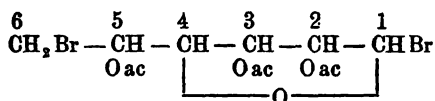


# Synthese von schwefel- und selenhaltigen Disacchariden durch Verkettung von zwei Glucoseresiden in der C<sub>6</sub>-Stellung. — Über einige neue Derivate der 6-Bromglucose.

Von  
Fritz Wrede.

(Aus dem physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen und dem  
physiologischen Institut der Universität Greifswald.)  
(Der Redaktion zugegangen am 27. Mai 1921.)

Vor 19 Jahren wurde von E. Fischer und Armstrong das Acetat einer Dibromglucose beschrieben<sup>1)</sup>, bei dem die Stellung der beiden Bromatome später bewiesen werden konnte<sup>2)</sup>. Es handelte sich danach um das Acetat der 1,6-Dibromglucose:



Das Bromatom in der C<sub>1</sub>-Stellung ist recht leicht beweglich, ebenso wie es das in der schon vielfach mit großem Erfolg zu Glucosid- und Disaccharidsynthesen benutzten Aceto-1-bromglucose ist. Wie diese liefert das Dibromid Glucosidderivate, z. B. das Triacetyl-methylglucosid-6-bromhydrin (Formel II). Die Hoffnung, daß das Bromatom am C<sub>6</sub> ähnlich leicht zum Austausch gegen andere Gruppen befähigt sei, wodurch zweifellos eine große Anzahl interessanter Zuckerderivate zugänglich geworden wäre, erfüllte sich leider nicht. Das zweite Bromatom erwies sich als außerordentlich festhaftend, z. B. bedurfte es eines längeren Kochens mit

<sup>1)</sup> E. Fischer und Armstrong, Ber. Bd. 35, S. 833 (1902).  
<sup>2)</sup> E. Fischer und Zach, Ber. Bd. 45, S. 3761 (1912).

Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat, um es unter Zerstörung des Zuckermoleküls als Bromsilber abzuscheiden. Ein glatter Austausch des Broms am  $C_6$ , und zwar bei dem oben erwähnten Acetat des Methylglucosid-6-bromhydrins, gelang eigentlich nur in zwei Fällen: Mit verflüssigtem Ammoniak erhielt man nach 7-tägiger Einwirkung bei Zimmertemperatur ein Isomeres des Glucosamins<sup>1)</sup>; durch Reduktion mit Zinkstaub-Essigsäure in der Wärme entstand ein Derivat der Methylpentose d-Isorhamnose, durch welche Reaktion endgültig die Stellung des Bromatoms am  $C_6$  bewiesen wurde<sup>2)</sup>. -- Zu erwähnen ist noch, daß beim Erhitzen mit Alkalien Bromwasserstoff abgespalten wird unter Bildung eines Derivates der sogenannten Anhydroglucose<sup>3)</sup>.

Die bemerkenswert glatte Umsetzung zwischen der bekannten Aceto-1-bromglucose mit Kaliumsulfid und Kaliumselenid zum Octaacetat eines schwefel- bzw. selenhaltigen Disaccharids<sup>4)</sup> ließ hoffen, daß sich auch das schwer abspaltbare Bromatom am  $C_6$  unter geeigneten Bedingungen austauschen ließe, ohne daß Anhydridbildung oder Zerstörung des Zuckermoleküls erfolgte. Es mußten so schwefel- bzw. selenhaltige Disaccharide erhalten werden, die an den  $C_6$ -Stellungen durch ein Schwefel- resp. Selenatom verknüpft waren und in denen beide Glucosekomponenten noch die reduzierenden Gruppen aufwiesen. Diese eigenartigen Verbindungen durften wohl einiges Interesse beanspruchen.

Für die Ausführung der Reaktion wurde die Acetodibromglucose (Formel I) zuerst in das Acetat des Methylglucosid-6-bromhydrins (Formel II) übergeführt<sup>5)</sup>, wodurch die Gruppe am  $C_1$  unangreifbar gemacht war. Dieser Körper

<sup>1)</sup> Fischer und Zach, Ber. Bd. 44, S. 132 (1911).

<sup>2)</sup> Fischer und Zach, Ber. Bd. 45, S. 3761 (1912).

<sup>3)</sup> Fischer und Zach, Ber. Bd. 45, S. 456 (1912).

<sup>4)</sup> Schneider und Wrede, Ber. Bd. 50, S. 793 (1917); Wrede, Biochem. Zeitschr. Bd. 83, S. 96 (1917); Wrede, Ber. Bd. 52, S. 1756 (1919); Diese Zeitschr. Bd. 108, S. 115 (1919); Diese Zeitschr. Bd. 112, S. 1 (1920).

<sup>5)</sup> Fischer und Armstrong, Ber. Bd. 35, S. 837 (1902).



langsam durch alkalische Bleilösung abgelöst und auch nicht mit verdünnter Salpetersäure als elementares Selen abgetrennt.

Auf alle drei neuen Methylglycoside ließ sich eine Wirkung von Hefe oder von Emulsin nicht feststellen, was nach den Beobachtungen, die Fischer und Mitarbeiter bei Glycosiden von der in der C<sub>6</sub>-Stellung veränderten Glucose gemacht hat<sup>1)</sup>, von Interesse ist.

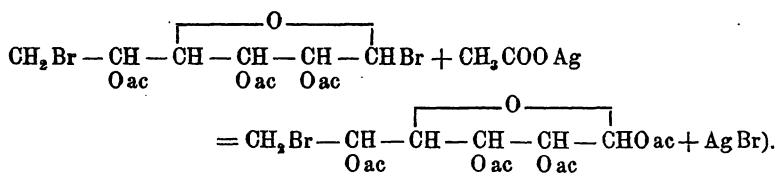
Eine eigenartige Beobachtung wurde gemacht, als anstatt der K<sub>2</sub>Se-Lösung eine KSeH-Lösung zur Umsetzung verwandt wurde. Trotzdem jeder Sauerstoffzutritt möglichst vermieden war, wurde das Diselenid eines Disaccharides gebildet, das auch andererseits durch direkte Verwendung einer K<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>-Lösung entstand. Wie diese Oxydation zustande kommt, ist mir vorerst noch nicht erklärlich. — Seltsamerweise geben das Diseleno-disaccharid und sein Dimethylglucosid (jedoch nur die acetylfreien Verbindungen!) mit einer alkoholischen Lösung von ammoniakalischem Silbernitrat Silbersalze von der annähernden Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>SeAg und C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>SeAg. Die Verbindungen reagieren hier scheinbar wieder so, als lägen Hydroselenide vor. Die Molekulargewichtsbestimmungen des acetylierten und des acetylfreien Diseleno-methylglycosids ergaben jedoch die für das Disaccharid geforderten Werte. — Die Monosulfide und -selenide zeigten keine Neigung, derartige Silbersalze zu bilden. — Ich hoffe, diese Verhältnisse später noch klären zu können.

Da mir zur Darstellung des Ausgangsmaterials, der Acetodibromglucose, keine flüssige Luft zur Verfügung stand, versuchte ich mit gutem Erfolge die Kondensation des Bromwasserstoffgases in einem Bade von Kohlensäure-Äther, das sich im Vakuum befand. Durch Verwendung besonders starker Glasgefäße ließ sich leicht in einer Portion bis 100 g Pentaacetylglucose in das Dibromid überführen. Gelegentlich der Darstellung der Aceto-dibromglucose wurde das bisher noch nicht beschriebene optische Verhalten bestimmt, ebenso das

<sup>1)</sup> E. Fischer, Diese Zeitschr. Bd. 107, S. 178 (1919); Fischer, Helferich und Ostmann, Ber. Bd. 53, S. 874 (1920).

des Methylglucosid-6-bromhydrins. — Da ich bei der Überführung der reinen Aceto-dibromglucose in das Methylglucosid-6-bromhydrin nicht die erwünschten Ausbeuten erzielen konnte, versuchte ich diese zu verbessern durch Verwendung von Äthylalkohol zur Umsetzung. Es wurde so — übrigens in nicht wesentlich größerer Ausbeute — das noch nicht bekannte Triacetat des Äthylglucosid-6-bromhydrins (Formel VII) in gut kristallisierter Form gewonnen, das im folgenden mit beschrieben werden soll.

Bei der Reacetylierung der Mutterlaugen von der Darstellung des Methylglucosid-6-bromhydrins wurden zwei Körper erhalten, von denen sich der eine als das von E. Fischer und Mitarbeitern<sup>1)</sup> beschriebene Tetraacetyl-glucose-6-bromhydrin (Formel VIII) durch Schmelzpunkt (127° korr.) und Drehung (+ 12,1°) kennzeichnen ließ. (Dieser Körper wurde von Fischer und Mitarbeitern aus Aceto-dibromglucose durch Schütteln mit heißem Eisessig und Silberacetat erhalten:



Daneben fand sich eine geringe Menge eines schön kristallisierenden Körpers, der bei gleicher Zusammensetzung bei 171° (unkorr.) schmolz und eine Drehung von ca. + 108° zeigte. Beide Körper entstehen nebeneinander aus Aceto-dibromglucose, von der eine geringe Menge noch in den oben erwähnten Mutterlaugen vorhanden war, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Den Körper vom Fp. 171° möchte ich als  $\alpha$ -Form des Tetraacetyl-glucose-6-bromhydrins bezeichnen, den von Fischer und Mitarbeitern beschriebenen als die  $\beta$ -Form. Die  $\alpha$ -Form läßt sich fast quantitativ aus Aceto-dibromglucose erhalten, wenn man diese mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid kurz aufkocht. (Dieser Versuch wurde auf Anregung von Herrn Prof. Brigl-Tübingen an-

<sup>1)</sup> Fischer, Helferich und Ostmann, Ber. Bd. 53, S. 877 (1920).



Füllen sich leicht zuschmelzen läßt. Der dicke Teil des Rohres wird in ein Gefäß mit Kohlensäure-Äthermischung gestellt und luftdicht innerhalb einer großen Vakuumglocke angebracht, die kräftig evakuiert wird. Bei der so erreichten Temperatur (ca.  $-120^{\circ}$ ) geht die Kondensation des Bromwasserstoffgases leicht vonstatten, namentlich wenn das Gas vorher durch eine Kühlschlange vorgekühlt wird, die mit Kohlensäure-Äther umgeben ist. — Das Öffnen der Rohre (nach 8tägigem Stehen bei Zimmertemperatur) ist ohne Gefahr, wenn sie zuerst in einem Ätherbade ganz allmählich durch Zufügen von fester Kohlensäure abgekühlt werden. Die weitere Aufarbeitung und Ausbeute ist ähnlich, wie sie Fischer angegeben hat. — Die spezifische Drehung eines mehrmals umkristallisierten Präparates wurde wie folgt bestimmt:

I. 0,1318 g mit Essigester zu 5 ccm aufgefüllt zeigen im 2-dm-Rohr  $\alpha = +9,72^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{25} = +184,4^{\circ}$ .

II. 0,1120 g ebenso zeigen  $\alpha = +8,25^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{25} = +184,1^{\circ}$ .

Aus dem Dibromid wird das Triacetat des Methylglucosid-6-bromhydrins (Formel II) in üblicher Weise erhalten. (Aus 100 g Dibromid allerdings nur 70 g Glucosid.) Am reinen Präparat wurde beobachtet:

I. 0,1481 g auf 5 ccm mit Essigester aufgefüllt zeigen im 2-dm-Rohr  $\alpha = -0,46^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{25} = -7,77^{\circ}$ .

II. 0,2025 g ebenso zeigen  $\alpha = -0,63^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{25} = -7,78^{\circ}$ .

### Triacetyl-äthylglucosid-6-bromhydrin (Formel VII).

10 g der Aceto-dibromglucose werden mit 100 g absolutem Äthylalkohol und 6 g trockenem Silbercarbonat etwa 6 Stunden geschüttelt. Die filtrierte Flüssigkeit gibt dann mit Silbernitrat keine wesentliche Trübung mehr. Es wird zur Lösung von schon auskristallisiertem Glucosid leicht erwärmt und abgesaugt. Beim Einengen im Vakuum kristallisiert der Körper aus. Mehrmals aus Methylalkohol umkristallisiert, stellt er derbe Nadeln vom Fp.  $154^{\circ}$  (unkorr.) dar.

7,543 mg : 11,670 mg  $\text{CO}_2$  + 3,54 mg  $\text{H}_2\text{O}$ ; 6,035 mg : 9,370 mg  $\text{CO}_2$  + 2,91 mg  $\text{H}_2\text{O}$ ; 0,1514 g : 0,0709 g AgBr.

$C_{14}H_{21}O_8Br$ (397,1)	Ber.: 42,31 C	5,33 H	20,13 Br
	Gef.: 42,20	5,25	19,93
	42,84	5,40	

Optisches Verhalten. I. 0,1795 g mit Essigester zu 5 ccm aufgefüllt zeigen im 2-dm-Rohr  $\alpha = -0,84^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25} = -11,70^\circ$ .

II. 0,1825 g ebenso zeigen  $\alpha = -0,86^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25} = -11,78^\circ$ .

Die Verbindung ist meist schwerer löslich als das entsprechende Methylglucosid. Ausbeute 6,4 g aus 10 g Dibromid.

Beim Behandeln mit methylalkoholischem Ammoniak während 10 Stunden bei  $0^\circ$  werden die Acetylgruppen abgespalten. Das Äthylglucosid-6-bromhydrin ließ sich jedoch nur als Sirup erhalten, der sich beim Reacetylieren in das Acetat vom Fp.  $154^\circ$  zurückverwandelte.

#### $\alpha$ -Tetraacetyl-6-bromglucose (Formel VIII).

Entsteht in geringer Menge neben der  $\beta$ -Form beim 1 stündigen Erhitzen auf  $100^\circ$  von Aceto-dibromglucose mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Nachdem aus dem Reaktionsprodukt durch Behandeln mit kaltem Wasser die Acetate abgeschieden sind, lassen sie sich durch fraktionierte Kristallisation aus Methylalkohol voneinander trennen. Die schwerer lösliche  $\alpha$ -Form kommt meist zuerst aus der Lösung heraus. Die  $\beta$ -Form zeigt den Schmelzpunkt von  $127^\circ$  (korr.) und eine Drehung von ca.  $+12^\circ$ , wie Fischer und Mitarbeiter beschrieben haben. — Die  $\alpha$ -Form wird zweckmäßig so hergestellt, daß man Triacetyl-dibromglucose mit dem dreifachen Gewicht Essigsäureanhydrid, in dem etwas Chlorzink gelöst war, aufkocht. Nach einigen Minuten wird in Eiswasser gegossen, wonach das  $\alpha$ -Acetat bald kristallinisch sich absetzt. Aus Methylalkohol feine weiße Nadeln vom Fp.  $171^\circ$  (unkorr.).

5,236 mg : 7,830 mg  $CO_2$  + 2,22 mg  $H_2O$ ; 4,886 mg : 7,300 mg  $CO_2$  + 2,135 mg  $H_2O$ ; 0,2012 g; 0,0904 g AgBr.

$C_{14}H_{19}O_8Br$ (411,1)	Ber.: 40,88 C	4,66 H	19,44 Br
	Gef.: 40,78	4,74	19,12
	40,75	4,89	

Optisches Verhalten. I. 0,1302 g in 4,46 g Essigester (spez. Gew. 0,903) zeigen im 2-dm-Rohr  $\alpha = +5,65^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25} = +107,2^\circ$ .



II. 0,0946 g in 3,087 g Essigester (spez. Gew. 0,903) zeigen  $\alpha = +5,95^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +107,5$ .

III. Nach weiterem mehrfachen Umkristallisieren (im ganzen 9 mal) zeigen 0,0806 g in 3,187 g Essigester (spez. Gew. 0,903) im 2-dm-Rohr  $\alpha = +4,98^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +109,0^\circ$ .

#### Molekulargewichtsbestimmung:

0,1408 g in 7,48 g Benzol zeigen eine Gefrierpunkterniedrigung von  $\Delta = 0,237^\circ$ .

Mol.-Gew. Ber.: 411. Gef.: 405.

Die Verbindung ist von der üblichen Löslichkeit der Acetylzucker. Fehlinglösung wird beim Kochen kräftig reduziert.

#### Hexaacetat des Dimethylglycosids des Bis-(glucosyl-6-)sulfids (Formel III).

0,2 g metallisches Kalium werden in 40 ccm 96proz. Äthylalkohol gelöst. In die eine Hälfte der Flüssigkeit wird trockener Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung geleitet. Überschüssig gelöster Schwefelwasserstoff wird durch einen Wasserstoffstrom verjagt. Die beiden Hälften werden dann wieder zur Bildung von Kaliumsulfid vereinigt. Diese Lösung wird mit 2 g des reinen Triacetylmethylglucosid-6-bromhydrins in ein Schießrohr gefüllt, das nach dem Zerschmelzen zur Hälfte in ein Ölbad getaucht wird, welches dann 2 Stunden auf  $170^\circ$  erwärmt wird. Die Flüssigkeit im Rohr ist dabei im lebhaften Kochen und zeigt die Temperatur von ca.  $125\text{--}130^\circ$ . (Erwärmen des Rohres in einem Schießofen auf diese Temperatur gibt schlechte Ausbeuten!) Nach dem Abkühlen wird das Rohr, in dem sich eine Menge Kaliumbromid kristallinisch abgeschieden hat, geöffnet und die Flüssigkeit im Vakuum vom Alkohol möglichst befreit. Der Rückstand, ein schwach gelbgefärbter, wasserlöslicher Sirup, wird mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und 2 g wasserfreiem Natriumacetat  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Zugabe von etwa 30 ccm Alkohol wird der größte Teil des Essigsäureanhydrids als Essigester abdestilliert. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser versetzt und nach etwa 2 Stunden Stehen in 50 ccm warmen Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit Calciumchlorid getrocknet und auf etwa 15 ccm eingedampft.

Beim Stehen in Eis kristallisiert der Körper in schönen weißen Nadeln aus. Dieselben zeigen nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methylalkohol den Fp.  $168^{\circ}$  (unkorr.). Ausbeute etwa 0,4 g.

4,350 mg : 7,815 mg  $\text{CO}_2$  + 2,310 mg  $\text{H}_2\text{O}$ ; 5,035 mg : 9,050 mg  $\text{CO}_2$  + 2,740 mg  $\text{H}_2\text{O}$ ; 26,7 mg : 8,05 ccm n/100 NaOH; 23,9 mg : 7,20 ccm n/100 NaOH (Schwefelanalyse nach Pregl).

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_{16}\text{S}$ (638,3)	Ber.: 48,88 C	6,00 H	5,02 S
	Gef.: 49,00	5,94	4,82
	49,02	6,09	4,82.

Optisches Verhalten. I. 0,2168 g in 4,839 g Essigester (spez. Gew. 0,903) zeigen im 2-dm-Rohr  $\alpha = -0,85^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{25} = -10,51^{\circ}$ .

II. 48,00 mg in 0,391 g Essigester (spez. Gew. 0,903) zeigen im 1-dm-Rohr  $\alpha = -1,20^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{25} = -10,82^{\circ}$ . Mutarotation wurde nicht beobachtet.

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform und in Essigester, schwer in kaltem Methyl- und Äthylalkohol sowie in Äther. In Wasser ist sie unlöslich. Sie gibt mit einer alkalischen Bleioxydlösung erst nach längerem Kochen eine Abscheidung von Schwefelblei, was allerdings zum Teil auf ihre Schwerlöslichkeit zurückgeführt werden muß. Mit einer alkoholischen Lösung von ammoniakalischem Silbernitrat gibt sie auch bei längerem Stehen keine Fällung. In Aceton gelöst und mit einer acetonischen Kaliumpermanganatlösung versetzt, entsteht erst nach einiger Zeit eine Entfärbung, offenbar erst, nachdem die Acetylgruppen durch das Ammoniak abgespalten sind. Mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd bildet sich ein weißer Niederschlag (Kaliumsalz), der sich aber leicht im Überschuß und auch in viel Alkohol löst.

#### Dimethylglycosid des Bis-(glucosyl-6-)sulfids (Formel IV).

2 g des beschriebenen Acetates werden mit etwa 20 ccm absolutem Methylalkohol, der bei  $0^{\circ}$  mit Ammoniak gesättigt war, 15 Stunden im Eisschrank aufbewahrt, wobei bis zur Lösung der Kristalle öfters geschüttelt wird. Dann wird im Vakuum bis zum Sirup abgedampft und in 90proz. Alkohol

gelöst. Zu der Lösung wird bis zur eben beginnenden Trübung absoluter Äther gesetzt. Nach einigen Stunden Stehen im Eis ist das Methylglycosid in Form von derben Drusen auskristallisiert. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus 90 proz. Äthylalkohol schmilzt der Körper bei  $188^{\circ}$  (unkorr.).

7,087 mg (bei  $105^{\circ}$  im Vakuum getrocknet) : 11,28 mg  $\text{CO}_2$  + 4,38 mg  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
5,450 mg (ebenso) : 8,70 mg  $\text{CO}_2$  + 3,40 mg  $\text{H}_2\text{O}$ ; 16,7 mg (ebenso) :  
8,4 ccm n/100 NaOH.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{S}$ (386,3)	Ber.: 43,49 C	6,79 H	8,30 S
	Gef.: 43,41	6,92	8,05
	43,54	6,98.	

6,225 mg (nach 24stündigem Trocknen über Chlorcalcium) : 6,855 mg AgJ  
(Mikro-Zeisel-Bestimmung); 17,0 mg : 8,4 ccm n/100 NaOH; 69,57 mg  
verlieren 1,895 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (14 mm,  $105^{\circ}$ , 4 Stunden).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{S} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (395,3)	Ber.: 7,59 $\text{CH}_3$	8,11 S	2,28 $\text{H}_2\text{O}$
	Gef.: 7,04	7,91	2,72.

#### Molekulargewichtsbestimmung:

0,1650 g (nach dem Trocknen über Calciumchlorid) geben in  
10,56 g Wasser eine Gefrierpunktserniedrigung von  $\Delta = 0,078^{\circ}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{S}$	Ber.: 384
	Gef.: 371.

Optisches Verhalten. I. 0,1532 g (+  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) in 5,291 ccm  
Wasser gelöst zeigen im 2-dm-Rohr  $\alpha = +0,37^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{25} = +6,39^{\circ}$ .

II. 16,32 mg (+  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) in 0,4529 g Wasser gelöst zeigen im 1-dm-  
Rohr  $\alpha = +0,24^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{25} = +6,66^{\circ}$ .

III. 20,58 mg (+  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) in 0,4476 g Wasser gelöst zeigen im 1-dm-  
Rohr  $\alpha = +0,30^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{25} = +6,53^{\circ}$ .

Das Glycosid löst sich leicht in Wasser und in heißem Alkohol, schwer dagegen in kaltem Alkohol oder in Äther. In heißem, absolutem Alkohol gelöst, kommt es beim Erkalten nicht wieder kristallinisch heraus, wohl aber tut es dies nach dem Lösen in 90 proz. Alkohol. Die Substanz läßt sich durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat durch 1stündiges Erhitzen auf  $100^{\circ}$  in das Hexaacetat vom Fp.  $168^{\circ}$  zurückverwandeln. Wenn man sie mit einer alkalischen Bleioxydlösung erhitzt, so wird erst nach längerem Kochen Bleisulfid abgeschieden. In Alkohol gelöst gibt sie, mit einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung versetzt, einen weißen Nieder-

schlag (Kaliumsalz), der sich leicht im Überschuß auflöst. Mit kalter, wäßriger Kaliumpermanganatlösung tritt momentan Entfärbung ein, auch mit einer acetonischen Kaliumpermanganatlösung in einigen Minuten (Gegensatz zum Acetat!). Gegen Fehlinglösung ist dagegen die Verbindung völlig beständig. Hier erfolgt erst eine Reduktion nach Aufkochen mit Säure. Eine Wirkung von Hefe oder von Emulsin auf die Glycosidgruppen konnte nicht beobachtet werden (nach 24stündiger Einwirkungsdauer bei 37°). Der Geschmack der Substanz ist angenehm süß.

#### Bis-(glucosyl-6-)sulfid (Formel V).

2 g des oben beschriebenen Methylglycosids werden mit 20 ccm 5proz. Schwefelsäure in einem geschlossenen Röhrchen im kochenden Wasserbade 3 Stunden erhitzt. Beim Öffnen des Röhrchens zeigt sich keine Spur von Schwefelwasserstoff. Die Säure wird jetzt mit Barytwasser genau ausgefällt. Nach dem Absaugen durch Kieselgur wird die klare Flüssigkeit im Vakuum eingedampft, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, nochmals filtriert und wieder eingedampft. Nun wird wieder in Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Äther der Zucker als weißes Pulver ausgefällt, das sofort im Exsikkator getrocknet wird. Die bei 100° im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknete Substanz sintert bei ca. 135° und ist bei ca. 150° flüssig.

23,34 mg : 11,8 ccm n/100 NaOH

$C_{12}H_{22}O_{10}S$  (352,2) Ber.: 8,95 S

Gef.: 8,09.

Optisches Verhalten. 0,1095 g in 6,11 ccm Wasser gelöst zeigen im 2-dm-Rohr  $\alpha = +2,90^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +80,9^\circ$ . Mutarotation wurde eigentümlicherweise nicht beobachtet.

Das Disaccharid löst sich sehr leicht in Wasser und in heißem, nicht zu konzentrierten Alkohol. In den sonstigen Solventien zeigt es die übliche Löslichkeit. Es gibt ebenso wie das Glycosid ein Kaliumsalz. Mit einer alkalischen Bleioxydlösung tritt wesentlich rascher die Schwarzfärbung auf als beim Glycosid. Kaliumpermanganatlösung wird sofort ent-

fürbt. Fehlinglösung wird in der Wärme stark unter Bildung von Kupferoxydul reduziert. Falls ein Überschuß an Fehlinglösung vorhanden ist, erfolgt jedoch Abscheidung von schwarzem Schwefelkupfer. Deshalb wurde von einer quantitativen Bestimmung des Reduktionsvermögens abgesehen. Eine sodaalkalische Lösung von Indigocarmin wird beim Kochen entfärbt. Es gelang nicht, mit Äthylmercaptan (bei Gegenwart von starker Salzsäure) eine kristallisierte Verbindung darzustellen. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung trat beim Erhitzen bald die für die Bildung von Osazon charakteristische Gelbfärbung ein, wobei sich gelbbraune, amorphe Massen abschieden. Weder aus ihnen, noch aus der entsprechend dargestellten Verbindung mit p-Bromphenylhydrazin konnten Kristalle gewonnen werden. — Oxydation des Zuckers mit Brom in wäßriger Lösung. 0,5 g des Zuckers werden in 2 ccm Wasser gelöst und mit 0,8 g Brom versetzt. Nach 12 Stunden Stehen bei etwa 35° wird das überschüssige Brom verjagt und die Flüssigkeit mit Bleicarbonat behandelt. Es wird filtriert, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, wieder filtriert und mit Calciumcarbonat gekocht. Nach dem Filtrieren wird die Lösung eingedampft und mit Alkohol versetzt. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man weiße, derbe Blättchen, die bei 250° noch nicht schmelzen. Die Analyse würde vielleicht für die Formel  $C_{12}H_{18}O_{12}SCa_2$  stimmen. Offenbar ist ein Molekül Calciumoxyd an die entstandenen Carboxylgruppen, ein zweites Molekül Calciumoxyd mit zwei Hydroxylgruppen in Verbindung getreten.

4,540 mg : 2,745 mg  $CaSO_4$ ; 0,1210 g : 0,0605 g  $BaSO_4$ .

$C_{12}H_{18}O_{12}SCa_2$  (466,4) Ber.: 17,18 Ca 6,88 S

Gef.: 17,8 6,87

#### Octaacetyl-Bis-(glucosyl-6-)sulfid (Formel VI).

Zur Acetylierung des Zuckers werden 0,5 g mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 7 ccm Pyridin 48 Stunden bei 0° aufbewahrt. Es wird mit etwa 25 ccm Eiswasser versetzt. Die ausgefallene Masse wird in Äther gelöst, dieser getrocknet, auf wenige ccm eingedampft und mit Petroläther bis zum

Beginn der Trübung versetzt. Beim Stehen kristallisiert das Acetat in Drusen aus. Fp.  $163^{\circ}$  (unkorr.) nicht ganz scharf. Der Körper macht auch nach dem Umkristallisieren noch keinen ganz reinen Eindruck, was unter Berücksichtigung des Umstandes, daß  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen nebeneinander entstanden sein dürften, nicht verwundern kann. Wegen der Verluste beim Umkristallisieren wird aber von einer weiteren Reinigung abgesehen.

19,6 mg : 5,5 ccm  $n/100$  NaOH.

$C_{38}H_{38}O_{18}S$  (694,4) Ber.: 4,62 S

Gef.: 4,49 S.

Optisches Verhalten. 13,10 mg in 0,3696 g Essigester (spez. Gew. 0,903) zeigen im 1-dm-Rohr  $\alpha = +1,80^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{20} +56,2^{\circ}$ .

Der Körper ist relativ leicht löslich in den meisten organischen Solventien. Er reduziert beim Kochen Fehlinglösung.

#### Hexaacetat des Dimethylglycosids des

#### Bis-(glucosyl-6-)selenids (Formel III).

Die Verbindung wird analog dem Sulfid hergestellt. Der Selenwasserstoff wird aus Aluminiumselenid und Wasser bereitet, wobei im Wasserstoffstrom gearbeitet wird, mit dem man zum Schluß den überschüssigen Selenwasserstoff verdrängt. Aus 2 g des Acetylmethylglucosid-6-bromhydrins erhält man 0,7 g des Selenids in langen, weißen Nadeln. Dabei entstehen immer, auch bei sorgfältigem Abschluß von Luft, geringe Mengen (0,15 g) des Diselenids, das jedoch leicht durch Kristallisation abzutrennen ist. Verjagt man den Selenwasserstoff nicht genügend aus der alkoholischen KSeH-Lösung, so ist die Ausbeute an Diselenid größer. — Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methylalkohol zeigt das Monoselenid den Fp.  $179-180^{\circ}$  (unkorr.).

5,655 mg : 9,390 mg  $CO_2$  + 2,91 mg  $H_2O$ ; 6,464 mg : 10,76 mg  $CO_2$  + 3,34 mg  $H_2O$ ; 22,7 mg : 3,4 ccm  $n/100$  NaOH; 35,37 mg : 5,10 ccm  $n/100$  NaOH<sup>1)</sup>.

$C_{26}H_{38}O_{16}Se$  (685,5) Ber.: 45,51 C    5,59 H    11,55 Se

Gef.: 45,28    5,76    11,86

45,40    5,78    11,42.

<sup>1)</sup> Wrede, Selenbestimmung, Diese Zeitschr. Bd. 109, S. 272 (1920).

Optisches Verhalten. I. 0,1917 g in 4,470 g Essigester (spez. Gew. 0,903) zeigen im 2-dm-Rohr  $\alpha = -0,24^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{18} = -3,1^\circ$ .

II. 32,59 mg in 0,4810 g Essigester (spez. Gew. 0,903) zeigen im 1-dm-Rohr  $\alpha = -0,16^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{18} = -2,62^\circ$ .

Die Substanz löst sich etwas schwerer als das entsprechende Sulfid. Sie gibt ebenso wie dieses mit Kaliumhydroxyd ein weißes Kaliumsalz. Mit einer alkoholischen Lösung von ammoniakalischem Silbernitrat bildet sich kein Niederschlag. Eine acetonische Lösung entfärbt acetonisches Kaliumpermanganat nur sehr allmählich. Mit 50proz. Salpetersäure entsteht keine Abscheidung von Selen.

### Dimethylglycosid des Bis-(glucosyl-6-)selenids (Formel IV).

Darstellung ebenso wie beim Sulfid. Aus 90proz. Äthylalkohol derbe Kristalldrüsen vom Fp.  $138^\circ$  (unkorr.).

7,251 mg (bei  $105^\circ$  im Vakuum getrocknet): 10,24 mg  $\text{CO}_2$  + 4,10 mg  $\text{H}_2\text{O}$ ; 24,0 mg (ebenso): 5,5 ccm n/100 NaOH; 20,92 mg (ebenso): 4,8 ccm n/100 NaOH.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{Se}$ (433,4)	Ber.: 38,76 C	6,05 H	18,27 Se
	Gef.: 38,52	6,33	18,15; 18,17.

64,2 mg (24 Stunden über Chlorcalcium getrocknet) verlieren bei  $105^\circ$  im Vakuum (4 Stunden) 1,38 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{Se} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (442,4)	Ber.: 2,03 $\text{H}_2\text{O}$
	Gef.: 2,15

### Molekulargewichtsbestimmung:

0,2016 g (nach 24stündigem Trocknen über Chlorcalcium) geben in 9,51 g Wasser eine Gefrierpunktserniedrigung von  $\Delta = 0,093^\circ$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$	Mol.-Gew. Ber.: 433.	Gef.: 422.
-------------------------------------------	----------------------	------------

Optisches Verhalten. I. 0,1000 g in 5,300 ccm Wasser gelöst zeigen im 2-dm-Rohr  $\alpha = +0,55^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{18} = +14,58^\circ$ .

II. 0,1000 g in 5,120 ccm Wasser gelöst zeigen im 2-dm-Rohr  $\alpha = +0,57^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{18} = +14,59^\circ$ .

Die Verbindung erweist sich in Bezug auf Löslichkeit und Eigenschaften ganz ähnlich wie die Schwefelverbindung. Mit einer alkoholischen Lösung von ammoniakalischem Silbernitrat entsteht kein Niederschlag. Mit Hefe und mit Emulsin

erfolgt in 48 Stunden bei 37° keine Veränderung. Mit alkalischer Bleilösung entsteht erst nach längerem Kochen Schwarzfärbung. Mit Kaliumpermanganat sowohl in wäßriger als auch in acetonischer Lösung erfolgt schnell Reduktion. Fehlinglösung ebenso wie eine sodaalkalische Indigocarminlösung bleibt beim Kochen unverändert. — Der Geschmack ist angenehm süß.

### Bis-(glucosyl-6-)selenid (Formel V).

1 g des Methylglycosids wird mit 10 ccm 5proz. Schwefelsäure 3 Stunden im kochenden Wasserbade hydrolysiert. Geruch nach Selenwasserstoff tritt dabei nicht auf. Die Schwefelsäure wird sodann mit Bariumhydroxyd gefällt und der Zucker ebenso abgeschieden, wie beim Sulfid beschrieben wurde. Er stellt ein gelblichweißes, hygroskopisches Pulver von süßem Geschmack dar, das bei ca. 160° sintert und sich bei ca. 200° zersetzt.

15,24 mg : 3,8 ccm n/100 NaOH  
 $C_{12}H_{22}O_{10}Se$  (405,4) Ber.: 19,54 Se  
 Gef.: 19,75.

Optisches Verhalten. I. 0,0748 g in 5,080 ccm Wasser gelöst zeigen im 2-dm-Rohr  $\alpha = +2,07^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25} = +70,3^\circ$ .

II. Ein anderes Präparat zeigt: 0,0367 g in 5,00 ccm Wasser im 2-cm-Rohr  $\alpha = +1,02^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25} = +69,5^\circ$ .

Auch diese Verbindung zeigt in 24 Stunden keine Änderung der Drehung.

Die Löslichkeit ist die übliche. Fehlinglösung wird stark beim Kochen reduziert, wobei mit einem Überschuß von Fehlinglösung bald Bildung von Schwefelkupfer erfolgt. Sodaalkalische Indigocarminlösung wird beim Kochen entfärbt. Mit 50proz. Salpetersäure gibt der Körper, zum Unterschied von der isomeren Verbindung, die das Selenatom in der  $C_1$ -Stellung gebunden hat, keine Abscheidung von rotem Selen. In Bezug auf die Reaktionen mit Phenylhydrazin und Mercaptan verhält sie sich ganz gleich wie das Sulfid.



### Octaacetyl-Bis-(glucosyl-6-)selenid (Formel VI).

Durch Acetylieren des Selenids mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bei 0° während 24 Stunden. Die Aufarbeitung ist ganz gleich der beim entsprechenden Sulfid. Kristallisiert aus Äther-Petroläther langsam in wenig gut ausgebildeten Drusen. Nach einmaligem Umkristallisieren zeigt die Verbindung einen etwas unscharfen Fp. von 150—155° (s. S. 14).

20,1 mg: 2,75 ccm  $n/100$  NaOH.

$C_{28}H_{38}O_{18}Se$  (741,5) Ber.: 10,68 Se

Gef.: 10,84.

Die Verbindung zeigt in Essigester eine spezifische Drehung von ca. + 40°. Sie löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin, leicht. Fehlinglösung wird beim Kochen reduziert.

### Hexaacetat des Dimethylglycosids des Bis-(glucosyl-6-)diselenids (Formel III).

Entsteht durch Umsetzen von Acetyl-methylglucosid-6-bromhydrin mit einer äthylalkoholischen Lösung von Kaliumdiselenid in der geschilderten Weise<sup>1)</sup>. Andererseits bildet er sich aber auch beim Umsetzen mit einer KSeH-Lösung und als Nebenprodukt bei der Darstellung des Monoselenids. Die Kristalle sind leicht von denen der Monoselenidverbindung zu unterscheiden und ohne Schwierigkeit durch Kristallisation aus Methylalkohol zu trennen. Aus 2 g des 6-Bromhydrins erhält man ca. 0,8 g des Diselenids. — Die derben Kristalle sind leicht gelb gefärbt, doch kann man durch häufiges Umkristallisieren und durch Kochen mit Tierkohle die Verbindung auch fast weiß erhalten. Ein Unterschied im Schmelzpunkt oder in der Zusammensetzung ist jedoch durch die Färbung nicht bedingt. Fp. 148° (unkorr.).

5,619 mg: 8,363 mg  $CO_2$  + 2,55 mg  $H_2O$ ; 6,840 mg: 10,180 mg  $CO_2$   
+ 3,100 mg  $H_2O$ ; 19,23 mg: 5,0 ccm  $n/100$  NaOH; 36,7 mg: 9,5 ccm  
 $n/100$  NaOH.

<sup>1)</sup> S. a. Wrede, Ber. Bd. 52, S. 1761.

$C_{26}H_{38}O_{16}Se_2$ (764,7)	Ber: 40,80 C	5,01 H	20,71 Se
	Gef: 40,59	5,08	20,60
	40,59	5,07	20,50.

## Molekulargewichtsbestimmung:

0,5400 g in 8 ccm absol. Alkohol (= 6,33 g) gelöst zeigen eine Siedepunktserhöhung von  $\Delta = 0,120^\circ$ .

$C_{26}H_{38}O_{16}Se_2$	Mol.-Gew. Ber.: 765
	Gef.: 818.

Optisches Verhalten. I. 0,1000 g in 4,695 g Essigester (spez. Gew. 0,903) gelöst zeigen im 2-dm-Rohr  $\alpha = -1,90^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25} = +49,40^\circ$ .

II. 15,46 mg in 0,4692 g Essigester (spez. Gew. 0,903) gelöst zeigen im 1-dm-Rohr  $\alpha = +1,48^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25} = +49,74^\circ$ .

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther, leichter in heißem Alkohol. Gut löst sie sich in Chloroform und in Essigester. Sie gibt mit alkoholischem Kaliumhydroxyd einen weißen Niederschlag, der sich im Überschuß wieder löst (Kaliumsalz). Mit einer alkoholischen Lösung von ammoniakalischem Silbernitrat entsteht kein Niederschlag (s. dagegen den acetylfreien Zucker). Erst nach mehreren Stunden, nachdem offenbar durch das Ammoniak die Acetylgruppen abgespalten sind, erfolgt Trübung. In Aceton gelöst, gibt das Diselenid nach einiger Zeit mit einer acetonischen Kaliumpermanganatlösung Entfärbung.

Dimethylglycosid des Bis-(glucosyl-6-)diselenids  
(Formel IV).

5 g des Acetates werden in ca. 100 ccm absolutem Methylalkohol unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird nach dem Abkühlen bei  $0^\circ$  mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und 15 Stunden bei  $0^\circ$  aufbewahrt. Nach Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand zur Entfernung von Acetamid mehrmals mit trockenem Äther ausgeschüttelt, dann in etwa 20 ccm 98proz. Äthylalkohol gelöst. Das Glycosid kristallisiert beim Erkalten in derben Krusten aus. Nach Umkristallisieren aus 98proz. Äthylalkohol, wobei man zweckmäßig direktes Tageslicht ausschließt, da sich die Verbindung sonst gelb färbt, erhält man hübsche, aus derben Nadeln zu-

sammengesetzte Drusen vom Fp. 96 bis 97° (nach vorherigem Sintern). — Zur Analyse wurde die Substanz zuerst 4 Stunden im Vakuum bei 80° und dann noch 4 Stunden bei 105° im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknet.

4,340 mg : 5,15 mg  $CO_2$  + 2,08 mg  $H_2O$ ; 5,310 mg : 6,300 mg  $CO_2$  + 2,59 mg  $H_2O$ ; 18,50 mg : 7,2 ccm n/100 NaOH; 13,82 mg : 5,4 ccm n/100 NaOH.

$C_{14}H_{28}O_{10}Se_2$ (512,6)	Ber.: 32,77 C	5,11 H	30,90 Se
	Gef.: 32,36	5,36	30,83
	32,36	5,46	30,95.

Die Substanz, die nur über Chlorcalcium 24 Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war, verlor unter den oben geschilderten Bedingungen noch an Gewicht ca. 8%, was für 1 Mol. Kristallalkohol gut stimmen würde.

53,80 mg verlieren 4,30 mg an Gewicht; 204,3 mg verlieren 16,2 mg an Gewicht.

$C_{14}H_{28}O_{10}Se_2 + 1 C_2H_6O$ (558,6)	Ber.: 8,24 Alkohol
	Gef.: 7,99, 7,93.

#### Molekulargewichtsbestimmung:

0,2164 g in 9 ccm absol. Alkohol (= 7,11 g) geben eine Erhöhung des Siedepunktes, um 0,062°.

$C_{14}H_{28}O_{10}Se_2$	Mol.-Gew. Ber.: 512	Gef.: 565.
--------------------------	---------------------	------------

Optisches Verhalten. I. 0,1000 g in 5,010 ccm Wasser zeigen im 2-dm-Rohr  $\alpha = +3,02^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25} = +75,65^\circ$ .

II. 0,1000 g in 5,00 ccm Wasser zeigen im 2-dm-Rohr  $\alpha = +3,05^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25} = +76,25^\circ$ .

Der Körper ist leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol, sonst aber schwer löslich. Der Geschmack ist angenehm süß. Mit alkalischer Bleioxydlösung gibt er beim Kochen bald Schwarzfärbung. Auch mit Fehlinglösung tritt beim Erhitzen schnell eine grünschwärze Verfärbung auf. Sodaalkalische Indigocarminlösung wird nicht beim Kochen verändert. Mit wäßriger Kaliumpermanganatlösung erfolgt momentan Entfärbung. 50-proz. Salpetersäure bewirkt keine Selenabscheidung. Mit alkoholischem Kaliumhydroxyd entsteht ein weißer Niederschlag. Eine Wirkung von Hefe oder von

Emulsin konnte nicht festgestellt werden (48 Stunden 37°). Löst man den Körper in 95proz. Alkohol und versetzt die Flüssigkeit mit einer alkoholischen Lösung von ammoniakalischem Silbernitrat, so erfolgt langsam (etwa innerhalb  $\frac{1}{4}$  Stunde) die Abscheidung eines hellgelben, dicken Niederschlages. Die Analyse würde für ein Silbersalz des 6-Seleno-methylglucosids ungefähr stimmen.

4,365 mg : 3,34 mg CO<sub>2</sub> + 1,33 mg H<sub>2</sub>O; 63,3 mg : 26,6 mg AgCl.  
 C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>SeAg (364,2) Ber.: 29,62 Ag 23,06 C 3,60 H  
 Gef.: 31,62 20,87 3,41.

Die Verbindung ist bis auf kleine Reste in Wasser löslich und mit Alkohol daraus wieder amorph ausfällbar. Offenbar sind auch die Hydroxylgruppen des Glucosids an der Bindung des Silbers beteiligt, da das Hexaacetat nicht mit ammoniakalischem Silbernitrat reagiert. Das Monoselenid und -sulfid gibt, wie erwähnt, keine Verbindungen ähnlicher Art.

#### Bis-(glucosyl-6-)diselenid (Formel V).

Das kristallisierte Methylglycosid wird mit der zehnfachen Menge 5proz. Schwefelsäure 3 Stunden auf 100° gehalten. Nach Ausfällen der Schwefelsäure wird der Zucker abgeschieden, wie früher beim entsprechenden Sulfid geschildert wurde. Gelblichweißes, hygroskopisches Pulver von süßem Geschmack, das sich bei etwa 125° unter Schwarzfärbung zersetzt. Mit alkalischer Bleioxydlösung erfolgt beim Kochen rasch Bildung von schwarzem Selenblei. Auch mit Fehlinglösung entsteht, bevor die Abscheidung von Kupferoxydul beobachtet wird, Dunkelfärbung. Sodaalkalische Indigocarminlösung wird beim Kochen entfärbt.

12,93 mg : 5,30 ccm n/100 Na OH,  
 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>Se<sub>2</sub> (484,6) Ber.: 32,69 Se  
 Gef.: 32,46.

Optisches Verhalten. 0,0910 g in 5 ccm Wasser zeigen im 2-dm-Rohr  $\alpha = + 5,07^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25} = + 139,3^\circ$ . Bei einem anderen Präparat wurde gefunden: 36,73 mg in 4,930 ccm Wasser im 2-dm-Rohr,  $\alpha = + 2,17^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25} = + 145,6^\circ$ . Mutarotation wurde nicht beobachtet.

In Alkohol gelöst gibt der Zucker ebenso wie sein Methylglycosid mit einer alkoholischen Lösung von ammoniakalischem Silbernitrat einen Niederschlag, dessen Analysenzahlen ungefähr auf die Formel  $C_6H_{11}O_5SeAg$  stimmen.

Octaacetyl-Bis-(glucosyl-6-)diselenid (Formel VI).

0,5 g des Bis-(glucosyl-6-)diselenids werden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 7 ccm Pyridin 24 Stunden bei  $0^\circ$  aufbewahrt. Es wird dann in Eiswasser gegossen und abgesaugt. Der feste Rückstand wird in Äther gelöst und mit Petroläther versetzt. Nach längerem Stehen in der Kälte bilden sich kleine Kristalle, die aus Äther-Petroläther umkristallisiert werden. Fp. nach vorherigem Sintern zwischen  $175$  und  $179^\circ$  (unkorr.). Die Verbindung ist offenbar noch nicht ganz rein (s. S. 297). Doch wird wegen der Verluste beim Umkristallisieren von einer weiteren Reinigung abgesehen.

3,407 mg : 5,250 mg $CO_2$ + 1,53 mg $H_2O$ .	
$C_{38}H_{38}O_{18}Se_2$ (820,7)	Ber.: 40,94 C    4,67 H
	Gef.: 42,03        5,03.

Der Körper ist in organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin, leicht löslich. Fehlinglösung wird beim Kochen geschwärzt.

