

## Glucoside IV<sup>1)</sup>. Mitteilungen über die Glucoside der Mandelsäuren, Milchsäure und Salicylsäure. Eine neue chemische Spaltung der Mandelsäure

von

P. Karrer, C. Nägeli und H. Weidmann.

(6. VI. 19.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> haben wir zeigen können, dass durch Umsatz der Silbersalze der aktiven und inaktiven Mandelsäuren, der Milchsäure und Glykolsäure mit Acetobromglucose sich gleichzeitig die Tetracetylglucoseester und Tetracetylglucoside dieser Oxy Säuren bilden. Wir hatten versprochen, über die Glucoside der beiden aktiven Mandelsäuren und über dasjenige der Milchsäure noch einige Angaben nachzutragen, was wir im experimentellen Teil dieser Mitteilung tun.

Sowohl d-Glucosido-d-mandelsäure als auch d-Glucosido-l-mandelsäure krystallisieren aus Alkohol in feinen Nadelchen, die eine Molekel Krystallalkohol enthalten. Durch Emulsin werden beide Glucosido-Säuren zerlegt. Es sind somit  $\beta$ -Glucoside.

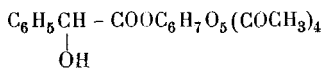
Die d-Glucosido-d,l-milchsäure konnten wir zwar chemisch rein, aber bisher nicht krystallisiert fassen. Da sie eine Mischung von zwei Dia-stereomeren sein muss, ist die geringe Tendenz zur Krystallisation verständlich. Auch sie wird durch Emulsin bald merklich gespalten.

Als wir nach der früher gegebenen Vorschrift Acetobromglucose auf l-mandelsaures Silber zur Wirkung brachten, beobachteten wir neben dem schon beschriebenen l-Mandelsäure-tetracetylglucoseester (I)<sup>2)</sup> und der d-Tetracetylglucosido-l-mandelsäure (II)<sup>2)</sup> noch eine dritte Verbindung, die in ziemlich bedeutender Menge entstand. Wir haben ihre Natur jetzt dahin aufgeklärt, dass in ihr das Derivat der l-Mandelsäure vorliegt, in dem sowohl die Hydroxylgruppe als auch das Carboxyl durch Tetracetylglucosereste verschlossen sind. Sie hat also die Konstitution III:

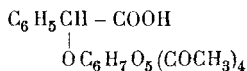
---

<sup>1)</sup> 3. Mitteilung Helv. **2**, 242 (1919).

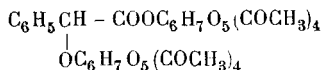
<sup>2)</sup> Helv. **2**, 257 (1919).



I

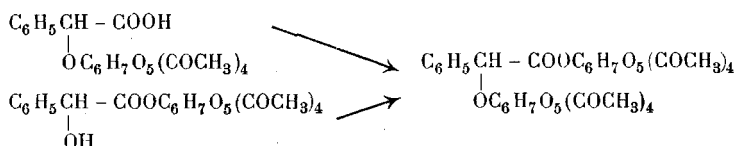


II



III

Die Bildung dieses Körpers ist ohne weiteres verständlich. Sowohl aus der Tetracetyl-glucosido-l-mandelsäure als auch aus dem l-Mandelsäure-tetracetylglucoseester kann er durch Eintritt eines zweiten Zuckerrestes sich bilden:



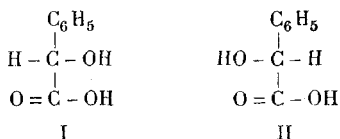
Merkwürdig ist dagegen unsere Feststellung, dass aus dem Silbersalz der d-Mandelsäure ein entsprechender Tetracetylglucosido-d-mandelsäure-tetracetylglucoseester nicht entsteht. Und als wir dann schliesslich auch das Silbersalz der inaktiven Mandelsäure mit Acetobromglucose behandelten, so gewannen wir (neben Tetracetylglucosid und Tetracetylglucoseester) einen Tetracetylglucosido-mandelsäure-tetracetylglucoseester, der mit dem aus dem l-mandelsauren Silber erhaltenen identisch war, sich also von der l-Mandelsäure ableitete, nicht von der inaktiven Form der Mandelsäure. Da endlich die Zuckerreste sich aus diesem Körper wieder leicht abspalten lassen, so haben wir damit eine rein chemische Spaltung der Mandelsäure durchgeführt.

Eine solche ist bekanntlich schon vor Jahren *Marckwald* und *Mc. Kenzie*<sup>1)</sup> gelungen, indem sie inaktive Mandelsäure mit l-Menthol veresterten und dabei die wichtige Tatsache festlegten, dass die d-Mandelsäure gegenüber dem l-Menthol eine grössere Esterifizierungsgeschwindigkeit aufweist als die l-Mandelsäure, wodurch eine partielle Zerlegung der inaktiven Mandelsäure in die aktiven Komponenten ermöglicht wurde. Immerhin waren die so gewonnenen Präparate der aktiven Mandelsäuren nicht optisch rein, sondern wiesen eine sehr geringe Drehung auf, so dass die Spaltung nach diesem Verfahren nur ganz unvollkommen gelingt.

<sup>1)</sup> B. 32, 2130 (1899); 34, 469 (1901).

Unsere chemische Spaltungsmethode der *i*-Mandelsäure mit Acetobromglucose bietet dem gegenüber einen sehr wesentlichen Fortschritt: unser Tetracetyl-glucosido-mandelsäure-tetracetylglucose-ester entsteht in optisch reiner Form; es setzt sich also hier wirklich nur die eine aktive Konfiguration mit dem Reagens (Acetobromglucose) um, die andere Konfiguration bleibt unangegriffen.

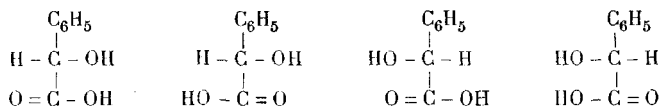
Fragen wir uns nun, woher es kommt, dass die *l*-Mandelsäure zwei, die *d*-Mandelsäure aber nur einen Zuckerrest in die Molekel aufnehmen kann, so werden wir fast unwillkürlich zu der folgenden stereochemischen Betrachtung geführt: Bei einer der beiden Mandelsäuren kann das Hydroxyl der Carboxylgruppe räumlich benachbart zum alkoholischen Hydroxyl liegen (I), bei der andern dagegen räumlich entfernt (II).



Es ist nun recht gut denkbar und sehr einleuchtend, dass bei der Verbindung II die beiden vielatomigen Tetracetylglucose-reste räumlich besser Platz haben, weil sie in der Molekel weiter auseinanderliegen als dies bei Verbindung I der Fall sein könnte, wo die beiden OH-Gruppen benachbart stehen und also auch allfällig an ihnen sitzende Zuckerreste sich den Raum streitig machen müssten. Wir müssten daher derjenigen Mandelsäure, aus der sich der Tetracetylglucosido-mandelsäure-tetracetylglucoseester bereiten lässt, die Konfiguration II mit den räumlich entfernten Oxy-Gruppen zuerkennen, während der *d*-Mandelsäure die Formel I gehören würde. Diese Auffassung, so sinnfällig sie auch sein mag, möchten wir aber heute noch durchaus nicht als eine feststehende Tatsache hinstellen, sie soll, bis mehr Beobachtungsmaterial beigebracht ist, lediglich als Wegleitung dienen. Allerdings wären wir in Verlegenheit, heute noch einen andern eventuell in Betracht fallenden Grund zu nennen, der das so überraschend verschiedene Verhalten der aktiven Mandelsäuren gegenüber Acetobromglucose gleich verständlich machen könnte.

Will man sich unserer eben entwickelten Hypothese anschliessen, so wird man aber auch gezwungen sein, in Zukunft

ganz neuartige Betrachtungen bei optischen Antipodenisomerieen aufzunehmen. Unsere Hypothese setzt voraus, dass das Hydroxyl und der doppeltgebundene Sauerstoff der Carboxylgruppe räumlich fixiert sind, oder zum mindesten unter Umständen räumlich fixiert sein können. Damit werden wir aber weiter zu dem Schluss geführt, vier Konfigurationsformen für die Mandelsäuren als möglich zu erklären, die folgenden Bildern entsprechen müssten:



Die Tatsache, dass nur zwei Mandelsäuren existieren oder wenigstens bisher gefunden worden sind, braucht uns dabei nicht abzuschrecken. Es ist recht wohl möglich, dass je zwei und zwei dieser vier möglichen Stereoisomeren für gewöhnlich im Gleichgewicht stehen<sup>1)</sup>, im allgemeinen die gleichen Umsetzungen und identischen Reaktionen zeigen und nur in gewissen Derivaten und nur gegenüber ganz bestimmten Reagenzien einen Unterschied im chemischen Verhalten erkennen lassen. Die Asymmetrie des Carboxylkohlenstoffatoms, die wir bei solchen Betrachtungen fordern müssen, wäre direkt vergleichbar mit der Stickstoffasymmetrie, die bekanntlich von *Ladenburg* beim Coniin zuerst diskutiert und durch neuere Untersuchungen von *M. Freund*<sup>2)</sup>, *E. Groschuff*<sup>3)</sup>, *K. Hess*<sup>4)</sup> u. a. auch für andere Stickstoffverbindungen wahrscheinlich gemacht worden ist.

So verschieden die Reaktionen sind, die *Marckwald* und *Mc. Kenzie* einerseits und wir andererseits anwandten, um die Mandelsäure mit rein chemischen Mitteln zu spalten, ein gemeinsames Merkmal kommt beiden zu: Die Spaltung wird durchgeführt mit Körpern, die optisch aktiv sind. Bei *Marckwald* und *Mc. Kenzie* war es l-Menthol, bei uns Acetobrom-d-glucose. Wir glauben nun, und müssen es, sofern unsere stereochemischen Betrachtungen richtig sind, fordern, dass die Silbersalze der verschiedenen Mandelsäuren sich gegenüber inaktiver Acetobromglucose ganz gleich verhalten, wie gegenüber der aktiven. Denn

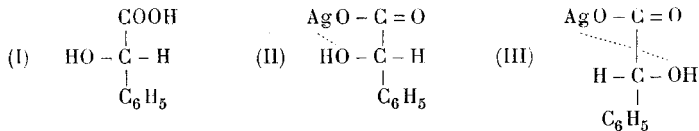
<sup>1)</sup> Wie dies die von *Hantzsch* aufgestellte Koordinationsformel der Carbonsäuren ohne weiteres wahrscheinlich erscheinen lässt.

<sup>2)</sup> A. **384**, 1 (1911); B. **45**, 855 (1912); J. pr. [2] **98**, 233 (1918).

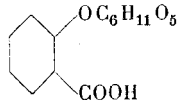
<sup>3)</sup> B. **34**, 2977 (1901). <sup>4)</sup> B. **52**, 964 (1919).

wenn lediglich eine zu grosse Rauffüllung der Grund ist, weswegen die d-Mandelsäure nicht zwei Molekel Acetyl-d-glucose aufnehmen kann, so dürften die Verhältnisse bei der Acetyl-d,l-glucose nicht anders liegen. Auf die ausserordentliche Bedeutung, welche der Spaltung eines Racemats mit einem inaktiven Körper zukäme, brauchen wir wohl kaum besonders hinzuweisen. Wir werden selbstverständlich versuchen, eine solche chemische Spaltung mit inaktivem Material in der angedeuteten Weise durchzuführen. Da wir aber längere Zeit benötigen werden, um uns die geeigneten Materialien zu dieser Untersuchung zu beschaffen, möchten wir bitten, uns dieses Problem für einige Zeit zur Bearbeitung zu überlassen.

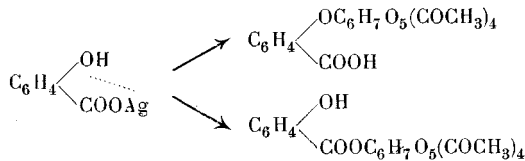
Endlich wollen wir noch hinzufügen, dass, wenn man der für die l-Mandelsäure von *C. S. Hudson*<sup>1)</sup> recht gut begründeten Konfigurationsformel I, welche die OH-Gruppe links der Kohlenstoffkette trägt, beipflichten will, man dann nach dem früher Gesagten fordern müsste, dass das l-mandelsaure Silber mit Acetobromglucose nach der Formel III reagiert, während das Silbersalz der d-Mandelsäure im selben Fall mit der Konfiguration II sich umsetzt:



Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Mitteilung ist die Beschreibung der d-Glucosidosalicylsäure.



Schon vor 2 Jahren hat der eine von uns<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Acetobromglucose auf das Silbersalz der Salicylsäure den Tetracetylglucoseester der Salicylsäure und die Tetracetylglucosidosalicylsäure erhalten:



<sup>1)</sup> Soc. 40, 813 (1881).

<sup>2)</sup> P. Karrer, B. 50, 833 (1917).

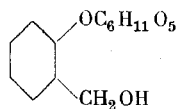
Die durch Verseifung der Tetracetylglucosidosalicylsäure entstehende d-Glucosido-salicylsäure konnte damals nicht in reinem Zustand isoliert werden. Wir haben diese Versuche daher wieder aufgenommen und mit Erfolg zu Ende geführt. Die Verseifung wurde durch Barytwasser vorgenommen.

Die d-Glucosido-salicylsäure ist ein sehr schöner Körper, der ein bemerkenswert gutes Krystallisationsvermögen zeigt. In Wasser ist sie sehr leicht löslich; Alkohol löst in der Kälte schwer, in der Hitze reichlich, in Äther ist die Löslichkeit unbedeutend, so dass Äther dazu dienen kann, den Körper von allfällig noch vorhandener Salicylsäure zu trennen. Ferrichlorid gibt mit Glucosidosalicylsäurelösung keine Färbung.

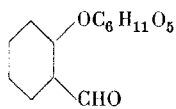
Dass die d-Glucosidosalicylsäure, wie früher angegeben wurde, eine sehr empfindliche und leicht zersetzliche Substanz sein muss, das konnten wir am reinen Körper erneut feststellen. In wässriger Lösung in der Wärme stehen gelassen, spaltet er leicht Salicylsäure ab, was am Auftreten der violetten Eisenchloridreaktion leicht bemerkbar wird. Als wir versuchten, die Glucosidosalicylsäure bei 80° zu trocknen, sublimierten lange weisse Nadeln von Salicylsäure ab.

Aus der Geschichte der Glucosidosalicylsäure ist vielleicht anzuführen, dass *Michael*<sup>1)</sup> und besonders *Tiemann* und *Reimer*<sup>2)</sup> versucht haben, diesen Körper aus Salicin durch Oxydation darzustellen. Es gelang ihnen auch nachzuweisen, dass Glucosidosalicylsäure in der Oxydationsflüssigkeit enthalten sein musste; eine Isolierung glückte dagegen nicht, da sich bei allen darauf abzielenden Versuchen das Glucosid in Zucker und Salicylsäure spaltete.

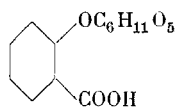
Die d-Glucosido-salicylsäure ist die Carbonsäure des Salicins und Helicins, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:



Salicin



Helicin



d-Glucosido-salicylsäure

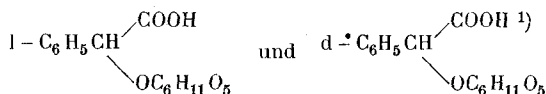
Wir nennen die d-Glucosidosalicylsäure daher Salicinsäure.

<sup>1)</sup> B. 15, 1922 (1882).

<sup>2)</sup> B. 8, 518 (1875).

Experimenteller Teil.

*β-d-Glucosido-l-Mandelsäure (Prunasinäure) und  
β-d-Glucosido-d-Mandelsäure (Sambunigrinsäure)*



Zu unserer früheren Mitteilung über diese beiden Körper<sup>2)</sup> geben wir nunmehr noch eine genauere Darstellungsvorschrift:

Man verseift die entsprechenden Tetracetylverbindungen (Tetracetyl-d-glucosido-l-mandelsäure und Tetracetyl-glucosido-d-mandelsäure) durch 24-stündige Einwirkung von kalt gesättigter Barythydratlösung, fällt hierauf den Baryt mit Schwefelsäure quantitativ aus, filtriert, bringt die Lösung im Vakuum bei 40° zur Trockene, nimmt den Rückstand in wenig heissem Alkohol auf, worauf beim Erkalten und Eindunsten dieser alkoholischen Lösung sich die Glucosidomandelsäuren in feinen, hübschen Nadelchen abscheiden. Diese enthalten 1 Mol. Krystallalkohol. In Wasser, Alkohol und Pyridin lösen sie sich leicht; in Äther, Essigester, Ligroin ist die Löslichkeit sehr gering.

Analyse der d-Glucosido-d-mandelsäure:

0,01052 gr Subst. gaben 0,02048 gr CO<sub>2</sub> und 0,00631 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH Ber. C 53,33 H 6,66 %  
Gef. „ 53,09 „ 6,71 %

Analyse der d-Glucosido-l-mandelsäure:

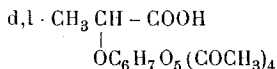
0,01116 gr Subst. gaben 0,02169 gr CO<sub>2</sub> und 0,00660 gr H<sub>2</sub>O

0,00990 gr Subst. gaben 0,01940 gr CO<sub>2</sub> und 0,00596 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH Ber. C 53,33 H 6,66 %  
Gef. „ 53,25, 53,44 „ 6,62, 6,73 %

Die früher mitgeteilten Drehungsvermögen der Glucosido-d-mandelsäure und Glucosido-l-mandelsäure beziehen sich auf alkoholfreie Substanz.

*β-d-Glucosido-d,l-milchsäure*<sup>3)</sup>



Ueber diese Substanz ist ebenfalls schon kurz berichtet worden<sup>4)</sup>. Die Verseifung des β-Tetracetyl-d-glucosido-d,l-milch-

<sup>1)</sup> Experimentell bearbeitet von C. Nägeli.

<sup>2)</sup> Helv. 2, 259 (1919).

<sup>3)</sup> Versuche von C. Nägeli.

<sup>4)</sup> Helv. 2, 252 (1919).

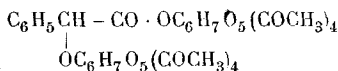
sauren Ammoniums mit Barytwasser wurde in derselben Weise durchgeführt, wie dies oben für die Tetracetylglucosidomandelsäuren beschrieben ist. Nach dem Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Eindunsten der Lösung im Vakuum wurde der Trockenrückstand in wenig warmem Alkohol aufgenommen, wobei alles bis auf einen geringen, nicht näher untersuchten Rest, in Lösung ging. Durch vorsichtige Ueberschichtung dieser alkoholischen Lösung des Glucosids mit Äther konnte die Verbindung zwar in fester Form ausgefällt werden, doch konnte trotz sehr langsamer Ätherzugabe keine krystallinische Struktur des ausgefallenen Pulvers erkannt werden. Wir haben daher vorgezogen, die alkoholische Lösung der Glucosido-d, l-milchsäure im Vakuum zur Trockene zu bringen und den Rückstand hierauf mit absolutem Äther auszukochen. Dabei zerfällt er leicht zu einem schnee-weissen Pulver. Dieses, bei 50—70° im Hochvakuum getrocknet, gab uns folgende Analysenzahlen:

0,01101 gr Subst. gaben 0,01722 gr CO<sub>2</sub> und 0,00679 gr H<sub>2</sub>O

C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub>	Ber. C 42,86	H 6,35 %
	Gef. „ 42,66	„ 6,90 %

Somit liegt reine d-Glucosido-d, l-milchsäure vor. Das Drehungsvermögen ist früher schon mitgeteilt worden. Die Substanz ist hygroskopisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

*β-Tetracetyl-d-glucosido-l-mandelsäure-tetracetylglucoseester*<sup>1)</sup>



Wir beschreiben die Darstellung dieser Verbindung im folgenden ausführlich und verweisen auch auf unsere frühere Mitteilung<sup>2)</sup>;

a) Darstellung aus l-mandelsaurem Silber.

25 gr l-mandelsaures Silber und 44 gr Acetobromglucose werden innig vermengt, in 250 gr Toluol aufgeschlämmt und das Gemenge unter häufigem Schütteln während 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Minuten im Sieden gehalten. Dann nutsch man heiss von dem abgeschiedenen Silberbromid ab und stellt die klare Toluollösung zum Abkühlen in Eiswasser. Sie erstarrt bald zu einem Krystallbrei.

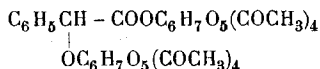
1) Versuche von C. Nägeli.

2) Helv. 2, 253 und 257 (1919).



Dieser wird abgenutscht (in der Toluollösung bleibt die Tetracetylglucosido-1-mandelsäure), getrocknet, und mit 0,5 %-igem, kaltem Ammoniak gewaschen, um allfällig eingeschlossene geringe Mengen Tetracetylglucosido-1-mandelsäure zu entfernen. Hierauf kocht man die Krystallmasse dreimal mit je 150 cm<sup>3</sup> 95 %-igem Alkohol aus. Dabei geht ein Teil, und zwar der früher beschriebene 1-Mandelsäure-tetracetylglucoseester in Lösung, der durch Abkühlen daraus gewonnen werden kann.

Ungelöst bleibt ein schneeweisser, schön krystallisierter Körper, der in Chloroform und heissem Essigester sich leicht, in Alkohol, Äther und kaltem Essigester sich äusserst schwer auflöst. Smp. 235°. Aus heissem Essigester lässt er sich umkrystallisieren. Wie die Analyse zeigt, liegt in ihm der Tetracetylglucosido-1-mandelsäure-tetracetylglucoseester vor:



0,01224 gr Subst. gaben 0,02406 gr CO<sub>2</sub> und 0,00593 gr H<sub>2</sub>O

C <sub>36</sub> H <sub>44</sub> O <sub>21</sub>	Ber. C 53,20	H 5,42 %
	Gef. „ 53,61	„ 5,42 %

Um einen weiteren Beweis für die Konstitution unseres Körpers beizubringen, haben wir eine quantitative Bestimmung der Acetylgruppen durch Verseifen mit Kalilauge durchgeführt.

Ist unsere angenommene Konstitutionsformel richtig, so müssen bei der Verseifung des Tetracetylglucosido-1-mandelsäure-tetracetylglucoseesters neun Molekeln Kaliumhydroxyd verbraucht werden (acht Acetylgruppen und ein Mandelsäurerest):

0,4332 gr Subst. erforderten 0,2956 gr Kaliumhydroxyd

Für neun Säurereste verlangt die Theorie 0,2694 gr Kaliumhydroxyd  
(Zehn Säurereste würden 0,2993 gr Kaliumhydroxyd verbrauchen)

Unser gefundener Wert liegt also zwischen neun und zehn Acidresten, was mit der Theorie gut übereinstimmt. Der geringe Mehrverbrauch an Kaliumhydroxyd dürfte durch die fast unvermeidliche Einwirkung der Luftkohensäure und auf eine geringe weitergehende Zersetzung der Substanz zurückzuführen sein.

Polarisation:

0,2944 gr Subst. gelöst in 20,7321 gr Chloroform (d = 1,48614)  
gaben α<sub>D</sub> = -1,582°

$$[\alpha]_{\text{D}}^{11} = \frac{100 \cdot [-1,582]}{1,4861 \times 1,4200} = -74,96^\circ$$

Die Ausbeute an Tetracetyl-glucosido-l-mandelsäure-tetracetylglucoseester, dargestellt aus 25 gr l-mandelsaurem Silber, war 2,5 gr.

b. Darstellung aus d,l-mandelsaurem Silber.

Das Verfahren zur Darstellung des Tetracetyl-glucosido-l-mandelsäure-tetracetylglucoseesters aus d,l-mandelsaurem Silber ist das gleiche wie wir es eben für das l-mandelsaure Silber beschrieben haben. Es bleibt uns nur noch übrig nachzuweisen, dass das erhaltene Präparat mit dem aus l-mandelsaurem Silber gewonnenen in jeder Beziehung identisch ist: Smp. 235°.

Analyse: 0,013210 gr Subst. gaben 0,02601 gr CO<sub>2</sub> und 0,00647 gr H<sub>2</sub>O  
 0,01490 gr Subst. gaben 0,029210 gr CO<sub>2</sub> und 0,006925 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>96</sub>H<sub>44</sub>O<sub>21</sub> Ber. C 53,20 H 5,42 %  
 Gef. „ 53,70, 53,47 „ 5,48, 5,20 %

Polarisation:

0,3260 gr Subst. gelöst in 20,8619 gr Chloroform (d = 1,48916)  
 gaben α<sub>D</sub> = -1,753°

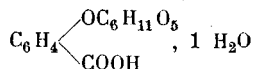
$$[\alpha]_D^{10} = \frac{100 \times (-1,753)}{1,48916 \times 1,5627} = -75,33^\circ$$

Aus 25 gr d,l-mandelsaurem Silber betrug die Ausbeute an Tetracetylglucosido-l-mandelsäure-tetracetylglucoseester 1,3 gr, also nur halb so viel wie wir aus l-mandelsaurem Silber erhielten. Auch diese Tatsache stimmt mit unserem Befund überein, dass nur die l-Mandelsäure zwei Zuckerreste aufnehmen kann.

*Verseifung des aus d,l-mandelsaurem Silber gewonnenen Tetracetylglucosido-l-mandelsäure-tetracetylglucoseesters.*

Diese wurde durch mehrstündiges Erhitzen dieses Esters mit 10 %-iger Salzsäure auf dem Wasserbade durchgeführt. Die filtrierte Lösung wurde wiederholt ausgeäthert. Der Äther hinterliess beim Abdunsten reine l-Mandelsäure, die durch den Schmelzpunkt (133°) und durch Bestimmung der Drehung ([α]<sub>D</sub> = -160°) als solche erkannt wurde.

*β-d-Glucosido-salicylsäure*<sup>1)</sup>



Die früher beschriebene Tetracetyl-d-glucosido-salicylsäure<sup>2)</sup> wird mit kalt gesättigter Baryhydratlösung übergossen und

<sup>1)</sup> Experimentell bearbeitet von H. Weidmann.

<sup>2)</sup> B. 50, 833 (1917).

24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur zur Verseifung hingestellt. Hierauf wird der Baryt quantitativ mit Schwefelsäure ausgefällt, filtriert und das klare Filtrat im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur eingedunstet. Dabei krystallisiert schliesslich die d-Glucosido-salicylsäure in strahlig angeordneten Nadelbüscheln aus. Sie schliesst aber, wie die violette Eisenchloridreaktion zeigt, immer noch abgespaltene Salicylsäure ein. Um sie hiervon zu befreien, wird sie mit absolutem Äther gut ausgewaschen und schliesslich noch aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Substanz enthält eine Molekel Krystallwasser, die auch beim Trocknen über Phosphorpentoxyd nicht entweicht. Smp. 142° unter Zersetzung. In Wasser und warmem Alkohol ist die β-D-Glucosido-salicylsäure sehr leicht löslich, etwas schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Essigester.

Analyse der über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz:

0,02143 gr Subst. gaben 0,03854 gr CO<sub>2</sub> und 0,01058 gr H<sub>2</sub>O

0,01703 gr Subst. gaben 0,03063 gr CO<sub>2</sub> und 0,00867 gr H<sub>2</sub>O

0,01933 gr Subst. gaben 0,03479 gr CO<sub>2</sub> und 0,00999 gr H<sub>2</sub>O

$C_{13}H_{16}O_8, H_2O$	Ber. C 49,05	H 5,70 %
	Gef. „ 49,06, 49,07, 49,10	„ 5,52, 5,69, 5,78 %

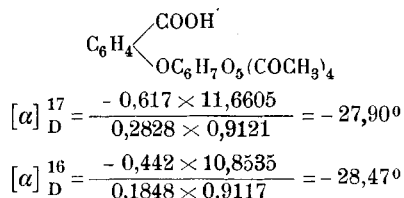
Die beiden ersten Analysen stammen von einer einmal umkrystallisierten, die letzte von einer zweimal umkrystallisierten Substanz.

Bestimmung des Drehungswertes in Wasser:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-0,644 \times 11,2216}{0,1440 \times 1,019} = -49,25^\circ$$

Endlich fügen wir noch die Drehungswerte der β-Tetraacetylglucosido-salicylsäure und des Salicylsäure-tetraacetylglucosesters bei, die in der früheren Mitteilung<sup>1)</sup> über diese Verbindungen noch fehlen:

Polarisation der β-Tetraacetyl-d-glucosido-salicylsäure in Essigester.



<sup>1)</sup> B. 50, 833 (1917).

Polarisation von Salicylsäure-tetracetyl-d-glucoseester in Chloroform.

$$\begin{array}{c}
 \text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5 (\text{COCH}_3)_4 \\ \text{OH} \end{cases} \\
 [\alpha]_{\text{D}}^{16} = \frac{-0,935 \times 18,3164}{0,2894 \times 1,498} = -39,50^{\circ} \\
 [\alpha]_{\text{D}}^{18} = \frac{-0,620 \times 19,7422}{1,488 \times 0,2074} = -39,66^{\circ}
 \end{array}$$

Von dem d-Mandelsäure- $\beta$ -tetracetylglucoseester, für welchen  $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = +5,14^{\circ}$  früher angegeben worden war, konnten wir ein Präparat von noch etwas höherem Drehungswinkel, nämlich  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +7,66^{\circ}$  gewinnen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

## Beiträge zur „Walden’schen Umkehrung“

von

P. Karrer und W. Kaase.

(22. VI. 19).

Es ist eine bekannte Tatsache, dass die Konfigurationsänderungen, die bei Substitutionsreaktionen an asymmetrischen Kohlenstoffatomen sich vollziehen, in den meisten Fällen unaufgeklärt sind. Es ist mit Sicherheit kaum möglich, festzustellen, welche Umsätze unter Konfigurationsänderung verlaufen, und wo eine solche wegfällt. Zwar sind hierüber von verschiedensten Seiten Vermutungen geäußert und Behauptungen aufgestellt worden, die aber sehr oft sich später als irrig erwiesen haben und revidiert oder zurückgenommen werden mussten.

Wenn wir zu solchen Untersuchungen ebenfalls eine Mitteilug beisteuern, so geschieht es in dem Bewusstsein, dass sie für diese ganze Frage nur ein bescheidener Beitrag sein kann. Wir beabsichtigen nicht, heute schon irgendwelche weitzielende Schlüsse abzuleiten, sondern wir wollen lediglich an einem bestimmten Beispiel zeigen, welche auffallende Regelmässigkeiten wir beobachtet haben.

Wir haben aus der gewöhnlichen d-Glutaminsäure durch Substitution am asymmetrischen C-Atom verschiedene, z. T. bekannte Derivate hergestellt, und ihre Rotationsdispersionskurven miteinander verglichen.