

ausgewaschen. Die gesamten Filtrate werden genau neutralisiert, und das Brom-2-amino-5-phenol aus ihnen mittels Äthers herausgezogen. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkrystallisiert. Weiße Nadeln, die sich bei 155° dunkel färben und bei 150° unt. Zers. schmelzen (G. Heller: 150°). Ausbeute 13 g.

Brom-4-resorcin (XVI).

18.8 g des Amino-brom-phenols werden unter Kühlung in 190 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Hierzu fügt man eine Lösung von 7 g Na-Nitrit in 60 ccm konz. Schwefelsäure. Man läßt nun 24 Stdn. stehen, wobei ab und zu umgeschüttelt wird. Jetzt gießt man in 1400 ccm Eiswasser und erhitzt bis zur beginnenden N-Entwicklung (reichlich Siedesteinchen). Wenn diese nachgelassen hat, läßt man noch $\frac{1}{2}$ Stde. kochen. Die erkaltete Lösung wird zur Entfernung von etwas Teer filtriert und dann ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers unterwirft man das zurückbleibende Öl der Vakuum-Destillation, wobei der größte Teil unter 12 mm Druck bei 150° übergeht. Beim Animpfen mit einem Krystall des nach Zehenter gewonnenen Brom-resorcins erstarrt das Destillat alsbald. Schmp. 91°¹¹⁾. Ausbeute 5.5 g. Für die Darstellung des Brom-4-resorcins eignet sich am besten das Verfahren von Zehenter.

204. Géza Zemplén: Abbau der reduzierenden Biosen, I.: Direkte Konstitutions-Ermittlung der Cellobiose.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Vorgetragen in d. Sitzung vom 19. April 1926;

eingegangen am 20. April 1926.)

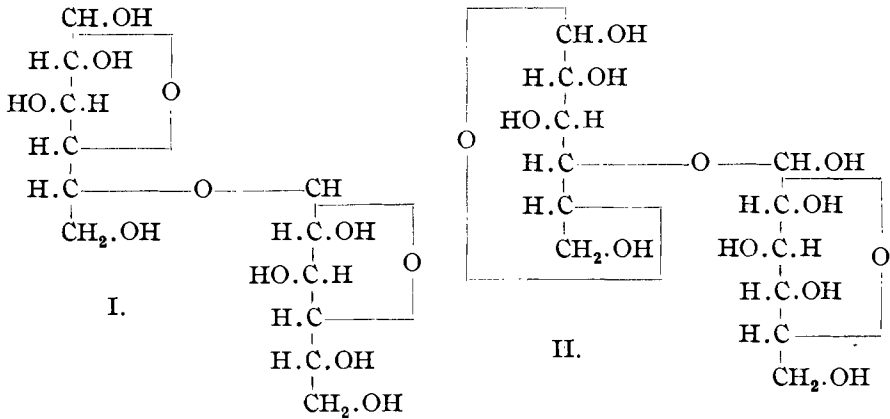
Bei der Konstitutions-Erforschung der reduzierenden Biosen konnte man bisher nur die Methode des englischen Forschers Irvine und seiner Mitarbeiter benutzen. Das von diesen während vieler Jahre zusammengebrachte, im übrigen sehr wertvolle Tatsachenmaterial über methylierte Biosen und deren Spaltprodukte befähigte uns jedoch nicht, das Problem in befriedigender Art zu lösen, da diesem Konstitutionsbeweis manche Unsicherheiten anhaften.

Erstens kann man nicht wissen, welche Veränderungen, Umlagerungen usw. bei der Methylierung der Zucker stattfinden, weil eine Entmethylierung der gewonnenen Produkte, d. h. die Kontrolle, unmöglich ist. Zweitens ist die wahre Konstitution der gewonnenen Spaltstücke, aus welchen Rückschlüsse auf die Konstitution der Biosen gezogen werden, ebenfalls unsicher. Dies erhellt z. B. daraus, daß für die Cellobiose seit Jahren die Konstitution einer 1-Glykosido-5-glykose (I) angenommen worden ist¹⁾, während demselben Zucker in neuester Zeit die Konstitution einer 1-Glykosido-4-glykose (II) zugeschrieben wird²⁾.

¹¹⁾ Den genauen Schmelzpunkt zeigt das Brom-resorcin erst nach mehrmaliger Reinigung.

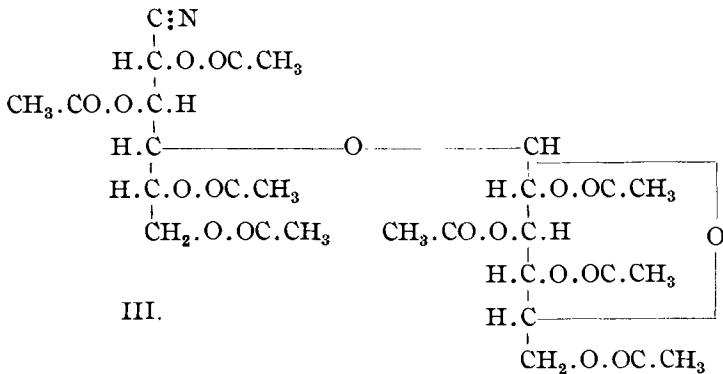
¹⁾ W. N. Haworth und G. C. Leitch, Soc. **115**, 809 [1919]; Denham, Woodhouse, Soc. **105**, 2357 [1914], **111**, 244 [1917]; J. C. Irvine und Ch. W. Soutar, Soc. **117**, 1489 [1920]; vergl. auch M. Bergmann und H. Schotte, B. **54**, 1568 [1921].

²⁾ W. Charlton, W. N. Haworth und St. Peat, Soc. **129**, 89 [1926]; E. L. Hirst, Soc. **129**, 350 [1926].



Da aber die Konstitution der Biosen für eine ganze Reihe von Zuckerderivaten von größter Wichtigkeit ist, so war es wünschenswert, einen anderen, möglichst direkten Weg zu suchen, der zur Ermittlung der Verknüpfungsstellen der Monose-Moleküle führen kann.

Es war mir klar, daß die erwünschte direkte Konstitutions-Ermittlung nur durch einen systematischen Abbau der Biosen durchführbar sein würde, und ich bemühte mich deshalb, einen derartigen Abbau auszuarbeiten. Der Abbau nach Wohl³⁾ konnte nicht in Frage kommen, da dieser leider immer zu Acetamid-Verbindungen führt, die nur bei der Säure-Hydrolyse den freien Zucker abgeben, wobei selbstverständlich gerade die zu erforschende Verknüpfungsstelle zerstört wird. Außerdem waren vor Beginn meiner jetzigen Arbeit in der Biöse-Reihe weder Oxime noch Nitrile bekannt. Der oxydative Abbau nach Ruff⁴⁾ hat dagegen den Fehler, daß hierbei zahlreiche Substanzen auftreten, während das gewünschte Abbauprodukt nur in verhältnismäßig kleinen Mengen entsteht. Deshalb fand letztere Methode in der Biöse-Reihe wenig Anwendung.



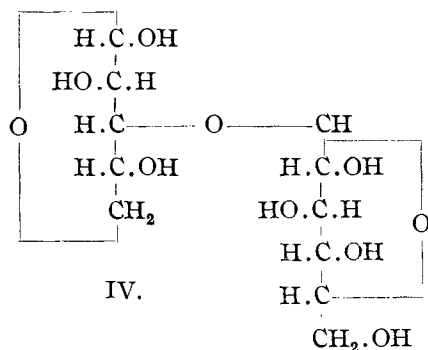
Nach verschiedenen Mißerfolgen versuchte ich deshalb, die noch unbekannt Oxime bzw. Nitrile der Biosen zu bereiten, um den Abbau bei den Nitrilen durchprüfen zu können. Die Versuche zeigten, daß die

³⁾ A. Wohl, B. **26**, 730 [1893].

⁴⁾ O. Ruff, B. **32**, 553 [1899].

Oxim-Bildung bei den Biosen zwar ganz normal verläuft, aber keines der untersuchten Oxime krystallisiert zu erhalten ist. Weitere Versuche bestätigten dann die Nitrilbildung bei der Acetylierung der Oxime in Gegenwart von wasser-freiem Natriumacetat. Die Menge der erhältlichen Nitrile ist aber selten wesentlich höher als 50% d. Th., vermutlich weil nur die Oxime der *syn*-Reihe zur Nitrilbildung befähigt sind. Die verschiedenen Nitrile, sowie ihre Abbauprodukte werde ich in später erfolgenden Publikationen beschreiben. In dieser Arbeit befasse ich mich einstweilen mit dem schön krystallisierten acetylierten Nitril der Cellobionsäure (III) und seinem Abbau; ich behalte mir aber vor, das ganze Gebiet der Nitrile durchzuarbeiten.

Zunächst versuchte ich, durch zweckmäßige Umänderung des Abbaus nach Wohl zum Ziele zu gelangen. Jedoch erhielt ich stets höchst unerfreuliche, amorphe Substanzen, die immer stickstoff-haltig waren. Ich bemühte mich deshalb, den Abbau irgendwie mit Silberverbindungen, aber ohne den Gebrauch von Ammoniak oder anderen Basen, vorzunehmen. Nach vielen erfolglosen Bemühungen versuchte ich, das Nitril zu verseifen, und zwar nach einer Methode, die ich zur Verseifung der acylierten Zucker seit Jahren anwende, die ich aber erst jetzt publiziere. Diese Methode basiert auf einer Untersuchung über die Natriumverbindungen der freien bzw. acylierten Zucker⁵⁾. Dabei stellte sich heraus, daß Natriumalkylate sich an die Acetylgruppen der Zucker anlagern, und so Verbindungen entstehen, die in Berührung mit Wasser sämtliche Acetyle als Essigester abspalten. Nach einigen Abänderungen: Lösen der acetylierten Substanz in Chloroform, Zusatz geringer Mengen Natrium in Methylalkohol, hat sich die Methode als sehr empfehlenswert für die Verseifung der acetylierten Zucker erwiesen, weil dabei der Zucker sehr geschont wird und vollkommen farblose Zucker-Sirupe entstehen. Damit man die Methode genauer kennenlernt, beschreibe ich weiter unten zunächst die Darstellung der freien Cellobiose aus der Oktaacetylverbindung.



Als ich diese Arbeitsweise auf das Oktaacetyl-cellobionsäurenitril anwandte, konnte ich feststellen, daß beim Verseifen der Acetylverbindung die Cyangruppe als Cyannatrium quantitativ abgespalten wird, also der Abbau schon beim Verseifen vonstatten geht. Es blieb dann hiernach nur noch übrig, das Cyannatrium unschädlich zu machen, denn

⁵⁾ G. Zemplén und A. Kunz, B. 56, 1705 [1923].

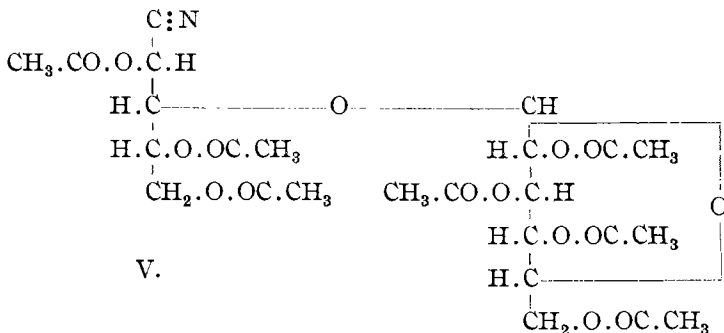
dieses lagert sich sogar nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Verdampfen unter vermindertem Druck wieder an den abgebauten Zucker an. Dieses Unschädlich-machen des Cyanwasserstoffes gelingt durch quantitatives Ausfällen in essigsaurer Lösung mit Silberacetat in der Kälte. Die Mutterlauge enthält dann in einer Ausbeute von über 80% die gewünschte *d*-Glyko-*d*-arabinose (IV), die in Form ihrer schön krystallisierenden Acetylverbindungen isoliert werden kann. Ein direkter Abbau des acetylierten Nitrils mit essigsauerm Silber führte nicht zum Ziel. Dieser Erfolg mit Natriummethylat war nach den Versuchen von Wohl, der mit Alkalien immer nur eine 50-proz. Abspaltung der Nitrilgruppe erreichte, nicht voraussehen.

Die nähere Untersuchung der acetylierten Glyko-arabinose brachte eine Überraschung. Ich erwartete nur eine Heptaacetylverbindung, da bei der Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat erfahrungsgemäß nur die β -Form der Acetylverbindungen gewonnen werden kann. Dagegen konnte ich in tadelloser Reinheit drei Heptaacetylverbindungen isolieren, die folgende Konstanten besitzen:

	Schmelzpunkt	[α] _D in Chloroform
Heptaacetyl-glykoarabinose A	196°	-16.9°
„ B	157—161°	-50.24°
„ C	105.5—106°	+12.0°

Alle drei Verbindungen geben bei der Verseifung dieselbe Glykoarabinose und dasselbe Glyko-arabinose-phenylosazon, gehören also zu derselben Biose.

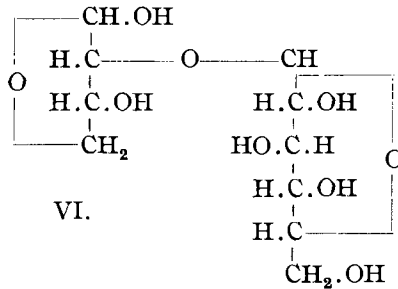
Die Heptaacetyl-glykoarabinosen B und C stehen zueinander vielleicht im Verhältnis von α - und β -Form, da die Anwendung der Hudsonschen Regeln darauf stimmende Werte ergibt. Weitere aufklärende Versuche sind im Gange. Das Auftreten der hochschmelzenden, sehr hübsch krystallisierten Verbindung A ist aber im Wesen neu. Einstweilen will ich auf eine



nähere Diskussion der theoretischen Erklärungen dieser Tatsachen nicht eingehen und beschränke mich auf die genaue Beschreibung der erhaltenen Verbindungen, sowie ihrer Darstellungsmethoden.

Die freie Glyko-arabinose ist ein farbloser Sirup, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, der bisher nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Der Sirup läßt sich aber mit Hydroxylamin in ein Oxim überführen, und dieses Oxim kann mit Essigsäure-anhydrid und wasserfreiem Natriumacetat teilweise in das acetylierte Nitril der Glyko-arabinose (V) übergeführt werden.

Durch systematische Behandlung mit Lösungsmitteln läßt sich ein Präparat darstellen, das rund 70% des gewünschten Nitrils enthält; der Rest ist acetyliertes Oxim. Mit diesem Präparat versuchte ich den Abbau zur *d*-Glyko-erythrore (VI). Da die erhaltene Biose sich zur Osazon-



bildung nicht mehr befähigt erwies, ist ihre Konstitution, sowie diejenige der Cellobiose nunmehr endgültig festgelegt. Unsere Formel fällt für die Cellobiose mit derjenigen zusammen, die von den englischen Forschern in jüngster Zeit der Cellobiose zugeschrieben und durch das Symbol II ausgedrückt wird.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der freien Cellobiose aus der Oktaacetylverbindung vom Schmp. 222°.

400 g Oktaacetyl-cellobiose werden in 1 l Chloroform gelöst und in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz stark abgekühlt. Man bereitet dann eine Lösung von 20 g metallischem Natrium in 1 l absol. Methylalkohol und kühlt diese ebenfalls mit einer Kältemischung ab. Unter kräftigem Schütteln wird nunmehr die Natriummethylat-Lösung zur Chloroform-Lösung der Oktaacetylverbindung zugegossen und unter ständiger Kühlung weiter geschüttelt. Zunächst tritt klare Lösung ein; alsbald scheidet sich aber die Natriummethylat-Additionsverbindung aus, welche die ganze Masse gelatinös erfüllt. Nach etwa 5 Min. ist die Ausscheidung derselben vollständig. Man setzt jetzt unter Schütteln in kleinen Portionen Eiswasser hinzu, im ganzen 1 l. Die Additionsverbindung geht rasch unter Abspaltung von Essigester in Lösung. Das Reaktionsgemisch wird in einen Scheidetrichter gegossen, und aus der Chloroform-Schicht werden rasch 10 ccm auf dem Wasserbade verdunstet. Nach gut gelungener Operation hinterläßt die Chloroform-Lösung keinen oder nur einen ganz minimalen Rückstand. Man setzt dann zur Neutralisation des alkalisch gewordenen Reaktionsgemisches etwa 40–50 ccm Essigsäure zu, schüttelt einmal durch, trennt die Chloroform-Schicht ab und dampft das Filtrat der wäßrig-alkoholischen Lösung unter vermindertem Druck bis zum dicken Sirup ein, wobei die Cellobiose schon teilweise krystallisiert. Der Sirup wird jetzt in 1 l warmen absol. Alkohols eingerührt, wobei die Cellobiose schön krystallisiert und vollkommen farblos ausfällt. Man läßt über Nacht stehen, saugt dann ab, wäscht mit wenig absol. Alkohol nach und trocknet bei 40–50°. Ausbeute 180–185 g einer Cellobiose, die ohne weiteres zur Nitril-Darstellung geeignet ist.

Oktaacetyl-cellobionsäurenitril.

100 g salzsaures Hydroxylamin (77-proz.) werden mit 25 ccm Wasser auf dem Wasserbade geschmolzen und mit einer kalten Natriumäthylat-Lösung, die durch Lösen von 23 g Natrium in 500 ccm absol. Alkohol bereitet worden war, unter Schütteln versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen in einer Kältemischung wird abgesaugt und mit absol. Alkohol gründlich ausgewaschen. Die so bereitete alkoholische Hydroxylamin-Lösung — etwa 1 l — wird in kleinen Portionen zu einer Lösung von 150 g Cellobiose in 600 ccm warmem Wasser auf dem Wasserbade hinzugesetzt. Die Operation muß so geleitet werden, daß sich beim Zufügen der alkohol. Hydroxylamin-Lösung keine Cellobiose ausscheidet. Jetzt wird der Kolben in Wasser von 55° eingestellt und bei dieser Temperatur $1\frac{1}{2}$ Stdn. erhalten; hiernach wird unter vermindertem Druck zum dicken Sirup eingedampft, mit absol. Alkohol durchgeschüttelt, zur Trockne verdampft und die Behandlung mit absol. Alkohol, sowie das Verdampfen nochmals wiederholt. Der Kolbenrückstand wird mit 1 l Essigsäure-anhydrid und 150 g geschmolzenem Natriumacetat auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei ist größte Vorsicht geboten; denn die Reaktion tritt machmal sehr stürmisch ein und führt dann zu größerer Harzbildung. Bei richtig verlaufener Umsetzung, die man durch Eintauchen des Kolbens in dem richtigen Moment in kaltes Wasser erzielt, darf die Temperatur niemals 100° erreichen, bevor völlige Lösung des Reaktionsgemisches eintritt. Jetzt wird noch 1 Stde. im Ölbad auf 110° erhitzt, und dann gießt man nach dem Abkühlen auf etwa 80° das Ganze in 3.5 l Wasser. Dabei scheidet sich ein dunkelbraun gefärbtes Öl aus. Man gießt die wäßrige Lösung ab und arbeitet das Öl mit frischem Wasser durch, wobei es ziemlich rasch krystallinisch erstarrt und sich schließlich zu einem Pulver zerstampfen läßt. Die erste Mutterlauge scheidet beim Stehen über Nacht schöne, lange, farblose Nadeln des acetylierten Nitrils ab. Die beiden festen Produkte werden am nächsten Tage scharf abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann in 1 l Chloroform gelöst; das Wasser wird im Scheidetrichter abgetrennt, die Chloroform-Lösung mit Tierkohle geschüttelt, durch ein doppeltes Faltenfilter filtriert und dann 2-mal im Scheidetrichter mit 400 ccm Wasser gewaschen; dann wird die Chloroform-Schicht abgetrennt, filtriert und unter vermindertem Druck zu einem dicken Öl eingengt. Dasselbe wird in 1 l heißem Alkohol gelöst und das Filtrat über Nacht stehen gelassen. Hierbei scheidet sich die Substanz in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab. Die Ausbeute beträgt rund 150 g aus 150 g Cellobiose, d. s. 50% der Theorie.

Für die Analyse wurde nochmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert und dann bei 80° getrocknet:

20.920 mg Sbst.: 37.850 mg CO₂, 10.190 mg H₂O. — 21.600 mg Sbst.: 39.020 mg CO₂, 11.060 mg H₂O. — 7.220 mg Sbst.: 0.162 ccm N (20°, 717 mm). — 7.230 mg Sbst.: 0.157 ccm N (20°, 718 mm).

Für Oktaacetyl-cellobionsäurenitril, C₂₈H₃₇O₁₈N (675.45):

Ber. C 49.77, H 5.52, N 2.07.

Gef. „ 49.36, 49.28, „ 5.45, 5.73, „ 2.46, 2.39.

Die Nitril-Bestimmungen erfolgen durch Lösen der Substanz (0.5 g) in 35 ccm Methylalkohol, Zugabe von 0.3 g Silbernitrat, gelöst in 4 ccm Wasser + 4 ccm konz. Ammoniak, Stehenlassen über Nacht, Ansäuern mit verd. Salpetersäure und Abfiltrieren des Cyansilbers nach 2-stdg. Stehen.

0.5010 g Sbst.: 0.0974 g AgCN. — 0.5064 g Sbst.: 0.0958 g AgCN.
 $C_{28}H_{37}O_{18}N$. Ber. CN 3.62. Gef. CN 3.77, 3.67.

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{18} = +2.30^{\circ} \times 23.3322/1 \times 1.472 \times 1.0640 = +34.3^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

Bestimmung der Reduktionskraft vor und nach der Hydrolyse: 0.2176 g Sbst. werden in einigen Kubikzentimetern Alkohol gelöst, wenige Tropfen Natronlauge, sowie Wasser zugesetzt und dann nach Bertrand die Reduktionskraft ermittelt. Verbraucht 12.0 ccm $n/10$ -Permanganat, entspr. 17.6% Glykose. Die Hydrolyse erfolgte mit 0.2356 g Sbst. durch 2-stdg. Kochen mit 10-proz. Salzsäure. Erhalten 26.7% Glykose.

Die Substanz schmilzt scharf bei 132° zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester, auch in heißem Alkohol und Methylalkohol, schwerer in den kalten Lösungsmitteln, schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther.

Oktaacetylcellobiose-*anti*-oxim.

Die Substanz läßt sich aus den ersten Mutterlaugen des Oktaacetyl-cellobionsäurenitrils isolieren. Zu diesem Zweck sättigt man die essigsäure Lauge mit Natriumbicarbonat, wobei zunächst ein Harz ausfällt. Bei etwa 5-maligem Umlösen aus Alkohol verwandelt sich letzteres in farblose Nadelchen, die im Capillarrohr scharf bei 165° schmelzen. Die Substanz kann durch Acetylierung in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat nicht in das Nitril übergeführt werden.

20.220 mg Sbst. (bei 50° getrocknet): 36.340 mg CO₂, 10.130 mg H₂O. — 6.780 mg Sbst.: 0.14 ccm N (20°, 721 mm).

$C_{28}H_{39}O_{19}N$ (693.47). Ber. C 48.47, H 5.67, N 2.02. Gef. C 49.03, H 5.60, N 2.28.

Das Reduktionsvermögen entspricht 35.8% Glykose, nach der Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure 49.9% Glykose.

Die Osazon-Probe gibt vor der Hydrolyse nur ganz minimale Mengen Osazon. Nach der Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure entsteht Glykosazon vom Schmp. gegen 207° unt. Zers. (Aus 1 g Oktaacetylverbindung: 0.37 g Osazon.)

Die Löslichkeits-Verhältnisse sind denjenigen des Oktaacetyl-cellobionsäurenitrils ähnlich; nur ist das acetylierte Oxim durchwegs leichter löslich, besonders in verd. Essigsäure.

Optische Bestimmung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{19} = -0.48^{\circ} \times 23.2450/1 \times 1.472 \times 0.9592 = -7.9^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

Abbau des Oktaacetyl-cellobionsäurenitrils.

200 g Oktaacetyl-cellobionsäurenitril werden in 500 ccm Chloroform gelöst, in einer Kochsalz-Eis-Kältemischung abgekühlt und mit einer ebenfalls abgekühlten Lösung von 10 g metallischem Natrium in 500 ccm absol. Methylalkohol unter Schütteln versetzt. Bald erscheint auch hier die Additionsverbindung, sie scheidet sich aber nicht in so großen Mengen aus, wie z. B. bei der Oktaacetyl-cellobiose. Man versetzt das Reaktionsgemisch unter Schütteln allmählich mit kleinen Mengen Wasser, bis 500 ccm verbraucht sind, und gießt es dann in einen Schütteltrichter. Die Chloroform-Schicht wird abgetrennt und die wäbrig-alkoholische Lösung nochmals mit 500 ccm Wasser verdünnt; dann wird nach Zugabe von 50 g Essigsäure eine Aufschlammung von essigsäurem Silber zugegeben, die aus dem Silberoxyd aus 100 g Silbernitrat durch Schütteln mit 250 ccm Essigsäure bereitet wird. Nach wenigen Minuten ist sämtlicher Cyanwasserstoff als Cyan-

silber gebunden. Das Filtrat darf mit einer Lösung von essigsäurem Silber keinen Niederschlag mehr geben. Man erwärmt das Reaktionsgemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade und fällt aus dem Filtrat das Silber quantitativ durch tropfenweisen Zusatz von verd. Salzsäure. Das meist etwas gelblich gefärbte Filtrat kann mit Kohle leicht farblos erhalten werden. Die Isolierung der entstandenen Glyko-arabinose wird zweckmäßig in Form ihrer Acetate vorgenommen.

Heptaacetylverbindungen der Glyko-*d*-arabinose.

Die Lösung der Glyko-*d*-arabinose wird unter vermindertem Druck bei 40° Badtemperatur stark eingengt, mit Alkohol versetzt, nochmals eingedampft und die Operation oftmals wiederholt, um den Rückstand möglichst essigsäure- und wasser-frei zu erhalten. Er wird dann mit 700 ccm Essigsäure-anhydrid und 150 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt und unter zeitweisem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Nach erfolgter Lösung wird noch 1 Stde. weiter erwärmt und dann in 3,5 l Wasser gegossen. Nach einigen Minuten beginnt das ausfallende Öl krystallinisch zu erstarren. Der Krystallkuchen wird zerstampft, über Nacht stehen gelassen, dann scharf abgesaugt und in 700 ccm Chloroform gelöst; die Chloroform-Lösung wird vom Wasser getrennt, filtriert, einmal mit 400, dann mit 300 ccm Wasser gewaschen, mit Kohle geklärt, wieder filtriert und schließlich unter vermindertem Druck stark eingengt, wobei eine kräftige Krystallisation eintritt. Der Rückstand wird in 600 ccm heißem Alkohol gelöst, filtriert und über Nacht stehen gelassen. Dabei scheidet sich die hochschmelzende Heptaacetyl-glykoarabinose A in farblosen, langen Nadeln aus. Ausbeute bei mehreren Versuchen 57—60 g oder 31—33% der Theorie.

Die wäßrig-essigsäure Mutterlauge wird 3-mal mit 500 ccm Chloroform extrahiert, die vereinigten Chloroform-Auszüge werden mit Wasser gewaschen und dann unter vermindertem Druck zum dicken Öl eingedampft. Das Öl wird zusammen mit dem alkohol. Filtrat des hochschmelzenden Acetylkörpers verarbeitet (s. unt.).

Analyse und Eigenschaften der Heptaacetyl-glykoarabinose A vom Schmp. 196°.

Das Präparat bildet farblose, lange, seidenglanzende Nadeln, die in der Capillare bei 196° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Es ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, heißem Benzol, heißem Essigester, weniger in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und in Äther, nahezu unlöslich in Petroläther und in heißem Wasser.

22.175 mg Sbst. (bei 50° getrocknet): 39.895 mg CO₂, 11.430 mg H₂O.

Heptaacetyl-glykoarabinose, C₂₅H₃₄O₁₇ (606.40). Ber. C 49.50, H 5.65.

Gef. „ 49.08, „ 5.77.

Das Reduktionsvermögen der Substanz ergab sich vor der Hydrolyse auf Grund dreier Versuche zu 26.46, 26.28 und 26.28%, nach der 2-stdg. Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure zu 46.82% von dem der Glykose.

Optische Bestimmung in Chloroform-Lösung:

$[\alpha]_D^{18} = -1.43 \times 23.686 \text{ g/l} \times 1.48 \times 1.3501 = -16.95^\circ$ in Chloroform.

Um das Drehungsvermögen des freien Zuckers zu ermitteln, wurden die 1.3501 g Substanz, die zur optischen Bestimmung in Chloroform benutzt worden waren, unter den schon oben angeführten Bedingungen

verseift; die wäßrige Lösung wurde unter vermindertem Druck eingeeengt, mit absol. Alkohol mehrmals entwässert und in 15 ccm Wasser gelöst; mit 1 ccm dieser Lösung wurde dann das Reduktionsvermögen ermittelt. Auf Grund der obigen Zahl läßt sich hiernach der Glyko-arabinose-Gehalt der Lösung berechnen. Die Reduktionskraft betrug 4.87 ccm, demnach enthält die Lösung 0.4838 g Glyko-arabinose.

$$[\alpha]_D = -3.05^{\circ} \times 16.1277/1.019 \times 0.4838 = -99.8^{\circ} \text{ in Wasser.}$$

Die Drehung änderte sich nach 15 Stdn. nicht, da sich wohl schon bei der Verseifung mit Natriumäthylat bzw. Wasser die Enddrehung eingestellt hatte.

Osazon-Probe: Dieselbe Lösung, die zur Ermittlung des Drehungsvermögens in wäßriger Lösung gedient hatte, wurde mit 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 1.5 g Natriumacetat $\frac{5}{4}$ Stdn. im kochenden Wasserbade erwärmt, wobei schon in der Wärme ein Teil des Phenylsazons ausfiel; dann wurde mit 30 ccm Wasser verdünnt und im verschlossenen Gefäß über Nacht stehen gelassen. Hierbei schieden sich citronengelbe Nadeln aus, die, abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen, 0.3574 g wogen. Die Substanz schmilzt beim Erhitzen im Capillarrohr unt. Zers. gegen 210° . Sie ist in reinem Zustande selbst in heißem Wasser schwer löslich, leicht in warmem Alkohol, weniger in kaltem, leicht in wasserhaltigem Essigester, sehr wenig in kaltem Wasser, in Äther und Petroläther. Aus heißem Alkohol kommt das Osazon beim Erkalten in schönen, citronengelben Nadeln heraus.

Für die Analyse wurde unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur getrocknet.

0.1893 g Sbst.: 19.5 ccm N (22.5° , 757 mm).

Glykoarabinose-phenylsazon, $C_{28}H_{30}O_8N_4$ (490.40). Ber. N 11.43. Gef. N 11.57.

Hydrolyse der bei der Verseifung entstehenden Glyko-arabinose.

I. Eine Lösung, die nach der Reduktionsbestimmung 1.48 g Glykoarabinose enthielt, wurde mit 40 ccm 2.5-proz. Salzsäure 2 Stdn. auf dem Babo-Blech gekocht, dann mit krystallisiertem Natriumacetat versetzt, bis sie Kongopapier nicht mehr blau färbte, und unter vermindertem Druck auf 20 ccm eingeeengt. Nach Zusatz von 1.5 g *N,N*-Diphenylhydrazin und 20 ccm Alkohol wurde dann $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf über Nacht stehen gelassen. Erhalten 1.16 g *d*-Arabinose-diphenylhydrazon (Schmp. 204°).

II. Eine Lösung von 2.8 g Glyko-arabinose wurde der Hydrolyse unterworfen, dann mit 1.8 g Diphenylhydrazin versetzt und die *d*-Arabinose als Diphenylhydrazon (1.5 g) abgeschieden. Die Mutterlauge wurde ausgeäthert und die wäßrige Lösung mit 2 g salzsaurem Phenylhydrazin und 3 g Natriumacetat 1 Stde. im Wasserbade erhitzt. Erhalten 0.9 g Phenylglykosazon, Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol gegen 205° .

Verarbeitung der Mutterlaugen der Heptaacetyl-glykoarabinose vom Schmp. 196° .

Die vereinigten Mutterlaugen, sowie die gereinigten Chloroform-Auszüge der ersten wäßrig-essigsäuren Mutterlauge, die 500 g Oktaacetyl-cellobionensäurenitril entstammten, wurden unter vermindertem Druck zu einem dicken Öl verdampft, der Rückstand in 300 ccm heißem Alkohol gelöst, mit 300 ccm

Äther verdünnt und Petroläther bis zur Trübung zugesetzt. Nach 24 Stdn. begann die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages, der sich bei sukzessivem Zusatz von Petroläther langsam vermehrte. Nach etwa 10-tägigem Stehen wurde die Ausscheidung abgesaugt, in 500 ccm heißem Methylalkohol gelöst und über Nacht stehen gelassen. Dabei wurden 70 g einer Substanz erhalten, die schon bei 110° zu sintern begann und sehr unscharf bis 160° schmolz. Aus dieser Krystallfraktion konnten in reinem Zustande zwei weitere Heptaacetyl-glykoarabinosen isoliert werden.

32 g der obigen Substanz wurden im Soxhlet-Apparat 1 Stde. mit Äther extrahiert. Als Rückstand hinterblieben hierbei 27 g einer Substanz vom Schmp. $154-155^{\circ}$. Der Äther-Extrakt wurde unter vermindertem Druck verdampft, in wenig Alkohol gelöst, mit 60 ccm Äther vermischt und nach Zusatz von einigen Tropfen Petroläther über Nacht stehen gelassen. Dabei schieden sich 4.5 g wohl ausgebildeter, farbloser Prismen vom Schmp. $105.5-106^{\circ}$ ab.

Die Substanz vom Schmp. $154-155^{\circ}$ wurde einer erneuten Extraktion mit Äther unterworfen, wobei 18.7 g ungelöst zurückblieben (Schmp. $120-140^{\circ}$). Die Mutterlauge wurde unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, in wenig Alkohol aufgenommen und wie zuvor mit Äther + wenig Petroläther stehen gelassen. Erhalten 3.6 g Substanz vom Schmp. $105-106^{\circ}$.

Der Rückstand (Schmp. $120-140^{\circ}$) wurde aus 120 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 16.5 g Substanz vom Schmp. $145-148^{\circ}$. Nach nochmaligem Auskochen mit Äther und Umkrystallisieren aus 150 ccm heißem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf $156-157^{\circ}$, während die Substanzmenge auf 12 g sank. Beim Umlösen aus 160 ccm heißem Alkohol resultierten dann 10.5 g farbloser Nadeln, die zwischen $157-161^{\circ}$ schmolzen, und deren Schmelzpunkt auch nach wiederholtem Umkrystallisieren nicht mehr höher stieg.

Analyse und Eigenschaften der Heptaacetyl-glykoarabinose B vom Schmp. $157-161^{\circ}$.

Die Substanz bildet farblose, lange, seidenglänzende Nadeln, die in der Capillare bei 157° zu sintern beginnen und bei 161° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denjenigen der Heptaacetylverbindung vom Schmp. 196° , nur löst sich die Substanz in sämtlichen Lösungsmitteln etwas leichter als das Präparat vom Schmp. 196° .

20.410 mg Sbst. (bei 50° getrocknet): 37.010 mg CO_2 , 10.250 mg H_2O .

Heptaacetyl-glykoarabinose, $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_{17}$ (606.40). Ber. C 49.50, H 5.65.
Gef. „ 49.45, „ 5.62.

Das Reduktionsvermögen vor der Hydrolyse beträgt 26.13 %, nach der Hydrolyse 46.54 % von dem der Glykose.

Die optischen Bestimmungen erfolgten in der bei der Verbindung vom Schmelzpunkt 196° beschriebenen Art.

Drehungsvermögen der Heptaacetylverbindung in Chloroform:

$[\alpha]_{\text{D}}^{16} = -4.40^{\circ} \times 23.7414 \text{ g/l} \times 1.478 \times 1.4063 = -50.25^{\circ}$ in Chloroform.

Drehungsvermögen des freien Zuckers:

$[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -3.95 \times 16.2786 \text{ g/l} \times 1.018 \times 0.6172 \text{ g} = -102.3^{\circ}$ in Wasser.

Osazon-Probe: Die Lösung ergab, unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Substanz vom Schmp. 196^o, aus 0.5452 g Biose 0.5536 g Phenylsazon von genau denselben Eigenschaften. Schmp. gegen 214^o unter Zersetzung.

0.1918 g Sbst.: 19.4 ccm N (21^o, 762 mm).

Glykoarabinose-phenylsazon, C₂₃H₃₀O₈N₄ (490.40). Ber. N 11.43. Gef. N 11.55.

Analyse und Eigenschaften der Heptaacetyl-glykoarabinose C vom Schmp. 105.5—106^o.

Die Substanz ist in sämtlichen Lösungsmitteln viel leichter löslich als die beiden höher schmelzenden Heptaacetyl-glykoarabinosen. Speziell ist die Löslichkeit in Äther hervorzuheben, aus welchem das Präparat leicht krystallisiert. Es bildet kleine, farblose Prismen, die in der Capillare zwischen 105.5—106^o zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

20.760 mg Sbst. (bei 50^o getrocknet): 37.510 mg CO₂, 10.420 mg H₂O.

C₂₅H₃₄O₁₇ (606.40). Ber. C 49.50, H 5.65. Gef. C 49.28, H 5.62.

Reduktionsvermögen vor der Hydrolyse: 26.17 % Glykose, nach 2-stdg. Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure: 46.38 % Glykose.

Optische Bestimmungen:

$[\alpha]_D^{16} = +1.10^{\circ} \times 23.8322/1 \times 1.476 \times 1.4807 = +12.0^{\circ}$ in Chloroform.

Das Drehungsvermögen des freien Zuckers wurde, wie bei den vorigen Versuchen beschrieben, ermittelt:

$[\alpha]_D^{17} = -3.90^{\circ} \times 16.1634/1 \times 1.018 \times 0.6570 = -94.24^{\circ}$ in Wasser.

Die Osazon-Probe ergab aus 0.5802 g Sbst. 0.4836 g Glykoarabinose-phenylsazon. Schmp. gegen 214^o unt. Zers.

0.2150 g Sbst.: 20.9 ccm N (22^o, 762 mm).

Glykoarabinose-phenylsazon, C₂₃H₃₀O₈N₄ (490.40). Ber. N 11.43. Gef. N 11.05.

Untersuchung der Mutterlaugen der drei Heptaacetyl-glykoarabinosen.

500 g Oktaacetyl-cellobionsäurenitril gaben beim Abbau insgesamt 146 g Heptaacetyl-glykoarabinose vom Schmp. 196^o und 70 g eines Gemisches von Heptaacetyl-glykoarabinosen, das bei 104—140^o schmolz. Aus den Mutterlaugen kann man, wie ich mich überzeugt habe, nach längerem Stehen weitere Mengen krystallisierter Verbindungen erhalten. Um zu sehen, was für Substanzen in der Mutterlauge vorhanden sind, trennte ich das Öl in 4 Fraktionen. Die Laugen wurden möglichst stark unter vermindertem Druck eingengt, wobei 180 g Rückstand erhalten wurden. Der Rückstand wurde in 800 ccm Äther gelöst und mit 5 ccm Petroläther versetzt, wobei sich Öl I (25 g) ausschied. Die abgegossene Mutterlauge wurde mit 20 ccm Petroläther versetzt. Dabei fiel Öl II (33 g) aus. Die abgegossene Mutterlauge ergab nach Zusatz von 100 ccm Petroläther Öl III (68 g). Die letzte Mutterlauge wurde unter vermindertem Druck verdampft. Erhalten 45 g einer Substanz IV. Fraktion II wurde mit 100 ccm Essigsäure-anhydrid und 20 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbade acetyliert und dann in Wasser gegossen. Das dabei ausfallende Öl wurde in Chloroform gelöst, mit Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck eingengt. Die Substanz erwies sich als identisch mit der Fraktion II vor der zweiten Acetylierung.

Wie die Reduktionswerte vor und nach der Hydrolyse, sowie die Osazon-Proben zeigten, sind die Fraktionen der Hauptmenge nach, wesentlich über 90%, ebenfalls Heptaacetyl-glykoarabinosen, die sich aber gegenseitig in

der Krystallisation behindern. Diese amorphen Fraktionen können nach der Verseifung für die weiteren Operationen genau so benutzt werden, wie die aus den reinen krystallisierten Präparaten hergestellte freie Glyko-arabinose.

Abbau der *d*-Glyko-*d*-arabinose.

Eine Lösung, die 30 g Glyko-arabinose enthielt, wurde in der bei der Darstellung des Oktaacetyl-cellobionsäurenitrils beschriebenen Art oximiert. Die Oximbildung erfolgte ohne Schwierigkeiten, dagegen trat die Umwandlung in das gewünschte acetylierte Nitril (IV) langsamer und nur unter bedeutender Harzbildung ein. Man muß 2 Stdn. im Ölbad auf 110° erhitzen, um den gewünschten Nitril-Gehalt zu erreichen. Das Reaktionsgemisch wird auf zerkleinertes Eis gegossen, das ausgeschiedene Öl eine Nacht stehen gelassen und dann die Mutterlauge wiederholt mit destilliertem Wasser vertauscht, wonach sich das Produkt zu einem dunkelbraunen Pulver zerreiben und absaugen ließ. Die Substanz wird in Chloroform aufgenommen (hierbei bleibt viel Harz ungelöst), das Filtrat mit Wasser gewaschen, die Chloroform-Lösung unter vermindertem Druck eingengt, der Rückstand in 20 ccm Alkohol gelöst, 150 ccm Äther und dann tropfenweise Petroläther zugesetzt. Die Verunreinigungen fallen hierbei als braune Flocken aus. Die hellgelbe Lösung wird unter vermindertem Druck stark eingengt und in dem Rückstand (13 g) der Gehalt an Nitril bestimmt. Die Substanz enthält nach dieser Bestimmung 66.8% Heptaacetyl-glykoarabonsäurenitril. Der Rest ist acetyliertes Oxim. Besondere Versuche ergaben, daß das Oxim bei der Osazon-Probe nur ganz geringe Mengen Osazon liefert, demnach bei der Osazon-Probe nicht stört.

10 g der Substanz wurden genau unter den beim Abbau des Oktaacetyl-cellobionsäurenitrils beschriebenen Bedingungen in Chloroform-Lösung mit Natriummethylat, dann mit Wasser verseift und der entstandene Cyanwasserstoff mit essigsäurem Silber in essigsaurer Lösung entfernt; schließlich wurde die Lösung mit Natronlauge nahezu neutralisiert und unter vermindertem Druck bei niedriger Temperatur wiederholt mit absol. Alkohol eingedampft. Der Rückstand wurde in 100 ccm Wasser gelöst und der Zucker-Gehalt titrimetrisch bestimmt. Er betrug 1.3 g, auf Glykose berechnet. 50 ccm der Lösung werden mit 2 g salzsäurem Phenyl-hydrazin im siedenden Wasserbade erwärmt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird die Lösung von geringen Mengen ausgeschiedener Substanzen filtriert und noch $\frac{3}{4}$ Stdn. weiter erhitzt. Geringe Mengen von Osazonen scheiden sich schon in der Wärme aus, der Rest beim Erkalten. Ihr Gewicht beträgt 0.1 g. Der Stickstoff-Gehalt ist 14%. Es liegt demnach ein Gemisch von wenig Glyko-arabinosazon mit geringen Mengen von durch Hydrolyse entstandenem Glykosazon bzw. Erythrosazon vor. Zersetzungspunkt des Osazons 196°. Das Hauptprodukt, die Glyko-erythrose, bleibt als Hydrazon in Lösung.

Die zweite Hälfte der Lösung wird mit 5-proz. Salzsäure 2 Stdn. auf dem Babo-Blech am Rückflußkühler erhitzt; dann wird die Lösung abgekühlt, mit Natronlauge neutralisiert, mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, mit Tierkohle geklärt und nach Zusatz von 2 g salzsäurem Phenyl-hydrazin der Osazon-Probe unterworfen. Erhalten 0.7 g eines citronengelben Osazons, Schmp. gegen 205°, N-Gehalt 15.7%. Die Substanz ist Glykosazon, das bei der Hydrolyse der Glyko-erythrose entstand. Unter den Bedingungen der Hydrolyse wird nämlich die entstandene Erythrose zerstört. Um die Erythrose fassen zu können, muß man die Hydrolyse mit verd. Säure ausführen

Eine Lösung der Glyko-erythrose wurde mit 1-proz. Salzsäure 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgekühlt, mit essigsäurem Natrium und salzsaurem Phenyl-hydrazin versetzt. Beim Stehen in der Kälte beginnt die Abscheidung eines Osazons, das sämtliche Eigenschaften des Erythrosazons zeigt.

Bei der Ausführung der im Vorhergehenden beschriebenen Versuche erfreute ich mich der geschickten Hilfe der HHrn. Dionys Kiss, Zoltán Csürös und Alex. Müller, denen ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

205. Kurt Brass und Gebhard Mosl: Über die Verkettung von Indon-Kernen (und von β -Naphthochinon-Kernen) durch Schwefel¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Deutsch. Forschungs-Instituts für Textil-Industrie, Stuttgart-Reutlingen.]

(Eingegangen am 26. April 1926.)

Theoretischer Teil.

In früheren Arbeiten²⁾ ist die Einwirkung von Schwefelnatrium auf *o*-dihalogenierte *p*-Chinone studiert worden. Die vorliegende Abhandlung berichtet von der Übertragung dieser Reaktion auf Dichlorindon, sowie auf das *o*-chinoide 3.4-Dichlor- β -naphthochinon. Insbesondere interessierten uns die Möglichkeit der Verknüpfung von Indon-Kernen durch Schwefel und der Charakter der dabei entstehenden Verbindungen, wobei wir auch frühere, andersartige Arbeiten in der Inden-Gruppe von C. Liebermann³⁾ im Auge hatten.

Wie Dichlorindon mit Schwefelnatrium reagieren würde, war nicht voranzusehen. Das ähnlich gebaute 2.3-Dichlor- α -naphthochinon reagiert damit derart⁴⁾, daß auch unter den mildesten Bedingungen beide Halogenatome gleichzeitig eliminiert werden und der Dithiin-Ring sich daher sofort einstellt. In anderen Reaktionen wieder⁵⁾ ist nur ein Chloratom des Dichlor- α -naphthochinons ersetzbar. Vom Dichlorindon hat Th. Zincke⁶⁾ festgestellt, daß es die Eigenschaften eines Chinons zeige und mit Leichtigkeit ein Halogen gegen Aminreste austausche. Er nimmt an, daß ein Chloratom die Funktion eines Chinon-Sauerstoffs auszuüben vermag, weil das eine Chlor leicht austauschbar, das zweite aber fest gebunden ist.

Bei der Einwirkung von Schwefelnatrium verhält sich in der Tat Dichlorindon ganz anders als Dichlor- α -naphthochinon. Mit großer Leichtigkeit

¹⁾ siehe Dissertation G. Mosl, Tübingen 1926.

²⁾ K. Brass und L. Köhler, B. **54**, 594 [1921], **55**, 2543 [1922]; K. Brass und K. Heide, B. **57**, 104 [1924].

³⁾ Deren Literatur ist in B. **51**, 1179—1180 [1918] zusammengestellt.

⁴⁾ K. Brass und L. Köhler, loc. cit.

⁵⁾ C. Graebe, A. **149**, 39 [1869]; H. von Knapp und G. Schultz, A. **210**, 189 [1881].

⁶⁾ B. **20**, 1269 [1887]; siehe ferner W. Roser und E. Haselhoff, A. **247**, 138 [1888], die sowohl vom Dichlor-, als auch vom Dibromindon mitteilen, daß eines ihrer Halogene leicht austauschbar sei gegen Aminreste und gegen die Hydroxylgruppe, daß jedoch Natrium-malonester mit beiden Chloratomen des Dichlorindons reagiere. Cyanessigester wieder reagiert nach C. Liebermann, B. **32**, 916 [1899], mit Dichlorindon nur einmal, mit Dibromindon und Dichlor- α -naphthochinon dagegen auch zweimal.