmann in seiner vorzüglichen „Chemie der Zuckerarten“ zusammengestellt, wesshalb eine Wiederholung derselben hier unterlassen wird.

Die zur Zeit wahrscheinlichste Erklärung der Erscheinung beruht auf der Annahme, dass in den Lösungen von ver- schiedenem Drehungsvermögen der Zucker in zwei verschiedenen stereoisomeren „lactonartigen“ Formen vorhanden ist, welche leicht — möglicherweise unter intermediärer Bildung der Alde- hydform ¹⁾ — in einander übergehen. Für die Glucose würde der Vorgang durch folgende Formeln veranschaulicht:



¹⁾ Martin Lowry, Journ. chem. Soc. **83**, 1314 (1903).

Die Theorien, nach welchen die Birotation auf Bildung von Hydraten zurückgeführt wird, erwiesen Behrend und Roth²⁾ durch den Nachweis als unhaltbar, dass die Erscheinung auch in Pyridinlösung der Glucose eintritt. Andererseits konnten dieselben das Vorliegen stereoisomerer Formen der Glucose dadurch wahrscheinlich machen, dass sie Pyridinlösungen von verschiedenem Drehungsvermögen in Beziehung setzen konnten zu den sicher als stereoisomer im Sinne obiger Formeln anzusehenden beiden Glucosepentacetaten. Durch Behandlung von frisch bereiteten, hoch polarisirenden Lösungen der Glucose in Pyridin mit Essigsäureanhydrid erhielten sie ganz vorwiegend das bei 111° schmelzende α -Pentacetat. Wenn dagegen die Lösung nach dem Stehen oder Erhitzen das constante niedrige Drehungsvermögen angenommen hatte, bildete sich bei gleicher Behandlung das β -Pentacetat vom Schmelzp. 131°, neben beträchtlichen Mengen eines Gemisches, welches nach Behrend und Roth aus α - und β -Pentacetat besteht. Behrend und Roth schlossen daraus, dass die feste hochdrehende Glucose (α -Glucose) die dem α -Pentacetat entsprechende Form darstelle, dass aber in der Lösung von constantem Drehungsvermögen vorwiegend die stereoisomere β -Glucose, welche dem β -Pentacetat entspricht, neben geringeren Mengen von α -Glucose und möglicherweise auch die Aldehydform der Glucose enthalten sei.

Zu demselben Schlusse kam E. Frankland Armstrong³⁾ durch Abbau der stereoisomeren Methylglucoside zu Glucose von verschiedenem Drehungsvermögen und ebenso Jungius und Lobry de Bruyn⁴⁾ durch das Studium der Umwandlung der beiden Pentacetate in einander.

Ich habe nun auf Veranlassung von Herrn Professor Behrend das Verhalten der Galactose, welche in wässriger

²⁾ Diese Annalen Suppl. **331**, 359.

³⁾ Journal chem. Soc. **83**, 1305.

⁴⁾ Koninklijke Akademie van wetenschappen te Amsterdam. März 1904, Seite 860.

Lösung gleichfalls Birotation zeigt, in Pyridinlösung und bei der Acetylirung untersucht.

Die angewendete Galactose war von Kahlbaum in Berlin bezogen und zeigte den Schmelzpt. $153\text{--}155^{\circ}$, während der Schmelzpunkt für die reine bei 100° völlig getrocknete Galactose von verschiedenen Forschern verschieden angegeben wird und zwar schwanken die Angaben zwischen den Grenzen 161° und 170° ⁵⁾. Zur weiteren Controlle der Reinheit wurde das specifische Drehungsvermögen in wässriger Lösung bestimmt.

Eine 9,09 procentige Lösung vom spec. Gew. 1,037 zeigte im 1 dm-Rohre bei 20° polarisirt die constante Enddrehung $7,62^{\circ}$, woraus sich $[\alpha]_D = 80,8^{\circ}$ berechnet. Die früher bei derselben Concentration und Temperatur ermittelten Werthe liegen zwischen $80,30^{\circ}$ und $81,43^{\circ}$ ⁶⁾. Die Reinheit der Galactose wurde hiernach als genügend angesehen.

Um das käufliche Pyridin von Wasser zu befreien, wurde dasselbe über Kali destillirt und die zwischen 116° und 123° übergehende Fraction über Kali aufbewahrt.

Eine bei 0° hergestellte gesättigte Lösung von Galactose in Pyridin zeigte bei 20° im 2 dm-Rohre polarisirt folgende Drehungen für Natriumlicht, welches bei allen in dieser Arbeit vorkommenden Polarisationen benutzt wurde.

Zeit nach der Lösung.	Abgelesene Scalentheile.
10 Minuten	$1,70^{\circ}$
20 "	$1,50^{\circ}$
35 "	$1,38^{\circ}$
60 "	$1,30^{\circ}$
200 "	$1,00^{\circ}$
16 Stunden	$0,68^{\circ}$
24 "	$0,68^{\circ}$

Das specifische Gewicht der Lösung war 0,9860 und der Procentgehalt, durch Verjagen des Pyridins bestimmt, 0,62. Für die constante Enddrehung berechnet sich $[\alpha]_D = 55,6^{\circ}$,

⁵⁾ Lippmann, Chemie der Zuckerarten 3. Aufl. Seite 701.

⁶⁾ Lippmann, Chemie der Zuckerarten 3. Aufl. Seite 703.

während für den Anfangszustand etwa $[\alpha]_D = 170^\circ$ abzuleiten ist. In Anbetracht der geringen Löslichkeit der Galactose in kaltem Pyridin und der demzufolge kleinen Drehung können die gefundenen Zahlen keine grosse Genauigkeit beanspruchen, sie zeigen aber deutlich das Auftreten der Birotation.

Von der Galactose ist bisher nur eine Pentacetylverbindung, die von Erwig und König⁷⁾ zuerst dargestellte β -Pentacetyl-galactose vom Schmelzpt. 142° bekannt, während man mit Sicherheit von der Glucose ein α - und β -Pentacetat kennt. Das γ -Pentacetat von Tanret wird von Behrend und Roth als ein Gemisch der beiden ersteren angesehen.

Durch Acetylierung der Galactose in Pyridinlösung unter verschiedenen Bedingungen ist, wie die nachstehenden Versuche zeigen, einerseits die Existenz dreier isomerer Pentacetyl-galactosen festgestellt und andererseits die enge Beziehung zwischen diesen Körpern und den Modificationen der Galactose von verschiedenen Drehungsvermögen klargelegt.

I.

Acetylierung der festen Galactose bei 0° in Gegenwart von Pyridin.

1) 3,6 g fein gebeutelte Galactose wurden 36 Stunden bei 0° mit 14 g frisch destillirtem Essigsäureanhydrid und 20 g Pyridin unter stetem Umschütteln digerirt. Ungelöst blieben 1,8 g. Nachdem die filtrirte Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden⁸⁾, wurde dieselbe in die vier- bis fünffache Menge Wasser gegossen. Es schied sich ein gelbliches, dickflüssiges Oel ab, welches sich auf dem Boden des Gefässes

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2207.

⁸⁾ Behrend und Roth haben nämlich nachgewiesen, dass, nach dem Acetyliren der Glycose in der Kälte, ein längeres Stehen der Pyridinlösung bei Zimmertemperatur die Ausbeute an Acetylierungsproduct beträchtlich vergrößert und dass dabei die schon in der Kälte durch die zuerst eingetretene Acetylgruppe festgelegte Configuration der Molekel nachträglich nicht mehr verändert wird.

sammelte. Die überstehende Flüssigkeit wurde abdecantirt und das Oel nach mehrmaligem Waschen mit Wasser in Aether aufgenommen. Um das noch anhaftende Pyridin zu entfernen, wurde die ätherische Lösung im Scheidetrichter mehrmals abwechselnd mit ganz verdünnter Salzsäure und Kalilauge und schliesslich mit reinem Wasser gewaschen. Nach dem Verjagen des Aethers verblieb ein gelblicher Syrup, der bis zur Gewichtsconstanz bei 110—120° getrocknet, glasartig fest wurde. Das in dieser Weise gereinigte Product wog 2,05 g. Ein Theil desselben wurde in der vierfachen Menge 95 procentigem Alkohol gelöst. Nach mehrtägigem Stehen der Lösung bei Zimmertemperatur war keine Krystallisation eingetreten. Als weitere Krystallisationsmittel wurden Aether, Ligroin, Methyl- und Amylalkohol angewendet, doch alle ohne Erfolg. Eine 3,162 procentige Lösung des Körpers in reinem Benzol vom spec. Gew. 0,8879 (durch Interpolirung ermittelt) zeigte im 2 dm-Rohre polarisirt eine Rechtsdrehung von 4,03°. Aus diesen Zahlen erhält man ein $[\alpha]_D = +71,8^\circ$.

Es sei an dieser Stelle ein für allemal erwähnt, dass sämtliche Drehungsbestimmungen der Acetylirungsproducte in Benzollösung ausgeführt sind und der Procentgehalt so gewählt ist, dass die Concentrationen für die einzelnen Lösungen ungefähr gleich gross waren. Die specifischen Gewichte wurden nicht für jede Polarisation besonders ermittelt, sondern durch Interpolation aus anderen in der Beschreibung später erwähnten Bestimmungen des specifischen Gewichtes abgeleitet (siehe Seite 79). Die hierdurch verursachte Ungenauigkeit in der Berechnung des specifischen Drehungsvermögens ist verschwindend gegen die sonstigen Versuchsfehler.

2) 12 g Galactose wurden mit 70 g Pyridin und 50 g Essigsäureanhydrid bei 0° unter Umschütteln 72 Stunden digerirt. Ungelöst blieben 3,5 g, welche abfiltrirt wurden. Nach 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Lösung in Wasser gegossen. Der amorphe Körper in obenerwähnter Weise gereinigt und zur Gewichtsconstanz gebracht, wog 14,15 g.

Derselbe konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.
 $[\alpha]_D = 71,8^\circ$.

3) Der Versuch wurde wie der vorige mit denselben Mengen Galactose und Essigsäureanhydrid, aber mit 80 g Pyridin ausgeführt. Ungelöst blieben 4,03 g. Das gereinigte Acetylirungsproduct wog 12,9 g. Nach dem Lösen in Alkohol trat keine Krystallisation ein. $[\alpha]_D = 68,3^\circ$.

Die Analysen des Acetylirungsproductes von $[\alpha]_D = 71,8^\circ$ ergaben:

- I. 0,3088 g gaben 0,5590 CO_2 und 0,1550 H_2O .
 II. 0,2682 g „ 0,4851 CO_2 „ 0,1379 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}[\text{C}_6\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5\text{O}_6]$	Gefunden	
		I.	II.
C	49,23	49,37	49,33
H	5,64	5,58	5,71

Weil bei der Acetylirung auch eine Octaacetyldigalactose $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_8\text{O}_{11}]$ mit 49,56 pC. C und 5,60 pC. H entstanden sein könnte, und die Elementaranalyse die beiden Körper nicht unterscheiden lässt, wurde zunächst durch die kryoskopische Methode eine Molekulargewichtsbestimmung von dem Körper ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde durch mehrmaliges Ausfrieren gereinigter Eisessig angewendet.

Eisessig	Substanz	ϵ	Molgew.
19,94 g	0,2733 g	0,126°	422
19,94 g	0,4356 g	0,205°	413
19,94 g	0,6640 g	0,315°	410
19,94 g	0,8468 g	0,420°	392

Das Molekulargewicht einer Pentacetylgalactose ist 390, dasjenige einer Octaacetyldigalactose 678.

Spricht also schon die Bestimmung des Molekulargewichtes entschieden zu Gunsten einer Pentacetylgalactose, so wird durch eine Ermittlung der vorhandenen Acetyle der Körper mit Sicherheit als Pentacetat festgestellt.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass 50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure nach sechsständigem Kochen mit 0,2 g Galactose

nicht mehr als 50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge zur Neutralisation erforderten, wurde eine abgewogene Menge der Acetylverbindung mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure fünf bis sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht und die Menge der nach der Verseifung vorhandenen Säuren durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge bestimmt. Als Indicator wurde Phenolphthalein angewendet.

I. 0,1864 g erforderten nach der Verseifung zur Neutralisation 73,9 ccm $\frac{1}{10}$ n-KOH. Die Differenz 23,9 ccm entspricht 76,93 pC. CH_3COOH , während sich für Pentacetylgalactose 76,92 pC. berechnet.

II. 0,2168 g erforderten 77,9 ccm $\frac{1}{10}$ n-KOH. Die Differenz 27,9 ccm entspricht 77,22 pC. CH_3COOH .

II.

Acetylierung der festen Galactose bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Pyridin.

1) 1,8 g Galactose wurden mit 10 g Pyridin und 7 g Essigsäureanhydrid vier Tage bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln digerirt. Die von dem Ungelösten, 0,3 g, abfiltrirte Lösung wurde in die vier- bis fünffache Menge Wasser gegossen. Es schied sich wiederum ein dickflüssiges Oel ab, das in derselben Weise wie bei den Versuchen in der Kälte isolirt und gereinigt wurde. Der bei 110—120° zur Gewichtsconstanz gebrachte, glasartig amorphe, etwas gelblich gefärbte Körper wog 2,47 g; $[\alpha]_D = 53,2^\circ$. 1,89 g wurden in 10 ccm 95procentigem heissen Alkohol gelöst (etwa 5 ccm pro 1 g, siehe Seite 82). In drei Tagen waren 0,24 g = 12,7 pC. des Rohproductes auskrystallisirt. Die Krystalle zeigten, mehrere Male mit etwas Alkohol nachgewaschen, den Schmelzpt. 135° bis 137°, welcher durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol auf 141,5—142° stieg, den Schmelzpunkt der bekannten β -Pentacetylgalactose. Der bis zur Gewichtsconstanz bei 110° bis 120° getrocknete Rückstand der eingedampften alkoholischen Mutterlauge wog 1,61 g = 85,2 pC. des Rohproductes. $[\alpha]_D = 59,2^\circ$.

Die Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens der ausgeschiedenen β -Pentacetylgalactose vom Schmelzp. 135—137° ergab folgende Werthe:

	Procentgehalt	Spec. Gew.	Drehung im 2 dm-Rohre	$[\alpha]_D$
I.	8,475	0,9032	1,24°	8,1°
II.	4,554	0,8935	0,66°	8,1°

Man kann jetzt nach Ermittlung des Gehaltes des Rohproductes an krystallisirbarem β -Pentacetat und an unkrystallisbarem Rückstande von den specifischen Drehungen des Rohproductes und des amorphen Pentacetates die eine annähernd berechnen, wenn die andere bestimmt ist:

$$\frac{\% \text{ Rückst.} \times [\alpha]_D \text{ desselb.} + \% \beta\text{-Acetat} \times [\alpha]_D \text{ desselb. (8,1)}}{\% \text{ Rückstand} + \% \beta\text{-Acetat}} = [\alpha]_D \text{ d. Rohp.}$$

Im obigen Falle berechnet sich das $[\alpha]_D$ des Rohproductes:

$$\frac{85,2 \times 59,2 + 12,7 \times 8,1}{97,9} = 52,6^\circ,$$

während 53,2° gefunden ist.

Hiervon wurde zur Verringerung der ohnehin grossen Zahl der nothwendigen Polarisationen bei Controlversuchen gelegentlich Gebrauch gemacht. Sind beide Drehungen bestimmt, so kann die Rechnung als Controlle dafür dienen, dass keine grösseren Fehler bei der Ausführung gemacht sind.

Als auskrystallisirte Menge β -Acetat wird immer die abgeseugte, durch Nachwaschen mit etwas Alkohol gereinigte Substanz vom durchschnittlichen Schmelzp. 135—137° und der specifischen Drehung 8,1° angegeben, weil die vorhandenen Verunreinigungen wesentlich geringere Fehler bedingen als die Verluste, welche durch das Umkrystallisiren des Körpers eintreten. Aus dem unreinen Körper konnten durch zweimaliges Umkrystallisiren im Mittel 78 pC. reine β -Pentacetylgalactose erhalten werden.

2) 2 g Galactose wurden bei Zimmertemperatur mit 9 g Essigsäureanhydrid und 12 g Pyridin vier Tage unter Umschütteln digerirt. Ungelöst blieben 0,2 g. Das Acetylirungsproduct in der üblichen Weise isolirt und gereinigt, wog 3,0 g;

$[\alpha]_D = 56,1^0$. Von 2,36 g in 12 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 0,19 g = 8,1 pC. β -Acetat. Der Mutterlaugenrückstand wog 2,10 g = 89,0 pC.; $[\alpha]_D = 59,4^0$. Für das Rohproduct berechnet sich $[\alpha]_D = 54,5^0$.

3) 1 g Galactose wurde mit 8 g Pyridin und 6 g Essigsäureanhydrid drei Tage bei Zimmertemperatur digerirt. Alles war in Lösung gegangen. Das reine Acetylungsproduct wog 1,62 g, $[\alpha]_D = 55,9^0$. Von 1,06 g in 5 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 0,10 g = 9,4 pC. β -Acetat. Der Mutterlaugenrückstand wog 0,94 g = 88,5 pC.; $[\alpha]_D = 62,5^0$. Für das Rohproduct berechnet sich $[\alpha]_D = 57,2^0$.

4) 3,6 g Galactose wurden drei Tage mit 20 g Pyridin und 14 g Essigsäureanhydrid digerirt. Ungelöst blieben 1,1 g. Das reine Acetylungsproduct wog 3,61 g. Als dasselbe in 18 ccm Alkohol gelöst wurde, schieden sich in drei Tagen 0,52 = 14,4 pC. β -Acetat aus. Der eingedampfte Mutterlaugenrückstand wog 3,03 g = 84,0 pC.; $[\alpha]_D = 62,8^0$. Für das Rohproduct berechnet sich $[\alpha]_D = 54,7^0$.

5) 10 g Galactose wurden bei Zimmertemperatur mit 55 g Pyridin und 40 g Essigsäureanhydrid fünf Tage digerirt. Ungelöst blieben 2,3 g. Das Rohproduct, 16,72 g wurde in 80 ccm Alkohol gelöst. In drei Tagen waren 2,35 g = 14,1 pC. β -Acetat auskrystallisirt. Der Mutterlaugenrückstand wog 14,05 g = 84,0 pC.; $[\alpha]_D = 60,1^0$. Für das Rohproduct berechnet sich $[\alpha]_D = 53,2^0$.

Das specifische Gewicht einer 8,400 procentigen Benzollösung vom unkrystallisirbaren Acetylungsproducte wurde als 0,8973 gefunden. Eine 3,087 procentige Lösung hatte das spec. Gew. 0,8878. Aus diesen beiden Bestimmungen sind alle specifischen Gewichte für Benzollösungen der Acetylungsproducte durch Interpolirung abgeleitet (siehe Seite 75).

Die Bestimmung der Acetyls in dem Mutterlaugenrückstande vom ausgeschiedenen β -Acetat gab folgendes Resultat:

I. 0,2490 g erforderten mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure, sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht, 81,8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge

zur Neutralisation. Die Differenz, 31,8 ccm, entspricht 76,73 pC. Essigsäure.

- II. 0,2981 g erforderten 88,1 ccm $\frac{1}{10}$ n-KOH. Die Differenz, 38,1 ccm, entspricht 76,69 pC. CH_3COOH . Eine Pentacetylgalactose verlangt 76,92 pC.

Eine Uebersicht über die Acetylierungsversuche ist in folgender Tabelle gegeben.

Galactose g	Ausbeute an Rohproduct		In Alkohol gelöstes Rohproduct g	Auskrystallisirt. β -Pentacetat		Unkrystallisirbarer Rückstand.		$[\alpha]_D$		
	g	pC. des theoretisch.		g	pC. des Rohproduct	g	pC. des Rohproduct	Rohproduct	Rückstand	Rohproduct berechnet
1,5	2,47	76,0	1,89	0,24	12,7	1,61	85,2	53,2	59,2	52,6
1,8	3,00	76,9	2,36	0,19	8,1	2,10	89,0	56,1	59,4	54,5
1,0	1,62	74,8	1,06	0,10	9,4	0,94	88,5	55,9	62,5	57,2
2,5	3,61	66,6	3,61	0,52	14,4	3,03	84,0	—	62,8	54,7
8,7	16,72	88,7	16,72	2,35	14,1	14,05	84,0	—	60,1	52,6

Bei der Acetylierung erhält man also im Mittel 76,6 pC. der theoretisch möglichen Menge an Rohproduct mit dem $[\alpha]_D = 54,5^\circ$. Aus diesem krystallisirt bei Anwendung von 5 ccm Alkohol pro 1 g Substanz 11,7 pC. β -Pentacetylgalactose. Der unkrystallisirbare Mutterlaugenrückstand (86,1 pC.) hat das $[\alpha]_D = 60,8^\circ$.

III.

Acetylierung der in Pyridin aufgelösten Galactose in der Siedehitze.

1) 1,8 g Galactose wurden mit 10 g Pyridin am Rückflusskühler zehn Minuten gekocht, durch das Kühlrohr 7 g Essigsäureanhydrid in die siedende klare Lösung eingetragen und die Flüssigkeit noch fünf Minuten im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, wobei sich wiederum ein dickflüssiges Oel abschied, welches in der üblichen Weise isolirt und gereinigt wurde. Das bis zur

Gewichtsconstanz getrocknete Acetylrungsproduct wog 2,54 g; $[\alpha]_D = 20,3^\circ$. 2,00 g wurden in 6 ccm Alkohol gelöst (3 ccm pro 1 g Substanz). In drei Tagen krystallisirten 0,87 g = 18,5 pC. β -Acetat aus. Der bis zur Gewichtsconstanz bei 110—120° getrocknete Mutterlaugenrückstand wog 1,53 g = 76,5 pC.; $[\alpha]_D = 24,4^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich $[\alpha]_D = 21,2^\circ$.

2) 1,8 g Galactose gaben unter denselben Bedingungen acetylirt 2,48 g Rohproduct; $[\alpha]_D = 19,1^\circ$. Aus 1,93 g in 6 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 0,42 g = 21,8 pC. β -Acetat. Der Rückstand wog 1,46 g = 75,6 pC.; $[\alpha]_D = 22,2^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich $[\alpha]_D = 19,1^\circ$.

3) 1,8 g Galactose gaben 2,66 g Rohproduct; $[\alpha]_D = 17,9^\circ$. Aus 1,36 g in 4 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 0,33 g = 24,2 pC. β -Acetat. Der Rückstand wog 0,92 g = 67,6 pC.; $[\alpha]_D = 21,0^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich $[\alpha]_D = 17,6^\circ$.

4) 1,5 g Galactose gaben 2,15 g Rohproduct; $[\alpha]_D = 19,1^\circ$. Aus 1,68 g in 5 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 0,33 g = 19,6 pC. β -Acetat. Der Rückstand wog 1,29 g = 76,7 pC.; $[\alpha]_D = 22,3^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich $[\alpha]_D = 19,4^\circ$.

5) 1,5 g Galactose gaben 2,14 g Rohproduct; $[\alpha]_D = 20,1^\circ$. Aus 1,43 g in 4,5 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 0,29 g = 20,2 pC. β -Acetat. Der Rückstand wog 1,10 = 77,0 pC.; $[\alpha]_D = 24,1^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich $[\alpha]_D = 20,8^\circ$.

Bei diesen Versuchen fand die Krystallisation des β -Acetates aus einer Lösung von 3 ccm Alkohol pro 1 g Rohproduct statt. Weil aber zufällig gefunden wurde, dass aus einer verdünnteren Lösung eine reichlichere Krystallisation von β -Pentacetylgalactose eintritt, wurde folgender Versuch angestellt, um die für die Ausscheidung des β -Acetates günstigste Concentration der alkoholischen Lösung zu ermitteln.

2,06 g Rohproduct wurden in 6 ccm Alkohol gelöst. In drei Tagen krystallisirten 0,42 g β -Acetat aus. Das Filtrat wurde auf 7 ccm gebracht. Nach drei Tagen waren 0,14 g β -Acetat ausgeschieden. Die Mutterlauge wurde jetzt auf 8 ccm verdünnt, wodurch nach weiteren drei Tagen noch 0,02 g β -Acetat gewonnen wurden. Eine nochmalige Verdünnung verursachte keine weitere Krystallisation.

Eine Concentration von etwa 5 ccm Alkohol pro 1 g Rohproduct erwies sich somit als die günstigste. Im obigen Versuche waren im Ganzen 28,2 pC. β -Acetat auskrystallisirt. Der Mutterlaugenrückstand hatte das $[\alpha]_D = 31,0^\circ$.

Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wurden noch vier Acetylirungsversuche in der Siedehitze angestellt.

1) 1,8 g Galactose gaben 2,36 g Rohproduct; $[\alpha]_D = 21,4^\circ$. Aus 1,23 g in 6 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 0,35 g = 28,5 pC. β -Acetat. Der Rückstand wog 0,86 g = 70,0 pC.; $[\alpha]_D = 28,8^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich $[\alpha]_D = 22,8^\circ$.

2) 1,8 g Galactose gaben 2,24 g Rohproduct; $[\alpha]_D = 22,2^\circ$. Aus 1,50 g in 7,5 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 0,42 g = 28,0 pC. β -Acetat. Der Rückstand wog 1,03 g = 69,0 pC.; $[\alpha]_D = 30,2^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich $[\alpha]_D = 23,8^\circ$.

3) 1,8 g Galactose gaben 2,45 g Rohproduct; $[\alpha]_D = 21,5^\circ$. Aus 1,44 g in 7,5 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 0,39 g = 27,0 pC. β -Acetat. Der Rückstand wog 1,01 g = 70,2 pC.; $[\alpha]_D = 26,3^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich $[\alpha]_D = 21,2^\circ$.

4) 1,8 g Galactose gaben 2,30 g Rohproduct, welches in 12 ccm Alkohol gelöst wurde. In drei Tagen krystallisirten 0,63 g = 27,4 pC. β -Acetat aus. Der Rückstand wog 1,62 g = 70,5 pC.; $[\alpha]_D = 26,5^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich $[\alpha]_D = 21,4^\circ$.

Die Acetylbestimmung im Mutterlaugenrückstande vom auskrystallisirten β -Acetat gab folgendes Resultat:

I. 0,2188 g erforderten mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht zur Neutralisation 78,1 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge. Die Differenz 28,1 ccm entspricht 77,05 pC. Essigsäure.

II. 0,2527 g erforderten 82,35 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge. Die Differenz 32,35 ccm entspricht 76,81 pC. CH_3COOH . Eine Pentacetyl-galactose verlangt 76,92 pC. CH_3COOH .

In folgender Tabelle ist eine Uebersicht über die Acetylirungsversuche gegeben.

*A. 3 ccm Alkohol pro 1 g Substanz zur Isolirung
des β -Acetats verwendet.*

Galactose g	Ausbeute an Rohproduct		In Alkohol ge- löstes Rohproduct g	Aus- krystallisirt. β -Pentacetat		Unkrystalli- sirbarer Rückstand		[α] _D		
	g	pC. des theoretisch.		g	pC. des Rohproduct	g	pC. des Rohproduct	Rohproduct	Rückstand	Rohproduct berechnet
1,8	2,54	65,0	2,00	0,37	18,5	1,53	76,5	20,3	24,4	21,2
1,8	2,48	63,6	1,93	0,42	21,8	1,46	75,6	19,1	22,2	19,1
1,8	2,66	68,2	1,36	0,33	24,2	0,92	67,6	17,9	21,0	17,6
1,5	2,15	66,2	1,68	0,33	19,6	1,29	76,7	19,1	22,3	19,4
1,5	2,14	65,8	1,43	0,29	20,2	1,10	77,0	20,1	24,1	20,8

*B. 5 ccm Alkohol pro 1 g Substanz zur Isolirung
des β -Acetats verwendet.*

Galactose g	Ausbeute an Rohproduct		In Alkohol ge- löstes Rohproduct g	Aus- krystallisirt. β -Pentacetat		Unkrystalli- sirbarer Rückstand		[α] _D		
	g	pC. des theoretisch.		g	pC. des Rohproduct	g	pC. des Rohproduct	Rohproduct	Rückstand	Rohproduct berechnet
1,8	2,36	60,5	1,23	0,35	28,5	0,86	70,0	21,4	28,8	22,8
1,8	2,24	57,4	1,50	0,42	28,0	1,03	69,0	22,2	30,2	23,8
1,8	2,45	62,8	1,44	0,39	27,0	1,01	70,2	21,5	26,3	21,2
1,8	2,30	58,9	2,30	0,63	27,4	1,62	70,5	—	26,5	21,4
—	—	—	2,06	0,58	28,2	—	—	—	31,0	—

Im Mittel wurden 63,2 pC. der theoretisch möglichen Menge an Rohproduct erhalten; $[\alpha]_D = 20,2^0$. Bei den fünf ersten Versuchen krystallisirten 20,9 pC. β -Acetat aus. Für den unkrystallisirbaren Rückstand (74,4 pC. des Rohproductes) betrug das $[\alpha]_D = 22,8^0$. Bei den fünf letzten war das $[\alpha]_D$ des Rückstandes (69,9 pC. des Rohproductes) durch eine Auskrystallisation von 27,8 pC. β -Acetat auf $28,6^0$ gestiegen.

Es sei hier eingeschaltet, dass auch die Acetylierung der Galactose mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu einem Producte führt, welches reicher an β -Acetat ist als durch Acetylierung in Pyridin in der Siedehitze erhaltenes, während der nicht krystallisirbare Theil nahezu dasselbe Drehungsvermögen zeigt.

4 g Galactose wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid und 2 g geschmolzenem Natriumacetat zehn Minuten am Rückflusskühler gekocht und die Lösung in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene, gereinigte und zur Gewichtsconstanz gebrachte Acetylierungsproduct wog 6,25 g (72 pC. des theoretischen) und wurde in 30 ccm Alkohol gelöst. Während drei Tagen krystallisirten 3,1 g (circa 50 pC. des Rohproductes) β -Acetat aus.

Der unkrystallisirbare Mutterlaugenrückstand hatte ein $[\alpha]_D = 25,3^0$.

IV.

Acetylierung der bei 50—60° in Pyridin aufgelösten Galactose bei 0°.

1) 3 g Galactose wurden mit 100 g Pyridin bei 50—60° unter Umschütteln vier Stunden digerirt. Von dem ungelösten 1 g wurde unter Feuchtigkeitsabschluss filtrirt, die etwa zwei procentige auf 0° abgekühlte Lösung mit 10 g Essigsäureanhydrid versetzt, bei dieser Temperatur 24 Stunden, und drei Tage bei Zimmertemperatur gehalten. Weil die Lösung sehr verdünnt war und das im wässrigen Pyridin lösliche Acetylierungsproduct durch Verdünnen mit Wasser nicht isolirt werden konnte, wurde die Lösung durch Eindampfen im Vacuum bei

50—60° auf circa 25 ccm gebracht. Beim Eingiessen in die vier- bis fünffache Menge Wasser schied sich ein Oel ab, das aber alsbald zu einem halbkrySTALLINISCHEN Kuchen erstarrte, welcher abgesaugt, auf dem Filter mehrmals mit Wasser, dann abwechselnd mit verdünnter Salzsäure und Kalilauge, schliesslich nochmals mit Wasser gewaschen und bei 110—120° bis zur Gewichtsconstanz gebracht wurde. Das Rohproduct wog 8,01 g; $[\alpha]_D = 30,2^\circ$. Aus 2,66 g in 13 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 1,28 g = 48 pC. β -Acetat. Der amorphe Mutterlaugenrückstand wog 1,32 g = 49,6 pC.; $[\alpha]_D = 49,4^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich das $[\alpha]_D = 29,0^\circ$.

2) Die Lösung der Galactose, wie die Acetylierung derselben, wurde wie im obigen Versuche ausgeführt, die Isolirung des Acetylierungsproductes aber, um das lästige Eindampfen des Pyridins zu vermeiden, durch ein bequemerer Verfahren bewerkstelligt. Der grösste Theil des Pyridins wurde in das salzsaure Salz übergeführt, indem die Lösung unter Eiskühlung mit etwas weniger als der für die Neutralisation berechneten Menge Salzsäure versetzt wurde, worauf dieselbe im Scheidetrichter mit Aether geschüttelt wurde. Nach dem Trennen der ätherischen Lösung von der wässrigen wurde der Aether verjagt und die zurückbleibende concentrirte Pyridinlösung von acetylirter Galactose in die vier- bis fünffache Menge Wasser gegossen. Das Acetylierungsproduct schied sich jetzt anfangs ölig, bald krystallinisch erstarrend ab. Das abgesaugte Product wurde in der oben beschriebenen Weise gereinigt und bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Aus 1,5 g Galactose wurden 2,01 g Rohproduct vom $[\alpha]_D = 31,9^\circ$ erhalten. 1,36 g in 7 ccm Alkohol gelöst, gaben in drei Tagen eine Krystallisation von 0,59 g = 43,3 pC. β -Acetat. Der Mutterlaugenrückstand wog 0,72 g = 52,9 pC.; $[\alpha]_D = 50,0^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich das $[\alpha]_D = 31,1^\circ$.

3) Aus 1,5 g Galactose wurden unter Anwendung obiger Isolierungsmethode 2,10 g Rohproduct erhalten; $[\alpha]_D = 32,1^\circ$.

1,45 g gaben in 7,5 ccm Alkohol gelöst in drei Tagen eine Krystallisation von 0,58 g = 40 pC. β -Acetat. Der Mutterlaugenrückstand wog 0,82 g = 56,8 pC.; $[\alpha]_D = 48,9^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich das $[\alpha]_D = 32,1^\circ$.

4) 1,5 g Galactose gaben 1,96 g Rohproduct $[\alpha]_D = 33,2^\circ$. Aus 1,33 g in 6,5 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 0,50 g = 37,4 pC. β -Acetat. Der Mutterlaugenrückstand 0,80 g = 60,0 pC. hatte das $[\alpha]_D = 50,3^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich das $[\alpha]_D = 34,1^\circ$.

Die Acetylbestimmung in dem Mutterlaugenrückstande vom ausgeschiedenen β -Pentacetat gab folgendes Resultat:

- I. 0,3012 g erforderten mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht zur Neutralisation 88,6 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge. Die Differenz 38,6 ccm entspricht 76,83 pC. Essigsäure.
- II. 0,2554 g erforderten 82,9 ccm $\frac{1}{10}$ n-KOH. Die Differenz 32,9 ccm entspricht 77,29 pC. CH_3COOH . Eine Pentacetylgalactose verlangt 76,92 pC. CH_3COOH .

Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Galactose	Ausbeute an Rohproduct		In Alkohol gelöstes Rohproduct	Auskrystallisirt. β -Pentacetat		Unkrystallisirbarer Rückstand		$[\alpha]_D$		
	g	pC. des theoretisch.	g	g	pC. des Rohproduct	g	pC. des Rohproduct	Rohproduct	Rückstand	Rohproduct berechnet
2	3,01	69,6	2,66	1,28	48,0	1,32	49,6	30,2	49,4	29,0
1,5	2,01	61,9	1,36	0,59	43,3	0,72	52,9	31,9	50,0	31,1
1,5	2,10	64,6	1,45	0,58	40,0	0,82	56,8	32,1	48,9	32,1
1,5	1,96	60,3	1,33	0,50	37,4	0,80	60,0	33,2	50,3	34,1

Im Mittel wurden 64,1 pC. der theoretischen Menge an Rohproduct erhalten; $[\alpha]_D = 31,9^\circ$. Aus einer Lösung von 1 g Rohproduct pro 5 ccm Alkohol krystallisirten 42,2 pC. β -Acetat aus. Der unkrystallisirbare Mutterlaugenrückstand (54,8 pC. des Rohproductes) hatte das $[\alpha]_D = 49,7^\circ$.

Der besseren Uebersicht wegen sind die Mittelwerthe der unter den verschiedenen Bedingungen ausgeführten Acetylierungsversuche im Folgenden zusammengestellt.

	Rohproduct pC. der theoret. Ausbeute	$[\alpha]_D$ desselben	Auskry- stallisirtes β -Acetat; pC. vom Rohprod.	$[\alpha]_D$ des Mutter- laugen- rück- standes
I. Acetylierung der festen Galactose bei 0°	75,8 (Aus den Vers. 2 u. 3)	71,8° (Aus den Vers. 1 u. 2)	0	71,8°
II. Acetylierung der festen Galactose bei Zimmertempe- ratur	76,6	54,5°	11,7	60,8°
III. Acetylierung der in Pyridin ge- lösten Galactose in der Siedehitze	63,2	20,2°	27,8°)	28,6°)
IV. Acetylierung der bei 50—60° in Pyridin gelösten Galactose bei 0°	64,1	31,9°	42,2	49,7°

Durch die Versuche ist also festgestellt, dass beim Acetylieren der Galactose in Pyridinlösung mittelst Essigsäureanhydrid das isolirte wasserunlösliche Product die Zusammensetzung einer Pentacetylgalactose hat. Nebenbei entstehen wasserlösliche, wahrscheinlich unvollständig acetylierte Nebenproducte und zwar am meisten, wenn die Acetylierung in der Siedehitze vorgenommen wird. Wenn die Galactose sich der Glucose ganz analog verhielte, wäre das bei der Acetylierung I sich bildende amorphe Product mit dem hohen Drehungsvermögen 71,8°, aus welchem kein β -Acetat auskrystallisirte, als eine fast reine

°) Diese Werthe beziehen sich auf die Versuche III B (siehe Seite 83), bei welchen, wie bei den Versuchen II und IV, 5 cem Alkohol pro 1 g Substanz zur Isolirung des β -Acetates verwendet wurden.

α -Pentacetylgalactose aufzufassen. Ob dieses nun wirklich der Fall ist oder nicht, wird vorläufig dahingestellt, dem Körper aber schlechtweg der Name α -Pentacetylgalactose beigelegt, bis später zu dieser Sache noch zurückgekommen wird. (Siehe Seite 99.)

Weiter wären die Acetylierungsproducte II, III und IV alle Gemische von diesem α -Acetat mit dem früher bekannten krystallinischen β -Pentacetat. Ein Blick auf die Uebersichtstabelle der verschiedenen Acetylierungen lässt aber sofort erkennen, dass dieses nicht der Fall sein kann, denn aus jedem beliebigen Gemisch der beiden Körper muss die krystallisirbare β -Pentacetylgalactose, vorausgesetzt, dass eine Krystallisation derselben überhaupt eintritt, bei Anwendung desselben Lösungsmittels, sich stets in einer solchen Menge ausscheiden, dass die Mutterlaugenrückstände etwa dasselbe Drehungsvermögen besitzen. Die sehr verschiedenen Werthe: $60,8^\circ$, $28,6^\circ$ und $49,7^\circ$, zeigen aber zur völligen Evidenz, dass von einem einfachen Gemische nicht die Rede sein kann und machen die Annahme einer dritten isomeren γ -Pentacetylgalactose nothwendig.

Um das Verhalten eines Gemisches von reinem β -Acetat, mit dem aus fester Galactose bei 0° erhaltenen α -Acetat kennen zu lernen wurde folgender Versuch ausgeführt.

0,71 g = 17,2 pC. α -Acetat vom specifischen Drehungsvermögen $71,8^\circ$ wurden mit 3,42 g = 82,8 pC. reinem β -Acetat vom Schmelzp. $141,5—142^\circ$ und der specifischen Drehung $7,48^{10}$ zum völligen Schmelzen des letzteren auf 145° im Trockenschranke erhitzt. Nach Berechnung sollte das $[\alpha]_D$ des Gemisches $18,5^\circ$ betragen, während $19,0^\circ$ gefunden wurde. Aus 3,52 g in 17 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 2,78 g = 79,0 pC. β -Acetat vom Schmelzpunkt $135—137^\circ$ aus und der Mutterlaugenrückstand 0,68 g gleich 19,3 pC. hatte das $[\alpha]_D = 64,4^\circ$.

¹⁰⁾ Fischer und Armstrong, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 838.

Aus den ermittelten Gewichten berechnet sich der Gehalt an β -Acetat in dem Rückstande zu 18,2 pC., während aus der gefundenen specifischen Drehung 11,6 pC. abzuleiten ist. Das Mittel, etwa 15 pC., wird hier als das wahrscheinlichste angenommen.

Unter der Voraussetzung, dass die nicht krystallisirbaren Mutterlaugenproducte noch etwa 15 pC. ihres Gewichtes an β -Acetat enthalten, erhält man aus folgenden Gleichungen:

$$\frac{15 \times 8,1 + (85 - \gamma) \times 71,8 + \gamma \times \alpha}{100} \left\{ \begin{array}{l} = 60,8 \\ = 28,6 \\ = 49,7 \end{array} \right.$$

wo γ die Anzahl Procente γ -Acetat, und α dessen $[\alpha]_D$ bedeutet, für γ in den Acetylrungsproducten II, III und IV folgende Ausdrücke:

$$\frac{142}{71,8 - \alpha}, \quad \frac{3361}{71,8 - \alpha}, \quad \frac{1251}{71,8 - \alpha}.$$

Dieselben bleiben unbestimmt, weil das $[\alpha]_D$ der γ -Pentacetyl-galactose nicht zu ermitteln ist. Bedenkt man aber, dass der Ausdruck

$$\frac{3361}{71,8 - \alpha}$$

nie grösser werden kann als 85, in welchem Falle das Acetylrungsproduct nur aus β - und γ -Acetat bestände, so erhält man als Maximum für das $[\alpha]_D = 32,2^\circ$. Die Zähler der obigen Brüche geben einen Ausdruck für die relativen Mengen γ -Acetat in den betreffenden Acetylrungsproducten.

Vergleicht man weiter die Producte III und IV mit einander, so fällt deren grosse Verschiedenheit auf. Die bei 50—60° hergestellte Pyridinlösung hat vor der Acetylrung sicher das constante Drehungsvermögen angenommen und es wäre zu erwarten, dass, wenn die Galactose in einer siedenden Pyridinlösung in demselben Zustande wie bei Zimmertemperatur vorhanden wäre, die Einwirkung des Essigsäureanhydrids zu demselben Acetylrungsproduct geführt hätte. Weil dieses nicht

der Fall ist, muss angenommen werden, dass die Galactose in siedendem Pyridin irgend eine Veränderung erlitten hat, sei es eine dauernde, indem durch eine intramolekulare Umlagerung eine neue Hexose sich gebildet hat, oder nur eine vorübergehende Verschiebung des Gleichgewichtszustandes zwischen den verschiedenen Modificationen der Galactose.

Durch die Untersuchung des Drehungsvermögens einer in der Siedehitze bereiteten Lösung von Galactose in Pyridin wurde Klarheit in der Sache gewonnen.

1) 1,0000 g Galactose wurde fünf Minuten am Rückflusskühler mit 20,2645 g Pyridin gekocht. Nach dem Erkalten der klaren übersättigten Lösung wurde dieselbe bei 20° im 2 dm-Rohre polarisirt. Die Drehung betrug:

Zeit nach dem Sieden:	Abgelesene Scalentheile:
30 Minuten	4,00°
50 Minuten	4,30°
16 Stunden	5,53°
24 Stunden	5,53°

Die 4,705 procentige Lösung hatte das spec. Gew. 0,9916. Für die constante Enddrehung berechnet sich das $[\alpha]_D = 59,29^\circ$.

2) 1,0000 g Galactose wurde mit 20,9265 g Pyridin fünf Minuten am Rückflusskühler gekocht, die heisse Lösung mittelst Eiskühlung möglichst schnell auf 20° gebracht und im 2 dm-Rohre polarisirt. Zehn Minuten nach dem Aufhören des Siedens konnte die erste Bestimmung vorgenommen werden; diese Zeit ist mit 0 bezeichnet. Die 4,561 procentige Lösung vom spec. Gew. 0,9910 zeigte folgende Drehungen:

t	α	$K = \frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$
0 Minuten	3,20°	—
9 Minuten	3,50°	0,0073
13 Minuten	3,61°	0,0071
16 Minuten	3,72°	0,0075
20 Minuten	3,86°	0,0079
28 Minuten	4,00°	0,0072
42 Minuten	4,24°	0,0068
70 Minuten	4,56°	0,0062
90 Minuten	4,76°	0,0062
110 Minuten	4,90"	0,0061
190 Minuten	5,12°	0,0053
16 Stunden	5,36°	Mittel: 0,0067
24 Stunden	5,36°	

Für die constante Enddrehung berechnet sich das $[\alpha]_D = 59,26^\circ$; für den Anfangszustand wäre die Drehung etwa $2,80^\circ$ und das $[\alpha]_D$ rund = 31° .

Die Geschwindigkeitsconstante für Reactionen erster Ordnung,

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A - x},$$

drückt die Drehungszunahme der Galactoselösung aus. Dieselbe wird ähnlich wie bei der Rohrzuckerinversion ermittelt nach der Formel

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty},$$

wo α_0 die Drehung der Zuckerlösung zu der als Ausgangspunkt gewählten Zeit, α_∞ die schliessliche Drehung am Ende der Reaction und α die zur Zeit t zugehörige Drehung bedeutet. Der Einfachheit halber ist der gewöhnliche Logarithmus genommen. Um die richtigen Constanten zu erhalten sind die berechneten nur durch den Factor 0,4343 zu dividiren.

Da der Versuch ursprünglich nur zur ersten Orientirung dienen sollte und daher nicht mit grösster Genauigkeit durchgeführt wurde, ist die Constante nur als Annäherungswerth zu betrachten. Die beträchtlichen Abweichungen rühren wohl zum

Theil von den Versuchsfehlern her, deuten indessen bei ihrer Regelmässigkeit doch wohl auf einen „Gang“ hin.

Wegen der geringen Löslichkeit der Galactose in Pyridin und der dadurch bedingten kleinen Drehung ist, wie schon (Seite 74) erwähnt, das specifische Drehungsvermögen einer bei 0° gesättigten Lösung nicht genau zu bestimmen. Der nach eingetretener Constanz gefundene Werth 55,6° lässt aber schon vermuthen, dass sowohl das Sinken der hohen Drehung einer bei 0° hergestellten Pyridinlösung, wie das Steigen der niedrigen Drehung einer zum Sieden erhitzt gewesenen Lösung in beiden Fällen zu derselben constanten Enddrehung führt und somit die Galactose durch kochendes Pyridin nur eine vorübergehende Aenderung des specifischen Drehungsvermögens erleidet, welches auf die Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen verschiedenen Modificationen zurückzuführen ist.

Die Vermuthung wird durch folgende Versuche bestätigt:

1) 1,000 g Galactose wurde fünf Minuten am Rückflusskühler mit 9,694 g Pyridin gekocht, die Lösung auf 20° abgekühlt und nach dem Versetzen mit 9,793 g Wasser von derselben Temperatur im 2 dm-Rohre polarisirt. Die Drehung war sofort constant und betrug 7,60°.

1,000 g Galactose wurde in 9,805 g Wasser gelöst, 9,714 g Pyridin zugesetzt und die Lösung im 2 dm-Rohre polarisirt. Die Drehung war wiederum sofort constant und betrug 7,64°.

Das Fehlen der Multirotation erklärt sich dadurch, dass das Pyridin bei Gegenwart von Wasser als Base wirkt und daher ebenso wie Ammoniak oder Kali durch katalytische Beschleunigung des Vorganges den sofortigen Eintritt des Gleichgewichts herbeiführt. Die beiden Lösungen, deren Zusammensetzung möglichst genau gleich gemacht war, besitzen fast die gleiche Drehung und demnach muss die Galactose durch die Einwirkung des siedenden Pyridins nur eine vorübergehende Veränderung erlitten haben.

Als zu demselben Resultate führend mag noch folgender Versuch erwähnt werden.

Eine bei Zimmertemperatur hergestellte gesättigte Lösung von Galactose in Pyridin zeigte nach 24stündigem Stehen im 2 dm-Rohre polarisirt die constante Drehung $2,52^{\circ}$. Durch Erhitzen der Lösung zum Sieden sank die Drehung auf $1,54^{\circ}$ (nach 15 Minuten ermittelt) und erreichte in 16 Stunden wiederum die constante Enddrehung $2,52^{\circ}$.

Die Drehungsänderung der Galactose in Pyridinlösung ist also je nach den Versuchsbedingungen verschieden; man beobachtet sowohl Birotation wie Halbrotation. Die feste krystallinische Galactose löst sich in Pyridin mit dem hohen $[\alpha]_D = \text{etwa } 170^{\circ}$, welches beim Stehen der Lösung sich allmählich auf $59,8^{\circ}$ vermindert. Durch Erhitzen der Lösung sinkt das $[\alpha]_D$ weiter auf 31° , um nach dem Erkalten allmählich wieder den Werth $59,8^{\circ}$ anzunehmen.

Die grosse Verschiedenheit der Acetyilirungsproducte III und IV, welche die nächste Veranlassung zu der obigen Untersuchung gegeben hat, ist jetzt vollständig erklärlich und zugleich ein neuer Beweis für die enge Beziehung zwischen der Drehungsänderung der Galactoselösungen und den relativen Mengen der verschiedenen Pentacetylverbindungen, welche aus diesen Lösungen erhalten werden. Dass die letzteren genaue Functionen der Zustände, in welchen sich die Galactose bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids befindet, sind, wird durch folgende Versuche weiter bekräftigt.

V.

Acetyilirung einer in der Siedehitze hergestellten, dann 24 Stunden auf Zimmertemperatur gehaltenen Lösung von Galactose in Pyridin bei 0° .

1) 1,6 g Galactose wurden mit 10 g Pyridin fünf Minuten am Rückflusskühler gekocht. Nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die übersättigte Lösung bei 0° mit 7 g Essigsäureanhydrid versetzt, bei dieser Temperatur 24 Stunden, und fünf Tage bei Zimmertemperatur gehalten. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, das ausfallende bald halb krystalli-

nisch erstarrende Oel abgesaugt und wie beschrieben isolirt. Das bei 110—120° zur Gewichtsconstanz gebrachte Rohproduct wog 2,38 g; $[\alpha]_D = 32,5^\circ$. Aus 1,86 g in 9 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 0,86 g = 46,2 pC. β -Acetat. Der Mutterlaugenrückstand wog 0,96 g = 51,6 pC.; $[\alpha]_D = 50,9^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich das $[\alpha]_D = 30,7^\circ$.

2) 1,6 g Galactose gaben unter obigen Bedingungen 2,29 g Rohproduct; $[\alpha]_D = 30,8$. Aus 1,87 g in 9 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 0,90 g = 48,2 pC. β -Acetat und der Mutterlaugenrückstand wog 0,91 g = 48,6 pC.; $[\alpha]_D = 50,7^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich das $[\alpha]_D = 29,4^\circ$.

3) 1,6 g Galactose gaben 2,43 g Rohproduct; $[\alpha]_D = 31,0^\circ$. Aus 1,83 g in 9 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 0,91 g = 49,7 pC. β -Acetat. Der Mutterlaugenrückstand wog 0,88 g = 48,1 pC.; $[\alpha]_D = 51,0^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich das $[\alpha]_D = 29,2^\circ$.

Eine tabellarische Uebersicht über die Versuche gestaltet sich folgendermassen:

Galactose	Ausbeute an Rohproduct		In Alkohol gelöstes Rohproduct	Auskrystallisirt. β -Pentacetat		Unkrystallisirbarer Rückstand		$[\alpha]_D$		
	g	pC. des theoretisch.	g	g	pC. des Rohproduct	g	pC. des Rohproduct	Rohproduct	Rückstand	Rohproduct berechnet
1,6	2,38	68,7	1,86	0,86	46,2	0,96	51,6	32,5	50,9	30,7
1,6	2,29	66,0	1,87	0,90	48,2	0,91	48,6	30,8	50,7	29,4
1,6	2,43	70,0	1,83	0,91	49,7	0,88	48,1	31,0	51,0	29,2

Im Mittel wurden 68,2 pC. der theoretischen Menge an Rohproduct erhalten; $[\alpha]_D = 31,4^\circ$. Aus einer Lösung von 1 g Rohproduct in 5 ccm Alkohol krystallisirten 48,0 pC. β -Acetat aus. Der unkrystallisirbare Mutterlaugenrückstand (49,8 pC. des Rohproductes) hatte das $[\alpha]_D = 50,9^\circ$.

Wie schon in Anbetracht der gleichen specifischen Drehung ($59,3^\circ$), welche die Pyridinlösung bei diesen und bei den

Versuchen IV hatte, vorausszusehen war, zeigte das Acetylierungsproduct in beiden Fällen die gleichen Eigenschaften.

In der Hoffnung, auch durch Acetylierung bei 0° ein dem in der Siedehitze erhaltenen gleichartiges Product zu bekommen, wurden folgende Versuche angestellt.

VI.

Sofortige Acetylierung einer in der Siedehitze hergestellten, schnell auf 0° abgekühlten Lösung von Galactose in Pyridin.

1) 1,5 g Galactose wurden mit 10 g Pyridin fünf Minuten am Rückflusskühler gekocht, die Lösung schnell auf 0° abgekühlt, mit 7 g Essigsäureanhydrid versetzt, 24 Stunden bei dieser Temperatur und fünf Tage bei Zimmertemperatur gehalten. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser schied sich ein bald halb krystallinisch erstarrendes Oel ab, welches wie oben beschrieben isolirt und gereinigt wurde. Bei 110—120° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wog das Product 2,17 g; $[\alpha]_D = 34,5^\circ$. Aus 1,68 g in 8 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 0,56 g = 33,4 pC. β -Acetat. Der Mutterlaugenrückstand wog 1,07 g = 63,7 pC.; $[\alpha]_D = 47,4^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich das $[\alpha]_D = 34,0^\circ$.

2) 2 g Galactose gaben unter obigen Bedingungen 3,01 g Rohproduct; $[\alpha]_D = 28,4^\circ$. Aus 1,35 g in 7 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 0,64 g = 47,4 pC. β -Acetat. Der Mutterlaugenrückstand wog 0,68 g = 50,0 pC.; $[\alpha]_D = 46,8^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich das $[\alpha]_D = 27,9^\circ$.

3) 2 g Galactose gaben 3,03 g Rohproduct; $[\alpha]_D = 28,2^\circ$. Aus 1,05 g in 5 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 0,52 g = 49,5 pC. β -Acetat. Der Mutterlaugenrückstand wog 0,50 g = 47,6 pC.; $[\alpha]_D = 45,9^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich das $[\alpha]_D = 26,6^\circ$.

4) 1,6 g Galactose gaben 2,20 g Rohproduct; $[\alpha]_D = 29,7^\circ$. Aus 1,72 g in 8,5 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 0,80 g = 46,5 pC. β -Acetat. Der Mutterlaugen-

rückstand wog 0,90 g = 52,3 pC.; $[\alpha]_D = 50,3^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich das $[\alpha]_D = 30,4^\circ$.

5) 1,8 g Galactose gaben 2,61 g Rohproduct; $[\alpha]_D = 33,8^\circ$. Aus 2,17 g in 11 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 0,80 g = 36,8 pC. β -Acetat. Der Mutterlaugenrückstand wog 1,31 g = 60,4 pC.; $[\alpha]_D = 49,4^\circ$. Für das Rohproduct berechnet sich $[\alpha]_D = 33,8^\circ$.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die angestellten Versuche.

Galactose	Ausbeute an Rohproduct		In Alkohol gelöstes Rohproduct	Auskrystallisirt. β -Pentacetat		Unkrystallisirbarer Rückstand		$[\alpha]_D$		
	g	pC. des theoretisch.	g	g	pC. des Rohproduct	g	pC. des Rohproduct	Rohproduct	Rückstand	Rohproduct berechnet
1,5	2,17	66,8	1,68	0,56	33,4	1,07	63,7	34,5	47,4	34,0
2	3,01	69,6	1,35	0,64	47,4	0,68	50,0	28,4	46,8	27,9
2	3,03	70,9	1,05	0,52	49,5	0,50	47,6	28,2	45,9	26,6
1,6	2,20	68,5	1,72	0,80	46,5	0,90	52,3	29,7	50,3	30,4
1,8	2,61	67,0	2,17	0,80	36,8	1,31	60,4	33,8	49,4	33,8

Im Mittel wurden 68,4 pC. der theoretischen Menge an Rohproduct erhalten; $[\alpha]_D = 30,9^\circ$. Aus einer Lösung von 1 g Rohproduct pro 5 ccm Alkohol krystallisirten 42,7 pC. β -Acetat. Der unkrystallisirbare Mutterlaugenrückstand hatte das $[\alpha]_D = 48,0^\circ$.

Weil, wie die auf Seite 90 ff. beschriebenen Versuche zeigen, die in der Siedehitze hergestellte Lösung von Galactose in Pyridin nach dem Erkalten erst im Verlaufe mehrerer Stunden in den bei Zimmertemperatur stabilen Zustand ($[\alpha]_D = 59,3^\circ$) übergeht, wäre es zu erwarten gewesen, dass bei den obigen Versuchen ein dem in der Siedehitze erhaltenen ähnliches Product entstanden wäre. Dasselbe besitzt aber fast genau dieselben Eigenschaften wie dasjenige, welches aus Lösungen erhalten wird, welche bei Zimmertemperatur constante

Drehung angenommen haben (siehe Seite 86 und 94). Es muss deshalb angenommen werden, dass durch den Acetylierungsprocess der Eintritt des Gleichgewichtes in der Galactoselösung stark beschleunigt wird. Dass eine solche katalytische Wirkung der bei der Reaction sich bildenden Essigsäure bezw. dem essigsäuren Pyridin zukommt, zeigt folgender Polarisationsversuch:

1,029 g Galactose wurden mit 19,331 g Pyridin fünf Minuten am Rückflüsskühler gekocht, schnell auf 20° abgekühlt, mit 0,15 g Eisessig versetzt und im 2 dm-Rohre polarisirt. Sieben Minuten nach Aufhören des Erhitzens wurde die erste Bestimmung vorgenommen. Diese Zeit ist mit 0 bezeichnet.

t	α	$K = \frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$
0 Minuten	4,50°	—
2 Minuten	4,70°	0,0294
11 Minuten	5,30°	0,0279
18 Minuten	5,62°	0,0297
30 Minuten	5,90°	0,0314
40 Minuten	6,02°	Mittel: 0,0296
53 Minuten	6,02°	

Ohne Zusatz von Eisessig war $K = 0,0067$. (Siehe Seite 91.)

Wird das specifische Gewicht der 5,017 procentigen Lösung als 0,993 angenommen, so ergibt sich für das specifische Drehungsvermögen der constanten Enddrehung 60,4°.

Die geringe Menge Eisessig, nur etwa ein Zehntel von dem, welcher beim Acetyliren der Galactosemenge sich gebildet hatte, hat also schon die Halbrotation $\frac{0,0296}{0,0067} = 4,4$ Mal beschleunigt, und die Entstehung des, dem stabilen Gleichgewichtszustand der Galactoselösung entsprechenden Acetylierungsproductes hat damit ihre Erklärung gefunden.

Es wurde nun versucht, ob sich durch Anwendung eines grossen Ueberschusses an Essigsäureanhydrid die Acetylierung so stark beschleunigen liesse, dass sie noch vor Eintritt des

Gleichgewichts in der Galactoselösung wenigstens zum grössten Theil beendigt wäre.

VII.

1) 3 g Galactose wurden mit 40 g Pyridin fünf Minuten am Rückflusskühler gekocht, die Lösung schnell auf 0° abgekühlt, mit 45 g Essigsäureanhydrid versetzt, 24 Stunden bei 0° und drei Tage bei Zimmertemperatur gehalten. Der grösste Theil des Pyridins wurde unter Eiskühlung mit concentrirter Salzsäure gebunden, die Flüssigkeit im Scheidetrichter mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung von der unteren Flüssigkeit getrennt, der Aether abgedampft und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene halbkrySTALLINISCHE Product wurde abgesaugt, durch Waschen mit verdünnter Salzsäure, Kalilauge und Wasser gereinigt und bei $110\text{--}120^{\circ}$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so erhaltene Rohproduct wog 4,45 g; $[\alpha]_D = 30,8^{\circ}$. Aus 3,01 g in 15 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 1,39 g = 46,2 pC. β -Acetat. Der Mutterlaugenrückstand wog 1,51 g = 50,3 pC.; $[\alpha]_D = 51,4^{\circ}$. Für das Rohproduct berechnet sich das $[\alpha]_D = 30,6^{\circ}$.

2) 3 g Galactose ebenso behandelt gaben 4,14 g Rohproduct; $[\alpha]_D = 34,2^{\circ}$. Aus 2,76 g in 14 ccm Alkohol gelöst krystallisirten in drei Tagen 1,06 g = 38,4 pC. β -Acetat. Der Mutterlaugenrückstand wog 1,62 g = 58,7 pC.; $[\alpha]_D = 51,9^{\circ}$. Für das Rohproduct berechnet sich das $[\alpha]_D = 34,5^{\circ}$.

Die Acetylirung hatte also wieder zu dem Acetatgemisch geführt, welches den bei niedriger Temperatur im Gleichgewicht befindlichen Galactosemodifikationen entspricht. Dass dieser Fall eintreten kann ist ganz begreiflich, wenn man bedenkt, dass die gesteigerte Reactionsgeschwindigkeit auch eine vermehrte Bildung von Essigsäure und somit eine kräftigere katalytische Wirkung verursacht. Da ferner das Essigsäureanhydrid wohl etwas Essigsäure, vielleicht gar Salzsäure enthalten haben kann, wird durch die Vergrösserung der Menge

desselben von vornherein verhältnissmässig viel Säure eingeführt sein.

Dass bei Siedehitze Acetatgemische von viel niedrigerem Drehungsvermögen entstehen, ist ohne weiteres verständlich; bei dieser Temperatur verschiebt sich eben das Gleichgewicht zu Gunsten der den niedrig polarisirenden Acetaten entsprechenden Modificationen der Galactose. Auffällig ist jedoch, dass bei der Acetylierung der festen Galactose bei 0° ein so hoch polarisirendes Acetat erhalten wird. Da die katalysirend wirkende Essigsäure auch hier entsteht und der Katalysator die entgegengesetzten Reactionen gleich stark beschleunigen muss, so sollte man auch hier die Bildung desselben Acetatgemisches erwarten, welches aus der bei Siedehitze oder bei $50-60^{\circ}$ bereiteten Lösung entsteht, wenn bei 0° acetyliert wird. Der abweichende Befund lässt sich kaum anders erklären, als durch die Annahme, dass hier die Galactose bereits in festem Zustande acetyliert wird, in welchem sie in der Form vorhanden ist, welche das hohe Drehungsvermögen zeigt und das hoch polarisirende α -Acetat liefert.

Hierfür spricht auch, dass dasjenige Acetatgemisch, welches man durch Acetylierung der *festen* Galactose bei Zimmertemperatur erhält (Versuche II), ein weit höheres Drehungsvermögen zeigt, also viel mehr α -Acetat enthält, als wenn man die bei $50-60^{\circ}$ hergestellte *Lösung* acetyliert (Versuche IV).

Ganz reines α -Acetat wird hiernach wohl auch der bei Acetylierung der festen Galactose bei 0° erhaltene Körper nicht darstellen, da jedenfalls ein wenn auch kleiner Theil der Galactose vor der Acetylierung in Lösung geht und hier in das dem Gleichgewicht entsprechende Gemisch der verschiedenen Modificationen übergeführt wird. Die specifische Drehung des α -Acetates wird also etwas höher als $71,8^{\circ}$ sein, da die voraussichtlich beigemengten anderen Acetate ein weit niedrigeres Drehungsvermögen haben.

Für die drei isomeren Pentacetylgalactosen kommt ausser den beiden Lactonformeln noch die Aldehydformel in Betracht,

4) 0,3 g reines β -Acetat hatte unter sonst ganz gleichen Umständen gar keine Reduction bewirkt.

Die Galactose selbst zeigte schon nach zwei Tagen eine wahrnehmbare Reduction. Nach sechs Wochen war dieselbe recht kräftig unter theilweiser schwacher Spiegelbildung.

Die Versuche, mit essigsauerm Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur ein Hydrazon aus den niedrig polarisirenden Acetaten zu gewinnen, blieben erfolglos.

Wie aus den ausgeführten Versuchen zu ersehen ist, scheint das Reduktionsvermögen eine Function der vorhandenen Menge γ -Pentacetylgalactose zu sein. Wie die theoretischen Erwägungen gezeigt haben, sind in dem als α -Acetat bezeichneten Producte von $[\alpha]_D = 71,8^\circ$ geringe Mengen sowohl β - als γ -Acetat enthalten und es würde das schwache Reduktionsvermögen des Körpers auf den Gehalt an γ -Acetat zurückzuführen sein. Demgemäss, dass der Mutterlaugenrückstand III mehr γ -Acetat enthält als IV (siehe Seite 89), wäre das Reduktionsvermögen des ersteren ein kräftigeres. Man wird daher, unter allem Vorbehalt, der γ -Pentacetylgalactose die Aldehydformel, den α - und β -Verbindungen die Lactonformel zuschreiben.

Bezeichnet man die dem α -, β - und γ -Pentacetat entsprechenden Galactosemodifikationen mit den gleichen Präfixen, so lassen sich die Resultate vorstehender Erörterungen kurz folgendermassen beschreiben.

Die hochdrehende feste Galactose vom Schmelzp. 153° bis 155° geht in Pyridin mit hohem specifischen Drehungsvermögen (etwa 170°) in Lösung; beim Stehen der Lösung bei Zimmertemperatur geht sie theilweise in β - und γ -Galactose über unter Abnahme der specifischen Drehung, welche für das Gleichgewicht $59,3^\circ$ beträgt. Bei Siedetemperatur des Pyridins verschiebt sich dieses Gleichgewicht, indem die Menge der γ -Galactose auf Kosten der α - und β -Galactose beträchtlich zunimmt, unter Fallen der specifischen Drehung auf etwa 31° ; beim Abkühlen auf Zimmertemperatur stellt sich das ursprüngliche Gleichgewicht wieder her.

Welche von Tanret's¹¹⁾ β - und γ -Galactose den in dieser Arbeit mit den gleichen Präfixen bezeichneten entspricht, muss dahingestellt bleiben. Wenn die Galactose sich in wässriger Lösung analog wie in Pyridinlösung verhält, was sehr wahrscheinlich ist, so dürfte der von Tanret als β -Galactose bezeichnete Körper vom $[\alpha]_D = 81,6^\circ$ ein Gemisch der drei verschiedenen Formen sein, da er beim Lösen sofort das Drehungsvermögen des Gemisches zeigt und seine Galactose $[\alpha]_D < 53^\circ$ einer der beiden hier als β - und γ -Acetat bezeichneten Körper.

Das Verhalten der Galactose in Pyridinlösung ist nach Obigem analog demjenigen der Glucose, soweit das letztere sicher festgestellt ist (vergl. Seite 72). Das Auftreten eines dritten Pentacetates der Glucose ist allerdings bisher bei der Acetylierung in Pyridinlösung nicht festgestellt, aber auch nicht ausgeschlossen.

Anhangsweise sei hier noch erwähnt, dass der Versuch, die verschiedenen Pentacetate durch Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure in die entsprechenden Methylgalactoside überzuführen, zu keinem Ergebniss führte. In allen Fällen wurde dasselbe Gemisch der beiden bereits bekannten Methylgalactoside erhalten.

Ein Theil Pentacetyl]galactose wurde in der 15fachen Menge reinen, über Kalk destillirten Methylalkohols gelöst und in die Lösung bei Zimmertemperatur reines trocknes Chlorwasserstoffgas bis zu einem Gehalt von fünf Procent eingeleitet. Nach fünf- bis sechstägigem Stehen wurde die Lösung mit etwa drei Vol. Wasser versetzt und mit ganz reinem Baryumcarbonat neutralisirt. Die vom überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirte Lösung wurde bei $50-60^\circ$ im Vacuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit heissem absoluten Alkohol ausgezogen und das alkoholische Extract auf dem Wasserbade zu dickem Syrup eingeengt. Bei längerem Stehen erstarrte die Masse zum Theil

¹¹⁾ Bull. Soc. chim. Paris [3] **15**, 197.

und wurde zunächst aus wenig Alkohol, dann aus der etwa 100fachen Menge Essigester umkrystallisirt.

Nachstehend ist eine Uebersicht über die angestellten Versuche gegeben.

Angewendet	Rohproduct pC. der theoretischen Menge	Krystalle aus Alkohol (Schmelzp. 100—104°) pC. des Rohproductes
α -Pentacetat ($[\alpha]_D = 71,8^\circ$)	90,2	44,5
β -Pentacetat	87,3	46,4
Mutterlaugenrückstand IV $[\alpha]_D = \text{etwa } 50^\circ$	84,9	42,3
Mutterlaugenrückstand III $[\alpha]_D = \text{etwa } 29^\circ$	87,2	36,2

Das spezifische Drehungsvermögen für den aus α - und β -Pentacetat hergestellten unkrystallisirt gebliebenen Mutterlaugenrückstand betrug in alkoholischer Lösung 46,4° bezw. 44,6°. Derselbe reducirte nicht eine ammoniakalische Silbernitratlösung in der Siedehitze.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Essigester zeigten die Krystalle den Schmelzp. 104—107°. Eine 8,336procentige wässrige Lösung vom spec. Gew. 1,0272 drehte bei 20° im 1 dm-Rohre 12,50° nach rechts, woraus sich $[\alpha]_D = 146,0^\circ$ berechnet.

Das α -Methylgalactosid, $C_7H_{14}O_6 + H_2O$, hat den Schmelzpunkt 110° und das spezifische Drehungsvermögen 179,3°, während das β -Methylgalactosid, welches kein Krystallwasser enthält, den Schmelzp. 174—175° hat und in wässriger Lösung optisch inactiv ist¹²⁾.

Weil die Bildung eines anderen Körpers als Methylgalactosid sehr unwahrscheinlich war, liess die Bestimmung der spezifischen Drehung der Krystalle vermuthen, dass es sich um ein Gemisch der beiden stereoisomeren Galactoside handelte.

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1154.

Bei näherer Betrachtung wurden denn auch einige lange Nadeln zwischen den verhältnissmässig kleinen Kryställchen beobachtet. Von diesen wurden mehrere ausgelesen; dieselben zeigten, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzp. 174—175°. Die erhaltenen Krystalle von dem unscharfen Schmelzp. 104° bis 107° konnten demnach als ein Gemisch von α - und β -Methylgalactosid angesprochen werden und zwar berechnet sich aus dem ermittelten $[\alpha]_D$, 81,5 pC. α - und 18,5 pC. β -Methylgalactosid.

Die Analysen des Gemisches ergaben:

I. 0,2631 g gaben 0,3893 CO₂ und 0,1774 H₂O.

II. 0,2046 g „ 0,3016 CO₂ „ 0,1383 H₂O.

	Berechnet für $C_7H_{14}O_6 + \frac{81,5}{100}H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	40,26	40,31	40,21
H	7,49	7,49	7,51

Die Methylglucoside sowie die Methylgalactoside hat zuerst Fischer¹³⁾ aus den betreffenden Zuckerarten durch Kochen derselben mit methylalkoholischer Salzsäure hergestellt und hat er dabei stets ein Gemisch der beiden Stereoisomeren mit überwiegender α -Verbindung erhalten. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass bei den oben beschriebenen Versuchen die Galactosepentacetate zunächst zu Galactose verseift worden sind, welche dann dasselbe Product wie bei Fischer's Versuchen gegeben hat.

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1154.