

Schließlich haben wir aus dem Cystein-Hydrochlorid noch mit Chlorwasserstoff und Methylalkohol in üblicher Weise das Cystein-methylester-Hydrochlorid bereitet. Ausbeute sehr befriedigend. Schmp. der aus Methylalkohol krystallisierten Substanz 140—141° (korr.).

0.1720 g Sbst.: 0.1763 g CO<sub>2</sub>, 0.0896 g H<sub>2</sub>O. — 4.545 mg Sbst.: 0.320 ccm N (23°, 759 mm, nach Pregl).

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NSCl (171.6). Ber. C 27.97, H 5.86, N 8.16. Gef. C 27.95, H 5.83, N 8.10.

0.1424 g verbrauchten 8.4 ccm n/10-Jodlösung, ber. 8.29 ccm.

$[\alpha]_D^{20} = -0.24^\circ \times 4.2508/1 \times 0.8296 \times 0.4401 = -2.8^\circ$  (in Methylalkohol).

Zwei andere Präparate gaben  $-2.9^\circ$ .

#### Reduktion von Dialanyl-cystin.

2.5 g Dialanyl-cystin, in 100 ccm n/4-Salzsäure gelöst, nahmen bei Gegenwart von Palladium-Mohr im Laufe von 6 Stdn. 172 ccm Wasserstoff (24°, 745 mm) auf, statt der für 1 Mol. berechneten 171 ccm. Die Lösung wurde dann mit ausgekochtem Wasser auf 250 ccm aufgefüllt und mit Jod titriert.

Zwei Proben von je 25 ccm verbrauchten 12.6 und 12.75 ccm n/10-Jodlösung, während 13.07 berechnet sind.

Reduktion von Di-[β-amino-äthyl]-disulfid zu [β-Amino-äthyl]-sulfhydrat,  $[-S.CH_2.CH_2.NH_2]_2 \rightarrow 2HS.CH_2.CH_2.NH_2$ .

2.5 g salzsaures Di-[β-amino-äthyl]-disulfid, das nach W. Coblenz und S. Gabriel<sup>4)</sup> bereitet war, wurden in verd. wäßriger Lösung in Gegenwart von 1 g Palladium-Mohr hydriert. Nach 4 Stdn. waren 245 ccm Wasserstoff von 20° und 750 mm verbraucht, also ziemlich genau 1 Mol. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum verdampft und der Rückstand aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Das in guter Ausbeute erhaltene salzsaure [β-Amino-äthyl]-sulfhydrat schmilzt in Übereinstimmung mit S. Gabriel<sup>5)</sup> bei 70—72°. Bei derselben Temperatur schmolz ein Gemisch mit einem nach Gabriel dargestellten Präparat.

0.1984 g Sbst. verbrauchten 17.6 ccm n/10-Jodlösung, ber. für C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NSCl (113.6) 17.46 ccm.

### 143. Burckhardt Helferich, Eckart Bohn und Siegfried Winkler: Ungesättigte Derivate von Gentiobiose und Cellobiose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 12. März 1930.)

Ungesättigte Kohlehydrate vom Typ der Glucoseenide-(5,6)<sup>1)</sup> lassen sich auch von Disacchariden darstellen. Dies zeigt die folgende Arbeit an der Gentiobiose und an dem Methyl-cellobiosid.

Das vor einiger Zeit beschriebene, synthetisch darstellbare Heptacetyl-gentiobiose-6'-bromhydrin<sup>2)</sup> (I) läßt sich mit Silberfluorid

<sup>4)</sup> B. 24, 1122 [1891].

<sup>5)</sup> B. 22, 1137 [1889].

<sup>1)</sup> B. Helferich u. E. Himmen, B. 61, 1825 [1928].

<sup>2)</sup> B. Helferich u. H. Collatz, B. 61, 1640 [1928].

in Pyridin unter Abspaltung von Bromwasserstoff in das Heptacetyl-gentiobioseen (II) überführen. (Etwas schneller reagiert das aus dem Bromid durch Umsatz mit Jodnatrium leicht erhältliche Jodhydrin.) Durch sehr vorsichtige Verseifung lassen sich die Acetylgruppen abspalten, und es wird so ein krystallisiertes Gentiobioseen (III) gewonnen. Seine Konstitution, über die auf Grund der Darstellung kaum ein Zweifel sein kann, wird durch die Spaltung mit Säuren bestätigt. Schon sehr kurze Einwirkung verd. Säure in der Kälte bewirkt vollständige Hydrolyse in Glucose und Iso-rhamnonose<sup>3)</sup>. Diese wurde als Bis-[*p*-nitrophenyl-hydrazon] identifiziert. Den genauen Verlauf der Hydrolyse wird die weitere Untersuchung klären.

Merkwürdigerweise zeigt das Gentiobioseen Mutarotation nach abwärts, trotzdem es aus einem  $\beta$ -Acetat entsteht und auch anscheinend ziemlich glatt in dieses zurückverwandelt werden kann. Es ist allerdings trotzdem denkbar, daß die krystallin gefaßte Form die  $\alpha$ -Form ist.

Eine wesentliche, vielleicht sogar entscheidende Erleichterung bei der Synthese des Gentiobioseens war, daß Beobachtungen von Hrn. Winkler die Kuppelung von Aceto-halogenzuckern in indifferentem Lösungsmittel mit Tetracetyl-glucose, und vermutlich überhaupt mit Hydroxylverbindungen, erheblich verbessern. Bei dem üblichen Schütteln des Reaktionsgemisches mit Silberoxyd oder -carbonat entsteht immer Wasser. Dieses reagiert sicher schneller als die zur Verwendung kommende Hydroxylverbindung mit dem Aceto-halogenzucker und schmälert dadurch die Ausbeute manchmal so erheblich, daß überhaupt kein Kuppelungsprodukt mehr zu fassen ist. Außerdem kann der entstehende partiell acylierte Zucker (aus der Aceto-halogenverbindung) die Krystallisation des gesuchten Kuppelungsproduktes erschweren oder verhindern. Mit aus diesen Gründen ließ sich bisher die Ausbeute, z. B. bei der Synthese des Gentiobiose-6'-bromhydrins, nicht über 30% steigern.

Eine erhebliche Steigerung der Ausbeute aber tritt ein (bis auf das Doppelte und mehr), wenn das während der Reaktion entstehende Wasser durch Zusatz von fein gepulvertem Chlorcalcium aus dem als Lösungsmittel verwandten Chloroform entfernt wird. Durch diese Entfernung wird die Reaktionsgeschwindigkeit allerdings so erheblich herabgesetzt, daß die praktische Ausführung einer Kuppelung wieder in Frage gestellt war, bis sich ergab, daß der Zusatz von Jod zum Reaktionsgemisch die Reaktion in verhältnismäßig kurzer Zeit zu Ende gehen läßt (bei Verwendung von Silbercarbonat).

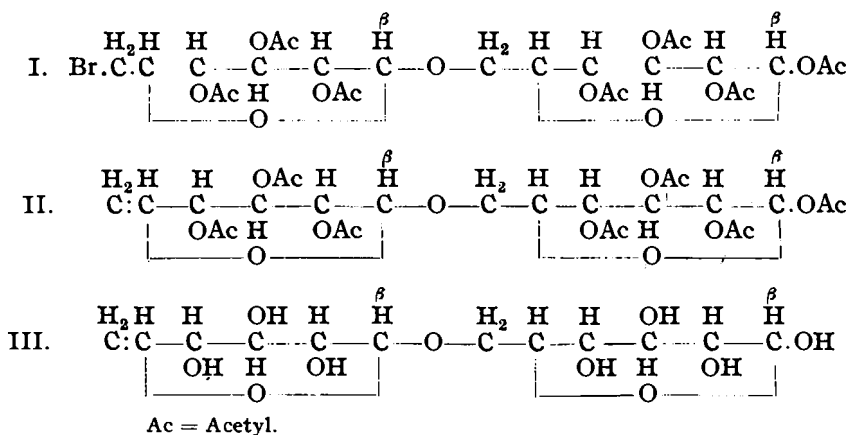
Die Reaktion zwischen Aceto-bromglucose und Hydroxylverbindungen bei Gegenwart von Silberverbindungen und, wenn nötig, in indifferentem Lösungsmittel ist die auch heute noch wichtigste Methode zur Darstellung von Glucosiden und Oligo-sacchariden (s. unten). Es ist eine heterogene, recht kompliziert verlaufende Reaktion, die näher zu studieren wohl lohnt. Versuche hierzu sind von Fr. E. Schubarth begonnen worden. Die Bestätigung der Verbesserung in Reihen-Versuchen ist von Fr. A. Gützkow durchgeführt. Beiden haben wir für ihre ausgezeichnete Hilfe zu danken.

Die Steigerung der Ausbeute wird der Synthese von Glucosiden und erst recht von „Oligo-sacchariden“ (s. unten) zugute kommen. Denn schon

<sup>3)</sup> B. Helferich u. E. Himmen, B. 62, 2136 [1929].

die Synthese des vor einiger Zeit beschriebenen Tetrasaccharid-acetats<sup>4)</sup> konnte aus Mangel an Material nicht recht durch- oder gar weitergeführt werden. Mit der erheblich verbesserten Ausbeute sind Versuche zur Synthese höherer „Oligo-saccharide“ aussichtsreicher als bisher und daher auch in Angriff genommen.

Einen gemeinsamen Namen für die einfacheren krystallisierten Zucker, die bei der Hydrolyse zwei oder mehr Monosen liefern, gab es bisher nicht, einen Namen, der ihre Stellung zwischen den Monosen und den (seit einiger Zeit wieder mit allgemeinerer Zustimmung so genannten) Polysacchariden wiedergibt. Ein Bedürfnis für einen solchen Namen besteht. Es sei der Name Oligo-saccharide dafür vorgeschlagen.



Will man die Darstellung der ungesättigten Substanzen vom Typ der Glucoseen-Derivate auf natürliche Disaccharide übertragen, so stehen, außer bei Gentiobiose, zunächst keine synthetisch hergestellten 6'-Halohydrine zur Verfügung. Sie sind aber über die Tritylverbindungen zugänglich. Die Kenntnis der Reaktionen bei den einfachen Glucose-Derivaten ermöglicht ihre Durchführung auch bei dem folgenden Beispiel, bei dem  $\beta$ -Methylcellobiosid, trotzdem zunächst amorphe und damit nicht völlig zu reinigende Substanzen als Zwischenprodukte auftreten.

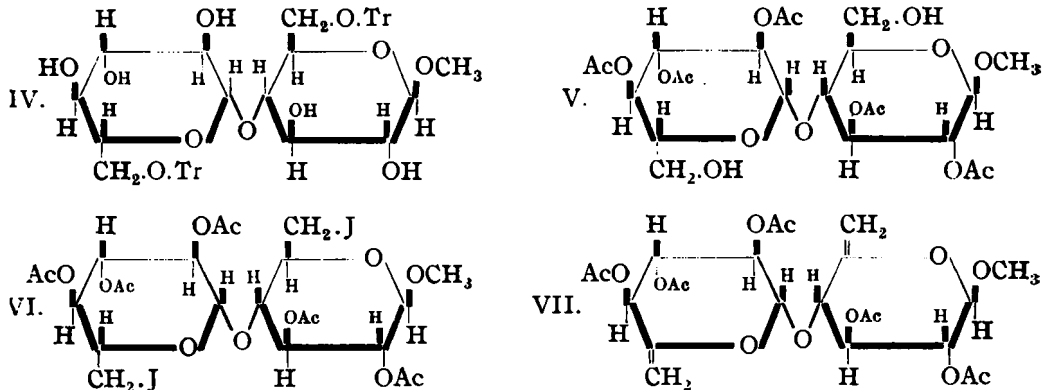
$\beta$ -Methylcellobiosid läßt sich mit Tritylchlorid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{Cl}$ , in Pyridin in eine Ditritylverbindung (IV) überführen. Da nur zwei primäre Hydroxyle vorliegen, wird es sich entsprechend den bisherigen Erfahrungen an Polyhydroxylverbindungen um eine 6.6'-Ditritylverbindung handeln. (Die Erfahrung, daß bei der „Tritylierung“ nur primäre Hydroxyle der Zucker unter den bisher gebräuchlichen Bedingungen reagieren, konnte vor kurzem auch Josephson ausnutzen und bestätigen<sup>5)</sup>.) Die Verbindung ist amorph und liefert eine bisher ebenfalls nur amorphe Pentacetylverbindung. Nach der Abspaltung der Tritylreste aber läßt sich das Pentacetyl- $\beta$ -methylcellobiosid mit freien primären (6 und 6') Hydroxylen in krystalliner Form und nicht allzu schlechter Ausbeute gewinnen (V).

<sup>4)</sup> B. Helferich u. H. Bredereck, A. 465, 174.

<sup>5)</sup> K. Josephson, A. 472, 230.

Durch Überführung in den Di-*p*-toluolsulfo-ester und dann in das 6,6'-Dijodhydrin (VI) ließ sich das nötige Ausgangsmaterial gewinnen, um nun schließlich durch Abspaltung von zwei Jodwasserstoffen zu einem kristallisierten Pentacetyl-methyl-cellobiosedienid zu kommen (VII). Die Eigenschaften dieser Substanz stimmen mit der Darstellung und der Formulierung überein. Sie reduziert nicht Fehlingsche Lösung: Damit ist der 1,5-Ring in beiden Glucose-Bestandteilen bestätigt. Weiter wird sie, wie alle Glucoseenide, sehr leicht und rasch durch Säuren hydrolysiert. Es tritt dann die starke Reduktion Fehlingscher Lösung auf, die für die Iso-rhamnonose charakteristisch ist.

Es ist geplant, ungesättigte Zucker vom Typ der Glucoseenide auch von anderen Oligo-sacchariden herzustellen und besonders ihre Spaltbarkeit durch verd. Säuren und durch Fermente zu untersuchen. Besonders reizvoll muß es sein, dies auch für Polysaccharide durchzuführen. Durch die Möglichkeit, Tritylderivate von Cellulose und von Stärke zu machen<sup>6)</sup>, ist der erste Schritt dazu schon früher getan.



Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Bewilligung von Apparaten und Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

#### $\beta$ -Heptacetyl-gentiobiose-6'-bromhydrin (I).

Bemerkungen zu den Tabellen auf S. 993:

Geschmolzenes, wasser-freies Chlorcalcium, das beim Auflösen in Wasser schwache alkalische Reaktion gibt, wird in der Reibschale mit Gummikappe, zum Ausschluß der Luft-feuchtigkeit, oder in geschlossener Kugelmühle fein gepulvert, zum Versuch abgewogen und dann mindestens 24 Stdn. unter vermindertem Druck über Phosphor-pentoxyd aufbewahrt.

Die Aceto-bromglucose wurde im wesentlichen nach Wrede<sup>7)</sup> dargestellt.

Verwandt wurde 1.2.3.4-Tetracetyl- $\beta$ -glucose.

<sup>6)</sup> B. Helferich u. H. Koester, B. 57, 587 [1924].

<sup>7)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 115, 291 [1921].

Tabelle I  
(bearbeitet von Anneliese Gützkow).

	CaCl <sub>2</sub> in g	Aceto- dibrom- glucose, g	Tetra- acetyl- glucose, g	Silber- car- bonat	Chloro- form, ccm	Jod g	Aus- beute g (%)	Schmelz- punkt
1	—	1	1.6	2.4	10	0.3	0.55 (34%)	226—228°
2	1	1	1.6	2.4	10	0.3	0.85 (52%)	226—228°
3	3	1	1.6	2.4	10	0.3	0.85 (52%)	226—228°
4	5	1	1.6	2.4	10	0.3	0.80 (44%)	226—228°
5	7	1	1.6	2.4	10	0.3	0.80 (44%)	226—228°

Tabelle II  
(bearbeitet von Anneliese Gützkow).

1	1	1	1.6	2.4	10	0.05	0.45 (28%)	232°
2	1	1	1.6	2.4	10	0.3	0.85 (52%)	234°
3	1	1	1.6	2.4	10	0.37	0.80 (44%)	228°
4	1	1	1.6	2.4	10	0.5	0.85 (52%)	228—230°
5	1	1	1.6	2.4	10	1.0	0.85 (52%)	228—230°

Das Silbercarbonat wurde aus einer Lösung von 5 Tln. Silbernitrat in 20 Tln. destilliertem Wasser bei Zimmer-Temperatur durch Zugabe von 50 Tln. einer 10-proz. Lösung von Natriumcarbonat ausgefällt. Die Sodalösung enthielt als Verunreinigung etwa 0.1 % Kochsalz. Der Niederschlag wurde auf gehärtetem Filter mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis im Waschwasser kein Alkali mehr nachzuweisen war, und dann über Chlorcalcium, zum Schluß über Phosphorpentoxyd, 1—2 Tage unter vermindertem Druck getrocknet.

Das Chloroform wurde zur Reinigung, vor allem zur Entfernung des im Handelschloroform befindlichen Äthylalkohols, zunächst mit etwas verd. Salzsäure, dann mit Wasser, dann mit Natronlauge, dann wieder 2-mal mit Wasser geschüttelt, darauf zunächst mit Chlorcalcium getrocknet und von diesem Trockenmittel abdestilliert. Das so gewonnene Destillat wird 1 Stde. mit Phosphorpentoxyd geschüttelt und wiederum abdestilliert. Das so gereinigte Chloroform wurde unmittelbar nach der Reinigung zu den Versuchen verwandt.

Jeder Versuch wurde so durchgeführt, daß zunächst der Aceto-halogenzucker und die Tetracetyl-glucose in Chloroform gelöst und dann kurz mit der angegebenen Menge Chlorcalcium versetzt und geschüttelt wurde. Darauf kamen Silbercarbonat und Jod dazu, und es wurde in geschlossener Flasche weiter geschüttelt. In den ersten Minuten muß mehrfach der Stopfen gelüftet werden, um das Entweichen von Kohlendioxyd zu ermöglichen. Im Verlauf der Reaktion ist dies nur noch in immer größeren Zeitabständen notwendig. Die Dauer des Schüttelns betrug in allen Versuchen 3 Tage. Spätere Versuche ergaben, daß auch 1 Tag genügt.

Das Heptacetyl-gentiobiose-6'-bromhydrin wurde im wesentlichen nach Versuch IV der 2. Tabelle in größeren Mengen (z. B. mit 25 g Aceto-dibromglucose) dargestellt und in der angegebenen Menge (21.4 g = 52 % d. Th.) erhalten.

$\beta$ -Heptacetyl-gentiobiiose-6'-jodhydrin.

1 g des entsprechenden Bromhydrins wird mit 0.6 g wasser-freiem Jodnatrium in 50 ccm Aceton 48 Stdn. auf 100° erhitzt (im Einschmelzrohr). Nach dem Erkalten krystallisiert der größte Teil des Jodhydrins aus der Lösung aus. Der gelöste Anteil wird durch Verdampfen des Acetons auf dem Wasserbade und Ausziehen der Rückstände mit kaltem Wasser als in Wasser schwerlösliche Substanz erhalten. Die Gesamtmenge des Re-produktes wird aus 250 ccm denaturiertem Alkohol (d. i. gewöhnlicher, der 1% Petroläther enthält) umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 0.98 g oder 92% d. Th.

0.1164 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.1789 g CO<sub>2</sub>, 0.0538 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>O<sub>17</sub>J (746.20). Ber. C 41.83, H 4.73. Gef. C 41.92, H 5.17.

Die Drehung der Sbst. wurde in Pyridin-Lösung bestimmt.

$$[\alpha]_D^{20} = -0.12^{\circ} \times 1.4199 / 0.0477 \times 1 \times 0.98 = -3.6^{\circ};$$

$$[\alpha]_D^{20} = -0.05^{\circ} \times 4.9411 / 0.0727 \times 1 \times 0.98 = -3.5^{\circ}.$$

Die Substanz krystallisiert in weißen Nadeln vom Schmp. 250—252° (korr.). Sie ist ziemlich leicht löslich in Pyridin, Eisessig und Chloroform, mäßig leicht in Alkohol und Essigester, schwer in Methanol, unlöslich in Wasser.

 $\beta$ -Heptacetyl-gentiobiosen (II).

Eine Lösung von 7 g Heptacetyl-gentiobiiose-6'-bromhydrin in 25 ccm Pyridin wird mit 6 g trockenem Silberfluorid 13 Tage bei Zimmer-Temperatur in geschlossener Flasche geschüttelt. Die dunkel gefärbte Masse wird dann mit etwa 1/2 l Wasser verdünnt und mit 400 ccm Äther in 4 Portionen ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit Kohle geklärt und zur Entfernung des Pyridins 2-mal mit je 40 ccm einer gesättigten Kaliumbisulfat-Lösung durchgeschüttelt; dann wird mit Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat kurz getrocknet und, nach dem Filtrieren, unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand krystallisiert meist schon im Kolben. Durch Lösen in 28 ccm heißem Tetrachlorkohlenstoff und Abkühlen erhält man 3.1 g des Acetyl-gentiobiosen in farblosen Krystallen. Die Substanz schmilzt nicht ganz scharf bei 139—143°, doch wechselt dieser Schmelzpunkt (vielleicht auf Grund von Dimorphie) bei verschiedenen Präparaten um mehrere Grade.

0.0773 g Sbst.: 0.1434 g CO<sub>2</sub>, 0.0398 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>17</sub> (618.27). Ber. C 50.47, H 5.54. Gef. C 50.59, H 5.76.

Die Drehung wurde in gewöhnlichem Chloroform bestimmt.

$$[\alpha]_D^{20} = -0.67^{\circ} \times 2.9188 / 0.1459 \times 1 \times 1.466 = -9.1^{\circ}.$$

Eine Lösung der Substanz in Chloroform oder Eisessig, auch schon einer Suspension in Wasser, entfärbt Brom momentan. Die Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung nach Art eines acetylierten Disaccharids. Sie ist löslich in Essigester, Chloroform, Eisessig, Pyridin und Äther, etwas schwerer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, so gut wie unlöslich in Ligroin und in Wasser.

## Gentiobiosen (III).

5 g der Acetylverbindung werden in 18 ccm absol. Chloroform mit 10 ccm einer Auflösung von 0.1 g Natrium in 10 ccm Methanol unter

Kühlung ( $-10^{\circ}$ ) vermischt, dann unter Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit und Kohlendioxyd (Natronkalk) 1 Stde. bei  $0^{\circ}$  und 3 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. In dieser Zeit gelatiniert die Lösung. Die Masse wird mit 0.3 ccm Eisessig versetzt und verrührt und dann die auf diese Weise sauer gemachte Lösung durch Tüpfeln auf Lackmuspapier mit Natriummethylat-Lösung neutralisiert. Dabei scheidet sich das Gentiobioseen als fester Sirup ab. Man verdünnt die darüberstehende Flüssigkeit mit 40 ccm absol. Chloroform, gießt von dem Niederschlag ab, wäscht ihn noch einige Male mit Chloroform und verreibt dann nach möglichster Entfernung des Chloroforms mit 30 ccm absol. Methanol; dabei geht der amorphe Niederschlag in Lösung, und es scheidet sich, noch bevor vollständige Lösung eingetreten ist, das Gentiobioseen in feinen, weißen Krystallen aus. In manchen Fällen kann die Krystallisation durch Zusatz einer Spur Eisessig eingeleitet werden.

Aus der Mutterlauge kann durch Zufügen von trockenem Aceton bis zur bleibenden Trübung und Animpfen meist noch eine weitere Portion der ungesättigten Verbindung gewonnen werden. Die Gesamtausbeute beträgt 2.4 g = 92% d. Th. Zur Reinigung wird die Substanz in möglichst wenig Wasser gelöst und durch Zugabe von Aceton bis zur bleibenden Trübung und Animpfen wieder krystallin ausgefällt. Diese Krystalle schmelzen bei  $175^{\circ}$  (korr.).

Zur Analyse wurde unter vermindertem Druck bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

4.610 mg Subst.: 7.490 g  $\text{CO}_2$ , 2.56 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  (324.16). Ber. C 44.4, H 6.21. Gef. C 44.3, H 6.21.

Die Drehung wurde in wäßriger Lösung bestimmt. Die Substanz zeigt, wie zu erwarten, Mutarotation (allerdings nach abwärts).

Anfangsdrehung (nach ca. 20 Min.):  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -0.11^{\circ} \times 1.5321/0.0686 \times 1 \times 1.0 = -2.5^{\circ}$ .

Enddrehung (nach 7 Stdn.):  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -0.88^{\circ}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -19.6^{\circ}$ .

Anfangsdrehung (nach ca. 10 Min.):  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +0.06^{\circ} \times 2.0157/0.1167 \times 0.5 \times 1.0 = +2.1^{\circ}$ .

Enddrehung (nach  $6\frac{1}{2}$  Stdn.):  $\alpha_{\text{D}}^{19.5} = -0.54^{\circ}$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{19.5} = -18.7^{\circ}$ .

Das Gentiobioseen ist leicht löslich in Wasser, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer bis unlöslich. Es reduziert Fehlingsche Lösung in normaler Weise in der Hitze. Die nur kurze Zeit saure Lösung der Substanz gibt nach dem Neutralisieren eine auffallend kräftige Reduktion Fehlingscher Lösung (Iso-rhamnonose<sup>3</sup>). In Lösung entfärbt die Substanz momentan Brom.

Die Reacetylierung des Gentiobioseens (0.05 g in 0.4 ccm Pyridin, 0.4 ccm Essigsäure-anhydrid, 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt) führt in guter Ausbeute (88% d. Th.) zum Heptacetyl-gentiobioseen, dem Ausgangsmaterial, zurück.

#### 6.6'-Ditrityl- $\beta$ -methyl-cellobiosid (IV).

5.1 g (1 Mol.) wasser-freies  $\beta$ -Methyl-cellobiosid werden in 50 ccm absol. Pyridin gelöst, mit 8.0 g (2 Mol.) Tritylchlorid 2–3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und die abgekühlte Lösung in etwa 1 l kaltes Wasser unter kräftigem Rühren eingetropfet. Der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in Pyridin gelöst und diese Lösung

wiederum, durch Eingießen in Wasser, gefällt. Die Substanz wird nochmals durch Auflösen in etwa 25 Tln. Alkohol und Eingießen in die 10-fache Menge Wasser gereinigt. Die Ausbeute beträgt 9.6 g; die Substanz ist amorph.

Zur Analyse wurde bis zur Konstanz (24 Stdn.) über  $P_2O_5$  bei  $80^\circ$  unter vermindertem Druck getrocknet.

0.1052 g Sbst.: 0.2858 g  $CO_2$ , 0.0626 g  $H_2O$ .

$C_{41}H_{82}O_{11}$  (840.4). Ber. C 72.9, H 6.2. Gef. C 74.1, H 6.7.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt.

$[\alpha]_D^{25} = -0.76^\circ \times 3.5746/0.1530 \times 1.464 \times 1 = -12.1^\circ$ .

### 6.6'-Ditrityl-2.3.4.2'.3'-pentacetyl- $\beta$ -methyl-cellobiosid.

Eine Lösung von 9.5 g Ditrityl-methyl-cellobiosid in 40 ccm absol. Pyridin wird in der Kälte mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt, erst etwa 2 Stdn. bei  $0^\circ$ , dann  $1\frac{1}{2}$  Tage bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt, danach in die etwa 15-fache Menge eiskaltes Wasser unter gutem Rühren eingetropfelt und der flockige Niederschlag durch Absaugen, Auswaschen mit Wasser, Lösen in 40 Tln. Pyridin und erneutes Fällen mit Wasser gereinigt. Die Ausbeute an amorpher Substanz beträgt über 10 g = 90% d. Th.

Zur Analyse wurde 1 Tl. Substanz in etwa 5 Tln. denaturiertem Alkohol heiß gelöst; beim Abkühlen kommt das Produkt fest, aber nicht erkennbar krystallinisch wieder heraus. Nach nochmaligem Umlösen mit Alkohol auf die gleiche Weise wurde über Phosphorpentoxyd unter vermindertem Druck bei  $80^\circ$  bis zur Konstanz getrocknet.

0.1112 g Sbst.: 0.2864 g  $CO_2$ , 0.0630 g  $H_2O$ .

$C_{41}H_{82}O_{12}$  (1050.5). Ber. C 69.7, H 6.0. Gef. C 70.2, H 6.3.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt.

$[\alpha]_D^{25} = +3.53^\circ \times 1.7681/0.2253 \times 1.453 \times 1 = +19.0^\circ$ .

### 2.3.4.2'.3'-Pentacetyl- $\beta$ -methyl-cellobiosid (V).

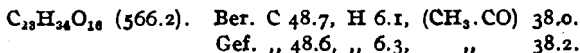
7.5 g der acetylierten Ditritylverbindung werden in 15 ccm Eisessig gelöst und unter Eiskühlung mit 3 ccm einer bei  $0^\circ$  gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig versetzt. Es scheidet sich nach einigen Sekunden Tritylbromid aus, von dem abgesaugt wird (gehärtetes Filter und Glasfilter-Nutsche). Das gelbliche Filtrat wird in 100 ccm Chloroform eingegossen und diese Lösung 5-mal mit je 40 ccm Wasser geschüttelt (bis kein Bromwasserstoff mehr nachzuweisen ist). Die Chloroform-Lösung wird, nach kurzem Trocknen mit Natriumsulfat, unter vermindertem Druck, bei einer Badtemperatur von höchstens  $35^\circ$  zur Trockne verdampft und der zurückbleibende Sirup durch Verreiben mit Äther zum größten Teil krystallin erhalten. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt fast 2.7 g. Zur Reinigung wird die Substanz in etwa 10 Tln. Chloroform gelöst und zunächst mit etwa dem gleichen Volumen, dann, nachdem ein erheblicher Teil sich wieder abgeschieden hat, nochmals mit derselben Menge Äther versetzt. Die Ausbeute an reinem Pentacetyl-methyl-cellobiosid beträgt 1.7 g oder 43% d. Th.

Die Substanz schmilzt unscharf bei  $191-196^\circ$  (unkorr.); sie löst sich schwer in Äther, Petroläther und Wasser, leicht in Chloroform und reduziert Fehlingsche Lösung erst nach Hydrolyse (durch Erhitzen mit Mineralsäuren); Halochromie mit Schwefelsäure (Reaktion auf Tritylverbindungen) zeigt sie nicht mehr.



Zur Analyse wurde sie über Phosphorpentoxyd bei 56° unter vermindertem Druck getrocknet.

0.1150 g Sbst.: 0.2048 g CO<sub>2</sub>, 0.0646 g H<sub>2</sub>O. — Zur Acetyl-Bestimmung wurden 0.1776 g Sbst. mit 30 ccm Alkohol versetzt, 39.45 ccm  $n/4$ -Natronlauge und 30 ccm Wasser zugegeben und nach 24 Stdn. der Überschuß an Lauge — 31.60 ccm — mit Säure zurücktitriert.



Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

- I.  $[\alpha]_D^{25} = -1.80^\circ \times 4.0442 / 0.1318 \times 1.468 \times 1 = -37.6^\circ$ ;  
 II.  $[\alpha]_D^{25} = -0.78^\circ \times 5.5118 / 0.0774 \times 1.466 \times 1 = -37.9^\circ$ .

Durch Versetzen der Pyridin-Lösung mit Essigsäure-anhydrid, 24-stdg. Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur und vorsichtiges Ausfällen mit Wasser wird die Substanz vollständig acetyliert. Die Ausbeute aus 0.2 g der Pentacetylverbindung beträgt 0.2 g. Das so erhaltene Acetat stimmt nach Schmp., Misch-Schmp. und Drehung in Acetylen-tetrachlorid ( $[\alpha]_D^{18} = -26.5^\circ$ ) mit Heptacetyl- $\beta$ -methyl-cellobiosid überein.

#### 6.6'-*p*-Toluolsulfo-2.3.4.2'.3'-pentacetyl- $\beta$ -methyl-cellobiosid.

1 g (1 Mol.) Pentacetyl-cellobiosid werden in 10 ccm absol. Pyridin gelöst und mit 1.4 g (4 Mol.) *p*-Toluol-sulfonsäurechlorid versetzt. Nach 40-stdg. Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur wird die rotgelb gefärbte Lösung in 300 ccm Eiswasser unter kräftigem Rühren eingetropft. Die ausfallende weiße, amorphe Masse wird abgesaugt und mehrmals gründlich mit Wasser gewaschen; die so erhaltenen 1.5 g Rohprodukt werden durch Umlösen aus 15 ccm heißem absol. Alkohol krystallinisch gewonnen. Die Ausbeute beträgt 1.35 g = 85% d. Th. Die Substanz ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer löslich in Äther, Petroläther und Wasser. Aus Aceton kann sie mit Wasser, aus Chloroform mit Petroläther ebenfalls krystallinisch ausgefällt werden. Das 2-mal umkrystallisierte Produkt schmilzt bei 160–162° (korr.).

Zur Analyse wurde unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd bei 80° getrocknet.

4.816 mg Sbst.: 8.940 mg CO<sub>2</sub>, 2.34 mg H<sub>2</sub>O. — 11.69 mg Sbst.: 5.89 mg BaSO<sub>4</sub>, C<sub>37</sub>H<sub>44</sub>O<sub>20</sub>S<sub>2</sub> (874.5). Ber. C 50.8, H 5.3, S 7.3. Gef. C 50.6, H 5.4, S 6.9.

Die Drehung wurde in Chloroform bestimmt.

- I.  $[\alpha]_D^{21} = -0.17^\circ \times 2.8688 / 0.1356 \times 1.467 \times 1 = -2.5^\circ$ ;  
 II.  $[\alpha]_D^{19} = -0.15^\circ \times 1.7384 / 0.1242 \times 1.462 \times 0.5 = -2.9^\circ$ .

#### 6.6'-Dijod-2.3.4.2'.3'-pentacetyl- $\beta$ -methyl-cellobiosid (VI).

4.45 g der Di-*p*-toluolsulfo-verbindung werden in 18 ccm absol. Aceton mit 4.45 g wasser-freiem Natriumjodid im Einschlußrohr 60 Stdn. auf 100° erhitzt. Die Lösung ist dann hellgelb, und es hat sich Natrium-toluolsulfonat in fast theoretischer Menge abgeschieden.

Der Rohrinhalt wird nach dem Öffnen (kein Druck) auf dem Wasserbade in einer Schale zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser verrieben und gewaschen, bis im Waschwasser kein Jod mehr nachzuweisen ist. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 3.8 g = 94% d. Th. Die Substanz

kann durch Umkrystallisieren aus etwa 13 Tln. heißem absol. Methanol oder durch Fällen aus Essigester mit Petroläther, aus Chloroform mit Petroläther oder aus Alkohol mit Wasser in schönen Nadeln gewonnen werden. Beim nochmaligen Umkrystallisieren aus etwa 35 Tln. heißem Methanol erhält man 2.6 g der reinen Verbindung vom Schmp. 216—219° (unkorr.).

4.862 mg Sbst.: 6.33 mg CO<sub>2</sub>, 1.80 mg H<sub>2</sub>O. — 3.247 mg Sbst.: 1.027 mg J.

C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>O<sub>14</sub>J<sub>2</sub> (786). Ber. C 35.1, H 4.1, J 32.3. Gef. C 35.5, H 4.1, J 31.6.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt.

$$[\alpha]_D^{17} = -0.73^{\circ} \times 2.085/0.1388 \times 1.462 \times 1 = -7.5^{\circ};$$

$$[\alpha]_D^{19} = -0.22^{\circ} \times 1.5323/0.0622 \times 1.468 \times 0.5 = -7.4^{\circ}.$$

### 2.3.4.2'.3'-Pentacetyl-β-methyl-cellobiosedienid (VII).

1.5 g des 6.6'-Dijodhydrins werden mit 1.8 g käuflichen, über Schwefelsäure getrocknetem Silberfluorid in 12 ccm absol. Pyridin etwa 2 Wochen geschüttelt (ob auch eine kürzere Zeit genügt, wurde noch nicht festgestellt). Die ganze, stark rotbraun gefärbte Masse wird unter gutem Rühren in 300 ccm Äther eingegossen und der sich dabei abscheidende schmierige, dunkle Rückstand nach dem Dekantieren noch 2-mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Lösungen werden nach Klärung mit Tierkohle eingeeengt (unt. vermindert. Druck), nochmals ganz mit Tierkohle geklärt und wiederum im Vakuum zur Trockne verdampft. Der zurückbleibende Sirup — 0.7 g — wird beim Verreiben mit eiskaltem Wasser bröckelig (0.54 g). 0.4 g dieser Substanz werden in 4 ccm absol. Alkohol heiß gelöst und die Lösung mit Wasser (1 ccm) bis zur Trübung versetzt. Dabei krystallisierten 0.3 g aus, die durch nochmaliges Umkrystallisieren aus heißem absol. Alkohol ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderten. Ausbeute 0.12 g. Die Mutterlauge ergibt bei sehr vorsichtigem Zusatz von sehr wenig Wasser noch weitere 0.08 g.

Die Substanz schmilzt bei 99—102° (korr.). Sie entfärbt Bromlösung momentan, reduziert nicht Fehlingsche Lösung, wird aber durch Salzsäure in wenigen Sekunden bei Zimmer-Temperatur zu einem Fehlingsche Lösung stark reduzierenden Gemisch hydrolysiert.

4.681 mg Sbst.: 8.935 mg CO<sub>2</sub>, 2.40 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub> (530.2). Ber. C 52.1, H 5.7. Gef. C 52.05, H 5.7.

Die Drehung wurde in Chloroform bestimmt.

$$\text{I. } [\alpha]_D^{21} = -1.79^{\circ} \times 1.2694/0.0342 \times 1.47 \times 0.5 = -90.4^{\circ};$$

$$\text{II. } [\alpha]_D^{19} = -2.28^{\circ} \times 1.3094/0.0456 \times 1.47 \times 0.5 = -89.1^{\circ}.$$