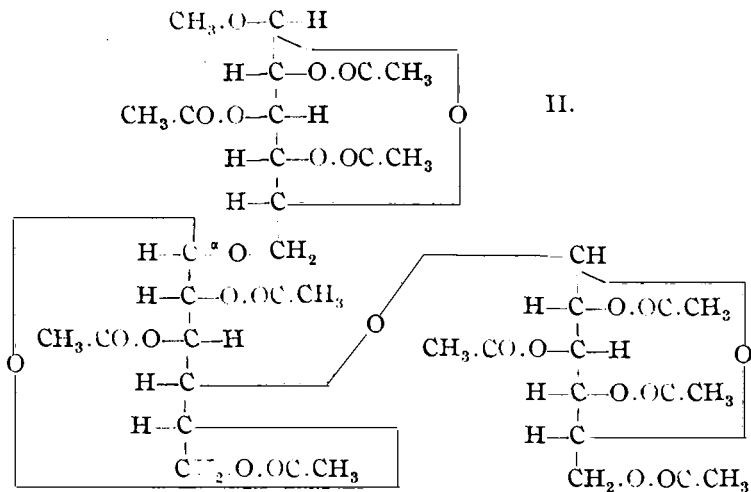
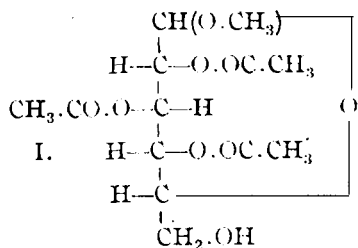


110. Géza Zemplén, Zoltán Bruckner und Arpád Gerecs: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Aceto-halogenzucker, V. Mittel.: Synthese der Dekaacetyl-1- β -methyl- α - und - β -cellobiosido-6-glykose.

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

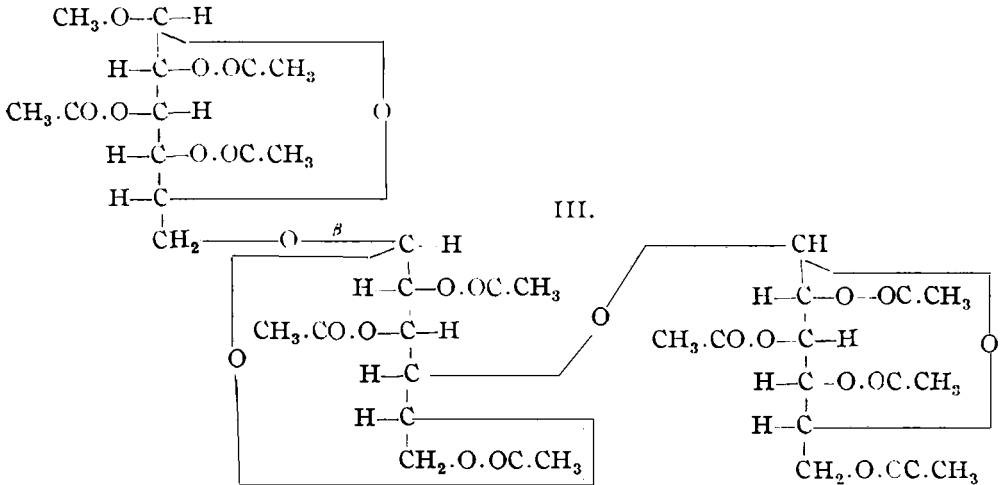
(Eingegangen am 22. Januar 1931.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß bei der Einwirkung verschiedener Alkohole auf Aceto-bromcellobiose in Gegenwart von Quecksilberacetat je nach Auswahl der Alkohol-Menge die Cellobioside der α - bzw. der β -Reihe darstellbar sind. Auf Grund dieser Beobachtung wurde jetzt als Alkohol-Komponente die 1- β -Methyl-2,3,4-triacetyl-glykose (I)²⁾ gewählt, die durch Aufspaltung des Triacetyl-laeoglykosans mit Titan-tetrachlorid und Umsetzung des Chlorkörpers mit Methylalkohol und Silbercarbonat gewonnen wurde. Als Aceto-halogenzucker nahmen wir die Aceto-bromcellobiose, und versuchten, ob es nicht möglich wäre, bei der Synthese des Trisaccharid-glykosids die beiden isomeren Verbindungen: die Dekaacetyl-1- β -methyl- α -cellobiosido-6-glykose (II) und die Dekaacetyl-1- β -methyl- β -cellobiosido-6-glykose (III) zu fassen.



¹⁾ Géza Zemplén u. A. Gerecs, IV. Mittel.: B. 63, 2720 [1930].

²⁾ G. Zemplén u. Z. Csürös, B. 62, 993 [1929].



Auch in diesem Falle zeigte sich, daß die Bildung der beiden Isomeren durch zweckmäßige Dosierung der 1- β -Methyl-2,3,4-triacetyl-glykose dirigiert werden kann, und daß hier der Übergang zwischen der α -Cellobiosido-Verbindung und ihrem β -Cellobiosido-Isomeren noch schroffer, als bei den Äthyl-cellobiosiden stattfindet, wie dies folgende Tabelle deutlich erkennen läßt:

Bezeichnung	Menge der angewandten 1- β -Methyl-triacetyl-glykose		Menge der isolierten Substanz in g	Reduktionsvermögen in % der Glykose	[α] _D in Chloroform
	in g	Überschuß in %			
II.	4.9	7	5.3	3.1	+7.9°
IIIa.	4.95	8	4.6	4.2	+20.3°
IVa.	5.0	10	4.0	—	+23.06°
VI.	5.26	15	5.2	—	-7.3°
VII.	5.5	20	5.5	1.0	-11°

Bei diesen Versuchen wurden immer 10 g Aceto-bromcellobiose, 2 g Quecksilberacetat und 80 ccm Benzol angewandt, die Reaktionsdauer war ausnahmslos 2 Stdn., und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte ebenfalls möglichst in gleicher Art. Die isolierten Präparate waren stets kristallisiert.

Aus den stark linksdrehenden Fraktionen ließ sich mit Leichtigkeit die β -Cellobiosido-Verbindung durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von heißem Aceton + Alkohol gewinnen (Versuch VIII), da die β -Verbindung schwerer als die α -Cellobiosido-Verbindung löslich ist. Die reinste, von uns isolierte Substanz schmolz bei 248–249° (korr.) und zeigte ein Drehungsvermögen von [α]_D = -23.53° in Chloroform.

Die stark rechtsdrehenden Fraktionen enthalten in großen Mengen die gesuchte α -Cellobiosido-Verbindung. Wegen der leichteren Löslichkeit, sowie wegen des Vorhandenseins von reduzierenden Nebenprodukten ist

aber ihre völlige Reinigung bedeutend umständlicher und nur durch Anwendung einer systematischen Zerlegung der verschiedenen Fraktionen, wie bei der Beschreibung der Versuche angegeben, möglich. Die reinste, von uns isolierte α -Verbindung zeigte $[\alpha]_D^{20} = +26.23^0$ in Chloroform.

Obschon kaum denkbar ist, daß bei diesen Reaktionen die beiden isolierten Verbindungen einfach durch den Übergang der 1- β -Methylglykosido-Gruppe in die α -Form entstanden sind, da bei den Versuchen mit Quecksilberacetat niemals ein Anzeichen für eine Reaktion ähnlicher Art beobachtet werden konnte, wollten wir die 1- β -Methyl- α -cellobiosido-Verbindung doch mit Hilfe von Titanchlorid³⁾ in die 1- α -Methyl- α -cellobiosido-Verbindung überführen, um letztere mit unseren Verbindungen zu vergleichen. Leider geschah etwas ganz Unerwartetes. Beide, von uns hier beschriebenen Verbindungen werden durch Titan-tetrachlorid aufgespalten unter Bildung von Aceto-chlorcellobiose, so daß auf diesem Wege die Überführung dieses Trisaccharid- β -glykosids in das α -Glykosid nicht erreichbar ist. Dieses Verhalten ist deshalb auffällig, weil die Hendekaacetyl-Verbindung der Cellobiosido-6-glykose⁴⁾ mit Titanchlorid ohne weiteres die Aceto-chlorverbindung des Trisaccharids gibt, die dann auch gegen längere Einwirkung des Titanchlorids ganz beständig ist (vergl. hierüber eine spätere Mitteilung).

Dagegen konnte gezeigt werden, daß die Quecksilberacetat-Methode auch bei der Cellobiosido-6-glykose zur Darstellung der Glykoside der α -Reihe geeignet ist, wie dies am Beispiel der Dekaacetyl- α -1-äthyl- β -cellobiosido-6-glykose bewiesen wird.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Bildungs-Bedingungen der Dekaacetyl-1- β -methyl- α - und β -cellobiosido-6-glykose.

Versuch I: Aceto-bromcellobiose + 1 Mol. und 5% Überschuß an 1- β -Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose. 10 g Aceto-bromcellobiose, 4.8 g 1- β -Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose und 2 g bei 100° unter vermindertem Druck getrocknetes Quecksilberacetat werden mit 80 ccm trockenem Benzol übergossen und unter Chlorcalcium-Verschluß 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Dann wird die Lösung abgekühlt, 4-mal mit Wasser ausgewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck stark eingengt und dann noch 2-mal mit absol. Alkohol verdampft, um das Benzol zu entfernen. Der Rückstand wird mit 50 ccm Alkohol aufgeköcht, wobei nahezu völlige Lösung eintritt. Beim Stehen über Nacht scheidet sich eine Krystallisation aus, die abgesaugt wird. Erhalten nach dem Trocknen 3.8 g = 28.3% d. Th. Das Präparat schmilzt bei 236° (korr.).

$[\alpha]_D^{20} = +0.45^0 \times 7.3414/0.2028 \times 1.459 = +11.1^0$, in Chloroform.

Versuch II: Aceto-bromcellobiose + 1 Mol. und 7% Überschuß an 1- β -Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose. 10 g Aceto-bromcellobiose, 4.9 g 1- β -Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose und 2 g Quecksilberacetat. Die Auf-

³⁾ E. Pacsu, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2571 [1930].

⁴⁾ B. Helferich u. W. Schäfer, A. **450**, 232 [1926].

arbeitung geschah genau wie bei Versuch I. Erhalten 5.3 g Substanz = 39.5% der Theorie.

0.2048 g Stbst.: 2.0 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0063 g Glykose = 3.1% des Reduktionsvermögens der Glykose.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.33^\circ \times 7.3410/0.2090 \times 1.459 = +7.9^\circ, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch IIIa: Aceto-bromcellobiose + 1 Mol. und 8% Überschuß an 1-β-Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose. 10 g Aceto-bromcellobiose, 4.95 g 1-β-Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose und 2 g Quecksilberacetat. Nach Aufarbeitung wie bei Versuch I wird der Rückstand mit 60 ccm Alkohol aufgeköcht und heiß abgesaugt. Das Ungelöste beträgt 1 g. Reduktionsvermögen nur in Spuren.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.47^\circ \times 7.3874/0.2262 \times 1.468 = +10.4^\circ, \text{ in Chloroform.}$$

Das Filtrat gibt beim Stehen eine zweite Krystallisation (3 g) mit folgenden Eigenschaften:

0.2000 g Stbst.: 2.5 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0079 g Glykose = 3.95% des Reduktionsvermögens der Glykose.

$$[\alpha]_D^{20} = +1.13^\circ \times 7.3752/0.2194 \times 1.466 = +25.90^\circ, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch IIIb. Wiederholung von Versuch IIIa, ohne Trennung der beiden Fraktionen. Erhalten 4.6 g = 34.3% d. Th. Das Präparat zeigt folgende Eigenschaften:

0.2206 g Stbst.: 3.0 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0093 g Glykose = 4.2%, bei Glykose = 100%.

$$[\alpha]_D^{21} = +0.67^\circ \times 7.370/0.1660 \times 1.465 = +20.3^\circ, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch IVa: Aceto-bromcellobiose + 1 Mol. und 10% Überschuß an 1-β-Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose. 10 g Aceto-bromcellobiose, 5 g 1-β-Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose, 2 g Quecksilberacetat. Der Rückstand wird in 5 ccm Chloroform + 70 ccm heißem Alkohol aufgeköcht und der Krystallisation überlassen. Erhalten 4 g Substanz vom Schmp. 230°.

$$[\alpha]_D^{23} = +1.02^\circ \times 7.3874/0.2226 \times 1.468 = +23.06^\circ, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch IVb: Wiederholung von Versuch IVa und Trennung des Rückstandes in 2 Fraktionen. Der Rückstand wird mit 70 ccm Alkohol aufgeköcht und heiß abgesaugt. Erhalten 1.8 g eines Präparates mit folgenden Eigenschaften:

0.199 g Stbst.: 0.9 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0028 g Glykose = 1.4%, bei Glykose = 100%.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.46^\circ \times 7.3654/0.1730 \times 1.464 = +13.3^\circ, \text{ in Chloroform.}$$

Die Mutterlauge gibt beim Stehen über Nacht 2.8 g einer Substanz mit folgenden Eigenschaften:

0.2010 g Stbst.: 3.7 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0115 g = 5.7% vom Reduktionsvermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{20} = +1.20^\circ \times 7.3746/0.2040 \times 1.466 = +29.6^\circ, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch V: Aceto-bromcellobiose + 1 Mol. und 10.3% Überschuß an 1-β-Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose. 10 g Aceto-bromcellobiose, 5.05 g 1-β-Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose und 2.0 g Quecksilberacetat. Aufarbeitung wie bei Versuch IVa. Erhalten 4.8 g = 35.8% d. Th. an einer Substanz mit folgenden Eigenschaften:

0.2018 g Stbst.: 1.7 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0053 g Glykose = 2.6%, bei Glykose = 100%.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.80^\circ \times 7.3468/0.2388 \times 1.460 = +16.8^\circ, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch VI: Aceto-bromcellobiose + 1 Mol. und 15% Überschub an 1- β -Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose. 10 g Aceto-bromcellobiose, 5.26 g 1- β -Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose und 2 g Quecksilberacetat. Der Rückstand wird in 15 ccm Chloroform gelöst, mit 60 ccm heißem Alkohol versetzt und der Krystallisation überlassen. Erhalten 5.2 g = 38.7% d. Th. an einer Substanz vom Schmp. 239⁰ und mit folgenden Eigenschaften:

$$[\alpha]_D^{20} = \dots 0.28^0 \times 7.3541 / 0.1924 \times 1.461 = -7.3^0, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch VII: Aceto-bromcellobiose + 1 Mol. und 20% Überschub an 1- β -Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose. 10 g Aceto-bromcellobiose, 5.5 g 1- β -Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose und 2 g Quecksilberacetat. Verarbeitung wie bei Versuch VI. Erhalten 5.5 g oder 41% d. Th. einer Substanz vom Schmp. 242⁰ und folgenden Eigenschaften:

0.2084 g Sbst.: 0.7 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0022 g = 1.0% vom Drehungsvermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{20} = \dots 0.42^0 \times 7.369 / 0.1868 \times 1.464 = -11.3^0, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch VIII: Aceto-bromcellobiose + 1 Mol. und 50% Überschub an 1- β -Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose. 8.75 g Aceto-bromcellobiose, 6 g 1- β -Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose und 1.9 g Quecksilberacetat und 90 ccm Benzol; Kochdauer 2 Stdn. Der Rückstand wird zunächst mit 35 ccm Methylalkohol aufgekocht, wobei die Substanz teilweise in Lösung geht. Nach völligem Erkalten wird abgesaugt und das Unlösliche aus 12 ccm heißem Chloroform + 60 ccm heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Erhalten 4 g = 34% d. Th. einer reduktions-freien Substanz vom Schmp. 244⁰.

$$[\alpha]_D^{20} = \dots 0.88^0 \times 5.032 / 0.2572 = -17.2^0, \text{ in Chloroform.}$$

2 g dieser Substanz wurden aus 20 ccm heißem Aceton unter Zusatz von 50 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei das reinste, bisher erhältliche Präparat von

Dekaacetyl-1- β -methyl- β -cellobiosido-6-glykose

gewonnen wurde. Dieses Präparat bildet lange, seidenglänzende Nadelchen, die der Oktaacetyl-cellobiose äußerlich und in der Löslichkeit sehr ähnlich sind. Die Substanz ist völlig reduktions-frei und zeigt den Schmp. 248–249⁰.

4.300 mg Sbst.: 7.770 mg CO₂, 2.260 mg H₂O. — 10.139 mg Sbst.: 2.428 mg AgJ.

C₂₀H₃₄O₂₆ (938.43). Ber. C 49.87, H 5.80, OCH₃ 3.31.

Gef. „ 49.28, „ 5.88, „ 3.16.

$$[\alpha]_D^{20} = \dots 0.71^0 \times 7.3538 / 0.1518 \times 1.463 = -23.53^0, \text{ in Chloroform.}$$

Dieselbe Verbindung läßt sich darstellen aus Gemischen der beiden Dekaacetyl-1- β methyl- α - bzw. - β -cellobiosido-6-glykosen, die noch ziemlich starke positive Drehung zeigen. Hier ist aber eine sehr große Zahl von fraktionierten Krystallisationen aus Aceton + Alkohol vorzunehmen, wenn man schließlich optisch reine Präparate gewinnen will. So mußte z. B. ein Präparat, das aus drei verschiedenen Fraktionen von $[\alpha]_D = +6^0$, $+8^0$ und $+11^0$ bestand, 14-mal umgelöst werden, bis eine einwandfreie und auch optisch reine Substanz erzielt war.

Dekaacetyl-1- β -methyl- α -cellobiosido-6-glykose.

100 g Aceto-bromcellobiose, 49.5 g (1 Mol. + 8.1% Überschub) 1- β -Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose und 20 g Quecksilberacetat werden mit 800 ccm

trocknem Benzol übergossen und 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Auswaschen und Verdampfen, wie bei Versuch I angegeben, wurde der Rückstand mit 600 ccm Alkohol aufgeköcht, heiß vom Unlöslichen (Substanz B) abgesaugt, mit 50 ccm heißem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat der Krystallisation überlassen, wobei Substanz C auskrystallisierte.

Substanz B wog 6.7 g, reduzierte nur in Spuren und zeigte $[\alpha]_D^{18} = +10.1^0$ in Chloroform.

Substanz C (35 g = 26% d. Th.) wies folgende Eigenschaften auf:

0.2136 g Sbst.: 2.4 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0076 g Glykose = 3.56% vom Reduktionsvermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{18} = +1.75^0 \times 7.3742 / 0.2906 \times 1.465 = +30.31^0, \text{ in Chloroform.}$$

34 g der Substanz C wurden mit 300 ccm eines Gemisches von 20 Vol.-Tln. Aceton + 80 Vol.-Tln. Alkohol 2 Stdn. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt. Nach dem Absaugen wurde noch mit 40 ccm desselben Lösungsmittels gewaschen. Das unlösliche Präparat erhielt die Bezeichnung I; die Mutterlauge wurde auf 50 ccm unter vermindertem Druck eingengt und über Nacht stehen gelassen. Dabei krystallisierten 5 g der Substanz X aus mit folgenden Eigenschaften:

0.2046 g Sbst.: 3.5 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0109 g Glykose = 5.3% bei Glykose = 100%.

$$[\alpha]_D^{19} = +1.70^0 \times 7.3556 / 0.2340 \times 1.462 = +36.55^0, \text{ in Chloroform.}$$

Das Präparat I wurde jetzt mit einem Gemisch aus 80 ccm Aceton und 12 ccm Alkohol 1 Stde. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt, wobei die Substanz II ungelöst zurückblieb. Die Mutterlauge gab nach dem Einengen unter vermindertem Druck auf 50 ccm beim Stehen über Nacht 3.7 g des krystallisierten Präparates XX mit folgenden Eigenschaften:

0.2030 g Sbst.: 3.9 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0122 g Glykose = 6.0% bei Glykose = 100%.

$$[\alpha]_D^{19} = +1.41^0 \times 7.356 / 0.2389 \times 1.462 = +29.7^0, \text{ in Chloroform.}$$

Die Substanz II wurde jetzt mit 150 ccm eines Gemisches aus 60% Aceton und 40% Alkohol 1 Stde. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt, wobei das Präparat III (6.5 g) ungelöst zurückblieb.

Reduktionsvermögen nicht vorhanden. Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{17} = +0.36^0 \times 7.3940 / 0.2064 \times 1.460 = +8.78^0, \text{ in Chloroform.}$$

Die Mutterlauge von III wurde unter vermindertem Druck eingengt und lieferte nach dem Stehen über Nacht die Krystallisation XXX (5.4 g) mit folgenden Eigenschaften:

0.2032 g Sbst.: 1.3 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0041 g Glykose = 2.0% vom Reduktionsvermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{19} = +0.97^0 \times 7.3754 / 0.2010 \times 1.466 = +24.28^0, \text{ in Chloroform.}$$

Sämtliche Fraktionen, die hier isoliert wurden, enthalten beträchtliche Mengen der gesuchten Verbindung, jedoch sind nebenbei unerwünschte reduzierende Substanzen vorhanden, von welchen sie nicht zu befreien sind. Deshalb wurden die folgenden Versuche mit der Fraktion III angestellt, die kein Reduktionsvermögen besaß und rund 60% der gesuchten Substanz enthielt: 5.9 g dieser Fraktion wurden mit 30 ccm eines Gemisches aus 80% Aceton und 20% Alkohol 1.5 Stdn. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt und mit 20 ccm desselben Lösungsmittels nachgewaschen. Das Unlösliche wog

2 g und zeigte $[\alpha]_D^{20} = -6.41^{\circ}$ in Chloroform. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck auf 10 ccm eingeeengt und mit 20 ccm heißem Alkohol versetzt. Beim Stehen über Nacht krystallisierte das Präparat I, aus. Erhalten 1.65 g.

$$\alpha_D^{20} = +0.36^{\circ} \times 7.391 / 0.0912 \times 1.469 = +19.86^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Dieses Präparat wird mit 20 ccm einer 60% Aceton und 40% Alkohol enthaltenden Flüssigkeit 2 Stdn. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt, dann abgesaugt und mit 10 ccm desselben Lösungsmittels nachgewaschen, wobei 0.5 g Unlösliches mit $[\alpha]_D = +13.5^{\circ}$ zurückbleiben. Die Mutterlauge wird unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand in 15 ccm heißem Alkohol gelöst. Daraus krystallisiert das Präparat L₂ (0.8 g) aus. Es schmilzt bei 235°, besitzt kein Reduktionsvermögen, zeigt eine größere Löslichkeit in sämtlichen Lösungsmitteln als die isomere β -Verbindung und weist folgende Erkennungs-Merkmale auf:

12.872 mg Sbst.: 2.99 mg AgJ.

$C_{30}H_{54}O_{26}$ (938.43). Ber. OCH_3 3.31. Gef. OCH_3 3.10.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.45^{\circ} \times 7.3884 / 0.1022 \times 1.468 = +22.16^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Diese Substanz ist analytisch und, was den Schmelzpunkt betrifft, schon die reine, gesuchte Verbindung; sie ist aber optisch noch nicht genügend rein. Das Präparat kann auf demselben Wege weiter gereinigt werden, nämlich durch Schütteln mit 40% Aceton enthaltendem Alkohol, wobei ein schwerlöslicher Anteil erhalten wird mit $[\alpha]_D = +19.61^{\circ}$ und eine leichter lösliche, optisch ebenfalls genügend reine Fraktion, die folgende Drehung zeigt:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.53^{\circ} \times 7.3784 / 0.1018 \times 1.466 = +26.23^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Untersuchung der Mutterlaugen der Substanz C: Die Mutterlaugen wurden auf 150 ccm eingeeengt. Beim Stehen über Nacht krystallisieren 3.3 g Substanz aus, die das hohe Reduktionsvermögen von 18.3% zeigen. Da das Filtrat auch beim Stehen keine krystallisierte Substanz mehr ausscheidet, wird es in Wasser gegossen, wobei das unlösliche Präparat E durch Zentrifugieren in einer Menge von 66 g gewonnen wird. Das Reduktionsvermögen beträgt 2.7%, das Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = +43.7^{\circ}$ in Chloroform. Wird dieses Präparat acetyliert, so entsteht daraus eine ebenfalls amorphe Substanz mit 4.3% Reduktionsvermögen, $[\alpha]_D = +46.4^{\circ}$ in Chloroform und 2.00% Methoxyl. Dies deutet darauf hin, daß in diesem Gemisch bedeutende Mengen der Dekaacetyl-1-methyl- α -cellobiosido-6-glykose vorhanden sind, die aber wegen der ungünstigen Löslichkeits-Verhältnisse nicht herauszupräparieren sind.

Behandlung der Fraktion XXX der Substanz C mit Titan-tetrachlorid: Bildung von Aceto-chlorcellobiose.

Diese Fraktion mit $[\alpha]_D^{18} = +24.3^{\circ}$ in Chloroform und 2% Reduktionsvermögen enthält schon über 90% Dekaacetyl-1- β -methyl- α -cellobiosido-6-glykose. 5 g der Substanz werden in 60 g alkohol-freiem Chloroform gelöst, mit einer Lösung von 1.5 g Titan-tetrachlorid in 22.7 g Chloroform versetzt, 6 Stdn. unter Chlorcalcium-Verschluß am Rückfluß gekocht, dann auf Eis gegossen, mit Wasser gewaschen, die Chloroform-Lösung getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand in 30 ccm Alkohol aufgenommen. Nach dem Stehen über Nacht wird die Krystallisation abge-

saugt, gewaschen und getrocknet. Erhalten 1.65 g Krystalle vom Schmp. 181.5°.

0.3024 g Sbst.: 4.1 ccm n_{10} -AgNO₃-Lösg.

Aceto-chlorcellobiose, C₂₆H₃₆O₁₇Cl (652.74). Ber. Cl 5.43. Gef. Cl 4.8.

$$[\alpha]_D^{19} = +2.88^\circ \times 7.3704 / 0.2148 \times 1.465 = +67.45^\circ, \text{ in Chloroform.}$$

Für reine Aceto-chlorcellobiose findet man⁵⁾ $[\alpha]_D^{20} = +71.70^\circ$ angegeben.

Behandlung der Dekaacetyl-1-β-methyl-β-cellobiosido-6-glykose mit Titan-tetrachlorid: 1. 2 g der obigen Substanz werden in 24 g absol., alkohol-freiem Chloroform mit 0.6 g Titan-tetrachlorid in 6 ccm Chloroform versetzt und unter Chlorcalcium-Verschluß 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, dann, wie bei der Behandlung der Fraktion XXX mit Titan-tetrachlorid oben angegeben, weiter verarbeitet. Der Rückstand wird mit Äther verrieben, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 0.7 g Krystalle vom Schmp. 180–181°.

0.2904 g Sbst.: 4.02 ccm n_{10} -AgNO₃-Lösg.

Aceto-chlorcellobiose, C₂₆H₃₆O₁₇Cl (652.74). Ber. Cl 5.43. Gef. Cl 4.91.

$$[\alpha]_D^{18} = +1.38^\circ \times 7.3580 / 1.4716 \times 0.1054 = +65.5^\circ, \text{ in Chloroform.}$$

2. Wiederholung von Versuch 1 mit den doppelten Substanzmengen. Erhalten 1.2 g.

0.3100 g Sbst.: 4.02 ccm n_{10} -AgNO₃-Lösg.

Aceto-chlorcellobiose. Ber. Cl 5.43. Gef. Cl 4.60.

$$[\alpha]_D^{18} = +2.00^\circ \times 14.6286 / 1.4628 \times 0.3076 = +65.02^\circ, \text{ in Chloroform.}$$

Dekaacetyl-1-α-äthyl-β-cellobiosido-6-glykose.

3.4 g der Aceto-bromverbindung des Trisaccharids⁶⁾ werden in Gegenwart von 0.48 g Quecksilberacetat (12% weniger als die theoret. Menge), 0.32 g absol. Äthylalkohol (100% Überschuß) und 30 ccm trockenem Benzol 1/2 Stde. am Rückflußkühler gekocht, 4-mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt, mehrmals mit Alkohol verdampft und der Rückstand 2-mal aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 1.3 g Krystalle vom Schmp. 210°. Nach noch 2-maligem Umkrystallisieren steigt der Schmp. auf 212°.

0.3052 g Sbst.: 2.10 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0065 g Glykose = 2.1% vom Reduktionsvermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{18} = +0.72^\circ \times 14.6370 / 1.4637 \times 0.3046 = +23.64^\circ, \text{ in Chloroform.}$$

Die Untersuchungen wurden mit materieller Unterstützung der „Rockefeller Foundation“, der Széchenyi-Gesellschaft und der Ungarischen Akademie der Wissenschaften ausgeführt, wofür wir bestens danken.

⁵⁾ D. H. Brauns, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2776 [1926].

⁶⁾ B. Helferich u. H. Bredereck, A. 465, 176 [1928].