

siert der Ester in Prismen, die in Übereinstimmung mit der Angabe für den Äthylester der natürlichen Säure bei 132° schmelzen.

0.1340 g Subst.: 0.3004 g CO_2 , 0.0750 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (196). Ber. C 61.2, H 6.12. Gef. C 61.14, H 6.26.

Zur Verseifung wurde der Ester in einer Lösung von überschüssiger 10-proz. Natronlauge einige Wochen bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Den Endpunkt der Verseifung erkennt man daran, daß beim Ansäuern nicht mehr Ester in Form einer Emulsion sich abscheidet, sondern die Lösung einen Augenblick klar bleibt, bis die schönen, glänzenden Nadeln der Orsellinsäure ausfallen. Sie zeigten alle Eigenschaften der natürlichen Säure.

143. Géza Zemplén, Zoltán Csürös und Zoltán Bruckner: Einwirkung von Trimethylamin auf Aceto-bromcellobiose und Aceto-brommaltose.

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

(Eingegangen am 7. März 1928.)

Als vor 4 Jahren P. Karrer, Angela Widmer und Joh. Staub¹⁾ die Einwirkung von Trimethylamin auf Aceto-bromcellobiose untersuchten, in der Absicht, hier ebenfalls ein Anhydrid der Cellobiose durch eine Reaktion zu gewinnen, die etwa dem Übergang von Tetraacetylglykosido-trimethylammoniumbromid in Lävoglykosan entsprechen würde²⁾, konnten sie keine Trimethylammoniumverbindung der acetylierten Cellobiose fassen, sondern nur eine halogen- und stickstoff-freie Substanz, die als ein sechsfach acetyliertes Cellobiose-anhydrid aufgefaßt werden durfte, und die wegen ihrer Reduktionsfähigkeit den Namen Cellalacetat erhielt. Sie konnten bei der Verseifung des Cellalacetats zwar keine definitiven Resultate erreichen, doch beobachteten sie, daß Cellalacetat in Chloroform-Lösung Brom aufnimmt und eine kristallisierte Bromverbindung bildet.

Uns interessierte es, das Cellalacetat einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, denn das Studium der Anhydride der Biosen dürfte bei vielen wichtigen und noch ungelösten Problemen der Polysaccharid-Chemie von Nutzen sein. Deshalb nahmen wir die Versuche in Einverständnis mit Hrn. P. Karrer wieder auf und möchten nun über unsere Ergebnisse berichten.

Zunächst wollten wir die bescheidene Ausbeute an Cellalacetat durch Variierung der Versuchsbedingungen erhöhen. Deshalb stellten wir ganze Reihen von Versuchen bei 70° bzw. $85-95^{\circ}$ an, wobei wir in eingeschmolzenen Glasröhren arbeiteten. Es stellte sich heraus, daß, wenn man bei 70° arbeitet, die Ausbeuten kleiner und die Präparate, die man gewinnt, schlechter sind, da man sie sehr oft umkristallisieren muß, um den von Karrer angegebenen Reinheitsgrad zu erzielen. Die Versuche bei höherer Temperatur zeigten, daß man die von Karrer erreichten Ausbeuten einstweilen nicht überschreiten kann. Wir versuchten vergebens, aus dem Reaktionsgemisch Vor-

¹⁾ P. Karrer, Angela Widmer und Joh. Staub, *Helv. chim. Acta* **7**, 519 [1924].

²⁾ P. Karrer und A. P. Smirnoff, *Helv. chim. Acta* **4**, 817 [1921].

stufen oder andere krystallisierte Produkte der Reaktion zu isolieren, da wir eigentlich immer nach gründlicher Reinigung der erhaltenen Präparate dasselbe erhielten, nämlich eine Substanz, die im Schmelzpunkt und Drehungsvermögen dem Cellalacetat durchaus ähnelte, in Chloroform-Lösung Brom aufnahm usw. Diese Substanz entsteht genau unter den von Karrer angegebenen Bedingungen und in derselben Ausbeute. Trotz dieser Ähnlichkeit müssen wir aber doch glauben, daß wir ein vom Cellalacetat verschiedenes Produkt gewonnen haben, wie aus Folgendem zu ersehen ist.

Zunächst führten wir Verseifungen des Präparats aus, und zwar nach der Methode, die der eine von uns ausgearbeitet hat³⁾, und die in der Behandlung der Chloroform-Lösung mit Natriummethylat besteht. Bei dieser Behandlung scheidet sich kein unlösliches Natriummethylat-Additionsprodukt aus, wie es bei der Verseifung von normalen acetylierten Zuckern stets der Fall ist. Bei der Verarbeitung des unter vermindertem Druck eingeeengten Rückstandes konnten wir in einer Ausbeute von rund 50% d. Th. umkrystallisierte, reine Cellobiose gewinnen.

Später führten wir viele Versuche bezüglich der Brom-Aufnahme der Substanz aus. Die quantitative Verfolgung der Brom-Aufnahme aus Chloroform-Lösung zeigte, daß auf 1 Mol. der Substanz nur 1 Atom Brom aufgenommen wird, und daß — wie schon Karrer fand — eine Bromwasserstoff-Aufnahme in Eisessig-Lösung nicht stattfindet.

Nunmehr versuchten wir, den krystallisierten Bromkörper verschiedenen Umsetzungen zu unterwerfen. Überraschend war besonders die Einwirkung von Silbercarbonat in absol.-methylalkoholischer Lösung, die zu einer schön krystallisierten Substanz führte, die in sämtlichen Eigenschaften wieder dem Ausgangsmaterial, dem Cellalacetat, glich: Sie gab bei der Verseifung mit Natriummethylat ebenfalls Cellobiose, nur lag der Schmelzpunkt auch nach wiederholtem Umkrystallisieren etwas niedriger. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die Substanz unter Zersetzung schmilzt. Auffallend war, daß das Präparat kein Methoxyl enthielt.

Dieselbe Substanz wurde erhalten bei der Umsetzung des Bromkörpers in absol. Benzol mit Silberacetat, sowie in wäßrigem Aceton mit Silbercarbonat und beim Auswaschen der Chloroform-Lösung des Bromkörpers mit wäßriger schwefliger Säure und Verarbeiten der mit Wasser gründlich ausgewaschenen Chloroform-Lösung. In sämtlichen Fällen waren identische Produkte entstanden, nur die Schmelzpunkte lagen etwas tiefer als beim Ausgangsmaterial. Diese Versuche zeigten, daß der Bromkörper zu Austauschreaktionen des Broms nicht befähigt ist, weil dabei einfach eine Abspaltung des Broms eintritt, ohne daß nachweisbare Substitution erfolgt.

Diese überraschenden Ergebnisse machten eine sehr gründliche Untersuchung der Ausgangsmaterialien und der aus dem Bromkörper nach oben erwähnten Behandlungen wiedergewonnenen Produkte notwendig, wobei sämtliche Substanzen wiederholt analysiert wurden.

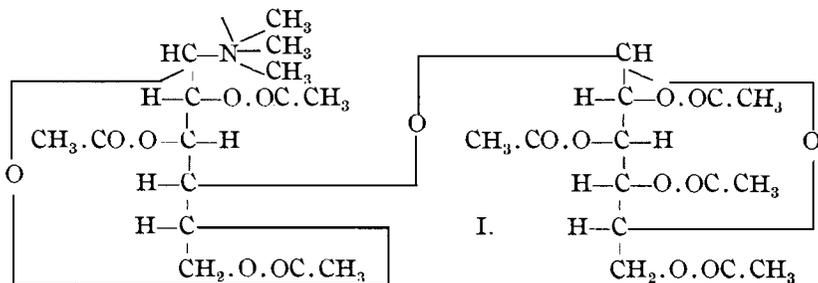
Aus den zahlreichen Analysen ging hervor, daß die Kohlenstoff-Zahlen rund um 1% und die Wasserstoff-Zahlen rund um 0.7% höher waren, als man sie nach der Cellalacetat-Formel: $C_{12}H_{14}O_{10}(CO.CH_3)_6$ berechnet, während die Acetylzahlen für diese Formel innerhalb der erlaubten Grenzen stimmten. Da es sich herausgestellt hatte, daß weder freie, noch acetylierte Zucker oder

³⁾ Géza Zemplén, B. 59, 1254 [1926].

Zucker-anhydride so hohe Wasserstoff-Werte haben können, blieb nichts übrig, als anzunehmen, daß die von uns erhaltene und für Cellalacetat angesehene Substanz noch den Trimethylamin-Rest enthielt. Diese Vermutung hat sich voll bestätigt, wie aus folgenden, in der Tabelle aufgeführten Analysen-Ergebnissen klar hervorgeht. Übrigens läßt sich das Trimethylamin beim Kochen der alkoholischen, mit Alkali verseiften, kochenden Lösung durch Geruch und Alkalität der Dämpfe sehr deutlich qualitativ nachweisen.

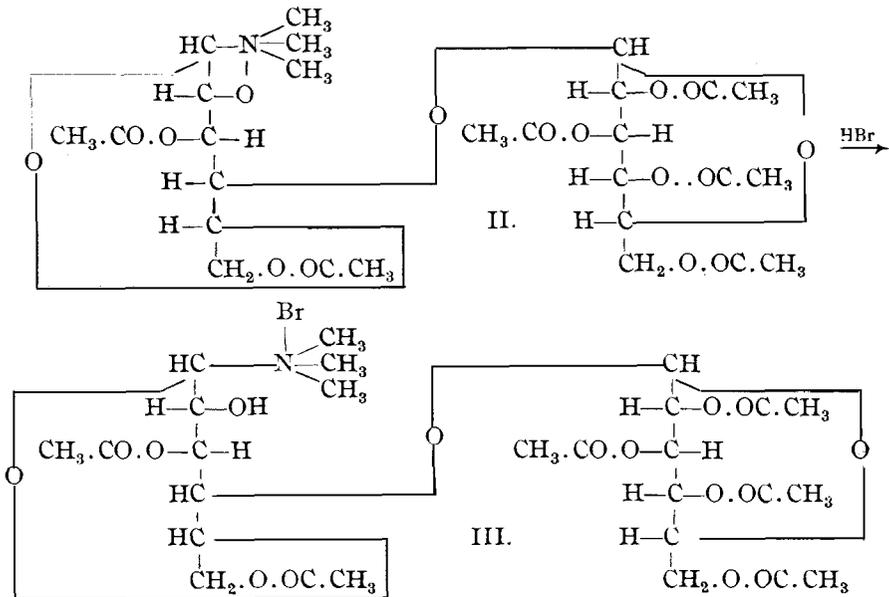
Bezeichnung der untersuchten Substanz	Schmp.	Drehung $[\alpha]_D$ in Chloroform	C %	H %	N %	Acetylzahl %
Cellalacetat von Karrer	205—206 ⁰	—10.98 ⁰	49.51	5.69		45.8
	unt. Zers.	—11.14 ⁰	49.66	5.70		
		—11.3 ⁰	49.86	5.9		
Die von uns für Cellalacetat angesehene Substanz	205—206 ⁰	—11.07 ⁰	51.22	6.31	2.26	44.49
	unt. Zers.		51.30	6.39	2.25	43.73
			51.50	6.50	2.27	
Umsetzungsprodukte des Bromkörpers: mit Silbercarbonat in Aceton + Wasser	202 ⁰	—10.90 ⁰	51.19	6.51	2.28	45.56
	unt. Zers.				2.26	
mit Silbercarbonat in absol. Methylalkohol	195—196 ⁰	—10.82 ⁰	51.10	6.37	2.27	44.07
	unt. Zers.	—11.33 ⁰	51.16	6.48	2.21	
mit Silberacetat in Benzol-Lösung	198 ⁰	—11.09 ⁰	51.17	6.30	2.26	45.24
	unt. Zers.				2.15	
mit wäßriger schwefliger Säure	195 ⁰	—10.55 ⁰	51.18	6.31	2.20	45.54
	unt. Zers.					
Analysen-Zahlen: für Cellalacetat berechnet			49.99	5.59		44.8
für Heptaacetyl-cellobiosido-trimethylamin ber. (Symb. I)			51.30	6.54	2.07	44.39

Aus diesen Zahlen ging klar hervor, daß wir eine von der als Cellalacetat beschriebenen Verbindung völlig verschiedene Substanz erhalten hatten, und es handelte sich nun darum, auf Grund der ausgeführten Versuche eine Formulierung der Trimethylamin-Verbindung zu geben. Die vorläufig wohl beste Konstitutionsformel, die sämtliche Eigenschaften der Verbindung zu erklären gestattet, ist das dem Heptaacetyl-cellobiosido-trimethylamin entsprechende Symbol I:



Dieses Symbol hat zwar eine unbesetzte Stickstoffvalenz, doch möchten wir diese Formel allen anderen, noch denkbaren vorziehen, weil sie die einzige ist, die den Analysen-Resultaten entspricht und den Eigenschaften der Verbindung Rechnung trägt. Diese Formel würde die Aufnahme und Wiederabgabe eines sehr labil gebundenen Bromatoms und die Unfähigkeit, Bromwasserstoff aufzunehmen, erklären.

Man könnte noch an eine Sauerstoff-Brückenbindung zwischen dem zweiten Kohlenstoffatom und dem Trimethylamin-Stickstoff denken gemäß Symbol II; eine solche Verbindung müßte jedoch bei der Bromid-Bildung Bromwasserstoff aufnehmen, wie aus Symbol III ersichtlich ist. Außerdem sind aber mit Symbol II auch die Resultate der Acetylzahl-Bestimmung nicht in Einklang zu bringen.



Um die erhaltenen Resultate noch in einem anderen Fall zu prüfen, untersuchten wir die Einwirkung von Trimethylamin auf Acetobrommaltose. Obschon der als Ausgangsmaterial benutzte Bromkörper nicht krystallisiert war, gab er doch ohne Schwierigkeit bei 70° eine der Trimethylamin-Verbindung der acetylierten Cellobiose analoge Maltose-Verbindung, die in Zusammensetzung und sämtlichen Eigenschaften der zuvor beschriebenen Substanz vollkommen gleich ist. Arbeitet man bei $90-95^\circ$ und mit verdünnten Trimethylamin-Lösungen, so gewinnt man neben Trimethyl-ammoniumbromid Heptaacetyl-maltose. Bei den Versuchen mit Aceto-bromcellobiose konnten wir dagegen niemals Heptaacetylcellobiose auffinden.

Beschreibung der Versuche.

I. Aceto-bromcellobiose und Trimethylamin.

Darstellung von Heptaacetyl-cellobiosido-trimethylamin (I).

Die benutzte Aceto-bromcellobiose wurde wie folgt dargestellt: 100 g Oktaacetyl-cellobiose werden in 200 ccm Chloroform gelöst, 200 ccm mit Bromwasser-

stoff bei 0° gesättigte Eisessig-Lösung zugegeben und 6—7 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Ist die Zimmer-Temperatur hoch, so genügen zur vollständigen Umwandlung 3—4 Stdn. Man gießt dann das Reaktionsgemisch in 1.5 l Eiswasser, zieht das Chloroform noch mit 1 l Wasser aus, extrahiert die vereinigten wäßrigen Lösungen mit 100—150 ccm Chloroform und wäscht die vereinigten Chloroform-Lösungen 4—5-mal mit Eiswasser, bis die Reaktion auf Kongopapier verschwindet. Die Chloroform-Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volums eingengt. Jetzt setzt man das gleiche Volum absol. Äther zu, worauf die Aceto-bromcellobiose krystallisiert ausfällt. Man saugt ab und trocknet im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd, Natronkalk und Paraffin. Ausbeute 80 g. Bromgehalt: 11.48 %, ber. für $C_{26}H_{35}O_{17}Br$: 11.43 %.

1) Reaktions-Temperatur 70°, Dauer 2 Stdn. 8.8 g Aceto-bromcellobiose + 25 g einer 33-proz. absol.-alkohol. Trimethylamin-Lösung. Nach 15 Min. geht die Aceto-bromcellobiose in Lösung. Nach 2 Stdn. läßt man erkalten, wobei sich Fraktion „A“ (= 0.8 g) ausscheidet. Wiederholt aus heißem Alkohol umgelöst, zeigt sie den Schmp. 201.5° unt. Zers. Die Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt, wobei Fraktion „B“ (= 0.6 g) erhalten wird. Schmp. nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol 199° unter Zersetzung.

2) Reaktions-Temperatur 70°, Dauer 2½ Stdn. Aus 5.8 g Aceto-bromcellobiose + 17 g 33-proz. absol.-alkohol. Trimethylamin-Lösung. Beim Erkalten keine Ausscheidung; mit Wasser verdünnt, scheiden sich 0.6 g einer Substanz ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 202° unt. Zers. schmilzt.

3) Reaktions-Temperatur 70°. Dauer 3 Stdn. Aus 5.8 g Aceto-bromcellobiose und 17 g Trimethylamin-Lösung. Beim Erkalten scheidet sich nichts aus; beim Verdünnen mit Wasser erhalten 0.5 g. Nach 5-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol: Schmp. 203°.

4) Reaktions-Temperatur 70°, Dauer 4 Stdn. Aus 5.8 g Aceto-bromcellobiose und 17 g Trimethylamin-Lösung. Beim Erkalten krystallinische Ausscheidung, 0.8 g. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol sind die Schmp. 193° → 199° → 206° unt. Zers. Aus der Mutterlauge der ersten Ausscheidung fällt Wasser keine Substanz mehr aus.

5) 6 Stdn. bei 70°. Aus 5.8 g Aceto-bromcellobiose und 17 g Trimethylamin-Lösung. Beim Erkalten 0.9 g. Nach 2-maligem Umkrystallisieren Schmp. 202° bis 203° unt. Zers. 0.54 g der Substanz wurden 2-mal mit je 20—30 ccm Äther ausgekocht, der Äther-Rückstand wog 0.44 g und zeigte den Schmp. 202° unt. Zers., das in Äther unlösliche Produkt schmolz bei 202° unt. Zers.

6) 12 Stdn. bei 70°. Aus 5.8 g Aceto-bromcellobiose und 17 g Trimethylamin-Lösung erhalten 0.3 g. Schmp. nach der ersten Krystallisation 196°, nach der zweiten 199° unt. Zers.

7) 8 Stdn. bei 70° mit weniger Trimethylamin-Lösung. Aus 5.8 g Aceto-bromcellobiose und 11.6 g Trimethylamin-Lösung. Beim Erkalten 0.8 g. Schmp. nach der ersten Krystallisation 199°, nach der zweiten 205° unt. Zers.

8) 1.5 Stdn. bei 85—95°. Aus 5 g Aceto-bromcellobiose und 17 g Trimethylamin-Lösung. Beim Erkalten scheiden sich 1.3 g aus. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol Schmp. 196—198°, nach 2-maligem Umlösen erhalten 1.1 g, Schmp. 205° unt. Zers.

$$[\alpha]_D^{20} = -1.18^{\circ} \times 10.7088 / 1.4779 \times 0.7458 = -11.46^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Stickstoff-Bestimmung: 11.484 mg Sbst.: 0.203 ccm N (22°, 752 mm).

Für Heptaacetyl-cellobiosido-trimethylamin, $C_{29}H_{44}O_{17}N$ (678.36). Ber. N 2.07. Gef. N 2.02.

Aus obigen Vorversuchen ist ersichtlich, daß unter den Karrerschen Bedingungen tatsächlich die besten Ausbeuten zu gewinnen sind, deshalb arbeiteten wir bei den Hauptversuchen wie folgt:

17.5 g feingepulverte Aceto-bromcellobiose wurden mit 50 g 33-proz. absol.-alkohol. Trimethylamin-Lösung 1.5 Stdn. in zugeschmolzenen Glasröhren auf 85–95° erwärmt. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmp. 205–206° unt. Zers. erreicht ist. Ausbeute 3.5 g.

Optische Bestimmung:

$[\alpha]_D^{16.5} = -0.48^{\circ} \times 21.4132 / (0.6196 \times 1.4985) = -11.07^{\circ}$, in Chloroform.

14.487 mg Sbst.: 27.21 mg CO₂, 8.17 mg H₂O. — 12.866 mg Sbst.: 24.20 mg CO₂, 7.35 mg H₂O. — 11.350 mg Sbst.: 21.46 mg CO₂, 6.60 mg H₂O. — 12.670 mg Sbst.: 0.245 ccm N (21°, 765 mm). — 13.600 mg Sbst.: 0.262 ccm N (22°, 766 mm). — 11.976 mg Sbst.: 0.235 ccm N (24°, 766 mm). — 0.3034 g Sbst.: 31.38 ccm n_{10}^{20} -NaOH. — 0.3042 g Sbst.: 30.92 ccm n_{10}^{20} -NaOH.

C₂₈H₄₄O₁₇N (678.36).

Ber. C 51.30, H 6.54, N 2.07, CO.CH₃ 44.39.
Gef. „ 51.22, 51.30, 51.50, „ 6.31, 6.39, 6.50, „ 2.26, 2.25, 2.27, „ 44.49, 43.73.

Verseifung von Heptaacetyl-cellobiosido-trimethylamin.

Bildung von Cellobiose: 36 g der Trimethylamin-Verbindung werden in 70 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlung mit Kältemischung mit einer erkalteten Lösung von 2.5 g Natrium in 45 ccm absol. Methylalkohol geschüttelt. Ein Natriummethylat-Additionsprodukt scheidet sich dabei nicht ab. Nach 5 Min. werden 70 ccm Eiswasser, dann 8 ccm Essigsäure zugesetzt. Die wäßrige Schicht wird unter vermindertem Druck zum dicken Sirup verdampft, letzterer in 20 ccm Wasser aufgenommen und in 300 ccm heißen Alkohol eingerührt. Die über Nacht sich ausscheidenden Krystalle werden abgesaugt und aus 20 ccm heißem Wasser unter Zusatz von 200 ccm warmem absol. Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 9 g reine Cellobiose, die in der Capillare bei 242° unt. Zers. schmolz und keinen Stickstoff enthält.

Optische Bestimmung:

$[\alpha]_D^{16} = +1.37^{\circ} \times 9.9890 / 1.0350 \times 0.5184 = +25.51^{\circ}$, in Wasser.

Nach 15 Stdn. ist $\alpha = +1.86^{\circ}$. $[\alpha]_D^{16} = +34.63^{\circ}$.

Reduktionsvermögen nach Bertrand: 0.0764 g Sbst. (im Vakuum über P₂O₅ bei 100° getrocknet): 17.00 ccm n_{10}^{20} -KMnO₄ = 0.0573 g Glykose; Reduktionsvermögen 75% von dem der Glykose.

Nach 2-stdg. Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure: 0.0376 g Sbst.: 11.40 ccm n_{10}^{20} -KMnO₄ = 0.0373 g Glykose; Reduktionsvermögen 99.20% von dem der Glykose.

Die Substanz verlor beim Trocknen unter vermindertem Druck bei 100° 0.17% Feuchtigkeit (1.7448 g Sbst.: 0.0030 g Verlust).

Osazon-Probe: Zur Darstellung des Phenylsazon wurden die noch Natriumacetat enthaltenden und unter vermindertem Druck eingedampften Mutterlaugen verwendet. Die in heißem Wasser lösliche Krystallisation wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 198–200° unt. Zers.

Optische Bestimmung (in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol):

$[\alpha]_D^{18} = -0.07^{\circ} \times 8.6438 / (0.8915 \times 0.1050) = -6.46^{\circ}$.

Stickstoff-Bestimmung: 4.754 mg Sbst.: 0.447 ccm N (22°, 753 mm).

Cellobiose-phenylsazon, C₂₄H₃₂N₄O₉. Ber. N 10.77. Gef. N 10.78.

Acetylierung: 2 g der erhaltenen Substanz (Cellobiose) wurden mit 12 ccm Essigsäure-anhydrid und 2 g wasser-freiem Natriumacetat im Ölbade auf 110–120° erwärmt. Nachdem die Substanz in Lösung gegangen war, wurde noch 1 Stde. bei 110° gehalten. Nach dem Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser krystallisierte alsbald das Rohprodukt. Es wurde mit Wasser wiederholt gewaschen, dann abgesaugt und zunächst aus 75 ccm, dann aus 50 ccm und schließlich aus 30 ccm Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 193°, ändert sich bei nochmaligem Umkrystallisieren nicht.

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{18} = -0.58^{\circ} \times 10.0704 / 1.4905 \times 0.7118 = -5.51^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Zum Vergleich wurde reine Cellobiose untersucht; sie verlor bei 100° unter vermindertem Druck 0.25% (1.7046 g Sbst.: 0.0042 g Verlust).

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{16.5} = +1.15^{\circ} \times 14.2113 / 1.0281 \times 0.5957 = +26.68^{\circ}, \text{ in Wasser.}$$

Nach 15 Stdn. $\alpha = +1.17^{\circ}$, $[\alpha]_D^{16.5} = +34.11^{\circ}$.

Reduktionsvermögen: 0.0700 g Sbst.: 16.15 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0544 g Glykose; Reduktionsvermögen 77.7% von dem der Glykose.

Bei der Acetylierung unter den oben angegebenen Bedingungen wurden 3.2 g einer krystallisierten Substanz vom Schmp. 193° gewonnen.

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{16.5} = -0.60^{\circ} \times 10.7080 / 1.4913 \times 0.7942 = -5.42^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Behandlung des Heptaacetyl-cellobiosido-trimethylamins mit Bromwasserstoff in Eisessig.

1 g Substanz wurde in 2 ccm Chloroform gelöst, 2 ccm Bromwasserstoff in Eisessig zugesetzt und 6 Stdn. stehen gelassen. Das mit Chloroform verdünnte Reaktionsgemisch wird wiederholt mit Eiswasser gewaschen, dann mit Chlorcalcium getrocknet, im Vakuum eingeengt und der Rückstand aus 15 ccm Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 0.55 g Substanz vom Schmp. 181°; nach nochmaligem Umkrystallisieren steigt der Schmp. auf 196°. Das Präparat ist brom-frei.

Brom-Aufnahme des Heptaacetyl-cellobiosido-trimethylamins.

Es wurde eine Lösung von Brom in Chloroform dargestellt, die in 5 ccm 0.1272 g Brom enthielt (5 ccm: 15.92 ccm n_{10} -Thiosulfat-Lösung).

1) 1 g Substanz wurde in 8 ccm Chloroform gelöst, 7 ccm Brom-Lösung zugegeben und 2 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen, dann der Brom-Überschuß titriert. Aufgenommene Brom-Menge: 11.95 ccm n_{10} -Thio-sulfat-Lösung, entspr. 0.09551 g Br = 8.72%.

2) 1 g Sbst.: 13.31 ccm n_{10} -Thio-sulfat, entspr. 9.62% Brom.

10 g Heptaacetyl-cellobiosido-trimethylamin wurden zunächst mit wenig Chloroform, dann mit 25 ccm brom-haltigem Chloroform übergossen, das 1.38 g freies Brom enthielt. Nach dem Stehen über Nacht wurde die Lösung unter vermindertem Druck zum dicken Öl eingeengt, der Rückstand in 40 ccm Aceton aufgenommen und mit 150 ccm Äther versetzt. Die sich ausscheidenden, farblosen Krystalle wurden im Vakuum-Exsiccator über Natronkalk, Phosphoroxyd und Paraffin getrocknet. Erhalten 8 g, Schmp. 144°. Bei einer neuen Darstellung wurden 2 g des Bromkörpers aus Aceton + Äther nochmals umgelöst, dabei stieg der Schmp. auf 148–149°. Ein zweites Um-lösen erhöhte den Schmelzpunkt nicht mehr.

0.3255 g Subst.: 0.0862 g AgBr.

Heptaacetyl-cellobiosido-trimethylammoniumbromid, $C_{29}H_{44}O_{17}NBr$ (758.28). Ber. Br 10.54. Gef. Br 11.27.

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{18} = -0.5^{\circ} \times 15.4602 / 1.501 \times 0.7252 = -7.53^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Verhalten des Bromkörpers gegen wäßriges Aceton + Silbercarbonat.

2 g Bromverbindung werden in 20 ccm Aceton + 1 ccm Wasser gelöst und mit Silbercarbonat geschüttelt, bis das Brom völlig abgespalten ist. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingengt und aus 40 ccm 50-proz. verd. Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 1.4 g Krystalle vom Schmp. 194—195⁰ unt. Zers., nach dem zweiten Umlösen 197—198⁰, nach dem dritten 202⁰ unter Zersetzung.

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{18} = -0.84^{\circ} \times 10.0446 / 1.4920 \times 0.5192 = -10.90^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

13.134 mg Subst.: 2.65 mg CO₂, 7.64 mg H₂O. — 10.680 mg Subst.: 0.213 ccm N (21⁰, 750 mm). — 11.012 mg Subst.: 0.218 ccm N (22⁰, 751 mm). — 0.3016 g Subst.: 31.94 ccm n_{10} -NaOH.

Heptaacetyl-cellobiosido-trimethylamin, $C_{29}H_{44}O_{17}N$ (678.36).

Ber. C 51.30, H 6.54, N 2.07, CO.CH₃ 44.39.

Gef. „ 51.19, „ 6.51, „ 2.28, 2.26, „ 45.56.

Behandlung des Bromkörpers mit Silbercarbonat in trockenem Methylalkohol.

2 g Bromkörper werden in 20 ccm absol. Methylalkohol gelöst und mit 0.63 g trockenem Silbercarbonat geschüttelt. Nach kurzer Zeit ist sämtliches Halogen abgespalten. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand aus 40 ccm 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 1 g Krystalle vom Schmp. 194—195⁰ unt. Zers., nach der zweiten Krystallisation stieg der Schmp. auf 199⁰ unter Zersetzung.

Reduktionsvermögen: 0.0926 g Subst.: 10.73 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0348 g Glykose = 37.58 % vom Reduktionsvermögen der Glykose.

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{14.5} = -0.95^{\circ} \times 11.1260 / 1.4936 \times 0.6246 = -11.33^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Bei einer zweiten Darstellung wurden erhalten 3.8 g einer Substanz, die nach 2-maligem Umkrystallisieren bei 195—196⁰ unt. Zers. schmolz und kein Methoxyl enthielt.

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{18} = -0.81^{\circ} \times 10.0076 / 1.495 \times 0.5012 = -10.82^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

10.889 mg Subst.: 20.40 mg CO₂, 6.20 mg H₂O. — 10.202 mg Subst.: 19.14 mg CO₂, 5.91 mg H₂O. — 10.388 mg Subst.: 0.205 ccm N (22⁰, 755 mm). — 10.603 mg Subst.: 0.203 ccm N (21⁰, 757 mm). — 0.3028 g Subst.: 31.02 ccm n_{10} -NaOH.

Heptaacetyl-cellobiosido-trimethylamin, $C_{29}H_{44}O_{17}N$ (678.36).

Ber. C 51.30, H 6.54, N 2.07, CH₃.CO 44.39.

Gef. „ 51.10, 51.16, „ 6.37, 6.48, „ 2.27, 2.21, „ 44.07.

Verseifung: 5 g Substanz werden in 10 ccm Chloroform gelöst und mit einer kalten Lösung von 0.5 g Natrium in absol. Methylalkohol unter Kühlung mittels einer Kältemischung geschüttelt. Eine Additionsverbindung scheidet sich nicht aus. Nach Zusatz von 20 ccm Wasser + 1.5 ccm Eis-

essig wird die wäßrig-methylalkoholische Schicht abgetrennt, unter vermindertem Druck zum dicken Sirup eingeengt und der Rückstand in 50 ccm absol. Alkohol gelöst. Beim Stehen über Nacht scheiden sich Krystalle aus. Diese werden in 5 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 45 ccm heißem absol. Alkohol stehen gelassen. Bald beginnt die Ausscheidung der Cellobiose in gut ausgebildeten Krystallen. Erhalten 0.7 g. Beim Eindampfen der Mutterlaugen gewinnt man noch weitere Mengen der Krystalle.

Beim Trocknen unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd verlor die Substanz 0.44 % Feuchtigkeit (0.6768 g Sbst.: 0.0030 g Verlust).

Osazon-Probe: Wurde mit den Mutterlaugen der ausgeschiedenen Krystalle ausgeführt. Die aus der heißen Reaktionsflüssigkeit beim Erkalten erhaltenen Krystalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Die Substanz schmilzt in der Capillare bei 200—202°.

Optische Bestimmung:

$[\alpha]_D^{18} = -0.07^{\circ} \times 8.7164 / 0.8932 \times 0.1118 = -6.11^{\circ}$, in 4 ccm Pyridin + 6 ccm absol. Alkohol.
4.557 mg Sbst.: 0.444 ccm N (21°, 757 mm).

Cellobiose-phenylosazon, $C_{24}H_{32}O_9N_4$. Ber. N 10.77. Gef. N 11.27.

Behandlung des Bromkörpers mit Silberacetat in absol. Benzol.

2 g Substanz werden in 45 ccm absol. Benzol gelöst und nach Zugabe von 0.76 g trockenem Silberacetat geschüttelt, bis sämtliches Halogen abgespalten ist. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand aus 30 ccm Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 1.6 g Krystalle vom Schmp. 195°. Bei nochmaligem Umkrystallisieren steigt der Schmp. auf 198° unter Zersetzung.

Optische Bestimmung:

$[\alpha]_D^{18} = -0.88^{\circ} \times 10.2488 / 1.4922 \times 0.5454 = -11.09^{\circ}$, in Chloroform.
13.373 mg Sbst.: 25.09 mg CO₂, 7.53 mg H₂O. — 10.342 mg Sbst.: 0.210 ccm N (20°, 759 mm). — 10.928 mg Sbst.: 0.203 ccm N (22°, 759 mm). — 0.2940 g Sbst.: 30.92 ccm n_{10} -NaOH.

Heptaacetyl-cellobiosido-trimethylamin, $C_{29}H_{44}O_{17}N$ (678.36).

Ber. C 51.30, H 6.54, N 2.07, CO.CH₃ 44.39.

Gef. „ 51.17, „ 6.30, „ 2.26, 2.15, „ 45.24.

Behandlung des Bromkörpers mit einer wäßrigen Lösung von schwefliger Säure.

10 g Heptaacetyl-cellobiosido-trimethylamin werden in 50 ccm Chloroform gelöst, mit der berechneten Menge + 25 % Brom versetzt und über Nacht stehen gelassen. Nach Eingießen in Eiswasser wurde mit einer wäßrigen Lösung von schwefliger Säure im Schütteltrichter ausgewaschen, dann mit Eiswasser völlig säure-frei gewaschen, die Chloroform-Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 8 g Krystalle vom Schmp. 176° unt. Zers. Die Substanz enthält kein Brom. Nach dem Umlösen aus 75 ccm heißem Alkohol steigt der Schmp. auf 184° unt. Zers. Das Umkrystallisieren aus 75 ccm heißem Alkohol wird wiederholt: Schmp. 193° unt. Zers. Das folgende Umlösen ergibt den Schmp. 194°, die fünfte Krystallisation 195°. Dabei verringert sich die Ausbeute auf 5 g.

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{18.5} = -0.81^0 \times 15.2754 / 1.4928 \times 0.7892 = -10.55^0, \text{ in Chloroform.}$$

10.790 mg Sbst.: 20.25 mg CO₂, 6.08 mg H₂O. — 10.357 mg Sbst.: 0.198 ccm N (22°, 759 mm). — 0.3056 g Sbst.: 32.35 ccm n₁₀-NaOH. — 0.3056 g Sbst.: 31.94 ccm n₁₀-NaOH.

Gef. C 51.18, H 6.31, N 2.20, CO.CH₃ 45.54, 44.96.

0.5 g Sbst. nehmen aus einer Lösung von Brom in Chloroform 0.0543 g Brom = 10.74 % (7.0 ccm n₁₀-Thio-sulfat-Lösung entspr.) auf, ber. für C₂₀H₄₄O₁₇NBr (758.28): 10.54 %.

Bei der Behandlung mit Eisessig + Bromwasserstoff erhält man ein Präparat, das kein Brom enthält und dem Ausgangsmaterial völlig gleicht.

II. Einwirkung von Trimethylamin auf Aceto-brommaltose. Bildung von Heptaacetyl-maltosido-trimethylamin.

10 g Oktaacetyl-maltose vom Schmp. 158° werden in 15 ccm Äther + 10 ccm Eisessig gelöst, dann 25 ccm Eisessig + Bromwasserstoff zugegeben und 7 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen; dann wird in 150 ccm Eiswasser gegossen, die wäßrige Lösung zunächst mit 15, dann 2-mal mit je 10 ccm Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Äther-Lösungen mit Eiswasser säure-frei gewaschen, hierauf mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck der Äther verdampft. Der Rückstand wird in 15 ccm einer 33-proz. absol.-alkohol. Trimethylamin-Lösung gelöst, in ein Glasrohr eingeschmolzen und 2.5 Stdn. auf 70° erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich 0.7 g Substanz („A“) aus. Sie wird aus 7 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei der Schmp. 164° erreicht. Bei nochmaligem Umlösen aus heißem Alkohol werden 0.5 g Krystalle vom Schmp. 165° erhalten, die bei weiterem Erhitzen in der Capillare sich bei 205° zersetzen. Das weitere Umlösen der Krystalle erhöht den Schmelzpunkt nicht mehr. Aus den Mutterlaugen der Substanz „A“ scheidet sich mit Wasser ein klebriger Niederschlag aus. Er wird mit Wasser gewaschen und aus heißem Alkohol unter Zusatz von Carbovent-Kohle umkrystallisiert. Das in Krystallen sich ausscheidende Rohprodukt gibt nach nochmaligem Umlösen 0.9 g der Substanz „B“ vom Schmp. 163–164°, bei weiterem Erhitzen tritt bei 208° Zersetzung ein. Nach einer dritten Krystallisation ist der Schmp. 164°. Die beiden Fraktionen „A“ und „B“ erwiesen sich als identisch. Die besten Ausbeuten werden bei 70° und 2.5-stdg. Erwärmen erhalten.

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform und Benzol, weniger leicht in Aceton und Essigester, leicht in heißem Äthyl- und Methylalkohol, wenig in kaltem Äthyl- und Methylalkohol. Wasser, Äther, sowie Petroläther sind keine Lösungsmittel.

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{21} = +4.23^0 \times 15.3412 / 1.482 \times 0.6674 = +65.59^0, \text{ in Chloroform.}$$

12.490 mg Sbst.: 23.58 mg CO₂, 7.12 mg H₂O. — 11.645 mg Sbst.: 22.09 mg CO₂, 7.00 mg H₂O. — 10.462 mg Sbst.: 0.196 ccm N (22°, 756 mm). — 10.305 mg Sbst.: 0.200 ccm N (20°, 750 mm).

Heptaacetyl-maltosido-trimethylamin, C₂₀H₄₄O₁₇N (678.36).

Ber. C 51.30, H 6.54, N 2.07. Gef. C 51.49, 51.72, H 6.38, 6.72, N 2.16, 2.23.

0.667 g nahmen in Chloroform-Lösung 0.0853 g Brom auf; die Theorie verlangt 0.0787 g.

Die brom-haltige Verbindung kann nicht krystallisiert gewonnen werden; bei ihrer Behandlung mit einer wäßrigen Lösung von schwefliger Säure wird die ursprüngliche Substanz vom Schmp. 164° zurückgewonnen.

Bildung von Heptaacetyl-maltose.

20 g Oktaacetyl-maltose werden in einem Gemisch aus 30 ccm Äther und 20 ccm Eisessig gelöst, mit 50 ccm Eisessig + Bromwasserstoff versetzt, 4 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen und dann in 250 ccm Eiswasser eingegossen. Die wäßrige Lösung wurde 3-mal mit je 20 ccm Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Äther-Lösungen mit je 60 ccm Eiswasser 5-mal ausgewaschen und die mit Chlorcalcium getrocknete Lösung unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand (17 g) wird in 15 ccm 33-proz. absol.-alkohol. Trimethylamin-Lösung und 20 ccm absol. Alkohol gelöst, in ein Glasrohr eingeschlossen und 2 Stdn. auf 90–95° erwärmt. Beim Erkalten erscheint eine schöne Krystallisation. Sie wird abgesaugt und mit absol. Alkohol gewaschen. Erhalten 2.5 g; nach dem Umkrystallisieren aus heißem absol. Alkohol 2 g Substanz vom Schmp. 240°. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, gibt beim Versetzen mit Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur große Mengen Trimethylamin ab, ist also Trimethylammoniumbromid.

0.1002 g Sbst.: 7.15 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₃H₁₀NBr. Ber. Br 57.1. Gef. Br 57.03.

Die alkoholische Mutterlauge des Salzes scheidet beim Verdünnen mit Wasser zunächst eine klebrige Masse ab, dann folgen farblose Flocken. Wäscht man das Produkt wiederholt mit Wasser, so läßt es sich unter Wasser zerstampfen. Aus wäßrigem Alkohol umgelöst, ergibt es 8.5 g farblose Krystalle vom Schmp. 156°, die halogen- und stickstoff-frei sind.

$[\alpha]_D^{19} = +3.58^\circ \times 15.2030 / 1.485 \times 0.4608 = +79.53^\circ$, in Chloroform.

Nach 24 Stdn.: $\alpha = +3.73^\circ$ bei 19°, $[\alpha]_D^{19} = +82.87^\circ$.

Beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol steigt der Schmp. zunächst auf 169–170°, bei nochmaligem Umlösen auf 172–173°, schließlich auf 173–174°, ohne vorheriges Sintern.

Reduktionsvermögen: 0.0996 g Sbst.: 7.9 ccm n_{10} -KMnO₄ = 25.4% vom Reduktionsvermögen der Glykose.

Kontrollprobe mit Heptaacetyl-maltose:

0.1288 g Sbst.: 10.7 ccm n_{10} -KMnO₄ = 27.01% vom Reduktionsvermögen der Glykose.

Die Verbindung nimmt aus Chloroform-Lösung kein Brom auf. Sie ist nach ihren Eigenschaften Heptaacetyl-maltose.

Die Versuche wurden mit materieller Unterstützung der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung ausgeführt.