

#### 41. Kurt Maurer und Kurt Plötner: Über kristallisierte Acetate des Cellobiosons und zur Frage der $\gamma$ -Pyronring-Bildung aus Disacchariden.

[Aus d. Organ. Abteil. d. chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1930.)

Die Synthese der Kojisäure aus Traubenzucker<sup>1)</sup> und aus Galaktose<sup>2)</sup> hat die Frage aufgeworfen, ob auch Disaccharide der Umwandlung in das  $\gamma$ -Pyron-System fähig sind, ohne vorher gespalten zu werden. Wir haben die Cellobiose und die Gentiobiose als Beispiele für die Untersuchung gewählt, weil im ersten Fall eine 1,4-Glucosido-glucose, im zweiten Fall eine 1,6-Glucosido-glucose vorliegt, die sich verschieden verhalten sollten. Als Ausgangsmaterial dienten das Heptaacetyl-2-oxy-cellobial<sup>3)</sup>, das schon früher hergestellt worden ist, und das Heptaacetyl-2-oxy-gentio-bial, das nach unserer Vorschrift mittels Diäthylamins aus der Aceto-brom-gentiobiose neu gewonnen wurde.

#### Cellobiose.

Die Additionsfähigkeit des acetylierten 2-Oxy-cellobials (I) ist sehr ausgeprägt. Durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff wird der Heptaacetyl-4-glucosido-styracit<sup>4)</sup> gebildet, der gut kristallisiert und nach der Verseifung den 4-Glucosido-styracit liefert. In ätherischer Lösung werden 2 Atome Chlor addiert, und es gelingt bei geeigneter Aufarbeitung eines der 4 möglichen isomeren Dichloride aus der Reaktionsmasse in 5-eckigen Tafeln kristallisiert zu fassen. (In der Formel II ist die Anordnung der Cl-Atome willkürlich.) Es ist eine sehr beständige Substanz, monatelang haltbar und nicht so reaktionsfähig, wie die sirupösen Isomeren, die in der Mutterlauge des kristallisierten Produktes enthalten sind. Mit Silbercarbonat in feuchtem Äther werden die Halogenatome nicht gegen Hydroxylgruppen ausgetauscht, mit Zinkstaub in Essigsäure wird das Heptaacetyl-2-oxy-cellobial zurückgebildet, wodurch die Stellung der Halogenatome bewiesen ist. Kocht man das Dichlorid in Eisessig mit Silberacetat, so findet eine Umsetzung statt gemäß der Gleichung:  $C_{26}H_{34}O_{17}Cl_2 + 2CH_3 \cdot COOAg = C_{26}H_{34}O_{17}(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2 + 2AgCl$ , und es resultiert ein Cellobiosonhydrat, das vollständig acetyliert ist, also ein Nonacetat darstellt. Nach der Bildungsweise ist die Ketogruppe in hydratisierter Form anzunehmen, wie Formel III angibt.

Von dem Gemisch der sirupösen Dichloride reagiert das eine oder andere mit Silbercarbonat in feuchtem Äther glatt unter Bildung eines Heptaacetyl-cellobioson-hydrates IV, das gut kristallisiert. Da es Mutarotation in abfallendem Sinne zeigt, wird es der  $\alpha$ -Reihe zuzuordnen sein. Dieses Heptaacetat wurde nun auf seine Fähigkeit, in das  $\gamma$ -Pyron-System überzugehen, geprüft, da aus dem analogen Tetraacetyl-glucosonhydrat früher die Kojisäure erhalten worden war<sup>1)</sup>. Zu beachten ist, daß bei dem Heptaacetyl-cellobiosonhydrat die glucosidische Bindung des einen Zuckerrestes am C-Atom 4 sitzt, somit bei Ausbildung der Doppelbindung zwischen C<sub>4</sub> und C<sub>5</sub> der ganze glucosidische Rest abgespalten werden müßte. Diese Reaktion tritt bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid nicht ein,

<sup>1)</sup> K. Maurer, B. 63, 25 [1930].

<sup>2)</sup> K. Maurer u. A. Müller, B. 63, 2069 [1930].    <sup>3)</sup> siehe B. 63, 25 [1930].

<sup>4)</sup> L. Zervas, Synthese des Styracits, B. 63, 1689 [1930].

es wird lediglich eine Acetylierung der freien Hydroxylgruppen an den C-Atomen 1 und 2 bewirkt und weiterhin durch den Überschuß von Acetanhydrid die Hydratform am C-Atom 2 in die freie Ketogruppe umgewandelt. Es entsteht als schön kristallisiertes Endprodukt das Heptaacetylcellobioson der Formel V. Die Bildung eines Oxy- $\gamma$ -pyrons war niemals zu bemerken, die Rotfärbung mit Eisen(III)-chlorid hätte selbst geringe Mengen deutlich angezeigt.

Daß diese Reaktion so abläuft, wie eben geschildert wurde, und daß die Formel V für das Heptaacetylcellobioson zutrifft, konnte durch seine Darstellung auf anderem Wege bewiesen werden. Das bereits beschriebene Nonacetylcellobioson-hydrat der Formel III, dessen Bildungsweise aus dem Dichlorid in durchsichtiger Weise verläuft, stellt das oben angenommene — vielleicht isomere — Zwischenprodukt zur Bildung des Heptaacetates dar. Es müßte also mit einem Überschuß von Acetanhydrid unter Abspaltung eines Moleküles Essigsäure-anhydrid am C-Atom 2 in das Heptaacetylcellobioson übergeführt werden können. Der Versuch bestätigt diese Annahme: in quantitativer Ausbeute läuft die Reaktion ab, die durch die Formeln III  $\rightarrow$  V versinnbildlicht wird.

Die neuerhaltenen Acetate des Cellobiosons:

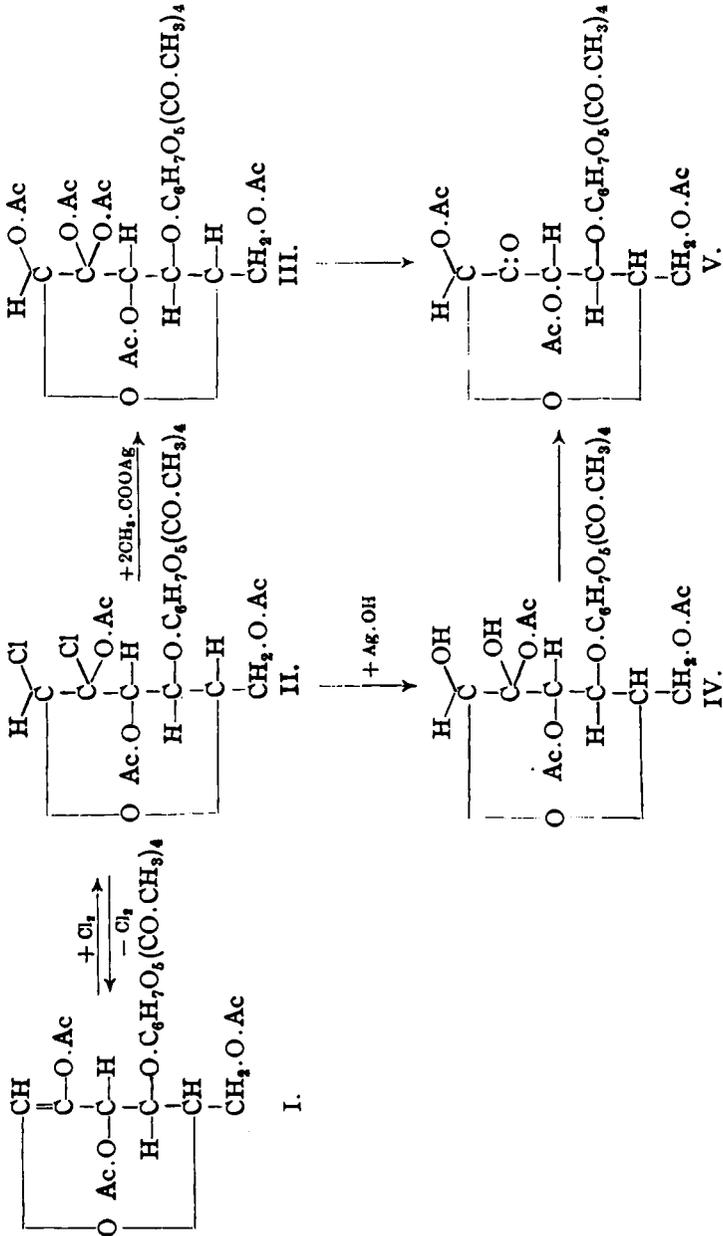
Heptaacetylcellobioson-hydrat	Schmp. 121—136° (wechselnd),
Nonacetylcellobioson-hydrat	Schmp. 124°,
Heptaacetylcellobioson	..... Schmp. 172°,

wurden in ihren Eigenschaften miteinander verglichen. Es wurde außerdem das Cellobioson Emil Fischers aus dem Osazon mittels Benzaldehyds<sup>5)</sup> hergestellt, um auch dieses zum Vergleich heranziehen zu können. Allen Präparaten ist die Eigenschaft gemeinsam, Fehlingsche Lösung in der Kälte zu reduzieren und Kaliumpermanganat bei 20° rasch zu entfärben. Aus Löslichkeits-Gründen wurde im einen Falle in wäßrig-alkoholischer Lösung, im anderen Falle in wäßrigem Pyridin gearbeitet. Mit Phenylhydrazin bildet sich aus den acetylierten Produkten kein Osazon, es wurde deshalb mit verd. Natronlauge kurz verseift. Dadurch gelang es früher, beim Tetraacetylglucoson-hydrat das Oson zu bereiten<sup>6)</sup>, das bei Raum-Temperatur mit Phenylhydrazin rasch in das Glucosazon übergang. Beim analogen Versuch mit dem Disaccharid geschieht etwas Unerwartetes: Durch Natronlauge in der Wärme wird die Substanz so weit verändert, daß die Reduktionsfähigkeit gegen Fehlingsche Lösung vollständig verschwindet und die Osazon-Bildung ausbleibt. Die Verseifung der Acetate mit Natronlauge in der Kälte oder mit methylalkoholischem Ammoniak hat eine ähnliche Wirkung zur Folge, doch besitzt der anfallende Sirup noch Reduktionskraft in der Siedehitze. Das Fischer-Cellobioson verhält sich gegen die alkalischen Agenzien genau so, wie unsere Acetate: auch hier verschwindet das Reduktionsvermögen vollkommen. Vergleicht man das verschiedene Verhalten der Oson-acetate der Monosaccharide und Disaccharide, so könnte man vielleicht annehmen, daß beim Disaccharid die beiden Zuckerreste irgendeine Kondensationsreaktion eingehen, wodurch eine nicht reduzierende Substanz entstehen würde. Präparative Anhaltspunkte für diese Vermutung konnten bisher nicht aufgefunden werden.

<sup>5)</sup> B. 35, 3141 [1902].

<sup>6)</sup> K. Maurer, B. 62, 332 [1929].

Versuche, die acetylierten Ozone mit Säuren zu verseifen, verliefen wegen der gleichzeitigen Aufspaltung der glucosidischen Bindung nicht eindeutig, außerdem wird das entstehende Glucoson durch Säuren verändert. Ausgehend vom Fischer-Cellobioson wurde versucht, durch schonende Acetylierung ein kristallisiertes Acetat zu bereiten, aber ohne jeden Erfolg. Auch die Acetate lieferten nach der Verseifung durch Reacetylierung keine kristallisierten Substanzen.



Daß die Darstellung der beschriebenen Acetate gelungen ist, ist wohl darauf zurückzuführen, daß im Ausgangsmaterial die Sauerstoff-Brücke bereits festgelegt ist. Nach Entfernung der Acetylgruppen kann sich das Oson in verschiedene Formen umlagern, die ein Gleichgewicht miteinander bilden, so daß eine neue Veresterung zu keinem einheitlichen Produkt führt.

### Gentiobiase.

Das neu hergestellte Heptaacetyl-2-oxy-gentiobial entsteht aus dem Brom-zucker in befriedigender Ausbeute und addiert leicht 2 Atome Wasserstoff unter Bildung des Heptaacetyl-6-glucosido-styracits, der ebenso wie die acetyl-freie Verbindung gut kristallisiert.

Um die Frage zu prüfen, ob bei der 6-Glucosido-glucose das  $\gamma$ -Pyron-System ausgebildet werden kann, wurde ein Arbeitsgang durchgeführt, der dem bei der Cellobiose beschriebenen gleicht. Heptaacetyl-2-oxy-gentiobial wurde in Äther chloriert und nach der Beendigung der Addition das Gemisch der nicht kristallisierten Dichloride mit Silbercarbonat in feuchtem Äther behandelt. Ein Oson-hydrat fiel dabei nicht aus, die große Reduktionsfähigkeit des Sirups ließ aber sein Vorhandensein erkennen. Der sirupöse, hydrat-haltige Rückstand wurde mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid behandelt und nach der Aufarbeitung ein amorphes Reaktionsprodukt erhalten, das mit Eisenchlorid nach kurzer Vorbehandlung mit Natronlauge intensive Rotfärbung ergab, somit sicherlich die Kojisäure enthielt. Diese Reaktion war bei der Gentiobiase zu erwarten, da der glucosidische Rest am Kohlenstoffatom 6, also an der Seitenkette des Pyran-Ringes, haftet und dadurch die zur  $\gamma$ -Pyron-Bildung notwendige Abspaltung der Essigsäure nicht hindert.

Der angeführte Versuch ist als Vorversuch zu bewerten, der prinzipiell die Frage nach der  $\gamma$ -Pyron-Bildung aus geeigneten Disacchariden bejaht und später mit größeren Materialmengen, als uns jetzt zur Verfügung standen, präparativ durchgearbeitet werden soll.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1.4-Glucosido-styracit.

5 g Heptaacetyl-2-oxy-cellobial (Schmp. 125°) werden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit Palladium als Katalysator hydriert. Nach Aufnahme von 190 ccm Wasserstoff wird filtriert, zum Sirup verdampft und dieser in Methanol warm aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisiert die Substanz in Nadeln aus. Ausbeute: 3.1 g = 62% d. Th. Schmp. der Heptaacetylverbindung 187°.

$$[\alpha]_D^{25} = +0.30^{\circ} \times 100/0.2144 \times 2 \times 10 = +7.0^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

4.348 mg Sbst.: 8.008 mg CO<sub>2</sub>, 2.203 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>17</sub> (620.3). Ber. C 50.32, H 5.85. Gef. C 50.23, H 5.62.

2.7 g des Heptaacetates werden mit 10 ccm methylalkohol. Ammoniak in der üblichen Weise verseift, der nach der Aufarbeitung anfallende Sirup wird mit Essigester mehrmals ausgekocht und der Rückstand in heißem Methanol aufgenommen. Erhalten wurden 0.6 g = 42% des 1.4-Glucosido-

styracits vom Schmp. 173°. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.73^\circ \times 5 \times 10 / 0.1238 \times 2 \times 10 = +29.01^\circ \text{ (Wasser).}$$

4.448 mg Sbst.: 7.167 mg CO<sub>2</sub>, 2.698 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub> (326.2). Ber. C 44.15, H 6.80. Gef. C 43.95, H 6.78.

#### Heptaacetyl-2-oxy-cellobial-dichlorid.

3 g fein pulverisiertes Heptaacetyl-2-oxy-cellobial werden in 200 ccm absol. Äther suspendiert und unter Eiskühlung und Umschwenken trocknes Chlor-Gas bis zur Gelbfärbung eingeleitet. Von einer kleinen Menge Ungelöstem wird abfiltriert, die Äther-Lösung an der Saugpumpe von überschüssigem Chlor befreit und zur Trockne gebracht. Der farblose Sirup wird in wenig absol. Alkohol warm gelöst und in Eis gestellt. Beim Reiben mit dem Glasstab scheiden sich nach einigen Stunden wohlausgebildete, 5-eckige Tafeln ab. Bei den verschiedenen Chlorierungen war die Ausbeute etwas schwankend, sie betrug im Mittel 1 g. Schmp. 158° nach 3-maligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol.

$$[\alpha]_D^{20} = -0.19^\circ \times 100 / 0.1656 \times 2 \times 10 = -5.74^\circ \text{ (Chloroform).}$$

5.250, 3.918 mg Sbst.: 8.760, 6.534 mg CO<sub>2</sub>, 2.296, 1.810 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1483 g Sbst.: 0.0609 g AgCl.

C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub> (689.2). Ber. C 45.27, H 4.97, Cl 10.29.

Gef. „ 45.47, 45.50, „ 4.89, 5.17, „ 10.16.

Das Dichlorid ist in Wasser sehr schwer löslich und spaltet erst bei längerem Kochen Salzsäure ab. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme langsam reduziert, weil selbst in alkalischer Lösung die Substanz recht beständig ist. In wäßrig-alkoholischer Lösung erfolgt die Reduktion schneller. Kaliumpermanganat in Pyridin-Lösung wird in der Kälte nicht entfärbt. Erhitzt man die Pyridin-Lösung und setzt nach dem Abkühlen Permanganat zu, so tritt sofort Reduktion ein. Mit methylalkohol. Ammoniak wird das Halogen herausgenommen, doch konnte kein krystallisiertes Produkt bereitet werden; nach der Reacetylierung erhält man eine amorphe, halogenfreie Substanz, die nicht näher untersucht wurde.

Rückverwandlung des Dichlorids in Heptaacetyl-2-oxy-cellobial: 1.2 g des Dichlorides werden in 100 ccm 50-proz. Essigsäure gelöst und unter Zusatz von 5 g Zinkstaub 5 Stdn. bei Raum-Temperatur geschüttelt. Nach dem Filtrieren wird mit Wasser verdünnt, wobei schon Krystalle ausfallen. Die gesamte Lösung wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroform-Lösung säure-frei gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der farblose Sirup wird in wenig Alkohol aufgenommen, es krystallisieren 0.65 g des Heptaacetyl-2-oxy-cellobials aus. Schmp. 126°.

Zur Kontrolle wurde die Drehung des Präparates bestimmt.

$[\alpha]_D^{20} = -0.43^\circ \times 50 / 0.0510 \times 2 \times 10 = -21.08^\circ$  (Chloroform); früher angegeben:

$[\alpha]_D^{21} = -21.47^\circ$ .

#### Darstellung des Nonacetyl-cellobioson-hydrates.

2 g Dichlorid werden in 25 ccm Eisessig gelöst und ein Überschuß von Silberacetat zugesetzt. Es wird 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, eine Probe der Lösung ist nach dieser Zeit halogen-frei. Im Vakuum bei 50°

wird eingedampft, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und noch einmal abgedampft. Die sehr konzentrierte alkohol. Lösung erstarrt nach längerem Stehen. Durch Absaugen und Pressen wird die Substanz gereinigt und dann getrocknet. Versuche, sie umzukristallisieren, scheiterten. Die Löslichkeit in Alkohol ist groß, in Wasser gering, in Äther ist das Produkt unlöslich. Ausbeute 0.5 g. Schmp. 122–124°.

$$[\alpha]_D^{25} = +0.91^{\circ} \times 50/0.0598 \times 2 \times 10 = +38.92^{\circ} \text{ (absol. Alkohol).}$$

Zur Analyse wurde ein mit Äther ausgekochtes Präparat verwendet.

3.720, 4.090 mg Sbst.: 6.579, 7.269 mg CO<sub>2</sub>, 1.956, 2.125 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>O<sub>23</sub> (736.3). Ber. C 48.89, H 5.48. Gef. C 48.23, 48.48, H 5.88, 5.81.

Die Substanz reduziert Permanganat in wäßriger Pyridin-Lösung sofort in der Kälte. Fehlingsche Lösung wird im Laufe von 5 Min. bei 20° kräftig reduziert.

Umwandlung in das Heptaacetat: 0.2 g werden mit 5 ccm Pyridin-Acetanhydrid übergossen und nach kurzem Stehen im Vakuum bei 45° abgedampft. Der zurückbleibende gelbe Sirup kristallisiert aus wenig Alkohol ausgezeichnet. Das 2-mal umkristallisierte Produkt schmilzt bei 172°.

$$[\alpha]_D^{25} = +0.05^{\circ} \times 50/0.0437 \times 2 \times 10 = +2.86^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

Die Eigenschaften dieser Substanz sind die des Heptaacetyl-cellobiosons, das weiter unten beschrieben wird.

#### Heptaacetyl-cellobioson-hydrat.

Das kristallisierte Dichlorid wird von Silbercarbonat in feuchtem Äther in der Kälte und Wärme nicht angegriffen. Wohl aber reagieren eines oder mehrere der isomeren Dichloride, die sich in der alkohol. Mutterlauge des kristallisierten Isomeren finden, mit Silbercarbonat. Wenn man die nach der Chlorierung des Heptaacetyl-2-oxy-cellobials erhaltene, von Chlorgas befreite, ätherische Lösung mit Silbercarbonat und 0.5 ccm Wasser versetzt, entwickelt sich Kohlensäure. Der Prozeß wird durch Erwärmen im Wasserbade beschleunigt, und nach 10–15 Min. scheidet sich ein voluminöser Krystallbrei über den Silbersalzen ab. Nach Beendigung der Reaktion wird 2 Stdn. im Eisschrank aufbewahrt, dann der gesamte Niederschlag abgesaugt, mit Chloroform extrahiert und die klare filtrierte Chloroform-Lösung mit trockenem Petroläther bis zur Trübung versetzt. Es fällt das Heptaacetyl-cellobioson-hydrat in Nadeln aus. Durch mehrmaliges Umfällen wird das Präparat gereinigt. Der Schmelzpunkt der verschiedenen Präparate ist wechselnd, die Drehung aber bei allen gleich. Wir fanden Schmp. 121–138°. Die Ausbeute aus 3 g Ausgangsmaterial beträgt durchschnittlich 0.9 g. Aus der ätherischen Mutterlauge, die beim Absaugen des Hydrat-Niederschlages mit den Silbersalzen anfällt, wird in der oben beschriebenen Weise das kristallisierte Dichlor-heptaacetyl-2-oxy-cellobial vom Schmp. 158° gewonnen. Die Drehung des Heptaacetyl-cellobiosonhydrates wurde in wäßrigem Alkohol bestimmt.

0.0621 g zu 5 ccm gelöst, 2-dm-Rohr, t = 21°.

	$[\alpha]_D^{25} = +43.88^{\circ}$	0 Stdn.	Präparat vom Schmp. 121°.	
Präparat vom Schmp. 136°	„ = +39.86°	nach 3 Tagen		$[\alpha]_D^{25} = +42.74^{\circ}$
	„ = +34.22°	„ 8 „		
	„ = +32.60°	„ 20 „		„ = +33.28° Endwert.
		(konstant)		

Die Analysen wurden nach der Halb-mikromethode von Orthner-Reichel ausgeführt.

0.0486 g, 0.0370 g Subst.: 0.0849, 0.0649 g CO<sub>2</sub>, 0.0235, 0.0178 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>19</sub> (625.3). Ber. C 47.83, H 5.21. Gef. C 47.56, 47.84, H 5.41, 5.38.

Das Hydrat reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte in wäßrig-alkoholischer Lösung nach wenigen Minuten kräftig; Permanganat in wäßriger Pyridin-Lösung wird rasch entfärbt. Die Substanz ist in Chloroform und Alkohol leicht, in Wasser schwer, in Äther und Petroläther praktisch nicht löslich. Die wäßrige Lösung zeigt gegen Lackmus saure Reaktion. Nach kurzem Erwärmen mit verd. Natronlauge verschwindet die Reduktionsfähigkeit der Substanz<sup>7)</sup>, nach Zusatz von Fehlingscher Lösung und längerem Kochen tritt keine Abscheidung von Kupferoxydul ein. Kocht man das Hydrat kurz mit verd. Salzsäure, neutralisiert und gibt Fehlingsche Lösung nach Abkühlung hinzu, so erfolgt sofort Reduktion. Mit methylalkohol. Ammoniak wird die Reduktionsfähigkeit bei Zimmer-Temperatur zum Verschwinden gebracht. 1 g Hydrat werden mit NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>.OH in der üblichen Weise verseift, der sirupöse Rückstand mit Essigester vom Acetamid befreit und eine Probe mit Fehlingscher Lösung behandelt; erst in der Wärme tritt Reduktion ein. Es gelingt weder bei dem mit Natronlauge, noch mit Ammoniak verseiften Oson-hydrat das Cellobioson als Osazon nachzuweisen, da dieses in noch ungeklärter Weise verändert wird<sup>8)</sup>. Cellobioson, das nach E. Fischer dargestellt wurde und Fehlingsche Lösung bei 20° in wenigen Minuten reduzierte, wurde zum Vergleich mit verd. Natronlauge einige Minuten erwärmt und nach dem Abkühlen mit Fehlingscher Lösung versetzt. Die Reduktionsfähigkeit war ebenfalls vollständig verschwunden und keine Osazon-Bildung zu bemerken. Auch nach Vorbehandeln mit NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>.OH trat die oben beschriebene Veränderung beim Fischer-Oson ein.

#### Heptaacetyl-cellobioson.

1 g des Hydrates wird mit 10 ccm Acetanhydrid-Pyridin einige Stdn. stehen gelassen, im Vakuum zur Trockne gebracht und 3-mal mit absol. Alkohol eingedampft. Aus Alkohol scheidet sich eine ausgezeichnet kristallisierende Substanz ab, die nach mehrmaligem Umlösen bei 172° schmilzt. Ausbeute: 0.8 g.

$[\alpha]_D^{20} = +0.07^{\circ} \times 100 / 0.1714 \times 2 \times 10 = +2.40^{\circ}$  (Chloroform).

4.381, 4.575 mg Subst.: 7.908, 8.282 mg CO<sub>2</sub>, 2.067, 2.149 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>18</sub> (634.3). Ber. C 49.19, H 5.40. Gef. C 49.12, 49.37, H 5.28, 5.26.

Acetyl-Bestimmung mit Toluol-sulfonsäure: 0.3161 g Subst. verbrauchen 0.1446 g NaOH; ber. für 7 Acetylgruppen 0.1376 g NaOH.

Fehlingsche Lösung in 50-proz. Alkohol wird sofort reduziert, Permanganat in wäßrigem Pyridin in der Kälte rasch entfärbt. In Wasser ist die Substanz sehr schwer, in warmem Alkohol gut, in Chloroform leicht, in Äther und Petroläther nicht löslich. Die Verseifung mit NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>.OH führt zu einem hellgelben Sirup, der nur in der Wärme Fehlingsche Lösung

<sup>7)</sup> Die Reduktionsfähigkeit des Tetraacetyl-glucoson-hydrates in der Wärme verschwindet bei vollständig gleicher Behandlung nicht.

<sup>8)</sup> Untersuchungen am entsprechenden Glucoson-hydrat werden diese Frage klären können.

reduziert. Bei der Reacetylierung wird kein krystallisiertes Produkt erhalten. Verseift man mit verd. Natronlauge, so reduziert die Substanz überhaupt nicht mehr. Auch die Osazon-Bildung mit Phenyl-hydrazin war selbst in der Siedehitze nicht zu erzwingen. Zum Vergleich wurden noch einmal dieselben Reaktionen mit dem Fischer-Cellobioson angestellt, die genau die gleichen Ergebnisse lieferten. Mit 20-proz. Salzsäure kurz aufgeköcht, bildet das Heptaacetyl-cellobioson ein Produkt, das stark reduziert; bei längerem Kochen wird die Lösung braun, und die Substanz zersetzt sich, wie schon Fischer beschrieben hat. Ein Versuch, das Heptaacetat mit der berechneten Menge alkohol. Kalilauge zu verseifen, um dann das Osazon herstellen zu können, scheiterte ebenfalls, denn die Lösung wird schon auf Zusatz geringer Mengen der Kalilauge gelb und weitgehend verändert.

#### Heptaacetyl-2-oxy-gentiobial.

Zur Gewinnung der Aceto-bromgentiobiase wurde Heptaacetyl-gentiobiase durch reduktive Spaltung von Heptaacetyl-amygdalin nach M. Bergmann und W. Freudenberg<sup>9)</sup> hergestellt. Wir veränderten das Verfahren insofern, als wir die Eisessig-Lösung nach der Hydrierung im Vakuum eindampften und den Sirup direkt mit Pyridin-Acetanhydrid acetylierten und erhielten dadurch aus 20 g Heptaacetyl-amygdalin 9 g Octaacetyl-gentiobiase.

12 g Aceto-bromgentiobiase wurden in 50 ccm Chloroform gelöst, 10 ccm Diäthylamin zugesetzt und 32 Stdn. aufbewahrt. Nach Zusatz von 50 ccm Chloroform wurde die Lösung mit Wasser, dünner Schwefelsäure, Bicarbonat und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle entfärbt und das krystallisierte Produkt mehrmals aus Alkohol umgelöst. Ausbeute 5 g. Die Substanz beginnt bei 126° zu sintern und schmilzt bei 130°.

$$[\alpha]_D^{25} = -0.64^{\circ} \times 50/0.0551 \times 2 \times 10 = -29.04^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

3.478 mg Sbst.: 6.429 mg CO<sub>2</sub>, 1.781 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>17</sub> (618.3). Ber. C 50.47, H 5.54. Gef. C 50.41, H 5.73.

Brom in Chloroform-Lösung wird sofort entfärbt, ebenso Kaliumpermanganat; Fehlingsche Lösung wird beim Erwärmen kräftig reduziert.

#### 1.6-Glucosido-styracit.

3 g Heptaacetyl-2-oxy-gentiobial werden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit Palladium als Katalysator hydriert. Nach 3 Stdn. sind 110 ccm Wasserstoff aufgenommen, die filtrierte Eisessig-Lösung wird im Vakuum eingedampft und der Sirup mit Methanol zur Krystallisation gebracht. Ausbeute 1.6 g. Schmp. 152°.

$$[\alpha]_D^{25} = +0.49^{\circ} \times 50/0.0712 \times 2 \times 10 = +17.21^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

3.801 mg Sbst.: 7.015 mg CO<sub>2</sub>, 2.070 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>17</sub> (620.3). Ber. C 50.32, H 5.85. Gef. C 50.33, H 6.09.

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Wasser und Äther. Die Reaktionsfähigkeit gegen Brom und Permanganat ist verschwunden. 0.6 g werden mit NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>.OH verseift, das sirupöse

<sup>9)</sup> B. 62, 2785 [1929].

Reaktionsprodukt krystallisiert aus Methanol. Ausbeute 0.2 g. Schmp. 223° unt. Zers.

$$[\alpha]_D^{25} = +0.06^\circ \times 100/0.1230 \times 2 \times 10 = +2.44^\circ \text{ (Wasser).}$$

3.812 mg Sbst.: 6.202 mg CO<sub>2</sub>, 2.360 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub> (326.18). Ber. C 44.15, H 6.80. Gef. C 44.37, H 6.93.

#### Versuch zur Synthese der 6-Glucosido-kojisäure.

2 g Heptaacetyl-2-oxy-gentiobial werden in 300 ccm Äther suspendiert, bis zur Gelbfärbung der Lösung mit trockenem Chlor behandelt und ein Überschuß von Chlor an der Saugpumpe entfernt. Zu starkes Einengen ist dabei zu vermeiden, da sonst die Reaktionsprodukte amorph ausfallen. Mit Silbercarbonat und 0.5 ccm Wasser wird unter Kohlensäure-Entwicklung das reaktionsfähige Halogen gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht. Eine Abscheidung von acetyliertem Gentiobioson-hydrat war trotz längerem Stehen im Eisschrank nicht zu beobachten. Nach Abfiltrieren der Silbersalze wird die Äther-Lösung eingedampft und der farblose Rückstand in Chloroform aufgenommen. Krystallisations-Versuche aus verschiedenen Lösungsmitteln führten zu keinem Ergebnis. Die Substanz reduziert in wäßrigem Alkohol Fehlingsche Lösung sofort bei 20°, ebenso Permanganat in wäßrigem Pyridin. Die ganze Menge wurde hierauf mit 20 ccm Pyridin-Acetanhydrid 12 Stdn. in Eis belassen, dann im Vakuum eingedampft und der gelbe Sirup mehrmals mit absol. Alkohol abgedampft, um Reste des Pyridins zu entfernen. Der so gewonnene hellgelbe Sirup erstarrte glasig und krystallisierte bisher nicht. Erwärmt man eine Probe mit verd. Salzsäure, so erhält man auf Zusatz eines Tropfens Eisen(III)-chlorid eine intensive Rotfärbung. Auch nach kurzer Vorbehandlung mit verd. Natronlauge und Ansäuern tritt die Farbreaktion kräftig ein.

## 42. J. Salkind: Die Reaktionsfähigkeit des Halogens in Nitro-brom-derivaten des Naphthalins.

(Eingegangen am 6. Dezember 1930.)

Während die Reaktionsfähigkeit des Halogens in den Halogen-nitroderivaten des Benzols oft und eingehend untersucht wurde, sind die entsprechenden Derivate der Naphthalin-Reihe in dieser Hinsicht nur wenig erforscht. So finden wir nur in der Arbeit von F. Ullmann und Bruck<sup>1)</sup> die kurze Angabe, daß 1-Chlor-2.4-dinitro-naphthalin von verdünnten wäßrigen siedenden Alkalien nur langsam angegriffen wird. Überhaupt sind unsere Kenntnisse von der gegenseitigen Beeinflussung der Substituenten im Naphthalin, wie auch von den Regelmäßigkeiten bei der Substitution in der Naphthalin-Reihe, noch ziemlich dürftig.

Die vorliegende Arbeit sucht den Einfluß der Nitrogruppe auf die Beweglichkeit von Brom in Naphthalin-Derivaten zu verfolgen. Zu diesem Zweck wurden 1-Nitro-4-brom-, 1-Nitro-5-brom- und 1.8-Dinitro-4-brom-naphthalin der Untersuchung unterworfen.

Zuerst wurde die Wirkung von Natriumäthylat in Alkohol-Lösung studiert, wobei das in Reaktion getretene Brom titrimetrisch bestimmt wurde. Da Natriumäthylat in großem Überschuße genommen wurde, konnte die Reaktion als monomolekular aufgefaßt werden. Allerdings tritt bei höherer Temperatur bzw. bei größerer Konzentration des Alkalis immer größere Verharzung ein, wodurch die Werte der Reaktionskonstante mit der Zeit merklich herabgedrückt werden.

<sup>1)</sup> B. 41, 3932 [1908].