

direkt aus Superoxyden — vielleicht unter Mitwirkung des bei der Reaktion gebildeten Wassers — entstehen, oder ob sie bezw. die Ester durch die Cannizzarosche Reaktion aus Aldehyden gebildet werden. Schließlich ist auch die Frage, ob ein gewisser Teil der Kohlenwasserstoff-Moleküle zu Dicarbonsäuren oxydiert wird, noch aufzuklären; die Entstehung der Oxyssäuren zeigt, daß wenigstens ein Teil der Kohlenwasserstoff-Moleküle an zwei verschiedenen, vermutlich nicht benachbarten Stellen angegriffen werden kann.

Außig a. d. E., Februar 1920.

117. Géza Zemplén:

Über die Spaltung einiger Glykoside und über Amygdalin.

[Aus dem Organisch-chem. Institut der Technischen Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 15. April 1920.)

Das Amygdalin enthält, wie bekannt, eine Biose, die aber bisher noch nicht näher untersucht werden konnte. Tatsache ist nur, daß diese Biose bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren, sowie mit Emulsin in 2 Glykose-Moleküle gespalten wird; dagegen konnte die Biose selbst weder in Substanz noch in Form irgend eines wohl definierten Derivates charakterisiert werden.

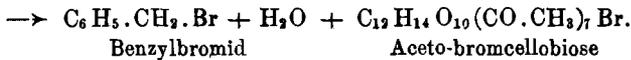
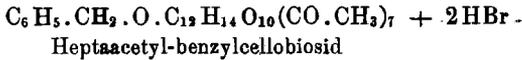
Um dieser Biose näher zu treten, folgte ich folgendem Gedankengang: Die achtfach acylierten Derivate der reduzierenden Disaccharide, z. B. Maltose, Milchzucker, Cellobiose, lassen sich, wie bekannt, mit Hilfe von Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung in gut krystallisierende, siebenfach acylierte Bromverbindungen¹⁾ überführen. Dabei bleibt die Verbindungsstelle zwischen den beiden Monosaccharid-Resten intakt. Es war zu erwarten, daß bei der Behandlung der Glykoside aus den oben erwähnten Biosen mit Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung eine Spaltung der Glykosid-Bindung eintreten wird, ohne daß die beiden Monose-Reste voneinander getrennt werden.

Um die Richtigkeit dieses Gedankenganges experimentell zu prüfen, habe ich einige neue acylierte Cellobioside: Heptaacetylbenzylcellobiosid, Heptaacetyl-methylcellobiosid, Heptaacetyl-isobutylcellobiosid und Heptaacetyl-phenylcellobiosid dargestellt und dieselben der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung unterworfen. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich in sämtlichen Fällen ohne besondere Mühe die Aceto-bromcello-

¹⁾ Emil Fischer und Géza Zemplén, B. 43, 2537 [1910]; Emil Fischer und Hans Fischer, B. 43, 2530 [1910].

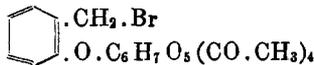
biose in Krystallen isolieren. Diese Versuche beweisen, daß tatsächlich die Spaltung der Glykosid-Bindung eingetreten war, und dabei das Disaccharid nicht hydrolysiert wurde.

Betrachten wir die Spaltung des Heptaacetyl-benzylcellobiosids näher, so fand folgender Vorgang statt:



Um die Anwendbarkeit der Methode besser kennen zu lernen, versuchte ich die Spaltung des Tetraacetyl- β -methylglykosids und des Tetraacetyl-salicins. In dem ersten Fall konnte ich aus dem Reaktionsgemisch die Aceto-bromglykose nicht krystallisiert gewinnen, doch gab das Reaktionsgemisch nach erfolgter Verseifung mit Calciumcarbonat, dann mit alkoholisch-wäßrigen Alkalien bei der Osazonprobe große Mengen reinen Phenylglykosazons, zum Beweis, daß die Spaltung in der erwarteten Richtung stattfand.

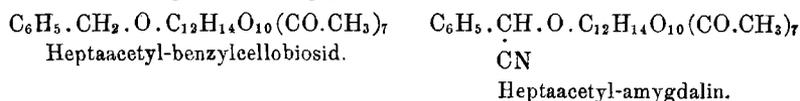
Ganz andere Resultate wurden beim Tetraacetyl-salicin erhalten: Diese Substanz löst sich in Essigsäure, die mit Bromwasserstoffsäure gesättigt ist, nicht. Die Ursache dieser Erscheinung ist, daß bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure die freie Alkoholgruppe des Saligenin-Restes durch Brom ersetzt wird unter Bildung des Tetraacetyl-salicinbromids,



Der Bromkörper ist so schwer löslich in dem Reaktionsgemisch, daß er sich sofort auf dem unveränderten Tetraacetyl-salicin niederschlägt, und deshalb kein eindeutiges Resultat erhalten werden kann. Löst man aber Tetraacetyl-salicin in Chloroform und läßt auf diese Lösung die Bromwasserstoffsäure in Eisessig gelöst einwirken, so gibt das Reaktionsgemisch bei der Verarbeitung in sehr guter Ausbeute und in Form einer in Äther sehr schwer löslichen, prachtvoll krystallisierenden Verbindung den obengenannten Bromkörper. Dehnt man die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf eine längere Zeit aus, so ist die Ausbeute an dem Bromkörper wesentlich geringer, doch kann aus den Mutterlaugen desselben nach regelrechter Verseifung kein Phenyl-glykosazon gewonnen werden. Der Versuch beweist, daß bei diesem Arbeitsgang entweder der Bromkörper oder Zersetzungsprodukte desselben entstehen, aber keine freie Glykose. Der Bromkörper kann wegen seiner guten Eigenschaften und Reaktionsfähigkeit in verschiedene neue Derivate des Salicins überführt werden.

Die guten Erfolge, die ich bei der Spaltung der obenerwähnten Cellobioside erzielte, munterten mich auf zu prüfen, wie sich die Heptaacetylverbindung des Amygdalins¹⁾ bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in Eisessig verhält. Dabei erwartete ich die Bildung des Nitrils der Brom-phenyl-essigsäure einerseits und die Bildung einer Acetobromverbindung aus der Biose des Amygdalins andererseits²⁾.

Ich erhoffte ein günstiges Resultat, da ja Heptaacetyl-benzylcellobiosid und Heptaacetyl-amygdalin sehr ähnlich konstituiert sind:



Der sehr oft, mit hartnäckiger Ausdauer, und unter Variierung der Bedingungen wiederholte Versuch mit Heptaacetyl-amygdalin und Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung fiel aber leider ohne faßbare Resultate aus. Aus dem Reaktionsgemisch konnten entweder unverändertes Ausgangsmaterial oder amorphe, meist Zersetzungsprodukte isoliert werden, die zwar bromhaltig waren, doch konnten durch Verseifung der entstehenden Bromkörper-Gemische keine Osazone von Biosen isoliert werden, sondern nur durch Hydrolyse entstandenes Phenylglykosazon. — Die Versuche beweisen, daß durch die Gegenwart der Nitrilgruppe die Glykosid-Bindung zwischen Mandelsäurenitril und der Biose fester wird, als die Äther-Bindung zwischen den beiden Glykoseresten.

Auf eine Angabe von Emil Fischer³⁾ mich stützend, der bei der Verseifung der Acetylverbindungen der synthetischen Mandelsäurenitril-glykoside Schwierigkeiten begegnete, versuchte ich, stickstofffreie Derivate des Amygdalins zu gewinnen und diese durch Brom-

¹⁾ Caldwell und Courtauld, Soc. 91, 671 [1907]; Schiff, A. 154, 337 [1870]; Frank Tutin, Soc. 95, 663 [1909]; Emil Fischer und Max Bergmann, B. 50, 1066 [1917].

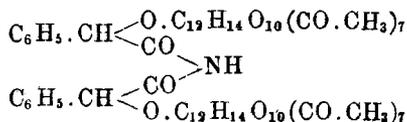
²⁾ Mit dieser Auffassung scheint eine Angabe von Giaja (C. r. 150, 793) in Widerspruch zu sein. Er spaltet Amygdalin mit Schnecken-Darmsaft und behauptet, daß die Biose des Amygdalins ein nicht reduzierendes Disaccharid vom Typus der Trehalose sei. Seine Vorstellungen über die Konstitution des Amygdalins erklären aber nicht die Entstehung eines nicht reduzierenden Mandelnitril-glykosids bei der Einwirkung von Hefen-Enzymen (Emil Fischer, B. 28, 1509 [1895]). — Überhaupt kennen wir kein Glykosid und keine glykosid-ähnliche Verbindung, in welcher ein Alkohol- oder Phenolkörper an ein nicht reduzierendes Disaccharid oder an einen mehrwertigen Alkohol ätherartig, also glykosidisch gebunden wäre.

³⁾ Emil Fischer und Max Bergmann, B. 50, 1048 [1917].

wasserstoffsäure zu spalten. Am nächstliegenden war der Versuch mit der Heptaacetylverbindung der Amygdalinsäure¹⁾ auszuführen. Allein die amorphe Amygdalinsäure gab sogar bei der mildesten Form der Acetylierung, mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin, nur eine amorphe Heptaacetylverbindung, deren Spaltung wenig Aussicht auf die Isolierung von krystallisierten Spaltungsprodukten eröffnete. Tatsächlich verliefen auch die in dieser Richtung ausgeführten Versuche mit demselben unerfreulichen Resultat wie diejenigen mit Heptaacetyl-amygdalin selbst.

Ich versuchte jetzt, die Cyangruppe des Amygdalins derart zu verseifen, daß man dabei einen krystallisierten stickstoff-freien Körper erhält. Nach verschiedenen erfolglosen Bemühungen mit Hilfe von ammoniakalischen Silberlösungen wählte ich die altbekannte Methode von Pinner²⁾, die bei der Verseifung der Nitrile in vielen Fällen sehr gut brauchbar ist.

Heptaacetyl-amygdalin gibt in Chloroform-Lösung in Gegenwart von absolutem Alkohol bei der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure ein Produkt, welches bei der Zersetzung mit Wasser in recht guter Ausbeute ein sehr schwer lösliches, hochschmelzendes, sehr schön krystallisierendes Derivat des Amygdalins lieferte. Nach der Analyse, der Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung und den Eigenschaften ist es ein Imid von zwei siebenmal acetylierten Amygdalinsäure-Molekülen und besitzt folgende Konstitution:



Die Verbindung ist Tetradekaacetyl-di-amygdalinsäureimid.

Trotz sehr mannigfaltiger Variierung der Versuchsbedingungen gelang es mir nicht, außer diesem Körper noch ein anderes krystallisiertes Produkt zu gewinnen. Wird nämlich die Einwirkung der Salzsäure auf längere Zeit ausgedehnt, so erhält man hauptsächlich leicht lösliche und stark reduzierende Produkte. Die Bildung des Di-amygdalinsäure-imids setzt die Verseifung der Nitrilgruppe zum Äthylester der Amygdalinsäure nicht unbedingt voraus. Deshalb führte ich, um über den Mechanismus der Reaktion besser orientiert zu werden, denselben Versuch ohne Alkohol aus. Dabei war aber, außer unverändertem Ausgangsmaterial oder gänzlich zersetztem

¹⁾ Schiff, A. 154, 339 [1870].

²⁾ A. Pinner, Die Iminoäther und ihre Derivate, Berlin 1892.

Heptaacetyl-amygdalin, nichts zu fassen. Daraus folgt, daß die Gegenwart von Alkohol bei der Imidbildung unbedingt erforderlich ist.

Bei der Verseifung des acetylierten Imidkörpers mit methylalkoholischem Ammoniak entsteht eine in Wasser und in Alkohol leicht lösliche, in Äther schwer lösliche Verbindung, die aber nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

Den acetylierten Imidkörper unterwarf ich ebenfalls der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung. Dabei konnte weiter kein krystallisiertes Produkt gefaßt werden, und bei der Verseifung der Reaktionsprodukte erhielt ich, außer von einer Hydrolyse herrührendem Phenylglykosazon, keine Disaccharid-osazone.

Experimenteller Teil.

Heptaacetyl-benzylcellobiosid,
 $C_5H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{12}H_{14}O_{10}(CO \cdot CH_3)_7$.

25 g Aceto-bromcellobiose¹⁾ werden mit 150 ccm trockenem Benzol übergossen und nach Zusatz von 50 g Benzylalkohol und 10 g trockenem Silbercarbonat zunächst mit der Hand, dann nach der Lüftung des Gefäßes auf der Maschine geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wird, um die Filtrierbarkeit zu erleichtern, mit 150 ccm Alkohol versetzt und von Bromsilber abfiltriert. Das Filtrat wird direkt mit Wasserdampf destilliert, wobei das Lösungsmittel und der Überschuß des Benzylalkohols übergehen. Bald erstarrt das zurückbleibende Öl beim Erkalten krystallinisch. Zur Reinigung wird das Rohprodukt zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, wobei die anfangs reduzierende Substanz ihr Reduktionsvermögen einbüßt. Die Ausbeute beträgt 12 g.

¹⁾ Die früher angegebene Darstellung (Emil Fischer und Géza Zemplén, B. 43, 2537 [1910]) wird zweckmäßig dahin abgeändert, daß man die Octaacetyl-cellobiose zunächst in der doppelten Menge Chloroform löst und die doppelte Menge mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessigs zusetzt. Die Reaktion vollzieht sich dabei viel leichter, weil unter Anwendung von Bromwasserstoffsäure in Eisessig allein die Octaacetyl-cellobiose viel schwerer in Lösung gebracht werden kann. Nach erfolgter Einwirkung wird die Reaktionsmasse in Eiswasser gegossen, die Chloroform-Schicht abgetrennt und die Mutterlaugen mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroform-Auszüge werden dreimal mit Eiswasser gewaschen, mit Chlorealcium getrocknet und mit dem gleichen Volum trocken Äthers versetzt. Dabei scheidet sich die Aceto-bromcellobiose analysenrein und in derselben Ausbeute, wie früher angegeben, aus. Die Mutterlaugen geben auf Zusatz von Petroläther nur amorphe Produkte.

Für die Analyse war bei 100° getrocknet.

0.2132 g Sbst.: 0.4237 g CO₂, 0.1103 g H₂O.

C₃₃H₄₂O₁₈ (726.51). Ber. C 54.53, H 5.83.

Gef. » 54.22, » 5.79.

Für die optischen Bestimmungen diente die Lösung in Chloroform. 0.324 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 22.596 g, spez. Gew. 1.491, drehten Natriumlicht bei 20° im 1-dcm-Rohr um 0.80° nach links, mithin

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-80^\circ \times 22.596}{1.491 \times 0.324} = -37.4^\circ.$$

Die Substanz krystallisiert aus heißem Alkohol in zentimeterlangen, sehr dünnen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln, die beim Erhitzen im Capillarrohr bei 190° zu sintern beginnen und bei 193° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Sie löst sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol und Essigäther, schwer in Benzol und sehr schwer in Äther.

Spaltung des Heptaacetyl-benzylcellobiosids mit Bromwasserstoffsäure.

8 g Heptaacetyl-benzylcellobiosid werden mit 20 ccm Eisessig, der mit Bromwasserstoff bei 0° gesättigt war, 4 Stdn. bei 21° stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch stark abgekühlt, mit 60 ccm gekühltem Chloroform versetzt, und in 250 ccm Eiswasser eingerührt. Die Chloroform-Schicht wird abgetrennt und die Mutterlaugen mit 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroform-Auszüge werden dreimal mit je 100 ccm destilliertem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Das verbleibende Öl setzt beim Abkühlen Krystalle von Aceto-bromcellobiose ab und belästigt die Augen durch die Gegenwart des gebildeten Benzylbromids. Das Produkt wird in sehr wenig Chloroform gelöst und mit 50 ccm absoluten Äthers versetzt. Alsbald beginnt eine reichliche Krystallisation, die man durch Abkühlen mit einer Kältemischung vervollständigt. Die Krystalle werden abgesaugt und mit 20 ccm Äther gewaschen. Man gewinnt 3.7 g oder 48 % der Theorie an Aceto-bromcellobiose. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung und starker Braunfärbung gegen 190°, besitzt sämtliche Eigenschaften der Aceto-bromcellobiose und zeigt folgende Drehung.

0.692 g in Chloroform gelöst, Gesamtgewicht der Lösung 23.052 g, spez. Gew. 1.476 drehten Natriumlicht bei 20° im 1-dcm-Rohr um 4.10° nach rechts, mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+4.10^\circ \times 23.052}{1.476 \times 0.692} = +92.0^\circ.$$

Das Präparat zeigt eine um einige Grade niedrigere Drehung, als die einer ganz reinen Aceto-bromcellobiose entsprechen würde. Allein es ist zu berücksichtigen, daß etwa unverändertes Heptaacetyl-benzylcellobiosid wegen seiner Schwerlöslichkeit in absolutem Äther unbedingt mit der Aceto-bromcellobiose ausfällt, und da sein Drehungsvermögen negativ ist, so können Spuren von Heptaacetyl-benzylcellobiosid die angegebenen Drehungserniedrigungen verursachen.

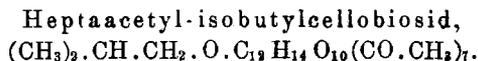
Zur vollkommeneren Identifizierung wurde das Präparat in Phenylcellobiosazon überführt. Zu dem Zweck wurde 1 g der Verbindung in einem Gemisch aus 50 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser gelöst und in Gegenwart von etwa 1 g reinem Calciumcarbonat 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei man von Zeit zu Zeit das Reaktionsgemisch umschüttelte. Jetzt wurde das Filtrat stark gekühlt und mit 5 ccm einer 1-proz. Kalilauge versetzt. Nach 20 Min. langem Stehen wurde die Flüssigkeit mit verd. Essigsäure gegen Lackmus genau neutralisiert, dann mit 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und $1\frac{1}{2}$ g krystallisiertem Natriumacetat in einer Schale auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 10 ccm heißem Wasser aufgenommen. Beim Abkühlen krystallisiert das Phenylcellobiosazon in feinen gelben Nadelchen aus. Die angegebene Methode der Verseifung muß befolgt werden, weil, wie dies besondere Versuche zeigten, das Reaktionsgemisch kein Phenylcellobiosazon gibt, wenn man die Aceto-bromcellobiose direkt mit Alkalien in wäßrig-alkoholischer Lösung verseift, — vermutlich, weil bei dieser Versuchsanordnung eine Abspaltung von Bromwasserstoff stattfindet.

Heptaacetyl-methylcellobiosid, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{10}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_7$.

15 g Aceto-bromcellobiose werden in 50 ccm abs. Methylalkohol suspendiert, dann 200 ccm trocknen Benzols zugegeben und mit 4 g Silberoxyd auf der Maschine 2 Stdn. geschüttelt. Das Filtrat ist alsdann bromfrei. Jetzt wird durch ein doppeltes Faltenfilter filtriert und die Flüssigkeit unter vermindertem Druck nahe zur Trockne verdampft. Um das Präparat frei von reduzierenden Substanzen zu erhalten, ist 4- bis 5-mal zu wiederholendes Umkrystallisieren aus heißem Alkohol nötig. Es empfiehlt sich zur Reinigung auch das Auflösen in Aceton, Verdünnen mit absolutem Äther und Ausfällen mit Petroläther. Bei der wiederholten Reinigung der Substanz entstehen große Verluste, so daß die Ausbeute an Reinpräparat nur 3 g beträgt.

Es bildet sehr kleine, farblose Nadelchen, die bei 180° schmelzen. Die Löslichkeiten sind mit denjenigen des Heptaacetyl-benzylcellobiosids analog.

Das Präparat gibt bei der Spaltung mit Bromwasserstoffsäure unter den bei der Spaltung des Heptaacetyl-benzylcellobiosids beschriebenen Bedingungen ein Präparat, das beim raschen Erhitzen gegen 187° unter Zersetzung schmilzt und ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +87.6^{\circ}$ zeigt.



15 g Aceto-bromcellobiose werden in 250 ccm trockenem Benzol suspendiert, 8 g Isobutylalkohol und 10 g Silbercarbonat zugegeben und zunächst mit der Hand, dann 3 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Da die Abspaltung des Broms sehr langsam vor sich geht, so wird am Rückflußkühler in gelindem Sieden gehalten, bis die Bromabspaltung vollständig wird, wozu etwa weitere 3 Stdn. notwendig sind. Das Filtrat wird einer Wasserdampf-Destillation unterworfen, wobei der Überschuß des Isobutylalkohols und das Benzol übergehen. Zunächst scheidet sich das Cellobiosid ölig aus, wird aber nach einigem Stehen krystallinisch. Zur Reinigung wird es in heißem Alkohol gelöst und heißes Wasser bis zur Trübung zugegeben. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in schönen Krystallen aus. Um ein von reduzierenden Substanzen freies Produkt zu erhalten ist dreimaliges Umkrystallisieren nötig, wobei die Ausbeute auf 4.2 g sinkt. Zur Analyse wurde nochmals aus 50-proz. heißem Alkohol umgelöst.

Die Verbindung bildet feine farblose Nadeln, die bei $196-197^{\circ}$ schmelzen.

Die optische Bestimmung erfolgte in Chloroform.

0.858 g Subst., Gesamtgewicht der Lösung 22.986 g, spez. Gew. 1.517, drehten Natriumlicht im 1-dm-Rohr bei 19° um 1.22° nach links, mithin $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = -21.5^{\circ}$.

Bei der Spaltung der Verbindung mit Bromwasserstoffsäure erhält man eine Aceto-bromcellobiose, die unter Zersetzung gegen 178° schmilzt und in Chloroform ein Drehungsvermögen von 87° zeigt.



Bei der Darstellung der Verbindung wurde die Methode angewandt, die Emil Fischer und L. Mechel¹⁾ bei der Gewinnung der beiden isomeren Phenolglykoside ausgearbeitet haben. 10 g trocknes Chinolin werden mit 80 g trockenem Phenol versetzt und 25 g Aceto-bromcellobiose zugegeben. Letztere geht rasch in Lösung.

¹⁾ Emil Fischer und L. Mechel, B. 49, 2813 [1916].

Das Reaktionsgemisch wird jetzt mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen und $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit wird es einer Wasserdampf-Destillation unterworfen, wobei überschüssiges Chloroform und Phenol übergehen. Es bleibt ein dunkles Öl zurück, das langsam erstarrt. Das Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert, woraus es sich in etwas gefärbten orange-gelblichen Nadeln ausscheidet. Die Ausbeute beträgt 8.7 g oder 34% der Theorie. Die Substanz ist leicht frei von reduzierenden Substanzen zu bekommen, dagegen kann sie durch mehrmaliges Umkrystallisieren, sogar unter Benutzung von Tierkohle, nicht farblos erhalten werden.

Das Präparat bildet winzige, gelblich-grau gefärbte Nadeln vom Schmp. 193° .

Werden 3 g des Heptaacetyl-phenylcellobiosids in 10 ccm Chloroform gelöst und mit 6 ccm Bromwasserstoffsäure in Eisessig versetzt, dann 4 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so kann aus der Chloroform-Lösung durch abs. Äther-Zusatz 1.8 g Aceto-bromcellobiose isoliert werden. Das Präparat schmilzt unter Zersetzung gegen 170° und zeigt in Chloroform-Lösung ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{25} = +91.7^{\circ}$.

Spaltung des Tetraacetyl- β -methylglykosids mit Bromwasserstoff.

Man löst 10 g Tetraacetyl- β -methyl-glykosid¹⁾ in 25 ccm Chloroform, fügt 20 ccm mit Bromwasserstoffsäure gesättigten Eisessig hinzu und läßt das Reaktionsgemisch vor Feuchtigkeit geschützt 5 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Die etwas braun gefärbte Flüssigkeit wird in 75 ccm eiskaltes Chloroform gegossen und diese Lösung in 250 ccm Eiswasser eingerührt. Die Chloroform-Schicht wird getrennt, dreimal mit Eiswasser gewaschen, getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Es bleibt ein gelbes, zähes Öl zurück, welches an der Luft stehend unter Bromwasserstoff-Abspaltung zersetzt. Der größte Teil des Öls (etwa 90%) wurde mit 100 ccm Äther verdünnt und mit Petroläther versetzt. Es fiel eine klebrige Masse aus, welche aber nicht zur Krystallisation zu bringen war, auch das Einimpfen mit Aceto-bromglykose half nichts. Deshalb wurde die Masse wieder in einem Gemisch von 20 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser gelöst, 1.5 g Calciumcarbonat zugesetzt und auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stde. erwärmt.

¹⁾ Königs und Knorr, B. 34, 957 [1901].

Nachdem vom Überschuß des Calciumcarbonats abfiltriert war, wurde die Lösung abgekühlt und mit 10 ccm 30-proz. Kalilauge stehen gelassen, dann mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Nach Zusatz von 5 g salzsaurem Phenylhydrazin und 7.5 g Natriumacetat wurde jetzt $\frac{5}{4}$ Stdn. lang im kochenden Wasserbade erhitzt. Das Phenylglykosazon scheidet sich krystallinisch aus; es wird filtriert und getrocknet. Ausbeute 1.8 g. Es wurde aus 90 ccm Alkohol + 75 ccm Wasser umkrystallisiert, dann die Krystalle mit heißem Essigäther ausgelaugt, wobei sie reingelb wurden. Dabei ging die Menge auf 0.9 g herab, Die Krystalle schmelzen unter Zersetzung gegen 206—207°.

Tetraacetyl-salicinbromid, $C_6H_4 \begin{cases} CH_2Br \\ O.C_6H_7O_5(CO.CH_3)_4 \end{cases}$.

100 g Tetraacetyl-salicin¹⁾ werden in 250 ccm Chloroform gelöst und mit 350 ccm mit Bromwasserstoffsäure gesättigtem Eisessig $4\frac{1}{2}$ Stdn. lang, vor Feuchtigkeit geschützt, bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wird in 500 ccm eiskaltes Chloroform gegossen und diese Lösung in 750 ccm Eiswasser eingetragen. Die abgetrennte Chloroform-Schicht wird mit eiskaltem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck auf die Hälfte des ursprünglichen Volums eingedampft. Der Rückstand wird mit dem gleichen Volum abs. Äthers versetzt, wobei sich bald farblose Krystalle massenhaft ausscheiden. Sie werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 76 g.

0.478 g gaben nach dem Verseifen mit 1 g Kaliumhydroxyd in wäßriger alkoholischer Lösung, Ansäuern mit Salpetersäure und Erwärmen mit Silbernitrat: 0.1177 g Bromsilber.

$C_{21}H_{25}O_{10}Br$ (517.23). Ber. 15.5 Br. Gef. 15.8 Br.

Das Drehungsvermögen wurde in Chloroform-Lösung ermittelt. 0.6648 g Sbst., Gesamtgewicht 15.1936 g, spez. Gew. 1.507, drehten Natriumlicht bei 15° im 1-dcm-Rohr um 3.11° nach rechts, mithin:

$$[\alpha]_D^{15} = +47.1^\circ.$$

Die Substanz krystallisiert in langen, farblosen, glänzenden Prismen, die bei 167° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol, schwer löslich in Äther und sehr schwer in Petroläther und Wasser. Durch Behandeln mit einer wäßrigen oder alkoholischen Silbernitrat-Lösung gibt das Produkt eine gut krystallisierende Nitroverbindung.

Tetradekaacetyl-di-amygdalinsäure-imid.

20 g Heptaacetyl-amygdalin werden in 100 ccm Chloroform gelöst, 2 ccm abs., über Calcium destillierten Alkohols zugesetzt und

¹⁾ Hugo Schiff, A. 154, 14 [1870]; Motesier, J. 1866, 676.

mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 4-stündigem Stehen unter Eiskühlung wird in 150 ccm eiskaltes Chloroform gegossen, und diese Lösung in 350 ccm Eiswasser eingerührt. Die Chloroform-Schicht wird getrennt, dreimal mit Eiswasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das Filtrat wird mit dem gleichen Volum abs. Äthers versetzt. Bald beginnt die anfangs klare Lösung lange Nadeln abzuschneiden. Die Krystallisation wird beim Stehen in Kältemischung vervollständigt, bis alles zu einem Brei erstarrt. Es wird abgesaugt, mit wenig Äther und Petroläther gewaschen und bei mäßiger Wärme getrocknet. Die Ausbeute beträgt 13.3 g. Das Präparat zeigt in diesem Zustand den Schmp. 208°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 150 ccm Alkohol + 50 ccm Aceton steigt der Schmelzpunkt auf 212°.

I. 0.9972 g Sbst. gaben nach Kjeldahl 6.10 ccm $\frac{1}{10}$ -Ammoniak.

II. 0.7514 » » » » » 4.72 » »

$C_{68}H_{83}O_{38}N$ (1522.01). Ber. 0.92 N. Gef. I. 0.86, II. 0.88 N.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Benzol-Lösung ermittelt. 0.3798 g in Benzol, Gesamtgewicht 24.427 g, Gefrierpunktniedrigung 0.044°, demnach berechnet sich für das Molekulargewicht:

$$M = \frac{100 \times 50 \times 0.3798}{24.427 \times 0.044} = 1767,$$

Das Drehungsvermögen wurde in Chloroform-Lösung bestimmt. 0.2764 g Sbst., Gesamtgewicht der Lösung 22.423 g, spez. Gew. 1.50, drehten Natriumlicht bei 21° um 1.72° nach links, mithin:

$$[\alpha]_D^{21} = -72.1^\circ.$$

Das Präparat löst sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol, noch schwerer in Äther und ist so gut wie unlöslich in Petroläther und Wasser. Wird die Substanz in Alkohol gelöst, Kalilauge zugesetzt, dann langsam mit Wasser verdünnt, so entsteht eine Lösung, die das freie Di-amygdalinsäure-imid enthält. Die Lösung reduziert beim Kochen mit Fehlingscher Lösung gar nicht. Wird sie aber mit Salzsäure angesäuert und weiter gekocht, so erhält man eine stark reduzierende Lösung, die bei der Osazonprobe viel Glykosephenylosazon abscheidet. Beim Verseifen mit methylalkoholischem Ammoniak konnte aus der krystallisierten Acetylverbindung bisher das Di-amygdalinsäure-imid nicht krystallisiert gewonnen werden.

Bei den zuweilen sehr mühseligen Versuchen erfreute ich mich der geschickten Hilfe von Frl. Dr. Nina Szilasi und des Hrn. Alexander Hofmann. Ich spreche ihnen für ihre wertvolle Hilfe meinen besten Dank aus.

Budapest, 7. April 1920.