

232. Géza Zemplén: Abbau der reduzierenden Biosen, VI.: Über die durch Abbau des Milchzuckers gewonnene *d*-Galakto-*d*-arabinose.

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

(Eingegangen am 22. April 1927.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich gezeigt, wie man den Milchzucker über sein Oxim bzw. Nitril zu einer *d*-Galakto-*d*-arabinose abbauen kann. Damals wurde diese Biase in Form des schön krystallisierenden Benzyl-phenyl-hydrazons isoliert, aber durch Spaltung des letzteren mit Benzaldehyd konnte der freie Zucker nur als Sirup gewonnen werden. Die Zucker-Sirupe krystallisierten nun nach etwa 4-monatigem Stehen aus, durch mehrmaliges Umkrystallisieren der Rohprodukte gewann ich den Zucker in vollkommener Reinheit und bestimmte jetzt genau seine Konstanten. Ruff und Ollendorf²⁾, die den Milchzucker bzw. die daraus gewonnene Lactobionsäure einem oxydativen Abbau unterwarfen, erhielten in kleinen Mengen ein Benzyl-phenyl-hydrazon der Galakto-arabinose, das nach ihrer Beschreibung mit meinem Präparat nicht identifiziert werden konnte, vor allem, weil das Drehungsvermögen des freien Zuckers als positiv angegeben war, während die von mir isolierte Galakto-arabinose eine ziemlich starke Linksdrehung zeigte. Um diese Frage in jeder Beziehung aufzuklären, unternahm ich nochmals den oxydativen Abbau nach Ruff und Ollendorf, mit dem Resultat, daß in beiden Fällen dasselbe Benzyl-phenyl-hydrazon entsteht, und der aus dem Hydrazon freigemachte Zucker dieselbe Galakto-arabinose darstellt.

Die Isolierung des Benzyl-phenyl-hydrazons aus den Abbauprodukten nach Ruff ist bedeutend schwerer, da hier das Rohprodukt stark verunreinigt ist. Deshalb zeigen die nicht vollkommen gereinigten Präparate eine größere Löslichkeit, außerdem läßt sich der freigelegte Zucker ebenfalls schwerer rein gewinnen.

Beschreibung der Versuche.

Bereitung der krystallisierten *d*-Galakto-*d*-arabinose.

50 g Benzyl-phenyl-hydrazon der Galakto-arabinose werden nach dem in der früheren Mitteilung beschriebenen Verfahren mit Benzaldehyd zerlegt; dann wird die gereinigte wäßrige Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt, bis der Zucker-Sirup 50 g wiegt. Er wird auf dem Wasserbade erwärmt und langsam mit 150 ccm warmem, absol. Alkohol verrührt. Dabei scheiden sich geringe Mengen einer amorphen Substanz aus, von welcher noch warm abfiltriert wird. Das Filtrat wurde mit Galakto-arabinose-Krystallen, die sich nach längerem Stehen eines früher bereiteten Sirups an den Wänden des Gefäßes gebildet hatten, geimpft und wiederholt mit dem Glasstab durchgerührt. Beim Erkalten schied sich ein Sirup aus, der langsam immer weißer wurde und sich aufblähte. Am nächsten Tage beginnt schon die Ausscheidung von kleinen, farblosen Prismen aus der Lösung, die nach 3 Tagen die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllen. Es wird abgesaugt, in 25 ccm Wasser warm gelöst und mit 80 ccm warmem, absol. Alkohol versetzt. Die Lösung wird mit Krystallen geimpft. Es scheidet sich kein Sirup mehr aus, sondern es beginnt nunmehr eine Krystallisation, die wiederum

¹⁾ B. 59, 2402 [1926].

²⁾ O. Ruff und Ollendorf, B. 33, 1806 [1900].

in 3 Tagen beendet ist. Die Krystalle werden abgesaugt, mit 96-proz. Alkohol gewaschen und dann bei 50–60° getrocknet. Ausbeute 10 g. Die Mutterlaugen geben beim Eindampfen und wiederholter Krystallisation nochmals 10 g eines weniger reinen Produktes.

Zur Analyse diente das reine Präparat, das unter vermindertem Druck über Phosphor-pentoxyd zunächst bei 60°, dann bei 100° getrocknet wurde. Dabei verlor es 1.86% Feuchtigkeit.

21.490 mg Subst.: 33.050 mg CO₂, 12.570 mg H₂O.

C₁₁H₂₀O₁₀ (312.16). Ber. C 42.28, H 6.46. Gef. C 41.94, H 6.55.

Optische Bestimmung in Wasser:

$[\alpha]_D^{19} = -3.19^\circ \times 15.9837 / 1.0331 \times 0.9814 = -50.3^\circ$, sofort nach dem Auflösen.

Enddrehung nach 15 Stdn.:

$[\alpha]_D^{19} = -4.00^\circ \times 15.9837 / 1.0331 \times 0.9814 = -63.1^\circ$ in Wasser.

Reduktionsvermögen, nach Bertrand bestimmt:

30 mg Galakto-arabinose:	30.32 mg Cu =	4.77 ccm $n/_{10}$ -KMnO ₄ =	50.0 %	} vom Reduktionsvermögen der Glykose.
50 mg „	: 48.05 mg „ =	7.56 ccm „ =	48.4 %	
75 mg „	: 71.45 mg „ =	11.24 ccm „ =	48.93 %	
100 mg „	: 94.78 mg „ =	14.91 ccm „ =	49.7 %	

Reduktionsvermögen nach der Hydrolyse: 0.0491 g Subst., 2 Stdn. mit 5-proz. Salzsäure gekocht, verbrauchen 14.57 ccm $n/_{10}$ -KMnO₄ = 98.8% Glykose.

Die Substanz krystallisiert in kleinen, harten Prismen, die in Wasser leicht löslich sind; die übrigen Lösungs-Verhältnisse sind normal, wie bei den anderen Zuckern. Der Geschmack ist sehr wenig süß, ähnlich dem des Milchzuckers. Die getrocknete Substanz schmilzt in der Capillare zwischen 166° und 168° unter Zersetzung.

Das Benzyl-phenyl-hydrazon schmilzt nach der ersten Ausscheidung und dem Waschen mit Alkohol bei 214° unt. Zers. und zeigt in Pyridin-Lösung $[\alpha]_D^{19} = +30.5^\circ$; setzt man der Lösung Alkohol im Verhältnis von 4 Pyridin zu 6 Alkohol zu, so ändert sich die Drehung in $[\alpha]_D^{19} = +4.7^\circ$. Wird die Substanz mehrmals mit Alkohol behandelt, so steigt der Schmelzpunkt auf 220°. Das Drehungsvermögen in Pyridin beträgt alsdann:

$[\alpha]_D^{19} = +1.25^\circ \times 15.2800 / 1.0072 \times 0.7142 = +26.6^\circ$ in Pyridin.

Die

Bereitung des lactobionsauren Calciums

erfolgte mit einigen Abänderungen der Methode, die E. Fischer und J. Meyer³⁾, sowie Ruff und Ollendorf angewendet haben:

250 g Milchzucker werden in 1.8 l Wasser gelöst; hiernach werden 200 g Brom zugesetzt; das wiederholt durchgeschüttelte Gemisch bleibt dann 4 Tage an einem möglichst hellen Ort stehen. Hierauf wird das überschüssige Brom mittels eines Luft-Stromes entfernt und die Lösung mit Bleicarbonat neutralisiert. Das Filtrat wird mit einer Lösung, bestehend aus 1.2 l basischen Bleiacetats⁴⁾, die zunächst mit 90 ccm Ammoniak versetzt worden ist, ausgefällt. Der Niederschlag wird stark abgesaugt, dann mit viel Wasser verrührt, wiederum abgesaugt und ausgewaschen. Der feuchte Niederschlag wird in Wasser suspendiert, mit Schwefelsäure verrührt, bis Kongopapier blau gefärbt wird, dann abgesaugt und im Filtrat der

³⁾ E. Fischer und J. Meyer, B. 22, 361 [1889].

⁴⁾ Vanino, Handbuch d. präparativ. Chemie, S. 495 [1913].

Überschuß an Schwefelsäure quantitativ ausgefällt. Die filtrierte Lösung wird unter vermindertem Druck zum dicken Sirup eingeeengt und dann mit absol. Alkohol wiederholt durchgearbeitet, um die Essigsäure zu entfernen. Die Substanz wird jetzt in Wasser gelöst, 1 Stde. mit Calciumcarbonat auf dem Wasserbade erwärmt, das Filtrat unter vermindertem Druck stark eingedampft und dann das lactobionsaure Calcium mit absol. Alkohol ausgefällt. Erhalten 80 g.

Oxydativer Abbau des lactobionsauren Calciums.

75 g Salz werden in 250 ccm Wasser gelöst; dann werden 2 g Ferrosulfat und 5 ccm einer käuflichen Ferriacetat-Lösung, sowie 10 ccm 30-proz. Wasserstoffsperoxyd zugesetzt. Die Reaktion beginnt bei 25° und wird durch Eintauchen des Kolbens in Wasser so reguliert, daß diese Temperatur nicht überschritten wird. Nach 1/2 Stde. setzt man nochmals 10 ccm Wasserstoffsperoxyd-Lösung zu und nach 1 Stde. wiederum dieselbe Menge. Das Reaktionsgemisch bleibt über Nacht in einem Gefäß, das mit Wasser von Zimmer-Temperatur gefüllt ist, stehen; dabei nimmt es eine violett-bräunliche Farbe an. Unter Rühren werden jetzt 450 ccm Alkohol zugesetzt, wobei die gefärbten Verunreinigungen mit den Calciumsalzen ausfallen. Die abgossene Lösung wird unter vermindertem Druck auf etwa 100 ccm eingeeengt und zunächst mit 100 ccm 96-proz., dann mit 50 ccm absol. Alkohol verrührt. Dabei fallen weitere Verunreinigungen aus, die wiederum durch Abgießen der Mutterlauge entfernt werden. Die Lösung zeigt ein Reduktionsvermögen gleich 9 g Glykose. Sie wird mit 10 g Benzyl-phenyl-hydrazin 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgekühlt, mit Galaktoarabinose-Benzyl-phenyl-hydrazon geimpft und wiederholt mit einem Glasstab durchgerührt. Es beginnt dann bald die Krystallisation, die nach 36 Stdn. beendet ist. Die Krystalle werden abgesaugt und dann in 80 ccm 50-proz. Alkohol auf dem Wasserbade gelöst. Das Filtrat setzt beim Abkühlen zunächst kleine Mengen gelber Verunreinigungen ab, die durch Filtration entfernt werden, dann aber beginnt die Krystallisation des gewünschten Körpers. Nach dem Stehen über Nacht wird abgesaugt und mit 50-proz. Alkohol ausgewaschen. Ausbeute 5 g eines Präparates, das bei 214° schmilzt; durch einmaliges Durcharbeiten mit Äther steigt der Schmelzpunkt über 220°, und die Substanz ist dann analysenrein.

Optische Bestimmung in Pyridin:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.89^{\circ} \times 15.4222 / 1.0015 \times 0.5790 = +23.7^{\circ}.$$

Misch-Schmelzpunkt mit dem durch Abbau des Nitrils gewonnenen Benzyl-phenyl-hydrazon: 216°.

3 g des Benzyl-phenyl-hydrazons werden mit Benzaldehyd genau unter den früher⁵⁾ angegebenen Bedingungen gespalten. Die letzten gereinigten Zucker-Lösungen werden unter vermindertem Druck auf etwa 10 ccm eingeeengt; diese Lösung wird dann in einem Erlenmeyer-Kolben im Vakuum-Exsiccator nahezu vollkommen zu einem dicken Sirup eingedunstet. Er wird mit 15 ccm heißem, absol. Alkohol behandelt und mit einigen Impfsplittern von Galaktoarabinose verrührt. In 24 Stdn. ist die Krystallisation beendet. Durch nochmaliges Umkrystallisieren werden 1.3 g Substanz gewonnen.

⁵⁾ B. 59, 2408 [1926].

Das getrocknete Präparat schmilzt bei 162° unt. Zers. und zeigt in wäßriger Lösung die Enddrehung von:

$$[\alpha]_D^{19} = -1.82^\circ \times 15.4896 / 0.4860 \times 1.017 = -57^\circ.$$

Diese Zahlen weichen von den für den reinen Zucker ermittelten Werten etwas ab, doch ist zu berücksichtigen, daß die Reinigung von rund 1.5 g eines Zuckers ziemlich schwer auszuführen ist. Aus den Versuchen zeigt sich unverkennbar, daß beide Methoden zu derselben *d*-Galakto-*d*-arabinose führen.

Für seine Hilfe bei der Ausführung obiger Versuche spreche ich Hrn. Ing.-Chem. Dionys Kiss meinen besten Dank aus.

Die Untersuchung wurde mit materieller Unterstützung der „Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung“ ausgeführt.

233. G. I. Costeanu:

Beiträge zum Studium der Alkali- und Erdalkali-hexabromostannate (Rb_2SnBr_6 , Cs_2SnBr_6 und $\text{BeSnBr}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Cernăuți (Rumänien).]

(Eingegangen am 25. April 1927.)

Das Zinntetrabromid gibt bekanntlich mit Metallbromiden Doppelverbindungen — die Hexabromostannate. Obwohl zahlreiche dieser Verbindungen schon bekannt sind¹⁾, wurden die der Alkali- und Erdalkalimetalle, und zwar des Rubidiums, Caesiums und Berylliums, bisher noch nicht dargestellt. Die Hexabromostannate des Rubidiums und Caesiums zeichnen sich vor den anderen Alkalihexabromaten durch besondere Beständigkeit und Schwerlöslichkeit aus. Ihre Krystalle gehören dem regulären System an, gleich den entsprechenden Kalium- und Ammoniumverbindungen, und sind krystallwasser-frei. Über 150° erhitzt, verlieren sie das Brom fast vollständig, wobei ihre Farbe über braunschwarz und rotviolett in ein glasiges Weiß übergeht. Trotz dieser Erscheinungen behalten sie ihre Krystallform weiter bei, die Konturen der Krystalle erscheinen aber nicht mehr so scharf. Das Beryllium-hexabromostannat ist dem des Magnesiums ziemlich ähnlich und krystallisiert wie dieses mit 10 H₂O.

Beschreibung der Versuche.

Das zu den Versuchen notwendige Zinntetrabromid wurde von mir nach den Angaben von P. Lorenz²⁾ wie folgt dargestellt: In einen Fraktionierkolben von 500 ccm wird granuliertes oder in sehr kleine Stücke zerschnittenes Zinn gebracht. Der Kolben ist mit einem Stopfen versehen, der einen Scheidetrichter trägt. Das Ende des Trichters ist capillar und soll nur wenig in den Hals des Kolbens hineinreichen. Das Ansatzrohr des Kolbens ist mit einem Chlorcalcium-Turm verbunden. Aus dem Trichter läßt man das Brom tropfenweise auf das Zinn fließen. Die Vereinigung erfolgt unter Feuer-Erscheinung und Entwicklung von viel Wärme. Während dieser Zeit soll die Temperatur 59° — den Siedepunkt des Broms — nicht übersteigen. Am Boden des Kolbens sammelt sich im Laufe der Reaktion eine rotbraune Flüssigkeit an, deren Farbe vom Brom-Gehalt herrührt. Nachdem alles Zinn aufgebraucht ist, wird der Scheidetrichter durch ein Thermometer ersetzt und nun so lange erhitzt, bis alles Brom verflüchtigt ist.

¹⁾ A. 223, 323; Compt. rend. Acad. Sciences 113, 540.

²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 9, 365.