

Natriumthiosulfatlösung, hernach mit Natriumbicarbonatlösung geschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 6,55 g Benzaldehyd zurück, die, in das Semicarbazon umgewandelt, 10,4 g Semicarbazon ergaben. Smp. 228°.

Aus dem Bicarbonatextrakt konnten nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure durch Ausäthern 0,15 g Benzoesäure vom Smp. 122° gewonnen werden. Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure ergab keine Depression.

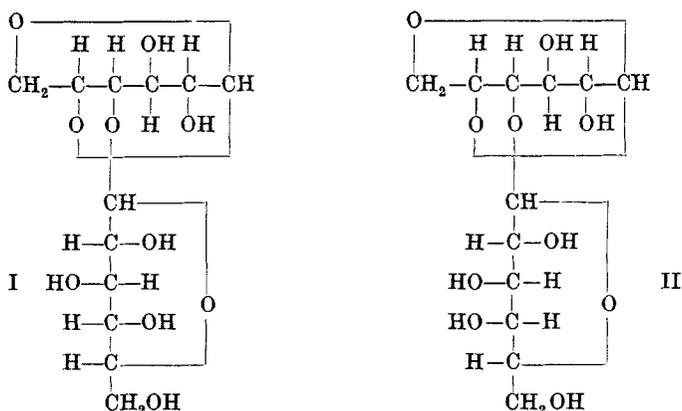
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

β -4-Glucosido-laevoglucosan und 4-Galactosido-laevoglucosan

von P. Karrer und J. C. Harloff.

(11. VII. 33.)

Der eine von uns hat mit *Friese*¹⁾ vor einiger Zeit ein neues Cellobiose-anhydrid beschrieben, welches aus Heptacetyl-cellobiosido-1-trimethylammoniumjodid unter der Einwirkung von Alkalien (Bariumhydroxyd) entsteht. Wir haben diese Reaktionen etwas eingehender verfolgt und die Konstitution des Anhydrozuckers aufklären können. Es handelt sich um β -4-Glucosido-laevoglucosan I, da die Verbindung durch Fermente aus dem Hepato-pankreassaft der Weinbergschnecke in Glucose und Laevoglucosan gespalten wird; letzteres wurde als krystallisiertes Tetraacetat isoliert.



Das Cellobiose-anhydrid konnten wir nicht wieder in deutlich ausgebildeten Krystallen erhalten, dagegen krystallisiert sein Hexaacetat sehr gut (Smp. 144°).

¹⁾ P. Karrer, H. Friese, *Helv.* **14**, 1317 (1931).

Auf analogem Wege gelang aus Acetobromlactose über das Heptacetyl-lactosido-1-dimethylamin und das Heptacetyl-lactosido-1-trimethylammoniumjodid die Darstellung des 4-Galactosido-laevoglucosans (II). Es krystallisierte bisher nicht, wohl aber sein Hexaacetat (Smp. 210°). 4-Galactosido-laevoglucosan reduziert *Fehling*-sche Lösung ebensowenig wie 4-Glucosido-laevoglucosan. Durch Schneckenferment wird das Anhydrid in Galactose und Laevoglucosan gespalten.

Die beiden neuen Disaccharid-anhydride bilden mit dem kürzlich beschriebenen α -4-Glucosido-laevoglucosan¹⁾ (Maltose-anhydrid) eine Gruppe nahe verwandter Laevoglucosan-derivate. Die Anhydridbildung erfolgt in allen Fällen zwischen den C-Atomen 1 und 6 der Zuckermolekel.

Experimentelles.

Darstellung des Heptacetyl-cellobiosido-dimethylamins.

Wir lösten 200 g Acetobrom-cellobiose in 400 cm³ trockenem Chloroform, setzten 40 g wasserfreies Dimethylamin zu und liessen 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die Chloroformlösung wurde mit Eiswasser 6mal gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Wir dampften im Vakuum ein und krystallisierten den Rückstand von Heptacetyl-cellobiosido-dimethylamin 3mal aus Alkohol um. Ausbeute 38—40 g. Smp. 206°.

Aus der alkoholischen Mutterlauge schied sich nach einigem Stehen eine kleine Menge weisser Substanz ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 182° hatte.

Analyse: C 50,60 H 6,33 N 2,30

Da wir eine Hexa-acetylverbindung statt einer Hepta-acetylverbindung vermuteten, acetylierten wir 0,5 g der Substanz nach. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol besass das Produkt den Smp. 210—211°. Der Mischschmelzpunkt mit Heptacetyl-cellobiosido-dimethylamin vom Smp. 206° war 208°. Trotz der geringen Schmelzpunktsdifferenzen dürften die Präparate identisch sein bzw. der Unterschied im Smp. auf verschiedenem Reinheitsgrad beruhen.

Drehung des Heptacetyl-cellobiosido-dimethylamins in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{18} = -0,47^\circ \times 10,6645 / 0,627 \times 0,5 \times 1,488 = -10,74^\circ$$

Drehung der nachacetylierten Verbindung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{18} = -0,46^\circ \times 10,9984 / 0,6734 \times 0,5 \times 1,488 = -10,1^\circ$$

Darstellung des Heptacetyl-cellobiosido-trimethylammoniumjodids.

Wir lösten 30 g Heptacetyl-cellobiosido-dimethylamin in 100 cm³ Methanol, setzten 125 cm³ Methyljodid zu und kochten auf dem

¹⁾ P. Karrer und L. Kamienski, Helv. 15, 739 (1932).

Wasserbad 10 Stunden am Rückflusskühler. Nach 5 Stunden gaben wir nochmals 75 cm³ Methyljodid zu. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde die gelbe Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand, welcher das Ammoniumsalz darstellt, durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt. Frisch gefällt ist das Ammoniumsalz weiss, doch wird es beim Stehen am Licht bald gelb. Ausbeute 26—27 g.

C₂₉H₄₄O₁₇NJ Ber. J 15,76 Gef. J 15,50

Darstellung eines Cellobiose-anhydrids¹⁾ (β-4-Glucosido-laevoglucosan).

Wir suspendierten 25 g Ammoniumsalz in 300 cm³ Wasser, erwärmten auf dem Wasserbad und setzten innerhalb von 2 Stunden 125 g Bariumhydroxyd portionsweise zu. Die Substanz löste sich sofort. Die gelbe Farbe verschwand. Die Lösung trübte sich milchig. Nach 4 Stunden Erwärmen und gleichzeitigem Umrühren war der Amingeruch verschwunden; man leitete nun Kohlendioxyd ein und filtrierte das ausgefallene Bariumcarbonat ab. Hierauf schüttelten wir das Filtrat zur Entfernung des Jodions 2 Stunden mit Silbercarbonat und fällten in Lösung gegangenes Silberion mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und durch Zentrifugieren das Bariumsulfat abgetrennt. War die Lösung nach 3 Minuten Zentrifugieren nicht klar, setzten wir jedesmal einige Tropfen 0,1-n. Schwefelsäure zu und zentrifugierten wieder. Das abzentrifugierte Bariumsulfat wurde 2 mal mit Wasser aufgeköcht und abzentrifugiert.

Die kombinierten Lösungen dampften wir im Vakuum bei 35—40° unter wiederholtem Zusatz von Alkohol ein. Als Rückstand blieb ein gelbes Öl, das in der Kälte zwar sehr viskos, aber nicht fest wurde. Wir lösten es in sehr wenig Wasser, filtrierten und setzten soviel absoluten Alkohol zu, bis keine weitere Trübung mehr entstand. Hierauf liess man 24 Stunden im Eisschrank stehen. Der Alkohol wurde vorsichtig abgegossen und neuer absoluter Alkohol zugesetzt. Der abgegossene Alkohol hatte eine gelbe Farbe, während eine weisse Masse, das rohe Cellobiose-anhydrid, zurückblieb. Nach dreimaliger Erneuerung des Alkohols liess sich dasselbe abfiltrieren, doch wurde es schon nach sehr kurzem Stehen an der Luft feucht und klebrig. Es wurde getrocknet und behielt dabei die hygroskopischen Eigenschaften. Aschegehalt noch 0,5—0,6%. Die Asche war wasserlöslich und gab mit Schwefelsäure keine Reaktion. Ausbeute 3,5—4 g.

| | | |
|---|--------------|---------|
| C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀ | Ber. C 44,42 | H 6,22% |
| | Gef. „ 43,95 | „ 5,95% |

Drehung im Wasser: $[\alpha]_D^{18} = -0,55^\circ \times 8,5183/0,1284 \times 0,5 = -72,97^\circ$

¹⁾ Vgl. Helv. 10, 31 (1931).

Darstellung des β -4-Glucosido-laevoglucosan-hexaacetats.

Wir erwärmten 1 g Cellobiose-anhydrid mit einer Mischung von 5 cm³ Pyridin und 5 cm³ Essigsäure-anhydrid 12 Stunden auf 40°. Hierauf wurde die grösste Menge der Flüssigkeit im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Eiswasser ausgegossen. Dabei bildete sich ein Niederschlag, den wir abfiltrierten; das Destillat konzentrierte man im Vakuum, wobei sich noch bedeutende Mengen des Acetates abschieden. Nach dreimaligem Umkrystallisieren desselben aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 144°. Ausbeute fast quantitativ (ca. 1,6 g).

| | | |
|---|--------------|---------|
| C ₂₁ H ₃₂ O ₁₆ | Ber. C 49,97 | H 5,59% |
| | Gef. „ 49,82 | „ 5,50% |

Drehung in Chloroform: $[\alpha]_D^{17} = -0,75^\circ \times 17,0806/0,3724 \times 0,5 \times 1,488 = -46,24^\circ$

Verseifung des Cellobiose-anhydrid-acetats mit Bariumhydroxyd.

Wir suspendierten 2 g krystallisiertes Cellobiose-anhydrid-acetat in 40 cm³ Wasser, erwärmten die Flüssigkeit auf dem Wasserbade und setzten in kleinen Portionen unter häufigem Schütteln 10 g Bariumhydroxyd hinzu. Nach 2-stündigem Erhitzen leitete man zur Fällung der Hauptmenge des Bariumions Kohlendioxyd in die Reaktionslösung ein und entfernte hierauf den Rest des Bariumions durch Schwefelsäure.

Nach dem Abzentrifugieren des Bariumsulfat-Niederschlages wurde die Lösung bei 40° im Vakuum eingedampft und der Rückstand durch mehrfache Zugabe von Alkohol und Verdampfen desselben entwässert. Als Rückstand blieb ein hellgelber Syrup, der aus verdünntem Alkohol als weisses, aber nicht deutlich krystallines Pulver gewonnen werden konnte. Ausbeute 0,35 g.

| | | |
|---|--------------|---------|
| C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀ | Ber. C 44,42 | H 6,22% |
| | Gef. „ 44,29 | „ 6,30% |

Spaltung des β -4-Glucosido-laevoglucosans durch Fermente.

Eine Voruntersuchung zeigte, dass das Cellobiose-anhydrid von Emulsin nicht, wohl aber vom Schneckenferment gespalten wird.

Wir lösten 1 g Cellobiose-anhydrid in 10 cm³ Wasser, setzten 2 cm³ Schneckenferment (aus *Helix pomatia*) und zwecks Sterilhaltung etwas Toluol hinzu. Nach 8-tägigem Aufbewahren im Brutschrank bei 37° war die Umsetzung beendet. Durch Zentrifugieren wurden die ausgeschiedenen Eiweissprodukte entfernt und die Lösung mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt. Zur vollständigen Entfernung des Toluols destillierten wir die Hälfte der Flüssigkeit im Vakuum wieder ab. Hernach war jede Spur Toluol verschwunden.

Wir versetzten jetzt die Lösung mit einer Messerspitze Hefe und verbanden das Kölbchen mit einem Gärröhrchen. Beim Erwärmen auf 25—27° fing die Gärung meistens bald an. Nach 4 Tagen hatte

jede Gasentwicklung aufgehört, die Lösung wurde abfiltriert und zur Trockene eingedampft. Wir versetzten den Rückstand mit 2,5 cm² trockenem Pyridin und 2,5 cm³ Essigsäure-anhydrid und erwärmten 12 Stunden auf 40°. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser ausgegossen, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Das Filtrat enthielt ca. 45% des Acetats. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir eine weisse Substanz mit konstantem Smp. 110°, identisch mit Triacetyl-laevoglucosan. Mischschmelzpunkt 110°.

| | | |
|--|--------------|---------|
| C ₁₂ H ₁₆ O ₈ | Ber. C 49,98 | H 5,59% |
| | Gef. „ 49,82 | „ 5,58% |

Darstellung des Heptacetyl-lactosido-dimethylamins.

Wir lösten 150 g Acetobrom-lactose in 300 cm³ trockenem Chloroform und setzten 25 g wasserfreies Dimethylamin zu. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur schieden sich Nadeln von Dimethylamin-hydrobromid ab. Nach 48 Stunden wurde die Chloroformlösung mit Eiswasser 6mal gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Wir dampften im Vakuum bis zur Trockene ein und krystallisierten den Rückstand von Heptacetyl-lactosido-dimethylamin 3 mal aus Alkohol um. Ausbeute 32—35 g. Smp. 154°.

| | | | |
|---|--------------|--------|---------|
| C ₂₈ H ₄₁ O ₁₇ N | Ber. C 50,65 | H 6,23 | N 2,11% |
| | Gef. „ 50,91 | „ 6,22 | „ 2,10% |

Drehung in Benzol:

$$[\alpha]_D^{18} = -0,66^\circ \times 8,6796/0,6098 \times 0,5 \times 0,879 = -21,37^\circ$$

Darstellung des Heptacetyl-lactosido-1-trimethylammoniumjodids.

30 g Heptacetyl-lactosido-dimethylamin wurden in 50 cm³ Methanol gelöst und mit 125 cm³ Methyljodid versetzt. Nach 5-stündigem Kochen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade wurden nochmals 75 cm³ Methyljodid zugesetzt und weitere 5 Stunden gekocht. Die gelbe Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst, filtriert und mit Äther gefällt. Frisch gefällt sieht das so erhaltene Heptacetyl-lactosido-1-trimethylammoniumjodid weiss aus, doch wird es beim Stehen am Licht bald gelb. Ausbeute 27 g.

| | | |
|--|--------------|---------------|
| C ₂₉ H ₄₄ O ₁₇ NJ | Ber. J 15,76 | Gef. J 15,52% |
|--|--------------|---------------|

Darstellung eines Lactose-anhydrids (4-Galactosido-laevoglucosan).

Wir suspendierten 30 g des vorbeschriebenen Ammoniumsalzes in 500 cm³ Wasser, erwärmten auf dem Wasserbad und setzten innerhalb 2 Stunden portionsweise 150 g Bariumhydroxyd zu. Die Substanz löste sich augenblicklich auf, wobei die gelbe Farbe verschwand. Nach 4-stündigem Erwärmen unter Rühren leiteten wir Kohlendioxyd bis zur Sättigung ein, nutschten das Bariumcarbonat

ab, schüttelten die Lösung 2 Stunden mit Silbercarbonat und fällten in Lösung gegangenes Silberion mit Schwefelwasserstoff. Hierauf versetzten wir die filtrierte Lösung mit etwas weniger als der berechneten Menge Schwefelsäure und trennten das ausgefallene Bariumsulfat durch Zentrifugieren ab. War die Lösung nach 3 Minuten langem Zentrifugieren nicht klar, so gaben wir nochmals einige Tropfen 0,1-n. Schwefelsäure zu und zentrifugierten wieder 3 Minuten. Das abgeschleuderte Bariumsulfat wurde 2mal mit Wasser ausgekocht und abzentrifugiert.

Die kombinierten Lösungen dampften wir im Vakuum bei 35—40° unter wiederholtem Zusatz von Alkohol ein. Als Rückstand blieb ein äusserst hygroskopisches, gelbes Öl. Wir lösten es in einer sehr geringen Menge Wasser, filtrierten und setzten so viel absoluten Alkohol zu, bis keine weitere Trübung mehr entstand. Dann blieb die Flüssigkeit 24 Stunden im Eisschrank stehen; hierauf goss man den Alkohol von dem ausgefallenen festen Niederschlag vorsichtig ab und setzte zu letzterem neuen absoluten Alkohol zu. Der abgegossene Alkohol hatte eine gelbe Farbe, während das Präzipitat weiss aussah. Nach dreimaliger Erneuerung des Alkohols liess sich die Substanz abfiltrieren, doch wurde sie schon nach kurzem Stehen an der Luft klebrig. Deswegen übergossen wir sie auf dem Filter einige Male mit absolutem Alkohol, saugten letzteren jedesmal nur teilweise ab und trockneten die Verbindung im Vakuumexsiccator. Dieses rohe Lactose-anhydrid sah weiss aus und reduzierte *Fehling'sche* Lösung auch beim Kochen nicht. Ausbeute 5—6 g.

| | | |
|----------------------|--------------|---------|
| $C_{12}H_{20}O_{10}$ | Ber. C 44,42 | H 6,22% |
| | Gef. „ 44,19 | „ 6,45% |

Drehung in Wasser:

$$[\alpha]_D^{18} = -0,66 \times 8,3008/0,2454 \times 0,5 = -44,65^\circ$$

Darstellung des 4-Galactosido-laevoglucosan-hexaacetates.

Wir erwärmten 1 g des vorerwähnten Lactose-anhydrids mit 5 g Essigsäure-anhydrid und 5 g wasserfreiem Pyridin 12 Stunden auf 40°. Dann wurde die grösste Menge der Flüssigkeit im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Eiswasser ausgegossen. Wir filtrierten den Niederschlag ab und konzentrierten das Filtrat, wobei sich noch grosse Mengen des Acetats abschieden. Dieses krystallisierten wir hierauf 3mal aus Alkohol um. Smp. 206°. Ausbeute 1,5 g.

| | | |
|----------------------|--------------|---------|
| $C_{24}H_{32}O_{18}$ | Ber. C 49,98 | H 5,59% |
| | Gef. „ 50,19 | „ 5,43% |

Drehung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{18} = -0,60 \times 22,2536/0,4614 \times 0,5 \times 1,488 = -38,89^\circ$$

Das 4-Galactosido-laevoglucosan-hexacetat reduziert *Fehling'sche* Lösung beim Kochen nicht.

Enzymatische Spaltung des 4-Galactosido-laevoglucosans.

Eine Voruntersuchung zeigte, dass das Anhydrid von Emulsin nicht aufgespalten wird, dagegen aber durch Schneckenferment.

Wir lösten 1 g des Lactose-anhydrids in 10 cm³ Wasser und setzten 2 cm³ Schneckenferment aus *Helix pomatia* und etwas Toluol hinzu. Nach 8 Tagen war die Hydrolyse beendet. Man entfernte jetzt die ausgeschiedenen Eiweissprodukte durch Zentrifugieren, verdünnte mit Wasser auf 100 cm³ und destillierte im Vakuum die Hälfte der Flüssigkeit wieder ab. Hierauf setzten wir eine Messerspitze frische Hefe zu und versahen das Kölbchen mit einem Gärröhrchen. Nach 4-tägigem Stehen bei 25° hatte jede Gasentwicklung aufgehört, die Lösung wurde abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Wir versetzten den Rückstand mit 2,5 cm³ Essigsäureanhydrid und 2,5 cm³ Pyridin und erwärmten 12 Stunden auf 40°. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser ausgegossen, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat eingengt. Aus letzterem schied sich noch viel Acetat ab. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol hatte dieses den Smp. 110° und erwies sich durch Mischschmelzpunkt sowie Analyse mit Laevoglucosan-triacetat identisch.

| | | |
|-------------------|--------------|---------|
| $C_{12}H_{16}O_8$ | Ber. C 49,98 | H 5,58% |
| | Gef. „ 50,12 | „ 5,70% |

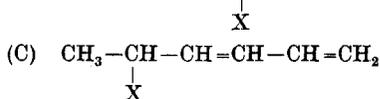
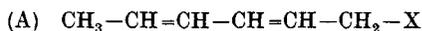
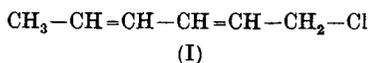
Zürich, Chem. Institut der Universität.

Über Sorbyl-chlorid. II. Mitteilung

von T. Reichstein und G. Trivelli.

(11. VII. 33.)

Vor einiger Zeit wurde über die Herstellung des Sorbylchlorids (I) berichtet¹⁾, eines Körpers, von dem zahlreiche anomale Reaktionen zu erwarten sind. Wie dort erwähnt, sind bei Austausch des Chlors gegen andere Substituenten oder Gruppen, die den nachfolgend als (A), (B) und (C) bezeichneten Schemata entsprechenden Endprodukte zu erwarten. (A) ist die normale, (B) und (C) sind anomale Reaktionen.



¹⁾ Helv. 15, 254 (1932).