

wird unter vermindertem Druck langsam verdampft und der Rückstand, eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, bei etwa 3 mm Druck destilliert. Es gehen zwischen 35° und 41° etwa 1.2 g, d. i. etwa 40% d. Th., des Lactolids über.

$n_D^{17.2} = 1.43549$; $d^{17.2} = 0.9370$; Mol.-Refr. 40.18, ber. für $C_8H_{16}O_2$ 40.23; $[\alpha]_D^{17.0} = +110.60$.

3.992 mg Sbst.: 9.650 mg CO_2 , 3.930 mg H_2O . — 10.450 mg Sbst.: 13.530 mg AgJ. — Mol.-Gew. in Eisessig: 0.1188 g Sbst. in 26.05 g Lösungsmittel: $\Delta = 0.1260$.

$C_8H_{16}O_2$ (144.13). Ber. C 66.7, H 11.1, OCH_3 21.5, Mol.-Gew. 144.13.

Gef. „ 65.9, „ 11.0, „ 17.1, „ 14.1.

Die Analysen sind durch die außerordentliche Flüchtigkeit der Substanz und dadurch, daß Methanol sehr leicht, z. B. durch Säuren, abgespalten wird, in ihrer Genauigkeit erheblich beeinträchtigt. Besonders gilt dieses für die Methoxyl-Bestimmungen, für die größere Mengen nicht zur Verfügung standen.

Das Lactolid ist eine bewegliche, wasserklare, nach Pfefferminz riechende Flüssigkeit, die fuchsin-schweflige Säure nur langsam anfärbt. Fehlingsche Lösung wird auch in der Wärme nicht reduziert. Die Substanz ist recht schwer löslich in Wasser, dagegen leichter in Salzsäure. In dieser Lösung tritt sehr rasch Verseifung zu Methanol und dem freien Oxy-aldehyd ein:

0.0568 g Sbst. werden in 5 ccm *n*-Salzsäure gelöst. Die Lösung hat schon nach wenigen Minuten den pfefferminz-artigen Geruch des Acetals verloren und zeigt im Polarisationsrohr dann keine Änderung der Drehung. Es geht also offenbar die Verseifung sehr rasch vor sich. 4.5 ccm der Lösung werden mit 4.5 ccm *n*-Natronlauge neutralisiert und 7.5 ccm dieser Mischung der Reduktions-Bestimmung nach Bertrand unterworfen: gef. 7.9 mg Kupfer, entspr. 39 mg Aldehyd; ber. 38.5 mg Aldehyd.

17. Burckhardt Helferich und Richard Gootz: Synthese eines Tetrasaccharid-acetats.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 26. November 1930.)

Die vor einiger Zeit beschriebene Synthese des Acetats der Cellobiosido-gentiobiase¹⁾ litt an der schlechten Ausbeute, die bei trägeren Kupplungen von Aceto-halogenzuckern mit Tetracetyl-glucose nach der damaligen Arbeitsmethode erzielt wurde. Inzwischen ist durch Arbeiten mit Hrn. Winkler²⁾ die Ausbeute bei diesen Reaktionen wesentlich — auf etwa das Doppelte wie bisher — erhöht worden. Damit ergab sich die Möglichkeit, ein synthetisches Tetrasaccharid-acetat in etwas größerer Ausbeute als bisher zu gewinnen und wenigstens etwas genauer untersuchen zu können. Wir arbeiteten auf die Gentiobiosido-gentiobiase (III) hin, um eine ganz gleichmäßige Kette von 4 Glucose-Molekülen zu erhalten.

Das Acetat der β -Gentiobiosido-*d*-glucose³⁾ konnte durch besonders vorsichtige Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff in die entsprechende Aceto-brom-Verbindung (I) übergeführt werden. Diese lieferte, bei der Kuppelung mit 1.2.3.4- β -Tetracetyl-*d*-glucose (II)⁴⁾

¹⁾ Helferich u. Bredereck, A. **465**, 174 [1928].

²⁾ Helferich, Bohm u. Winkler, B. **63**, 992 [1930].

³⁾ Helferich u. Schäfer, A. **450**, 236 [1926].

⁴⁾ Helferich u. Klein, A. **450**, 222 [1926].

das gesuchte Acetat des Tetrasaccharids (III) in gut kristallisierter Form.

Die Abspaltung der Acetylene beim Trisaccharid wie beim Tetrasaccharid führte bisher nur zu den amorphen Zuckern, die in Wasser spielend leicht löslich sind. Die geringe Neigung zur Krystallisation überrascht nicht, da die Gentiobiose selbst auch nur sehr träge spontan krystallisiert und durch sehr geringe Mengen von Verunreinigungen schon erheblich bei ihrer Krystallisation behindert wird.

Die Reinheit des Tetrasaccharid-acetats wurde nicht nur durch die (wenig charakteristische) Analyse und Acetyl-Bestimmung geprüft, sondern auch durch die von M. Bergmann für diese Zwecke eingeführte Titration nach Willstätter und Schudel bestätigt. Die folgende kleine Tabelle gibt die Änderung der spezifischen Drehung in Chloroform-Lösung für die Acetate des Mono-, des Di-, des Tri- und des Tetrasaccharids, und ebenso die Änderung der Löslichkeit in absol. Alkohol. Ein derartiger Vergleich von einer Monose und von drei auf einander folgenden, in der Verknüpfung gleichen, nach ihrer Struktur sichergestellten Oligo-sacchariden ist damit zum erstenmal möglich geworden.

Bemerkenswert ist die schon recht geringe Löslichkeit des Tetrasaccharid-acetats in absol. Alkohol. Diese niedrige Löslichkeit ist aber erst bei sehr weitgehender Reinigung der Substanz erreicht. Während Analyse, Molekulargewichts-, Acetyl- und Drehungs-Bestimmung schon nach 8–12-maligem Umlösen der Substanz befriedigende Werte ergaben, konnte eine Konstanz der Löslichkeit erst nach 20-maligem Umkrystallisieren erreicht werden. Dies beleuchtet die Schwierigkeiten, solche Zucker-acetate von einander zu trennen und zu reinigen, und macht vorsichtig bei der Beurteilung ihrer Einheitlichkeit, gerade auch dann, wenn es sich um Produkte handelt, die aus Polysacchariden durch teilweise Hydrolyse erhalten sind.

β -Voll-acetat von	in Chloroform	Die Lösung in absol. Alkohol enthält bei 0° in 100 ccm
Glucose	+3.7° ⁵⁾	0.2860 g
Gentiobiose	—5.3° ⁶⁾	0.0090 g
Gentiobiosido-glucose	—8° ⁷⁾	0.0054 g
Gentiobiosido-gentiobiose	—11° ⁸⁾	0.0040 g

Beschreibung der Versuche.

Gentiobiosido- β -*d*-glucose-hendekaacetat³⁾.

Aus 60 g Aceto-bromgentiobiose⁹⁾ und 60 g 1.2.3.4- β -Tetracetyl-*d*-glucose⁴⁾ werden durch Schütteln in Chloroform (400 ccm absol., alkoholfrei) mit 120 g wasser-freiem Calciumchlorid, 40 g Silbercarbonat und 12 g Jod²⁾ nach dem früher angegebenen Anarbeiten³⁾ erhalten 49 g Acetat des Trisaccharids, d. h. 59% d. Th. Die Reinigung — Lösen in 600 ccm heißem Aceton und Fällen mit dem gleichen Volumen absol. Alkohol — ergibt 42.5 g vom Schmp. 219–220°.

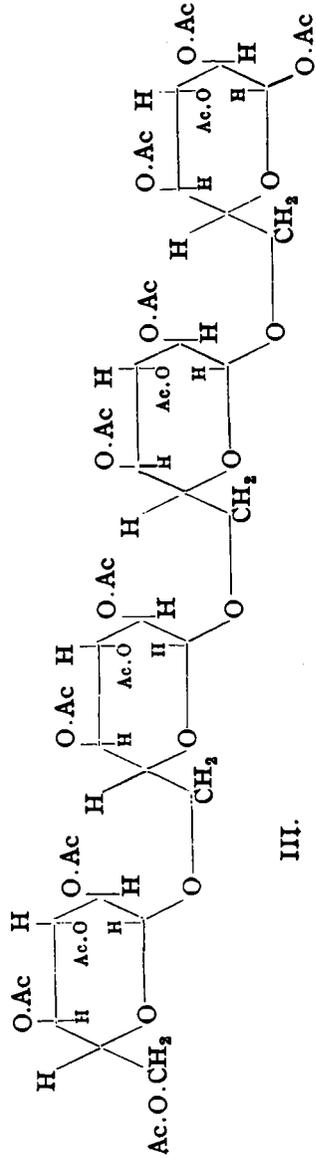
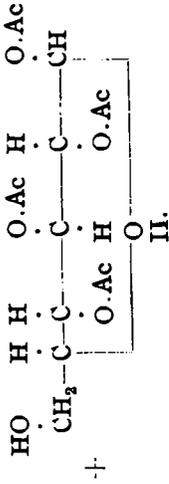
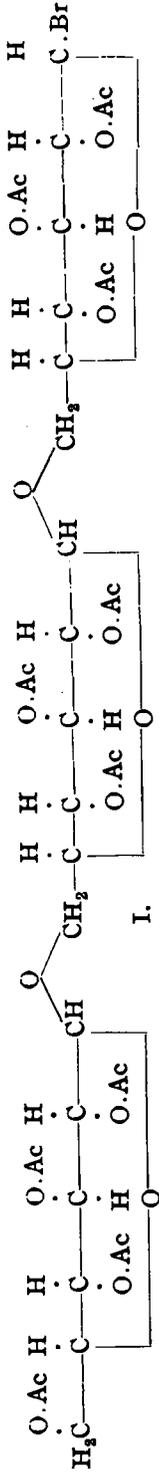
⁵⁾ Tanret, Bull. Soc. chim. France [3] 13, 269 [1895].

⁶⁾ Hudson u. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. 39, 1274 [1917].

⁷⁾ Helperich u. Schäfer, A. 450, 237 [1926].

⁸⁾ s. diese Arbeit, exper. Teil.

⁹⁾ Zemplén, B. 57, 702 [1924].



Aceto-bromgentiobiosido-*d*-glucose (I).

Eine eiskalte Lösung von 42 g Trisaccharid-acetat in 360 ccm absol. Chloroform wird mit 95 ccm einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig versetzt und 2 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Nach dem Ein gießen in Eiswasser und mehrfachem (3—4-mal) Auswaschen mit Eiswasser, bis Kongopapier nicht mehr gebläut wird, weiter nach kurzem Trocknen der Chloroform-Lösung mit Chlorcalcium und dem Eindampfen der Lösung unter vermindertem Druck (Badtemperatur 35°) bleibt ein blasiger Sirup zurück, der durch Lösen in 160 ccm trockenem, warmem Äther und langsames Abkühlen, zuletzt in Eis, krystallin erhalten wird. Die Ausbeute an diesem zur Weiterverarbeitung verwandten Rohprodukt betrug 25 g, d. i. 61% d. Th., vom Schmp. 178—183°.

Zur Analyse wurde 1 g der Substanz in 3 ccm absol. Chloroform gelöst und durch Zusatz von 20 ccm absol. Äther wieder krystallin ausgefällt. Nochmalige Wiederholung dieser Reinigung ergab den Schmp. 193—194°, korrt.

0.1062 g Sbst.: 0.1774 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.2054 g Sbst.: 2.1 ccm n/10-AgNO₃-Lösng.

C₃₈H₅₁O₂₅Br (987.3). Ber. C 46.2, H 5.21, Br 8.1. Gef. C 45.6, H 5.2, Br 8.2.

Die Drehung wurde in Chloroform bestimmt:

$$[\alpha]_D^{17} = +4.99^{\circ} \times 1.7576 / 0.0944 \times 1 \times 1.468 = +63.3^{\circ}, \quad [\alpha]_D^{17} = +3.18^{\circ} \times 2.9700 / 0.1028 \times 1 \times 1.478 = +62.0^{\circ}.$$

Das Bromid ist leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

 β -Gentiobiosido- β -gentiobiose-tetradekaacetat (III).

In einer Lösung von 25 g Aceto-bromtrisaccharid (s. o.) und 25 g 1.2.3.4- β -Tetracetyl-*d*-glucose⁴⁾ in 180 ccm absol. Chloroform werden 50 g fein gepulvertes, über Phosphorpentoxyd mindestens 24 Stdn. getrocknetes Chlorcalcium aufgeschlämmt, dann 15 g trocknes Silbercarbonat und 5 g Jod zugegeben und, unter zeitweisem Lüften des Stopfens, geschüttelt, bis nach 9¹/₂ Stdn. kein Brom mehr in der Lösung nachzuweisen ist. Nach dem Absaugen der Lösung, ihrem Klären mit Tierkohle in der Kälte und Verdampfen unter vermindertem Druck hinterbleibt ein farbloser Sirup, der in 120 ccm absol. Alkohol in der Hitze gelöst wird. Beim langsamen Abkühlen auf Zimmer-Temperatur und Reiben mit einem Glasstab krystallisieren allmählich (im Laufe von 7 Tagen) 5 g einer noch recht unreinen Substanz. Sie kann umkrystallisiert werden aus viel absol. Alkohol, aus 20 Tln. Methanol, durch Lösen in ca. 10 Tln. Chloroform, oder heißem Essigester oder heißem Benzol und Fällen dieser Lösungen mit ca. 20 Tln. absol. Äther oder absol. Alkohol. Nach 8-maligem Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln sintert die Substanz zunächst gegen 135°, wird dann wieder fest und schmilzt bei 207—209°, korrt. (Keine Änderung nach weiterem Umkrystallisieren.)

4.122, 4.474 mg Sbst. (8-mal umkrystallisiert und über P₂O₅ unter vermindert. Druck bei 100° bis zur Konstanz getrocknet): 7.440, 8.100 mg CO₂, 2.100, 2.270 mg H₂O.

C₅₂H₇₀O₃₅ (1254.5). Ber. C 49.7, H 5.6. Gef. C 49.23, 49.4, H 5.7, 5.7.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = -0.33^0 \times 2.0480 / 0.0832 \times 1.469 \times 0.5 = -11.1^0 \text{ (20-mal umkrystallisierte Sbst.)}$$

$$[\alpha]_D^{20} = -0.80^0 \times 3.4038 / 0.1571 \times 1.465 \times 1 = -11.8^0 \text{ (8-mal umkrystallisierte Sbst.)}$$

Acetyl-Bestimmungen nach Freudenberg¹⁰⁾:

Gentiobiose-acetat	0.2384 g Sbst.:	13.8 ccm $n/5$ -NaOH;	ber. 50.75,	gef. 49.8 %
Trisaccharid-acetat . . .	0.2487 g „	13.95 „ „	„ „	48.95, „ 48.2 %
Tetrasaccharid-acetat				
(8-mal umkrystallis.)	0.2882 g „	16.1 „ „	„ „	48.0, „ 48.0,
	0.3373 g „	18.6 „ „	„ „	47.4 %

Molekulargewichts-Bestimmung durch Titration der Aldehydgruppe nach Willstätter, Schudel und M. Bergmann¹¹⁾.

Die Acetate wurden zunächst verseift durch Aufschlännen der gewogenen Substanz in wenig Methanol, Versetzen mit etwa $1/10$ Vol.-Tln. einer ca. 1-proz. Natriummethylat-Lösung, 1-stdg. Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur, Zugabe von 30 ccm Wasser, Neutralisieren der Lösung mit $n/10$ -Schwefelsäure (Phenol-phthalein) und Abdestillieren des Alkohols unter vermindertem Druck. Die Lösung wurde dann auf 50 ccm aufgefüllt; es wurden 5 ccm n -Natronlauge und das 4—5-fache der berechneten Menge Jodlösung zugegeben, 20 Min. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt und nach dem Neutralisieren mit n -Schwefelsäure mit $n/10$ -Thiosulfat zurücktitriert.

Gentiobiose-acetat	0.2105 g Sbst.	6.3 ccm $n/10$ -Jod;	Molgew. ber. 678,	gef. 668,
Trisaccharid-acetat	0.3270 g „	6.8 „ „	„ „	966, „ 964,
Tetrasaccharid-acetat				
(8-mal umkrystallis.)	0.4435 g „	7.4 „ „	„ „	1255, „ 1200,
	0.2243 g „	3.63 „ „	„ „	1236.

Bestimmung der Löslichkeit in absol. Alkohol.

Die Substanz wurde in heißem absol. Alkohol gelöst, die Lösung dann auf 0° abgekühlt und so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis nichts mehr auskrystallisierte.

Es enthalten 100 ccm der Lösung bei 0°:

β -Glucose-acetat	0.286 g
β -Gentiobiose-acetat	0.0100, 0.0080 g,
β -Trisaccharid-acetat	0.0052, 0.0056 g,
β -Tetrasaccharid-acetat	0.00136 g (8-mal umkrystallisiert),
	0.0060 g (12-mal umkrystallisiert),
	0.0048 g (17-mal umkrystallisiert),
	0.0040 g (20-mal umkrystallisiert).

Bestimmung der Reduktionskraft nach Bertrand¹²⁾.

Da nur geringe Substanzmengen zur Verfügung standen, wurde zunächst festgestellt, daß auch unter 10 mg Glucose die beobachteten Kupfer-Zahlen dem angewandten Zucker proportional sind. Titriert wurde mit $n/100$ -Permanganat-Lösg.

Glucose	mg 1.8	3.7	5.5	7.3	9.1
Kupfer	„ 3.65	7.2	10.5	14.7	17.9
	3.7	7.15	10.6	14.8	18.0

¹⁰⁾ Freudenberg, A. 433, 230 [1923]. ¹¹⁾ M. Bergmann, B. 63, 316 [1930].
¹²⁾ Bertrand, Bull. Soc. chim. France [3] 35, 1285 [1906].

	g Sbst.	$n/100$ ⁻ Per- manganat	mg Cu	Molare Redukt.- Kraft**)
1. Gentiobiose-acetat	0.0220	17.7	11.3	98
2. Gentiobiose-acetat	0.0217	17.3	11.0	97
3. Trisaccharid-acetat	0.0260	14.9	9.5	99
4. Gentiobiose-acetat (nach 2 Min. langem Aufbewahren mit 0.5 ccm 2-proz. Natriummethylat-Lösung)	0.0365	31.4	19.9	101
5. ebenso nach 5 Min. langem Auf- bewahren	0.0446	38.2	24.5	103
6. Tetrasaccharid - acetat*) (nach dem Verseifen wie bei 5)	0.0316	(15.55	9.9	103)
(20-mal umkrystallisiert), korri- giert nach den Versuchen 2 und 5	—	—	—	97

*) Das Tetrasaccharid-acetat erwies sich als in Wasser zu schwer löslich für eine direkte Reduktions-Bestimmung. Erst nachdem an dem Gentiobiose-acetat die vorhergehende Verseifung ausprobiert (4 und 5) und eine entsprechende Korrektur angebracht war (Unterschied zwischen 2 und 5), konnte die Reduktionskraft des Tetrasaccharids nach der Verseifung seines Acetats festgestellt werden.

**) Die „molare Reduktionskraft“ MR der Glucose ist dabei als Bezugszahl willkürlich = 100 gesetzt:

$$MR_{\text{Sbst.}} = 100 \times M_{\text{Sbst.}} \times Cu_{\text{Sbst.}} \times g_{\text{Gl}} / M_{\text{Gl}} \times g_{\text{Sbst.}} \times Cu_{\text{Gl}}$$

$M_{\text{Sbst.}}$ = Molekulargewicht der Substanz,

M_{Gl} = Molekulargewicht der Glucose,

$Cu_{\text{Sbst.}}$ = g Kupfer, die bei der Bestimmung nach Bertrand von

$g_{\text{Sbst.}}$ = g Substanz geliefert werden.

g_{Gl} = g Glucose, die nach Bertrand

Cu_{Gl} = g Kupfer liefern (s. vorhergehende Tabelle).

18. L. Ebert:

Über Reinheit und polymorphe Umwandlung des Pentaerythrits.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie, Berlin-Dahlem u. d. physikal.-chem. Abteil. des Chem. Instituts d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. November 1930.)

In der soeben erschienenen interessanten Mitteilung von Friederich und Brün¹⁾ über den Dipentaerythrit wird eine Reihe von Beobachtungen über den Pentaerythrit mitgeteilt, die sich mit älteren eigenen, bisher unveröffentlichten Versuchen im Einklang befinden, deren völliger Abschluß aus äußeren Gründen bisher nicht möglich war. Die Gesamtheit der mehrfach bestätigten Tatsachen dürfte für das noch ungelöste Problem der experimentellen Bestimmung der Pentaerythrit-Struktur von ziemlich wesentlicher Bedeutung sein, weshalb hier die erwähnten Versuche aus dem Herbst 1927 und Winter 1927/1928 mitgeteilt werden sollen.

I. Bezüglich der Wirkung der üblichen Reinigungs-Methoden und bezüglich des Schmp. von reinem Pentaerythrit befinden sich die Angaben von Friederich und Brün in völliger Übereinstimmung mit meinen Beobachtungen. Die Schmelzpunkts-Erscheinungen der käuflichen Präparate,

¹⁾ B. 63, 2681 [1930].