

Die 3. Fraktion ergab wieder das gleiche Semicarbazon vom Schmp. 240.5° und erwies sich beim Zusammenschmelzen als reines Cedrenon-Semicarbazon.

Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation wurde mit Phthalsäureanhydrid zerlegt; die einzelnen Fraktionen waren folgende:

	Sdp. <sub>16</sub>	$d^{15}$	$\alpha_D$
1. 6 g ...	158—158.5°	1.0067	—77° 20'
2. 9 g ...	158.5—162°	1.0102	—78° 20'
3. 20 g Rückstand.			

Aus Fraktion 1 und 2 wurde wieder das gleiche Semicarbazon vom Schmp. 240° erhalten. Das Cedren aus Cedrol liefert also genau so wie das natürliche Cedren nur ein einziges Keton.

Cedren aus Cedrenon-Semicarbazon: 30 g Semicarbazon vom Schmp. 240.5° wurden nach Wolff-Kishner mit einer Auflösung von 3 g Natrium in 40 g absol. Alkohol 8½ Stdn. auf 180° erhitzt. Die Wasserdampf-Destillation ergab Fraktionen mit folgender optischer Drehung:

$$1. \alpha_D = -53^\circ, 2. \alpha_D = -53^\circ, 3. \alpha_D = -12^\circ.$$

Nach Auswaschen mit Säure wurde 4-mal über Natrium destilliert; wir erhielten folgende Drehungswinkel:

$$1. \alpha_D = -58^\circ 40', 2. \alpha_D = -59^\circ 20', 3. \alpha_D = -62^\circ 40', 4. \alpha_D = -62^\circ 40'.$$

Erhalten wurden schließlich 6.5 g Cedren mit folgenden Eigenschaften:  $d^{15} = 0.9286$ ,  $\alpha_D = -62^\circ 40'$ ,  $n_D^{20} = -1.49478$ ; der Rest bestand aus Harz und stickstoff-haltigen Produkten.

Daraus wurde durch Oxydation mit Chromsäure Cedrenon ( $\alpha_D = -70^\circ 40'$ ,  $d^{15} = 1.0206$ ) erhalten, welches das Semicarbazon vom Schmp. 240.5° gab.

Kennzahlen des nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Cedrens:

Herkunft	$d^{15}$	$\alpha_D$	$n_D^{20}$
aus Cedrol .....	0.9340	—85° 00'	1.49817
aus Semicarbazon .....	0.9286	—62° 40'	1.49478
aus Cedrenen .....	0.9362	—60° 30'	1.49809

### 238. Géza Zemplén und Arpád Gerecs: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Aceto-halogenzucker, VI. Mitteil.: Synthese von Gentiobiose- und Cellobiosido-6-glykose-Derivaten }.

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

(Eingegangen am 20. April 1931.)

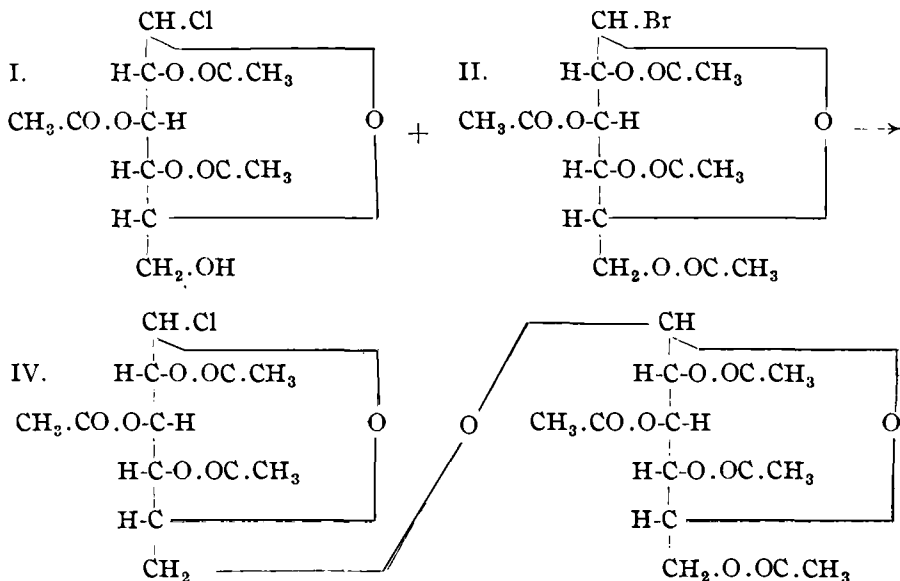
Die schönen Synthesen von Helferich haben gezeigt, wie man mit Hilfe der Trityl-Methode in 6-Stellung freie Glykose-Derivate erhalten kann, die dann durch Kuppelung mit Aceto-halogenverbindungen in Gegenwart von Silberoxyd zu zahlreichen Oligosacchariden führten.

Das aus Triacetyl-laevogykosan mit Titan-tetrachlorid leicht gewinnbare 1- $\alpha$ -Chlor-2,3,4-triacetyl-*d*-glykose (I)<sup>2)</sup> hat sich für Synthesen dieser

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: Géza Zemplén, Zoltán Bruckner u. Arpád Gerecs, B. 64, 744 [1931].

<sup>2)</sup> Géza Zemplén u. Zoltán Csürös, B. 62, 993 [1929].

Art als sehr geeignet erwiesen. Die Chlorverbindung ist in stände, in Gegenwart von Quecksilberacetat mit Aceto-bromglykose (II) und Aceto-bromcellobiose (III) in Benzol-Lösung leicht und in guter Ausbeute die Aceto-chlorgentiobiöse (IV) bzw. die Aceto-chlorverbindung der  $\beta$ -6-Cellobiosido-glykose (V) in einer einzigen Operation zu geben, da die Kuppelung am freien Hydroxyl des Kohlenstoffatoms 6 bedeutend rascher erfolgt als die Abspaltung des Chlors aus der 1-Chlor-triacetyl-glykose.



Über die Zwischenstufen dieser Reaktion ist uns bisher wenig bekannt; doch konnten wir feststellen, daß bei der Kuppelung der 1-Chlor-triacetyl-glykose mit Aceto-bromcellobiose zunächst eine Abspaltung des Broms aus der Aceto-bromcellobiose erfolgt, denn die nach 1, 3 bzw. 9 Min. isolierbaren Zwischenprodukte sind halogen-arm und hochreduzierend und ihr Halogen-Gehalt wächst mit dem Fortschreiten der Kochdauer an.

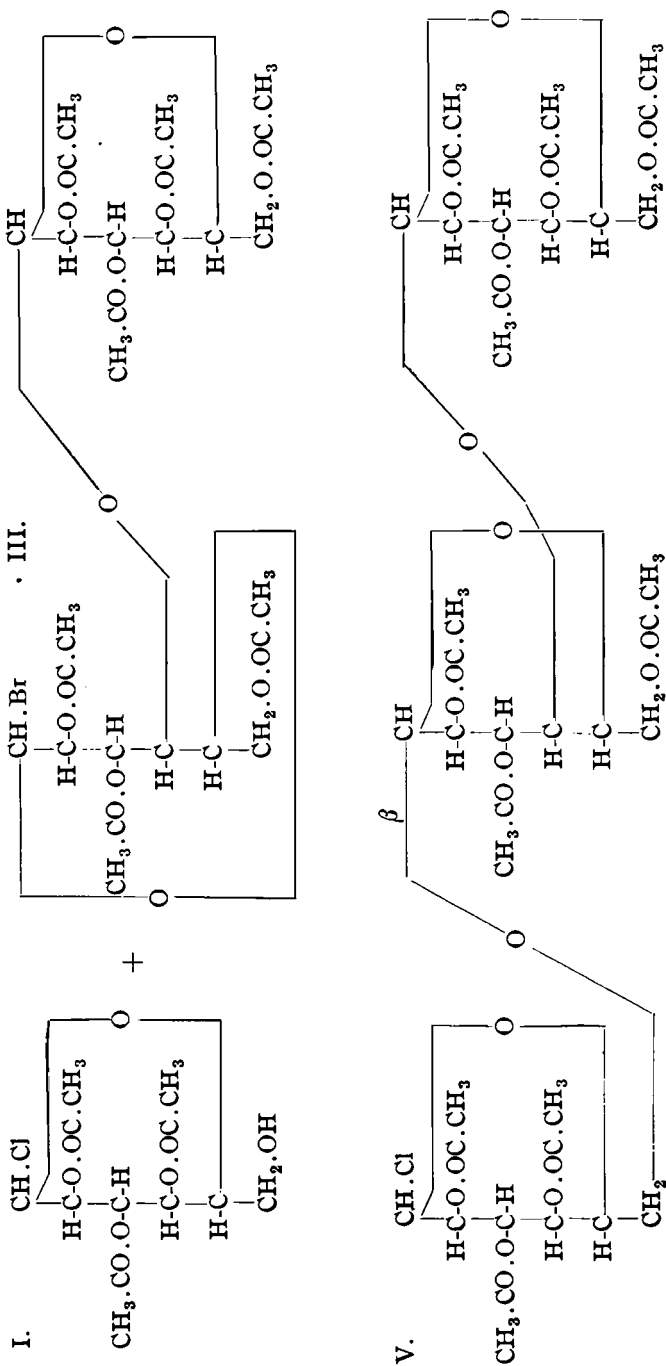
Man kann zu Derivaten der  $\beta$ -6-Cellobiosido-glykose auch so gelangen, daß man die 1-Chlor-triacetyl-glykose zunächst mit Quecksilberacetat umsetzt und das entstehende Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -1.2.3.4-Tetraacetyl-glykose (VI) mit Aceto-bromcellobiose (III) kuppelt. Dabei ist die Isolierung der als Zwischenprodukte entstehenden Tetraacetylverbindungen gar nicht nötig, sondern man kann in einem Arbeitsgang zu einem Gemisch der  $\alpha$ - $\beta$ -Hendekaacetate der  $\beta$ -6-Cellobiosido-glykose (VII) gelangen, und zwar mit guter Ausbeute.

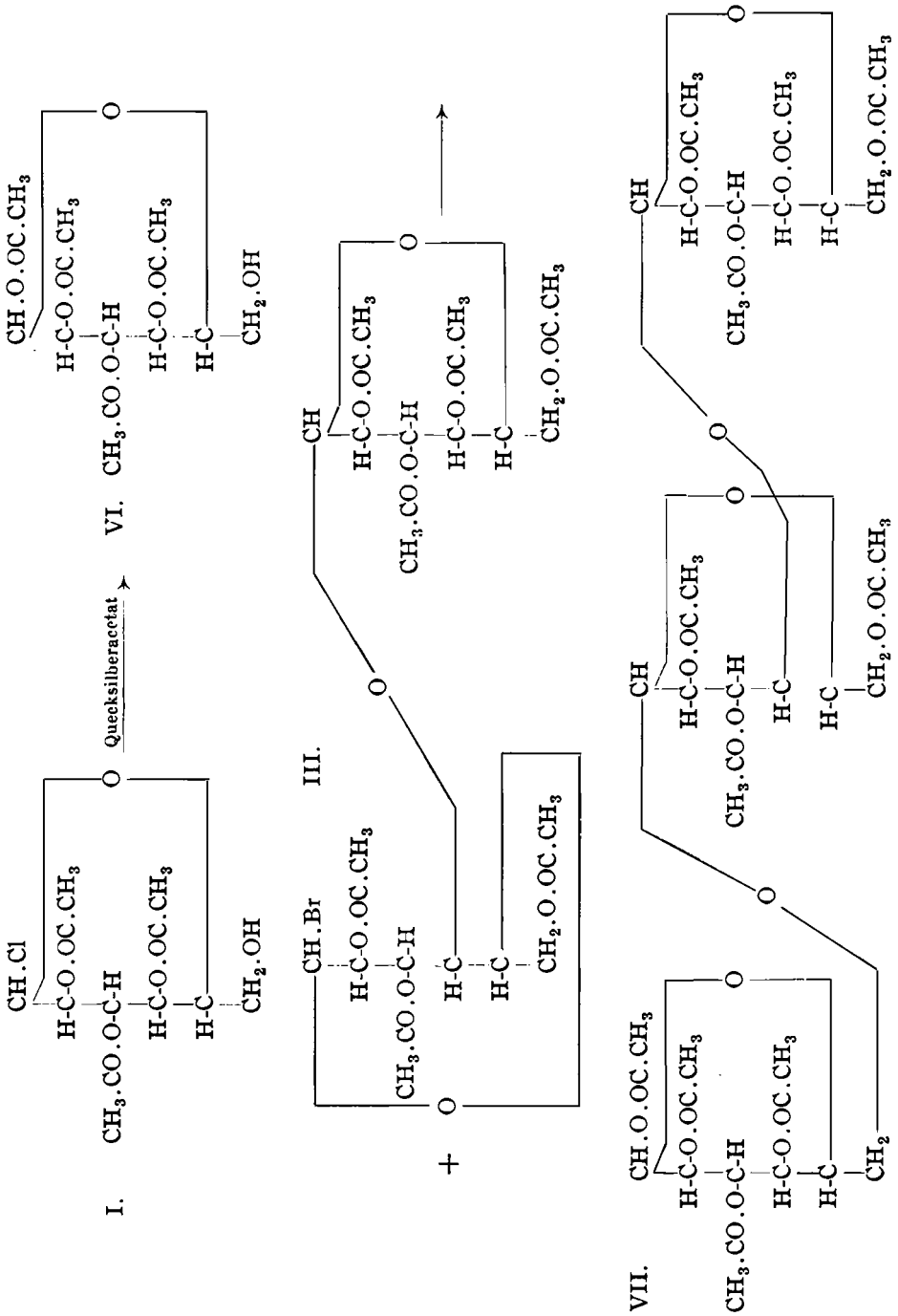
Das Produkt gibt beim Verseifen das von Helferich und Schäfer<sup>3)</sup> beschriebene Trisaccharid und läßt sich in die entsprechende Aceto-bromverbindung<sup>4)</sup> überführen.

Zu diesen Versuchen benötigten wir größerer Mengen Laevoglykosan, die wir nach der Pictetschen Methode durch Vakuum-Destillation der Stärke

<sup>3)</sup> A. 450, 232 [1926].

<sup>4)</sup> Helferich u. Bredereck, A. 465, 176 [1928].





erhielten und sofort als Rohprodukt in die Triacetylverbindung umwandelten. Wir haben die Darstellung des Triacetyl-laevoglykosans so beschrieben, daß man sich dieses Ausgangsmaterial ohne besondere Mühe in Mengen von mehreren Kilogramm beschaffen kann. Die ältere Vorschrift<sup>5)</sup> zur Bereitung der  $\alpha$ -1-Chlor-2.3.4-triacetyl-glykose wurde auf Grund von verschiedenen Beobachtungen wesentlich geändert, da die überaus großen Mengen Titanchlorid, die bei Verwendung von mit Chlorcalcium getrocknetem Chloroform nötig sind, dadurch vermindert werden konnten, daß jetzt gewöhnliches alkohol-haltiges Chloroform benutzt wird. Gleichzeitig stellten wir auch die entsprechende  $\alpha$ -1-Brom-2.3.4-triacetyl-glykose aus Triacetyl-laevoglykosan mit Hilfe von Titan-tetrabromid dar.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Triacetyl-laevoglykosans (nach Versuchen von Johann Erdélyi).

Man stellt einen Vakuum-Destillationsapparat zusammen aus 2 möglichst dickwandigen Fraktionierkolben aus „Duran“-Glas zu  $\frac{1}{2}$  l Inhalt, versieht sie mit Korkstopfen und schützt die Korke durch dicke Asbestpappen vor dem Anbrennen. Dann füllt man den zu erwärmenden Fraktionierkolben mit 300 g Weizenstärke (in Stücken, sog. Strahlen-Stärke), verbindet die Vorlage mit der Wasserstrahl-Pumpe, und beginnt nach erfolgter Evakuierung des Apparates, mit einer großen Gasflamme langsam zu erwärmen; darauf stellt man die Flamme so, daß sie die ganze Oberfläche des Kolbens gleichmäßig bedeckt und erwärmt mit einer zweiten Flamme besonders den Hals des Kolbens, um dort eine rasche Verkohlung zu erreichen und dadurch ein Überschäumen zu verhindern. Die Destillation dauert  $\frac{3}{4}$ —1 Stde., und der Inhalt des Kolbens muß völlig verkohlt sein, sonst entstehen erhebliche Verluste an Laevoglykosan. Man vereinigt die Destillate aus 4 Chargen von 300 g Weizenstärke und dampft sie unter vermindertem Druck aus einem Bad von 50° möglichst stark ein. Der Rückstand wird in 300 ccm warmem Aceton gelöst und in einem mit Kork geschlossenen Erlenmeyer-Kolben über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedene gelbbraune Krystallisation von Roh-Laevoglykosan wird stark abgesaugt und mit 40—50 ccm Aceton gewaschen, dann über Nacht in einem mit Schwefelsäure gefüllten Vakuum-Exsiccator aufbewahrt.

Das trockene Rohprodukt beträgt 300—350 g, es ist direkt zur Darstellung von reinem Triacetyl-laevoglykosan anwendbar. Zur Acetylierung werden 120 g Roh-Laevoglykosan mit 120 g wasser-freiem Natriumacetat und 480 ccm Essigsäure-anhydrid unter wiederholtem Schütteln auf dem Wasserbade gelöst und  $\frac{1}{2}$  Stde. weiter erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird in 2.5 l Wasser von 30—40° eingerührt, wobei das Triacetyl-laevoglykosan in Lösung geht und harzige Substanzen sich ausscheiden. Um letztere zu entfernen, wird ein Trichter mit einem entsprechend großen Watte-Bausch versehen und die Flüssigkeit filtriert, wobei sämtliches Harz von der Watte zurückgehalten wird und vollkommen klare, hell gelbbraun gefärbte Lösungen zu gewinnen sind, aus welchen nach dem Stehen über Nacht eine Krystalli-

<sup>5)</sup> G. Zemplén u. Z. Csürös, B. 62, 993 [1929].

sation von Triacetyl-laeovoglykosan gewonnen wird. Dieses Produkt läßt sich durch 1-maliges Umkrystallisieren aus rund 8 Tln. heißem Wasser (berechnet auf die nasse, abgesaugte Substanz) unter Zusatz der nötigen Menge Tierkohle in ein farbloses, vollkommen reines Präparat umwandeln, das ohne weiteres zur Darstellung der unten zu beschreibenden Halogenverbindungen geeignet ist. Die Mutterlaugen der ersten Triacetyl-laeovoglykosan-Krystallisation werden mit Chloroform 4-mal ausgeschüttelt (250 ccm Chloroform auf 3 l Mutterlauge), die Chloroform-Lösungen eingedampft und der Rückstand 2-mal aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, wodurch ebenfalls ein vollkommen reines Produkt zu erhalten ist. Die Mutterlaugen der Reinprodukte enthalten noch rund 20% des Triacetyl-laeovoglykosans, das mit Chloroform ausgeschüttelt und nach Verdampfen des Lösungsmittels durch 1-maliges Umkrystallisieren rein zu gewinnen ist. Zahlreiche Versuche ergaben im Mittel 2.5 kg reines Triacetyl-laeovoglykosan aus 10 kg Weizenstärke.

#### Neue Darstellung der $\alpha$ -1-Chlor-2.3.4-triacetyl-*d*-glykose.

100 g Triacetyl-laeovoglykosan vom Schmp. 110° werden in 1 l käuflichem, rund 1% Alkohol enthaltendem Chloroform gelöst und 140 g (2 Mol. = 132 g) Titan-tetrachlorid auf einmal zugegossen. Es erscheint ein gelbes Additionsprodukt. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Umschwenken sofort unter einem mit Chlorcalcium-Verschluß versehenen Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt, wobei nach 10–15 Min. unter starker Chlorwasserstoff-Entwicklung Lösung des Niederschlages erfolgt und die zunächst hellgelbe Lösung allmählich etwas dunkler wird. Nach insgesamt  $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen wird auf Eis gegossen, die Chloroform-Lösung mit Eiswasser 4–5-mal säure-frei gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, dann mit Kohle geklärt und das Filtrat unter vermindertem Druck bei 40° auf 160 ccm eingengt. Diese Lösung wird mit 200 ccm warmem, zwischen 80° und 100° siedendem Benzin versetzt, woraus sich beim Erkalten die Substanz in wohl ausgebildeten farblosen Krystallen ausscheidet. Am folgenden Tage wird die Krystallisation abgesaugt, mit Chloroform + Benzin (1 : 10) gewaschen und bei 35–40° getrocknet. Erhalten 56 g oder 50% d. Th. einer Substanz vom Schmp. 124–125°.

0.2066 g Sbst.: 6.4 ccm  $n_{10}^2$ -AgNO<sub>3</sub>-Lsg.

Chlor-triacetyl-glykose, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>Cl (324.60). Ber. Cl 10.92. Gef. Cl 10.98.

$[\alpha]_D^{20} = +6.63^\circ \times 10/0.3504 = +189.2^\circ$ , in Chloroform.

#### $\alpha$ -1-Brom-2.3.4-triacetyl-glykose.

50 g Triacetyl-laeovoglykosan werden in 400 ccm gewöhnlichem Chloroform gelöst und 135 g (2 Mol. = 127.5 g) Titan-tetrabromid in 100 ccm alkohol-freiem absol. Chloroform zugesetzt, wobei ein blutrotes Additionsprodukt auftritt, dann unter Chlorcalcium-Verschluß am Rückflußkühler  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht, wobei besonders im Anfang Bromwasserstoff entweicht. Jetzt wird auf Eis gegossen und die Chloroform-Schicht mit Eiswasser säure-frei gewaschen (4–5-mal). Die hellgelbe Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet, mit Kohle geklärt und das Filtrat unter vermindertem Druck auf 80 ccm eingengt; dann werden 150–200 ccm warmes Benzin (Sdp. 80–100°) zugesetzt. Sofort beginnt die Krystallisation der Ver-

bindung in derben Nadeln. Diese werden abgesaugt und im Vakuum-Exsiccator über Paraffin und Natronkalk getrocknet. Erhalten 32.5 g = 50.8% d. Th.

0.2032 g Subst.: 5.50 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lsg.

Brom-triacetyl-glykosc, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>Br (369.08). Ber. Br 21.65. Gef. Br 21.63.

$[\alpha]_D^{19} = +5.90^{\circ} \times 10/0.2714 = +217.4^{\circ}$ , in Chloroform.

Die Substanz bildet wohlausgebildete, farblose, dicke, zu Drusen verwachsene Nadeln, die beim Erwärmen im Capillarrohr sich bei 126–127<sup>o</sup> zersetzen. Sie zeigt ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse wie die entsprechende Chlorverbindung und läßt sich mit Methylalkohol und Silbercarbonat in  $\beta$ -1-Methyl-2.3.4-triacetyl-*d*-glykose vom Schmp. 133–134<sup>o</sup> und  $[\alpha]_D = -16.0^{\circ}$  in Chloroform, überführen.

#### Aceto-chlorgentiobiose.

16.4 g Aceto-bromglykose ( $1/25$  Mol.), 14.4 g 1-Chlor-2.3.4-triacetyl-glykose ( $1/25$  Mol. + 10%) und 6.10 g Mercuriacetat ( $1/50$  Mol. – 3%) werden mit 200 ccm absol. Benzol unter fortwährendem Schütteln auf 50<sup>o</sup> erwärmt und 20 Min. zwischen 50<sup>o</sup> und 53<sup>o</sup> gehalten, wobei vollständige Lösung erfolgt. Jetzt läßt man unter Chlorcalcium-Verschuß 4 Tage bei Zimmer-Temperatur stehen. Man wäscht jetzt 2-mal mit Wasser, trocknet die Benzol-Lösung mit Chlorcalcium und dampft das Filtrat bei 40<sup>o</sup> unter vermindertem Druck zu einem dicken Öl ein. Man schüttelt jetzt den Rückstand mit 100 ccm Äther durch. Dabei tritt zunächst Lösung ein, dann beginnt nach einigen Minuten eine kräftige Krystallisation der Aceto-chlorgentiobiose. Nach einigen Stunden wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 11.9 g = 45.6% d. Th. Die Substanz bildet farblose Krystalle vom Schmp. 136.5–137<sup>o</sup> und besitzt sämtliche Eigenschaften der Aceto-chlorgentiobiose.

0.3032 g Subst.: 4.86 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lsg.

C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>O<sub>17</sub>Cl (652.74). Ber. Cl 5.43. Gef. Cl 5.68.

$[\alpha]_D^{19} = +2.45^{\circ} \times 10/0.2958 = +82.83^{\circ}$ , in Chloroform.

Das nach Hudson berechnete Drehungsvermögen ist:  $[\alpha]_D = +83.5^{\circ}$ , in Chloroform<sup>6)</sup>.

Daß es sich tatsächlich um Aceto-chlorgentiobiose handelt, wird bewiesen durch Überführung der Aceto-chlorverbindung in wäßrigem Aceton in ein Gemisch der beiden Heptaacetylverbindungen der Gentiobiose, das durch weitere Acetylierung ein Gemisch der beiden Oktaacetylverbindungen ergibt. Diese Oktaacetylverbindung läßt sich zu einer Lösung der freien Gentiobiose verseifen, die dasselbe Drehungsvermögen aufweist, wie eine mit Hilfe von Emulsin synthetisch dargestellte und durch nachträgliche Acetylierung gewonnene, optisch reine  $\beta$ -Oktaacetyl-gentiobiose<sup>7)</sup>, wie dies folgende Versuche beweisen:

33.5 g durch direkte Synthese gewonnene Aceto-chlorgentiobiose werden in 150 ccm Aceton gelöst, 10 ccm Wasser und 15 g Silbercarbonat zugesetzt und 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Absaugen von den Silbersalzen wird das Filtrat mit Tierkohle geklärt, unter ver-

<sup>6)</sup> E. Pacsu, B. 61, 1513 [1928].

<sup>7)</sup> Géza Zemplén, B. 48, 236 [1915].

mindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 30 ccm Essigsäure-anhydrid und 30 ccm absol. Pyridin 1 Stde. auf dem Wasserbade acetyliert, dann die Lösung unter vermindertem Druck stark eingengt und in Wasser gegossen. Bald erstarrt das acetylierte Produkt krystallinisch. Nach dem Stehen über Nacht wird es scharf abgesaugt und aus 150 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 26.8 g an dem Gemisch der Oktaacetylverbindungen (= 77% d. Th.) vom Schmp. 166--167° und folgendem Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D^{18} = +1.10^{\circ} \times 10/0.4016 = +27.39^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

2.0 g der gewonnenen Substanz werden nach der früher<sup>8)</sup> angegebenen Methode verseift, indem man in 5 ccm Chloroform unter starker Kühlung mit 0.1 g metallischem Natrium in 5 ccm absol. Methylalkohol versetzt, nach einigem Stehen mit Wasser durchschüttelt, mit Essigsäure ansäuert, die Chloroform-Schicht mehrmals mit Wasser ausschüttelt und die wäßrige Lösung auf 50 ccm auffüllt. Nach 1 Stde. beträgt das Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D^{18} = +0.19^{\circ} \times 50/1.0090 = +9.41^{\circ}, \text{ in Wasser.}$$

Ein genau in derselben Art ausgeführter Versuch ergab eine wäßrige Lösung, die nach 47-stdg. Stehen folgendes Drehungsvermögen zeigte:

$$[\alpha]_D^{18} = +0.20^{\circ} \times 50/1.0090 = +9.91^{\circ}, \text{ in Wasser.}$$

Unter ganz ähnlichen Bedingungen wurden je 2.0 g einer nach der Emulsin-Methode gewonnenen  $\beta$ -Oktaacetyl-gentiobiose verseift und folgende Drehung beobachtet:

I. Die wäßrige Lösung wurde nach 1 Stde. optisch geprüft:

$$[\alpha]_D^{18} = +0.20^{\circ} \times 50/1.0090 = +9.91^{\circ},$$

II. Die wäßrige Lösung wurde nach 47 Stdn. optisch geprüft:

$$[\alpha]_D^{18} = +0.18 \times 50/1.0090 = +8.92^{\circ}.$$

#### Dekaacetyl-1-chlor-6- $\beta$ -cellobiosido-glykose.

Synthese: 7.0 g Aceto-bromcellobiose ( $1/100$  Mol.), 4.9 g 1-Chlor-2.3.4-triacetyl-glykose ( $1/100$  Mol. + 50%) und 1.53 g Quecksilberacetat ( $1/200$  Mol. - 3%) werden mit absol. Benzol übergossen und unter Chlorcalcium-Verschluß  $1/4$  Stde. am Rückflußkühler gekocht. Dann wird 4-mal mit Wasser gewaschen, wobei man die Benzol-Lösung mit Chloroform verdünnen muß, denn sonst scheidet sich die schwerlösliche Substanz teilweise aus. Die Benzol-Chloroform-Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet, das Filtrat unter vermindertem Druck aus einem Bad von 40° verdampft und der Rückstand in 25 ccm Chloroform gelöst. Werden dann 40 ccm warmer Alkohol zugesetzt, so beginnt bald die Krystallisation der Verbindung, die zuletzt durch Eiskühlung vervollständigt wird. Es wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Erhalten 28.6% d. Th. an farblosen Nadelchen, die sich beim Erhitzen in der Capillare gegen 223--224° zersetzen. Sie zeigen der Aceto-bromcellobiose ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse, doch ist die Dekaacetyl-1-chlor-6- $\beta$ -cellobiosido-glykose in sämtlichen Lösungsmitteln schwerer löslich.

0.2994 g Sbst.: 3.44 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lsg.

C<sub>38</sub>H<sub>51</sub>O<sub>25</sub>Cl (942.87). Ber. Cl 3.76. Gef. Cl 4.07.

$$[\alpha]_D^{18} = +1.45^{\circ} \times 10/0.2998 = +48.37^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

<sup>8)</sup> Géza Zemplén, B. 59, 1258 [1926].



Die drei folgenden Versuche (1—3) beweisen, daß der Kuppelung der 1-Chlor-2.3.4-triacetyl-glykose mit Aceto-bromcellobiose zum Aceto-chlor-trisaccharid eine Umwandlung der Aceto-bromcellobiose in eine halogenfreie Verbindung vorangeht, denn die nach 1, 3 bzw. 9 Min. isolierbaren Zwischenprodukte sind halogen-arm und hochreduzierend, und ihr Halogen-Gehalt wächst mit dem Fortschreiten der Kochdauer.

Versuch 1: Wiederholung des Hauptversuchs, Kochdauer nach Beginn des Kochens 1 Min. Der Rückstand des ausgewaschenen und getrockneten Reaktionsgemisches wird mit 35 ccm Alkohol aufgeköcht und der Krystallisation überlassen. Erhalten 4.6 g Krystalle.

0.3010 g Sbst.: 0.59 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lsg. = 0.69% Cl.

0.2014 g Sbst.: 17.64 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub>-Lsg. = 0.0596 g Glykose = 29.6% vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

Versuch 2: Wiederholung des Versuchs 1 mit 3.5 g Chlor-triacetyl-glykose und einer Kochdauer von 3 Min. Das Reaktionsprodukt wird genau in der bei Versuch 1 angegebenen Art aufgearbeitet. Erhalten 4.9 g Krystalle.

0.3204 g Sbst.: 0.59 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lsg. = 0.65% Cl. — 0.1528 g Sbst.: 13.97 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub>-Lsg. = 0.0463 g Glykose = 30.3% vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$[\alpha]_D^{18} = +0.22^\circ \times 10/0.3132 = +7.03^\circ$ , in Chloroform.

Versuch 3: Wiederholung von Versuch 2, Kochdauer 9 Min. Erhalten 3.2 g Krystalle.

0.3166 g Sbst.: 1.68 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lsg. = 1.88% Cl.

$[\alpha]_D^{18} = +0.80^\circ \times 10/0.3016 = +26.53^\circ$ , in Chloroform.

Darstellung der vorigen Verbindung aus Hendekaacetyl-6- $\beta$ -cellobiosido-glykose mit Titan-tetrachlorid.

40 g des nächstfolgenden Trisaccharid-Derivates werden in 200 ccm absol. Chloroform gelöst, mit 8.8 g TiCl<sub>4</sub> versetzt und unter Chlorcalcium-Verschluß 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht; dann wird in Eiswasser gegossen, die Chloroform-Lösung säure-frei gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, unter vermindertem Druck auf 80 ccm eingengt und dann in mehreren Portionen insgesamt mit 200 ccm Äther versetzt. Die Krystallisation wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Erhalten 26.8 g (= 69% d. Th.) an farblosen Nadelchen vom Zers.-Pkt. 220—222°.

0.5366 g Sbst.: 5.39 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lsg. = 3.56% Cl.

$[\alpha]_D^{19} = +1.85^\circ \times 22.0694/1.4713 \times 0.6258 = +44.34^\circ$ , in Chloroform.

( $\alpha$ - und  $\beta$ -)Hendekaacetyl-6- $\beta$ -cellobiosido-glykose.

Man löst 65 g 1-Chlor-2.3.4-triacetyl-glykose in 1400 ccm absol. Benzol, setzt 48 g Quecksilberacetat zu und kocht am Rückflußkühler unter Chlorcalcium-Verschluß 1 Stde. im Wasserbade. Dann gibt man 105 g Aceto-bromcellobiose zu und kocht noch 1 Stde. weiter. Jetzt wird die Benzol-Lösung abgekühlt, 4-mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck verdampft, dann nach Zusatz von absol. Alkohol wiederholt verdampft, um das Benzol vollständig zu entfernen. Der Rückstand wird mit 500 ccm Methylalkohol ausgeköcht, wobei teilweise Lösung eintritt, dann über Nacht stehen gelassen, scharf abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen, schließlich mit 300 ccm Methylalkohol aufgeköcht, wobei nur teilweise Lösung erfolgt, und langsam abkühlen gelassen. Erhalten

58 g = 40% d. Th. Der Schmp. 226° steigt bei nochmaligem Umkrystallisieren aus der 15-fachen Menge heißem Methylalkohol auf 228—229°.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.04^{\circ} \times 22.0722/1.4715 \times 0.6440 = +0.93^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol wurde ein Präparat vom Schmp. 238° erhalten.

4.385 mg Stbst.: 7.915 mg CO<sub>2</sub>, 2.330 mg H<sub>2</sub>O.

Hendekaacetyl-6-cellobiosido-glykose, C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>O<sub>27</sub> (966.43).

Ber. C 49.67, H 5.63. Gef. C 49.23, H 5.95.

0.2036 g Stbst.: 13.58 ccm n<sub>10</sub>-KMnO<sub>4</sub>-Lsg. = 0.0449 g Glykose = 22.05% vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{20} = -0.32^{\circ} \times 14.7574/0.5280 \times 1.4757 = -6.06^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Die reine β-Hendekaacetylverbindung von Helferich und Schäfer<sup>9)</sup> zeigte einen korrigierten Schmp. von 245—247° und  $[\alpha]_D = -10.2$  bis  $10.4^{\circ}$  in Chloroform. Daß es sich aber tatsächlich um dasselbe Trisaccharid handelt, zeigt die Verseifung zum freien Zucker, sowie die Überführung in die Acetobromverbindung.

Die Verseifung geschah in Chloroform-Lösung mit Natriummethylat, wobei nach dem Eindampfen der wäßrigen Lösung und Behandeln des Rückstandes mit Methylalkohol bzw. Alkohol leicht der freie Zucker krystallisiert erhalten wird. Er besitzt die von Helferich und Schäfer angegebenen Eigenschaften und zeigt nach 20 Stdn. folgende Enddrehung:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.10^{\circ} \times 10/0.1420 = +7.04^{\circ}, \text{ in Wasser,}$$

und das Reduktionsvermögen war = 41.3% von dem der Glykose.

Aus dem freien Zucker läßt sich durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine krystallisierte β-Hendekaacetylverbindung mit folgenden Eigenschaften gewinnen:

0.2212 g Stbst.: 15.47 ccm n<sub>10</sub>-KMnO<sub>4</sub>-Lsg. = 23.2% vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{20} = -0.42^{\circ} \times 10/0.5150 = -8.15^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

#### Dekaacetyl-α-1-brom-6-β-cellobiosido-glykose.

Zur Darstellung kann man direkt von dem Gemisch des α- und β-Acetats des Trisaccharids ausgehen: 20 g dieser Substanz werden in 100 ccm Chloroform gelöst, 50 ccm Bromwasserstoff in Eisessig zugegeben und 1½ Stdn. bei 0° aufbewahrt; dann wird die Chloroform-Lösung säure-frei gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und das Filtrat mit 100 ccm Äther versetzt, wobei bald die Krystallisation der Verbindung einsetzt, die durch Abkühlen vervollständig wird. Erhalten 11.2 g einer Substanz vom Zers.-Pkt. 205°.

0.9956 g Stbst.: 10.20 ccm n<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>-Lsg.

C<sub>38</sub>H<sub>51</sub>O<sub>25</sub>Br (987.33). Ber. Br 8.09. Gef. Br 8.19.

$$[\alpha]_D^{20} = +3.68^{\circ} \times 14.8120/1.4812 \times 0.5264 = +69.91^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Die von Helferich und Brederick<sup>10)</sup> beschriebene Acetobromverbindung schmilzt bei 209° und zeigt das  $[\alpha]_D = +63.8^{\circ}$  in Chloroform.

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

<sup>9)</sup> A. 450, 232 [1926].

<sup>10)</sup> A. 465, 176 [1928].