

sprechen die Neuberechneten Werte für III oder IV, für welche beiden Gruppen die Konstante 69.2 Einheiten beträgt, während sie für V um 6.5 Einheiten größer ist (s. Tabelle II). Dies stimmt mit den von Lindemann und Groger¹²⁾ nach einer Untersuchung der optischen Eigenschaften der fraglichen Verbindungen gezogenen Schlüssen überein.

Bei der Berechnung dieser Werte ist keine „Spannungs-Konstante“ eingeführt worden, bei den Verbindungen 9 und 10 jedoch, die nach unserem Klassifizierungs-Schema¹³⁾ zur Gruppe 2 gehören, ist die Verwendung einer „Spannungs-Konstante“ von -6.0 Einheiten angezeigt. Diese würde die berechneten Werte auf 304.4 bzw. 384.4 reduzieren und auf diese Weise die Annahme einer Diazoanhydrid-Bildung unnötig machen.

Tabelle 2.

Verbindung	Ber. P. (Mumford und Phillips)		Beobachteter Parachor.
	III oder IV	V	
1. Diazo-aceton	188.2	194.7	191.9
2. Diazo-essigsäure-methylester	205.2	211.7	207.2
3. Diazo-essigsäure-äthylester	245.2	251.7	248.3
4. Diazo-essigsäure- <i>n</i> -butylester	325.2	331.7	326.0
5. Diazo-bernsteinsäure-diäthylester	430.4	436.9	428.4
6. Diazo-acetessigsäure-methylester	293.4	299.9	295.0
7. Diazo-acetessigsäure-äthylester	333.4	339.9	330.3
8. Diazo-acetylaceton	276.4	282.9	274.9
9. Diazo-malonsäure-dimethylester	310.4	316.9	305.4
10. Diazo-malonsäure-diäthylester	300.4	306.9	311.0

274. Géza Zemplén: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Aceto-halogenzucker, III. Mitteil.: Synthese der achtfach methylierten Cellobiose¹⁾.

[Aus d. Organ.-chem. Institut der Techn. Hochschule Budapest.]
(Eingegangen am 16. Juni 1930.)

Schon vor 4—5 Jahren versuchte ich wiederholt 2.3.6-Trimethylmethylglykosid mit Aceto-bromglykose in Gegenwart von Silberoxyd oder Silbercarbonat zu einem Cellobiose-Derivat zu vereinigen, jedoch blieben damals sämtliche Bestrebungen in dieser Richtung erfolglos. In Besitz der neuen Methode, Synthesen mit Quecksilberacetat ausführen zu können, versuchte ich wieder die obengenannte Darstellung eines Cellobiose-Derivats. Diesmal konnte ich ohne Schwierigkeiten mein Ziel erreichen.

Das nötige Ausgangsmaterial wurde aus β -Methyl-heptamethyl-cellobiosid gewonnen durch Hydrolyse mit Salzsäure, Trennung der gebildeten methylierten Glykosen, Isolierung der 2.3.6-Trimethyl-glykose und Umwandlung der letzteren in ein Gemisch von α - und β -2.3.6-Trimethyl-

¹²⁾ l. c.¹³⁾ l. c. 2123.

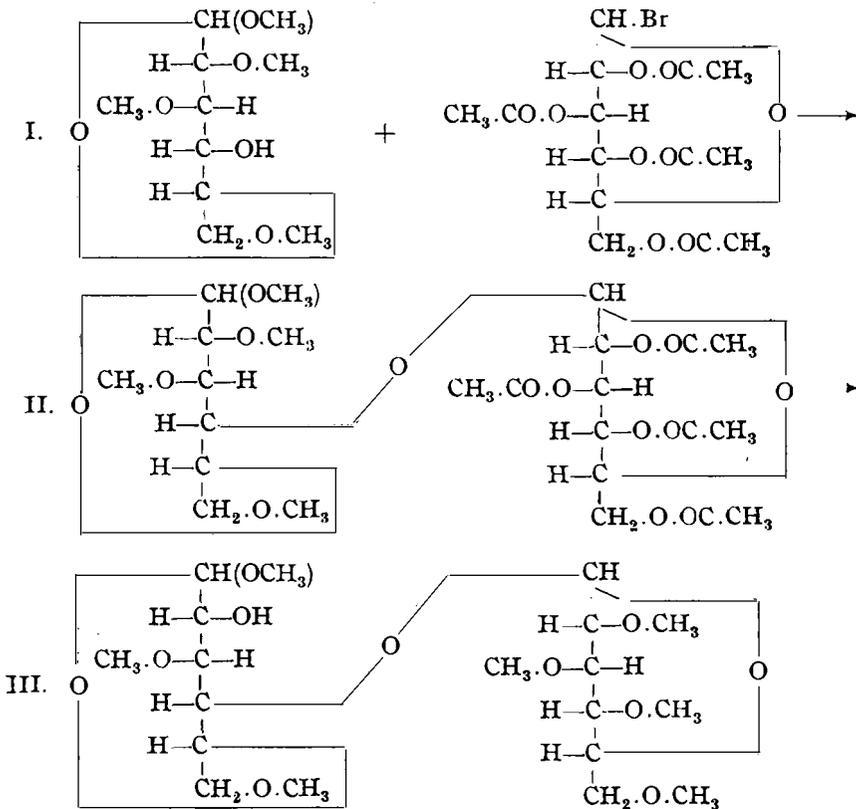
¹⁾ I. Mitteil.: Géza Zemplén, B. 62, 990 [1929]; II. Mitteil.: Géza Zemplén u. Zoltán Szomolyai Nagy, B. 63, 368 [1930].

methylglykoside, wobei die schon bekannten Wege bestritten worden sind²⁾.

Das so erhaltene Ausgangsmaterial (I) wurde in Benzol-Lösung in Gegenwart von Quecksilberacetat mit Aceto-bromglykose (II) kondensiert, das Reaktionsgemisch in Gegenwart von Natriumacetat enthaltendem Alkohol mit Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit, das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand vollständig methyliert, dann das Gemisch der Methylverbindungen im Hochvakuum fraktioniert, wobei die niedrigsiedenden methylierten Glykosen leicht von dem gebildeten Gemisch der α - und β -Heptamethyl-methyl-cellobioside (III) getrennt werden konnte.

Die Eigenschaften dieser hochsiedenden Fraktion sprechen unverkennbar dafür, daß ein Cellobiose-Derivat vorliegt. Dies beweisen besonders das Reduktionsvermögen nach erfolgter Hydrolyse³⁾ sowie das Verhalten gegen Bromwasserstoff in Eisessig, wobei β -Methyl-heptamethylcellobiosid und das synthetische Gemisch der beiden Okta-methyl-cellobioside zu demselben Resultat führt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.



²⁾ James Colquhoun Irvine u. Jan Macleod Armstrong Black, Journ. chem. Soc. London 1926, 862; J. C. Irvine u. Edmund Langley Hirst, Journ. chem. Soc. London 128, 518 [1923].

³⁾ Géza Zemplén u. Géza Braun, B. 58, 2566 [1925].

Beschreibung der Versuche.

Synthese eines Gemisches aus α - und β -Methyl-heptamethylcellobiosid.

A. 11 g 2.3.6-Trimethyl- α, β -methylglykosid, 17.4 g Acetobromglykose und 6 g trocknes Quecksilberacetat werden mit 200 ccm absol. Benzol übergossen und am Rückflußkühler erwärmt. Bald entsteht eine klare Lösung, die noch 2 Stdn. gekocht wird, wobei die Lösung eine bräunliche Farbe annimmt. Jetzt wird eine Lösung von 20 g krystallisiertem Natriumacetat in 600 ccm Alkohol zugegeben und unter fortwährendem Erwärmen am Rückflußkühler Schwefelwasserstoff eingeleitet bis zum Verschwinden des Quecksilbers im Filtrat. Das mit Kohle geklärte Filtrat wird unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand in 40 ccm Wasser und 40 ccm Dimethylsulfat gelöst und unter dem früher angegebenen Bedingungen⁴⁾ methyliert. Die erste Methylierung dauerte 3 Stdn., wobei 80 ccm Natronlauge verbraucht wurden. Die zweite Methylierung nahm $8\frac{1}{2}$ Stdn. in Anspruch. Nach Isolierung des methylierten Produktes mit Chloroform und Verdampfen der Chloroform-Lösung folgte eine dritte Methylierung in 120 ccm Wasser, 60 ccm Dimethylsulfat und 120 ccm Natronlauge. Nach Verarbeitung des Reaktionsproduktes wurden 14.2 g an methylierten Zuckern gewonnen in Form eines klaren, hellgelben, wasserlöslichen Sirups. Unter 0.07 mm Druck wurden 6 g Vorlauf erhalten, der bis 105° siedete. Nach Erhöhen der Reaktions-Temperatur auf 200° ging unter 0.04 mm Druck nichts mehr über. Der Rückstand wiegt 8 g, er ist das gesuchte Produkt.

Reduktionsvermögen: Vor der Hydrolyse: 0. Nach der Hydrolyse mit 2.5-proz. Salzsäure und 3-stdg. Kochen bei 0.1618 g Einwaage 9.1 ccm n_{10}^{20} -Kaliumpermanganat-Lösung = 0.0293 g Glykose = 18.1% vom Redukt.-Vermögen der Glykose, während reinstes β -Methyl-heptamethylcellobiosid nach demselben Arbeitsgang 20.2% (bei Glykose = 100) ergibt.

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{20} = +3.20^{\circ} \times 4.1536 / 0.3576 \times 0.8307 = +44.7^{\circ}, \text{ in Alkohol.}$$

Methoxylbestimmungen: 1.895 mg Sbst.: 7.613 mg AgJ. — 2.110 mg Sbst.: 8.50 mg AgJ.

Heptamethyl-methylcellobiosid, $C_{26}H_{38}O_{11}$ (454.3).

Ber. CH_3O 54.63. Gef. CH_3O 54.1, 53.2.

Verhalten gegen Eisessig + Bromwasserstoff: 1 g Substanz werden in 2 ccm Chloroform gelöst, 2 ccm Bromwasserstoff in Eisessig zugeetzt und 4 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Jetzt wird mit 50 ccm Chloroform verdünnt, mit einer gekühlten konz. wäßrigen Natriumacetat-Lösung vermischt und säure-frei gewaschen. Die mit Natriumsulfat getrocknete Chloroform-Lösung wird, nach Klärung bei Zimmer-Temperatur mit Tierkohle, mit trockenem überschüssigem Silberacetat geschüttelt, bis das Filtrat halogenfrei geworden ist, dann die Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und im Vakuum völlig vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand (0.85 g) besitzt 13.0% vom Reduktionsvermögen der Glykose und

$$[\alpha]_D^{20} = +1.62^{\circ} \times 12.3837 / 0.8196 \times 0.8250 = +29.6^{\circ}, \text{ in Alkohol.}$$

⁴⁾ Géza Zemplén u. Géza Braun, B. 59, 2539 (1926).

B. Wiederholung von Versuch A mit den doppelten Substanzmengen und mit dem Unterschied, daß der hochsiedende Rückstand einer Destillation im Hochvakuum unterworfen wurde. Die Hauptfraktion der hochsiedenden Anteile ging unter 0.3—0.5 mm zwischen 220° und 230° über. Erhalten 7.5 g eines hellgelben, klaren, wasserlöslichen Sirups.

Die Konstanten dieser Hauptfraktion sind folgende:

Reduktionsvermögen: Vor der Hydrolyse: 0. Nach der Hydrolyse (2.5-proz. Salzsäure, 3 Stdn.) 0.2088 g: 11.40 ccm n_{10} -KMnO₄: 0.0373 g Glykose = 17.9% vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

Kontrollversuch mit β -Methyl-heptamethylcellobiosid: 20.2% (Glykose = 100).

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{25} = +1.30^\circ \times 4.0818 / 0.1420 \times 0.8164 = +45.8^\circ, \text{ in Alkohol.}$$

Methoxylbestimmungen: 2.317 mg Sbst.: 9.655 mg AgJ. — 2.166 mg Sbst.: 9.120 mg AgJ.

Heptamethyl-methylcellobiosid, C₂₀H₃₈O₁₁ (454.3).

Ber. CH₃O 54.63. Gef. CH₃O 55.05, 55.62.

Verhalten gegen Eisessig + Bromwasserstoff: 1 g Sbst. wurde vollkommen unter Bedingungen, die bei Versuch A angegeben sind, verarbeitet. Reduktionsvermögen der Substanz 13.4% von dem der Glykose.

Kontrollversuch mit β -Methyl-heptamethylcellobiosid:

Verhalten gegen Eisessig + Bromwasserstoff: 3 g Sbst. wurden unter ähnlichen Bedingungen wie bei Versuch A verarbeitet. Erhalten 2.2 g eines hellgelben Sirups.

$$[\alpha]_D^{25} = +0.89^\circ \times 4.0850 / 0.1542 \times 0.017 = +28.9^\circ, \text{ in Alkohol.}$$

Reduktionsvermögen: 10.5% von dem der Glykose.

Bei obigen Versuchen erfreute ich mich der geschickten Hilfe des Hrn. Dr.-Ing. Zoltán Bruckner, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

Die Untersuchungen wurden mit materieller Unterstützung der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung und der Széchényi-Gesellschaft ausgeführt.

275. Paul Niggli: Zur Stereochemie der Krystallverbindungen.

(Eingegangen am 12. Mai 1930.)

Die Stereochemie ist geschaffen worden, als experimentelle Tatsachen zwingen, räumliche Vorstellungen über den Bau der chemischen Verbindungen zu Hilfe zu nehmen. Wie P. Walden 1900 in einem Aufsatz „Fünfundzwanzig Jahre stereochemischer Forschung, Rückblicke und Ausblicke“ erwähnte, hat hierbei die Wechselwirkung von Krystallographie mit Stereochemie eine große Rolle gespielt: „es sei nur daran erinnert, daß gerade krystallographische Untersuchungen Pasteur zur Entdeckung der Asymmetrie bei organischen Stoffen leiteten; krystallographische Erwägungen dienten van't Hoff und Le Bel als Unterlage bei der Schaffung der Stereochemie, und krystallographische Messungen haben bis zur Gegenwart herab ein oft befragtes Hilfsmittel zur Charakterisierung optisch-racemischer