

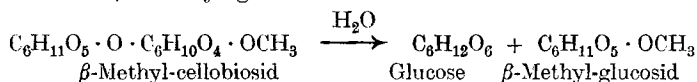
Glucoside XII. Abbau von β -Methyl-cellobiosid in β -Methyl-glucosid

von P. Karrer und M. Tschan.

(5. VI. 26.)

Obwohl uns das Verhalten glucosidischer Derivate verschiedener Zucker zu Enzymen sowie die Analyse ihrer spezifischen Drehungen (*Hudson*) gewöhnlich nicht im Zweifel lässt, ob die betreffende Substanz α - oder β -glucosidischen Charakter hat, scheint es doch erwünscht, die stereochemische Zusammengehörigkeit derartiger α - bzw. β -Glucoside auf einem, von jeder Hypothese freien Weg zu stützen.

Von diesem Gedanken ausgehend, haben wir β -Methyl-cellobiosid enzymatisch zu β -Methyl-glucosid abzubauen versucht:



Die gewünschte Spaltung ist mit dem aus dem Magen-Darmkanal der Weinbergschnecke stammenden Fermentgemisch („Schneckenferment“) gelungen. Dieses greift zwar nicht nur die Bindung zwischen den beiden Glucoseresen der Cellobiosemolekel an, sondern auch jene zwischen dem endständigen Traubenzuckerrest und der „glucosidisch“ gebundenen Methylgruppe. Aber letztere Reaktion verläuft langsamer, so dass es bei geeigneter Versuchsanordnung möglich ist, eine gewisse Menge β -Methyl-glucosid aus β -Methyl-cellobiosid zu erhalten.

Da sich diese Spaltungsreaktion ohne Eingriff am ersten, die OCH_3 -Gruppe tragenden Kohlenstoffatom der Cellobiose abspielt, wird durch sie die sterische Zusammengehörigkeit von β -Methyl-cellobiosid und β -Methyl-glucosid bewiesen.

Experimentelles.

Die Herstellung der Heptacetyl-methyl-cellobiose geschah nach der Vorschrift von *Géza Zemplén*¹⁾. Die Verseifung dieses Acetylderivates zu β -Methyl-cellobiosid hat schon *H. H. Schlubach* ausgeführt²⁾. Wir arbeiteten mit kleiner Abänderung, nämlich folgendermassen:

10 gr Heptacetyl-methyl-cellobiose wurden in 75 cm³ absolutem Methylalkohol und 75 cm³ 4,7-n. methylalkoholischem Ammoniak gelöst, was ca. 1½-stündiges Schütteln erforderte. Die über Nacht stehen gelassene Lösung haben wir im Vakuum bei höchstens 35° eingengt und wieder über Nacht stehen gelassen. Dabei krystallisierte eine beträchtliche Menge Methyl-cellobiosid aus; durch weiteres Konzentrieren der Mutterlaugen liess sich noch mehr davon abscheiden. Das Roh-

¹⁾ B. **53**, 1002 (1920).

²⁾ Z. physiol. Ch. **128**, 149 (1923).

produkt wurde hierauf aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Eigenschaften der reinen Verbindung stimmten mit den von *Schlubach* angegebenen überein; $[\alpha]_D^{20}$ betrug für unser Präparat $-18,5^\circ$ (Wasser).

Enzymatische Spaltung. Eine Lösung von 3 gr β -Methyl-cellobiosid in 100 cm³ verdünntem gereinigtem Schneckenferment blieb, mit 1 cm³ Toluol versetzt, im Brutschrank bei 36° stehen. Von Zeit zu Zeit entnahmen wir ihr 1 cm³ und bestimmten in diesem das Reduktionsvermögen nach *Bertrand*.

Wir fanden:

1 cm ³ reduzierte nach	22 Stunden	10,5 mgr Cu, entsprechend	6 mgr Glucose
1 cm ³	44	15,5 „ „ „	8 „ „
1 cm ³ „ „	136	28,5 „ „ „	14 „ „
1 cm ³ „ „	159	30,6 „ „ „	15 „ „
1 cm ³ „ „	183	35,0 „ „ „	17 „ „

Jetzt wurde die Fermentierung unterbrochen, die Lösung im Vakuum zur Trockene verdampft, der Rückstand mit 8 cm³ 80-proz. Alkohol ausgekocht, der filtrierte alkoholische Extrakt wieder verdampft und das Zurückgebliebene erneut mit wenig absolutem Alkohol ausgezogen. Als wir diesen Extrakt mit β -Methyl-glucosid impften, trat nach kurzer Zeit Krystallisation ein. Die weissen Krystalle erwiesen sich nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol als reines β -Methyl-glucosid. Smp. 109—110°, Mischschmelzpunkt mit β -Methyl-glucosid 110°. Ausbeute 0,15 gr.

Zürich; Chemisches Universitätslaboratorium.

Über die anodische Bildung von Kohlenstofftetrafluorid bei der technischen Aluminiumgewinnung

von W. D. Treadwell und A. Köhl.

(27. V. 26.)

Der normale Verlauf der elektrolytischen Aluminiumgewinnung besteht in einer Zersetzung von Aluminiumoxyd, welches in flüssigem Kryolith gelöst ist. Über die Vorgänge, welche sich hierbei an der Kohlenanode abspielen, sind in der Literatur verschiedene Ansichten vertreten. *J. W. Richards*¹⁾ hat als primären Anodenvorgang die Abscheidung von freiem Sauerstoff angenommen auf Grund von Versuchen, die schon mehr als 20 Jahre zurückliegen. Andererseits wird von ihm angegeben, dass sich die Zersetzung schon mit 2,2 Volt Badspannung ausführen lässt. Aus der Bildungswärme von $\text{Al}_2\text{O}_3 = 380,2$ Cal. würde sich die Zersetzungsspannung, nach *Thomsen* gerechnet, zu $380,2:6 \times 23,07 = 2,75$ Volt ergeben.

¹⁾ Z. El. Ch. 9, 802 (1903).