

(korr. 110—111°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie ist in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig sehr leicht löslich; das reine Präparat hält sich im Exsiccator über Phosphorpentoxyd wochenlang.

Für die optische Bestimmung diente die Lösung in Acetylentetrachlorid.

0.2930 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 3.1852 g. Spez. Gew. 1.578. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° + 33.66°. Mithin

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +231.9^{\circ}.$$

Zwei andere Präparate gaben unter ähnlichen Bedingungen die Werte 231.8 und 229.9; fünf weitere Präparate, hergestellt aus α -Pentacetylglucose, gaben die Werte +232.2, +231.6, +228.5, +231.0, +230.8, wobei die Temperatur zwischen 16° und 27° schwankte.

Die Überführung der Jodverbindung in Tetracetyl- β -methylglucosid geschah in der gewöhnlichen Weise durch Schütteln mit Methylalkohol und Silbercarbonat. Das erhaltene Produkt zeigte in Benzollösung die spezifische Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -21.59^{\circ}$, während Königs und Knorr¹⁾ für ihr reines Präparat $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -23.1^{\circ}$ fanden.

Schließlich sage ich Hrn. Dr. Wilhelm Glud für die bei obigen Versuchen geleistete wertvolle Hilfe meinen besten Dank.

E. Fischer.

403. Emil Fischer und Géza Zemlén: Einige Derivate der Cellobiose.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. August 1910.)

In der vorhergehenden Mitteilung von E. und H. Fischer ist ein Versuch beschrieben, aus dem Milchzucker mit dem Umweg über die Acetobromlactose ein Tetrasaccharid zu gewinnen. Wir haben die gleiche Methode auf die Cellobiose bzw. ihre Acetobromverbindung angewandt und ein ganz ähnliches Resultat erhalten. Der Bromkörper wird in Chloroformlösung durch Silbercarbonat bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch zersetzt unter Bildung von Bromsilber. In der Chloroformlösung sind dann verschiedene Acetylprodukte vorhanden, aus denen sich durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol ein farbloses, körniges, aber nicht deutlich krystallisiertes Präparat isolieren läßt, das dem Produkt aus Milchzucker sehr ähnlich ist. Bei der Verseifung mit Baryt liefert es einen Zucker, der ungefähr 30% des Reduktionsvermögens der Cellobiose zeigt und

¹⁾ Diese Berichte 34, 969 [1901].

auch mit Phenylhydrazin etwas Cellobiosazon liefert. Wir halten es auch hier für wahrscheinlich, daß ein Gemisch von Cellobiose mit einem nicht reduzierenden Tetrasaccharid vorliegt.

Für diese Versuche war die Bereitung der bis jetzt unbekanntenen Aceto-bromcellobiose nötig, weil die von Skrap und König¹⁾ dargestellte Chlorverbindung von Silbercarbonat bei gewöhnlicher Temperatur zu langsam angegriffen wird. Wir haben die Bromverbindung aus der Octacetyl-cellobiose durch eine Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig leicht erhalten, und nach dem gleichen Verfahren läßt sich auch die Aceto-jodcellobiose bequem darstellen. Beide Halogenverbindungen werden mit Silbercarbonat in wasserhaltigen Lösungsmitteln, z. B. in Acetonlösung, recht glatt in ein schön krystallisierendes Produkt verwandelt, das wir als Heptacetyl-cellobiose ansehen, und das nach Bildungsweise und Eigenschaften der Tetraacetyl-glucose²⁾ entspricht.

Aceto-bromcellobiose, $C_{13}H_{14}O_{10}(C_2H_5O)_7Br$.

50 g fein gepulverte Octacetyl-cellobiose vom Schmp. 228° werden mit 250 ccm Eisessig, der mit Bromwasserstoff bei 0° gesättigt ist, bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis nach etwa 15—20 Minuten Lösung eingetreten ist. Man läßt dann noch 1½ Stunden bei Zimmertemperatur stehen und gießt nun die schwach gelbe Flüssigkeit in etwa 1½ l Eiswasser, wobei ein starker Niederschlag entsteht. Da dieser schlecht zu filtrieren ist, so ist es bequemer, dem Gemisch sofort 100 ccm Chloroform zuzufügen und durch Umschütteln den Niederschlag zu lösen. Die Chloroformlösung wird abgehoben, mit Wasser durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt. Bald beginnt die Krystallisation der Acetobromcellobiose, und durch weiteren Zusatz von Petroläther gelingt es, die Hauptmenge abzuscheiden. Die abgesaugte und gepreßte Masse wird in 250—300 ccm Essigäther warm gelöst. Fügt man dann das gleiche Volumen Petroläther zu, so scheiden sich bald dünne, biegsame Nadeln aus. Die Ausbeute an diesem reinen Produkt betrug 32 g oder 62% der Theorie. Die Mutterlauge gibt noch einige Gramm weniger reinen Materials.

Für die Analyse war im Vakuumexsiccator über Natronkalk getrocknet.

0.1981 g Sbst.: 0.3268 g CO₂, 0.0948 g H₂O. — 0.1777 g Sbst.: 0.2900 g CO₂, 0.0811 g H₂O. — 0.1981 g Sbst.: 0.0516 g AgBr.

C₁₃H₁₄O₁₀Br (699.20). Ber. C 44.62, H 5.05, Br 11.43.
Gef. > 44.99, 44.51, > 5.86, 5.11, > 11.09.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 22, 1011 [1901].

²⁾ E. Fischer und K. Delbrück, diese Berichte 42, 2778 [1909].

Für die optischen Bestimmungen diene eine Lösung in Chloroform von 3 Präparaten verschiedener Darstellung.

0.3984 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 3.6681 g. Spez. Gew. 1.455. Drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 15.06° ($\pm 0.03^\circ$) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +95.30^\circ (\pm 0.2^\circ) \text{ in Chloroform.}$$

0.2363 g Sbst. Gesamtgewicht 2.6582 g. Spez. Gew. 1.46. Drehung im 1-dm-Rohr 12.53° ($\pm 0.02^\circ$) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +96.54^\circ (\pm 0.15^\circ).$$

0.4599 g Sbst. Gesamtgewicht 6.3877 g. Spez. Gew. 1.465. Drehung im 1-dm-Rohr 10.16° ($\pm 0.02^\circ$) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +96.32^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

Differenzen, wie sie diese Bestimmungen zeigen, sind bei den Acetohalogenderivaten der Zucker nicht selten.

Die Acetobromcellobiose färbt sich im Capillarrohr gegen 180° gelb und schmilzt nicht konstant einige Grade höher unter Braunfärbung und starker Zersetzung.

Sie ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, warmem Essigäther, heißem Alkohol, weniger in Äther, schwer in Petroläther.

Aceto-jodcellobiose, $C_{12}H_{14}O_{10}(C_2H_5O)_7J$.

15 g gepulverte Octacetyl-cellobiose vom Schmp. 228° werden in 80 ccm Eisessig, der mit Jodwasserstoff unter Eiskühlung gesättigt ist, durch andauerndes Schütteln gelöst, dann die Flüssigkeit 1½ Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt und nun in 500 ccm Eiswasser eingegossen. Der hierbei entstehende lockere Niederschlag läßt sich mit einiger Geduld absaugen. Er wird nochmals mit Wasser verrieben, wieder abgesaugt und schließlich scharf gepreßt. Man löst dann in 80 ccm warmem Essigäther oder kaltem Aceton, versetzt bis zur Trübung mit Petroläther und kühlt stark ab. Die Acetojodverbindung scheidet sich in langen, feinen, seidenglänzenden Nadeln ab. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug durchschnittlich 8.5 g oder 51.5% der Theorie. Für die Analyse war im Vakuumexsiccator über Natronkalk getrocknet.

0.1688 g Sbst.: 0.2595 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.2122 g Sbst.: 0.0652 g AgJ (Carius).

$C_{26}H_{35}O_{17}J$ (746.2). Ber. C 41.81, H 4.73, J 17.01.
Gef. » 41.93, » 4.63, » 16.61.

Drehungsvermögen in Chloroformlösung:

0.1538 g Sbst. Gesamtgewicht 3.5717 g. Spez. Gew. 1.47. Drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 7.94° ($\pm 0.02^\circ$) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +125.43^\circ (\pm 0.3^\circ).$$

0.2370 g Sbst. Gesamtgewicht 2.9086 g. Spez. Gew. 1.46. Drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 14.94° ($\pm 0.02^\circ$) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +125.6^\circ (\pm 0.2^\circ).$$

Drehungsvermögen in Acetylentetrachlorid:

0.1272 g Sbst. Gesamtgewicht 3.2628 g. Spez. Gew. 1.59. Drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 7.56° ($\pm 0.02^\circ$) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +122.0^\circ (\pm 0.3^\circ).$$

Ein zweites Präparat gab folgende Werte:

0.2206 g Sbst. Gesamtgewicht 4.2680 g. Spez. Gew. 1.58. Drehte Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 20° + 10.06° (± 0.03). Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +123.2^\circ (\pm 0.4^\circ).$$

Die Verbindung schmilzt im Capillarrohr unter Zersetzung und Braunfärbung ungefähr zwischen 160° und 170°. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, warmem Essigäther, heißem Alkohol, wenig in Äther, schwer in Petroläther. Die farblosen Krystalle färben sich beim längeren Aufbewahren leicht gelblich.

Aus der isomeren Octaacetyl-cellobiose vom Schmp. 198° haben wir genau auf die gleiche Art eine Jodverbindung erhalten, die in Bezug auf Zusammensetzung, Schmelzung, Krystallform, Löslichkeit und Drehungsvermögen keinen merkbaren Unterschied von dem ersten Jodkörper zeigte.

0.1683 g Sbst.: 0.2591 g CO₂, 0.0702 g H₂O.

C₂₆H₄₅O₁₇J (746.2). Ber. C 41.81, H 4.73.

Gef. » 41.99, » 4.67.

0.0429 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in Acetylentetrachlorid 0.7682 g. Spez. Gew. 1.588. Drehte Natriumlicht bei 20° im 5-cm-Rohr 5.45° ($\pm 0.02^\circ$) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +122.9^\circ (\pm 0.45^\circ).$$

Wir glauben deshalb, daß das Präparat mit der obigen Acetojodcellobiose identisch ist.

Heptaacetyl-cellobiose, C₁₂H₁₅O₁₁(C₂H₃O)₇.

Sie entsteht aus den Acetohalogencellobiosen beim Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat oder beim Schütteln mit Silbercarbonat in feuchten Lösungsmitteln. Am bequemsten wird sie dargestellt aus der Brom- oder Jodverbindung durch Schütteln der Acetonlösung mit Silbercarbonat. Wir wollen den Versuch ausführlich nur für die Jodverbindung schildern. 10 g Acetojodcellobiose werden in 80 ccm käuflichem Aceton gelöst und mit 4 g Silbercarbonat bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Bald setzt eine starke Entwicklung von Kohlensäure ein, so daß das Gefäß öfter geöffnet werden muß. Nach

10–15 Minuten ist die Hauptreaktion vorüber, und man kann nun auf der Maschine schütteln, bis nach etwa $1\frac{1}{4}$ Stunden die Abspaltung des Jods beendet ist. Die filtrierte Lösung hinterläßt beim Eindampfen einen farblosen krystallinischen Rückstand, der in 300 ccm kochendem Wasser gelöst wird. Beim Erkalten krystallisiert die Heptacetylcellobiose in feinen biegsamen Nadeln. — Die erste Krystallisation betrug schon 6.5 g oder 76 % der Theorie. Die unter vermindertem Druck eingeengte Mutterlauge gab ein zweites, aber weniger reines Produkt.

Für die Analyse war bei 100° über Phosphorpentoxyd unter 14 mm getrocknet.

0.1644 g Sbst.: 0.2947 g CO_2 , 0.0871 g H_2O .

Berechnet für Heptacetylcellobiose:

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_{18}$ (636.29). Ber. C 49.03, H 5.70.

Gef. > 48.89, > 5.93.

Für die optischen Bestimmungen dienten Lösungen in Methylalkohol, Chloroform und Acetylentetrachlorid. In der methylalkoholischen Lösung konnte eine deutliche Veränderung der Rotation beobachtet werden.

0.2578 g in Methylalkohol gelöst. Gesamtgewicht 2.7442 g Spez. Gewicht 0.819. Drehte Natriumlicht in 1-dm-Rohr bei 20° .

20 Minuten nach dem Auflösen 1.45° nach rechts $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +18.85^{\circ}$.

Nach 3 Stunden 1.68° » » = + 21.83°.

» 6 » 1.72° » » = + 22.36°.

» 20 » 1.96° » » = + 25.48°.

» 26 » 1.96° » » = + 25.48°.

Drehungsvermögen in Chloroform:

0.3075 g Sbst. Gesamtgewicht 4.3597 g. Spez. Gew. 1.45. Drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 2.04° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +19.95^{\circ}.$$

Zwei andere Präparate verschiedener Darstellung gaben die Werte $+19.98^{\circ}$ und $+19.81^{\circ}$.

Drehungsvermögen in Acetylentetrachlorid:

0.1565 g Sbst. in Acetylentetrachlorid. Gesamtgewicht 5.6307 g. Spez. Gew. 1.58. Drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 0.86° ($\pm 0.02^{\circ}$) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +19.58^{\circ} (\pm 0.45^{\circ}).$$

Die Heptacetylcellobiose sintert im Capillarrohr gegen 190° , und schmilzt nicht ganz scharf zwischen 195° und 197° . Leicht löslich in Aceton, Essigäther, Chloroform, kaltem Methylalkohol, heißem Alkohol und heißem Benzol, erheblich schwerer in Äther, und fast unlöslich in Petroläther. Von heißem Wasser braucht sie etwa 50 Teile. Bemerkenswert ist ihre leichte Löslichkeit in kalter, stark verdünnter

Natronlauge. Sie gleicht darin der Tetraacetylglucose; beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt sie nicht mehr aus. Es scheint also, daß sie durch das Alkali rasch verändert wird.

Einwirkung von trockenem Silbercarbonat auf Aceto-bromcellobiose.

20 g reine Acetobromcellobiose wurden unter sorgfältiger Vermeidung von Wasser in 45 ccm trockenem Chloroform gelöst und mit 12 g Silbercarbonat, das bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet war, geschüttelt. Als nach etwa 20 Minuten die anfangs starke Entwicklung von Kohlensäure nachließ, wurde das Schütteln auf der Maschine bis zur völligen Abspaltung des Broms fortgesetzt. Diese Operation nahm manchmal nur 1—1½ Stunden, zuweilen aber mehrere Stunden in Anspruch. Nachdem das Reaktionsgemisch mit der doppelten Menge Chloroform verdünnt war, wurde filtriert, der Rückstand noch mit Chloroform ausgekocht und die vereinigten Chloroformlösungen unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der farblose, amorphe Rückstand löste sich leicht in 40 ccm heißem Alkohol, und beim Abkühlen auf 0° schied sich eine zähe Masse ab. Sie wurde nach Abgießen der Mutterlauge in 45 ccm heißem Alkohol gelöst und der in der Kälte entstandene Niederschlag auf die gleiche Art mit 50 ccm Alkohol aufgenommen. Der nun beim Erkalten entstehende Niederschlag wurde schon fest und ließ sich unter Alkohol verreiben. Nachdem die abgesaugte Masse jetzt noch dreimal auf die gleiche Art aus je 60 ccm Alkohol umgelöst war, betrug ihre Menge noch 7 g, und das Produkt war ein farbloses, körniges, an der Luft ganz beständiges Pulver, das für die Analyse bei 80° unter 15 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Die Analysen verschiedener Präparate passen gut auf das Tetradekaacetylderivat eines Tetrasaccharids: $C_{24}H_{70}O_{33}(C_2H_5O)_{14}$.

0.1716 g Sbst.: 0.3118 g CO_2 , 0.0862 g H_2O . — 0.1717 g Sbst.: 0.3126 g CO_2 , 0.0859 g H_2O .

$C_{24}H_{70}O_{33}(1254.56)$. Ber. C 49.74, H 5.62,
Gef. » 49.56, 49.65, » 5.62, 5.60.

Bei den geringen Differenzen, die für Kohlenstoff und Wasserstoff für verschiedene Acetylivate von Di- und Tetrasacchariden bestehen, kann man selbstverständlich aus der Analyse keinen sicheren Schluß auf die Zusammensetzung solcher Stoffe ziehen, und im vorliegenden Falle haben wir uns davon überzeugt, daß das Präparat trotz seiner hübschen Eigenschaften ein Gemisch ist. Daß es aber der Hauptmenge nach aus hochmolekularen Körpern besteht, zeigt

die Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen verschiedener Präparate in Benzol.

0.3756 g Sbst.: 7.5238 g Benzol, $\Delta = 0.07^\circ$. — 0.4912 g Sbst.: 8.5440 g Benzol, $\Delta = 0.10^\circ$.

Daraus würde sich ein Molekulargewicht von 3566 bzw. 2875 berechnen. Wir sind aber weit davon entfernt, diesen Zahlen einen besonderen Wert beizulegen, weil bei solchen komplizierten Gemischen erfahrungsgemäß die Molekulargewichtsbestimmungen zu unsicher werden.

Optisch wurden untersucht die Lösungen in Benzol und Chloroform.

0.1485 g Sbst. in Benzol. Gesamtgewicht 1.7500 g. Spez. Gewicht 0.9012. Drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 0.74° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 9.40^\circ \text{ (in Benzol).}$$

0.1817 g Sbst. in Chloroform. Gesamtgewicht 2.7010 g. Spez. Gewicht 1.46. Drehte Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 1.13° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 11.51^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Das Präparat war leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und in heißem Alkohol, schwer in Äther und sehr schwer in heißem Wasser.

Nach der Verseifung mit kalter alkoholischer Kalilauge, die rasch vor sich geht, haben wir durch Fehlingsche Lösung das Reduktionsvermögen bestimmt, und mit demjenigen der Octaacetyl-cellobiose bzw. Cellobiose unter denselben Bedingungen verglichen. Bei drei verschiedenen Präparaten betrug es 32—36% der Octaacetyl-cellobiose. Wir vermuten deshalb, daß ungefähr die entsprechende Menge einer Acetylverbindung der Cellobiose in dem Präparat als Verunreinigung enthalten ist, während die Hauptquantität aus dem Derivat eines höher molekularen Kohlenhydrats besteht.

Zur Umwandlung in Zucker haben wir 5 g Acetylkörper in 50 ccm Aceton gelöst, mit 500 ccm kalt gesättigtem Barytwasser vermischt, wobei ein Niederschlag entsteht, und auf der Maschine geschüttelt. Nach etwa 3 Stunden war der Niederschlag zum allergrößten Teil wieder gelöst. Jetzt wurde filtriert und die Flüssigkeit zur Vollendung der Verseifung 12 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft. Der farblose sirupöse Rückstand wurde bei mehrmaligem Verdampfen mit Alkohol pulverig. Er löste sich fast völlig in 30 ccm Methylalkohol, und die auf die Hälfte eingeeengte Flüssigkeit gab mit Äther einen flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen im Exsiccator ein weißes, hygroscopisches Pulver bildete. Das Präparat enthielt wenig Asche,

zeigte ganz schwach saure Reaktion, war spielend leicht in Wasser und sehr schwer in absolutem Alkohol löslich. Ausbeute 1.2 g. Das Drehungsvermögen in Wasser war $[\alpha]_D^{20} = 18.7^\circ$, das Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung betrug 27% desjenigen der Cellobiose. Die Anwesenheit der Cellobiose wird sehr wahrscheinlich gemacht durch die Osazonprobe.

0.4 g in 4 ccm Wasser mit 0.4 g Phenylhydrazin-hydrochlorid und 0.6 g Natriumacetat 1 Stunde im Wasserbad erhitzt. Erhalten 0.068 g Osazon, das nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt und den Stickstoffgehalt des Phenylcellobiosazons zeigte. Wir haben dann auch genau unter denselben Bedingungen eine Osazonprobe mit reiner Cellobiose angestellt und konnten aus der erhaltenen Menge ebenfalls den Schluß ziehen, daß obiger Zucker ungefähr 30% Cellobiose enthielt.

Den Hauptbestandteil des Rohzuckers haben wir leider weder rein isolieren, noch in ein krystallisierendes Derivat überführen können.

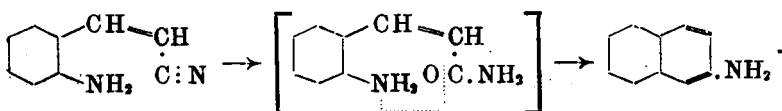
404. R. Pschorr und Gerh. Hoppe:

Über das *o*-Amino-benzylcyanid und seine Umwandlung in α -Amino-indol und in Indol.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. August 1910.)

Wie Pschorr ¹⁾ zeigte, geht das *o*-Amino-zimtsäurenitril durch Alkalien oder Säuren unter Ringschluß in α -Amino-chinolin über. Dieser Vorgang erklärt sich entweder durch Wanderung von Wasserstoff der Aminogruppe an den Nitril-Stickstoff oder durch intermediäre Verseifung des Nitrils zum Amid und darauffolgende Abspaltung von Wasser:



Es erschien uns nach verschiedenen Richtungen hin von Interesse, festzustellen, ob auch bei dem nächst niederen Homologen, dem *o*-Amino-benzylcyanid, die analoge Umwandlung zu einem Indol derivat eintritt.

¹⁾ Diese Berichte **31**, 1289 [1898].