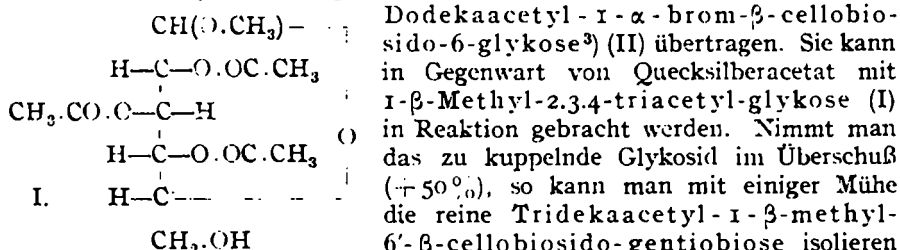


**398. Géza Zemplén und Árpád Gerecs: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Aceto-halogenzucker, VIII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Synthese der Tridekaacetyl-1- $\beta$ -methyl-6'- $\beta$ -cellobiosido-gentiobiase.**

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

(Eingegangen am 17. August 1931.)

In einer früheren Mitteilung wurde gezeigt<sup>2)</sup>, daß die Aceto-bromcellobiose in Gegenwart von Quecksilberacetat befähigt ist, mit 1- $\beta$ -Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose — je nach den Versuchs-Bedingungen — die Dekaacetylverbindung der 1- $\beta$ -Methyl- $\beta$ -cellobiosido-6-glykose oder der 1- $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -cellobiosido-6-glykose zu geben. Dieselbe Reaktion wurde jetzt auf die



(III). Die katalytische Verseifung mit Natriummethylat<sup>4)</sup> führt zu einem amorphen, weißen Pulver, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Verwendet man die Methyl-triacetyl-glykose nur in einem Überschuß von 10%, so kann man die Bildung von beträchtlichen Mengen des isomeren Tetrasaccharid-glykosids, der Tridekaacetyl-1- $\beta$ -methyl-6'- $\alpha$ -cellobiosido-gentiobiase (IV) nachweisen; jedoch konnten wir, trotz vieler Bemühungen, die Verbindung nicht in reinem Zustande isolieren. Sie zeigt wie, im allgemeinen die Derivate der  $\alpha$ -Reihe, eine viel schlechtere Krystallisationsfähigkeit, außerdem ist sie verunreinigt mit Substanzen von sehr ähnlichen Löslichkeits-Eigenschaften, so daß wir einstweilen auf ihre Reindarstellung verzichten mußten.

Die Versuche werden fortgesetzt.

**Beschreibung der Versuche.**

Tridekaacetyl-1- $\beta$ -methyl-6'- $\beta$ -cellobiosido-gentiobiase (III).

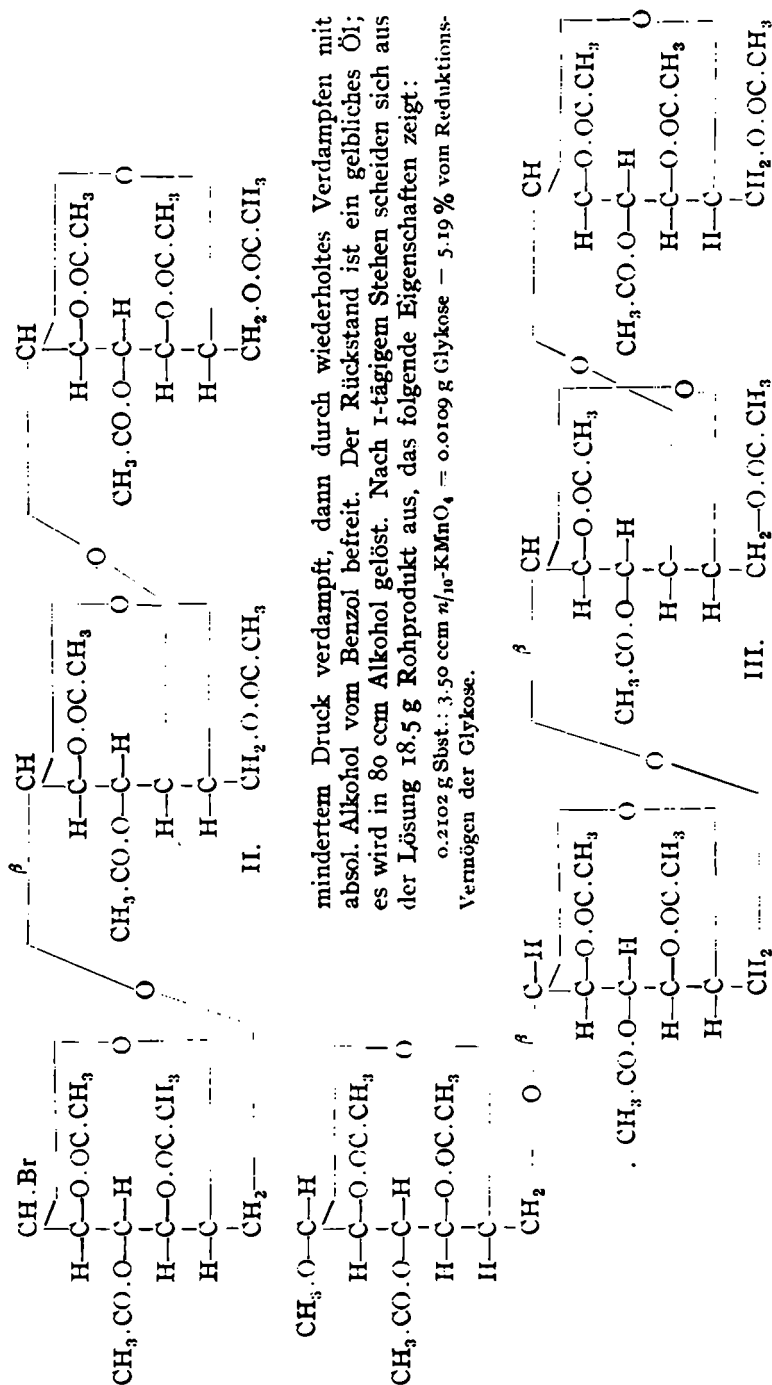
Man kocht in einem mit Chlorcalcium-Verschluß und Rückflußkühler versehenen Apparat 4 Stdn. ein Gemisch folgender Substanzen: 19.8 g Aceto-6- $\beta$ -cellobiosido-glykose (II, 2 Mol.), 9.6 g 1- $\beta$ -Methyl-triacetyl-glykose (I, 2 Mol. + 50% Überschuß) und 2.75 g Quecksilberacetat (1 Mol., 13%) mit 200 ccm absol. Benzol als Lösungsmittel. Bis auf eine ganz geringe Trübung geht alles in Lösung. Jetzt wird die Benzol-Lösung 4-mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter ver-

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: G. Zemplén u. Z. Bruckner, B. 64, 1852 [1931].

<sup>2)</sup> G. Zemplén u. A. Gerecs, B. 64, 744 [1931].

<sup>3)</sup> G. Zemplén u. A. Gerecs, B. 64, 1554 [1931].

<sup>4)</sup> G. Zemplén u. E. Pacsu, B. 62, 1613 [1929].



mindertem Druck verdampft, dann durch wiederholtes Verdampfen mit absol. Alkohol vom Benzol befreit. Der Rückstand ist ein gelbliches Öl; es wird in 80 ccm Alkohol gelöst. Nach 1-tägigem Stehen scheiden sich aus der Lösung 18,5 g Rohprodukt aus, das folgende Eigenschaften zeigt:

$n_{D,20}^{20} = 1,450$  ccm  $n_{D,10}^{10} \text{-KMnO}_4 = 0,0109$  g Glykose - 5,19 % vom Reduktionsvermögen der Glykose.

Das Rohprodukt wird mit 100 ccm Alkohol aufgeköcht, auf 40° abkühlen gelassen und abgesaugt. Es bleiben 8 g Krystalle auf dem Filter. Die Substanz zeigt folgendes Reduktionsvermögen:

0.2016 g Sbst.: 2.60 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -KMnO<sub>4</sub> = 0.0082 g Glykose  
= 4.07% vom Reduktions-Vermögen der Glykose.

Diese Substanz wird jetzt das erstemal mit 50, dann 3-mal mit je 30 ccm Alkohol ausgeköcht, heiß abgesaugt und mit 10 ccm heißem Alkohol ausgewaschen. Dabei wurden 4 Mutterlaugen erhalten, die der Reihe nach folgende Bezeichnung erhielten: A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>. Das Unlösliche wird Fraktion „B“ genannt. In den Mutterlaugen, die sämtlich genau untersucht wurden, verbleiben Substanzen mit höherem Reduktionsvermögen und geringer Drehung; z. B. zeigt die aus der Mutterlauge A<sub>1</sub> ausgeschiedene Krystallisation ein Reduktionsvermögen von 7.9% der Glykose und ein Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D^{20} = +3.8^{\circ}$  in Chloroform. Die Menge dieser Substanz war 2.2 g. Substanz „B“ (2.8 g) zeigte folgende Eigenschaften:

0.2004 g Sbst.: 0.40 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -KMnO<sub>4</sub> = 0.00124 g Glykose  
= 0.62% vom Reduktions-Vermögen der Glykose.

$[\alpha]_D^{20} = -10 \times 0.46\% / 0.3026 = -13.22^{\circ}$  in Chloroform.

Aus den zu den optischen Bestimmungen benützten Lösungen wurden durch Eindampfen unter vermindertem Druck die gelösten Stoffe wiedergewonnen.

Die Substanz „B“ wurde nunmehr in einem Gemisch von 10 ccm Aceton und 45 ccm Alkohol heiß gelöst und über Nacht stehen gelassen, wobei 2.1 g Krystalle mit folgenden Eigenschaften gewonnen wurden:

0.2164 g Sbst.: 0.48 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -KMnO<sub>4</sub> = 0.0015 g Glykose = 0.69% vom Reduktions-Vermögen der Glykose.

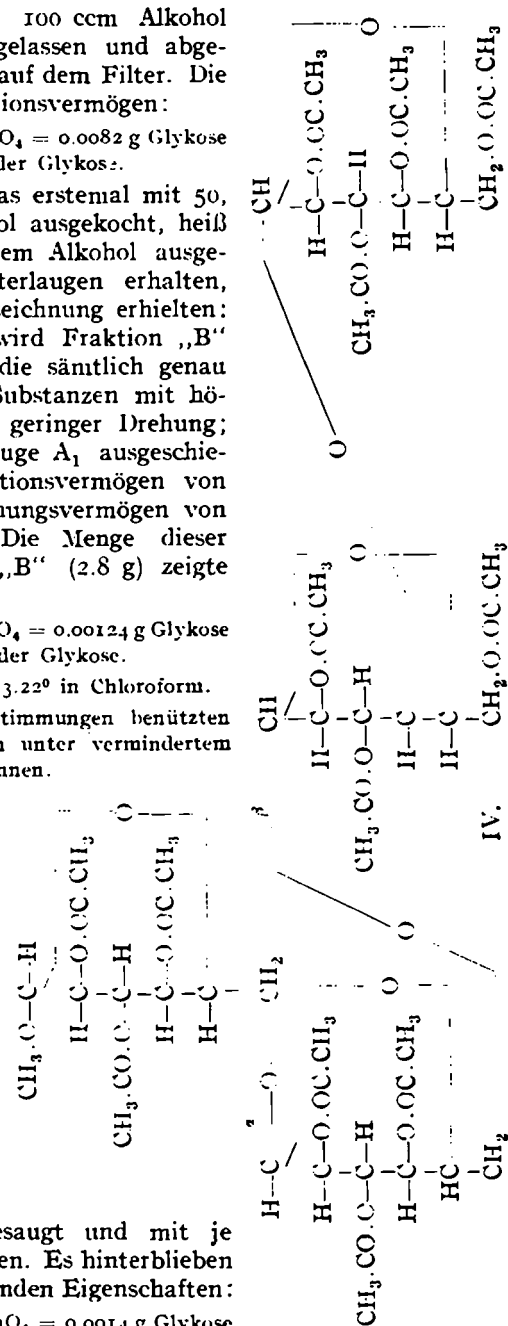
$[\alpha]_D^{20} = -10 \times 0.46\% / 0.3122 = -14.73^{\circ}$  in Chloroform.

Letztere Substanz wurde 2-mal nacheinander mit je 20 ccm Alkohol ausgeköcht, heiß abgesaugt und mit je 10 ccm heißem Alkohol gewaschen. Es hinterblieben unlöslich 1.9 g Krystalle mit folgenden Eigenschaften:

0.2556 g Sbst.: 0.45 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -KMnO<sub>4</sub> = 0.0014 g Glykose  
= 0.55% vom Reduktions-Vermögen der Glykose.

$[\alpha]_D^{20} = -10 \times 0.49\% / 0.2996 = -16.35^{\circ}$  in Chloroform.

Die weitere Reinigung erhöht das Drehungsvermögen der Substanz nicht mehr. Für die Analyse war aus einem heißen Gemisch von 8 ccm Aceton + 30 ccm Alkohol umkrystallisiert.



4.060 mg Sbst.: 7.51 mg CO<sub>2</sub>, 2.1 mg H<sub>2</sub>O. — 10.567 mg Sbst.: 1.868 mg AgJ.  
C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>O<sub>34</sub> (1226.56). Ber. C 49.89, H 5.75, CH<sub>3</sub>O 2.53. Gef. C 50.45, H 5.98, CH<sub>3</sub>O 2.34.

Die Substanz bildet farblose, feine Nadelchen, die beim Erhitzen in der Capillare bei 236–237° schmelzen. Sie zeigen ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse, wie die Dekaacetylverbindung der I-β-Methyl-β-cellobiosido-6-glykose.

Die Verseifung mit geringen Mengen Natriummethylat ergab bei wiederholtem Fällen der methylalkohol. Lösung mit absol. Alkohol ein in Wasser leichtlösliches, amorphes, farbloses Pulver, das nach dem Trocknen unter vermindertem Druck über Phosphorpenoxyd bei 100° schon bei 70° zu sintern begann und bei 100–110° schmolz.

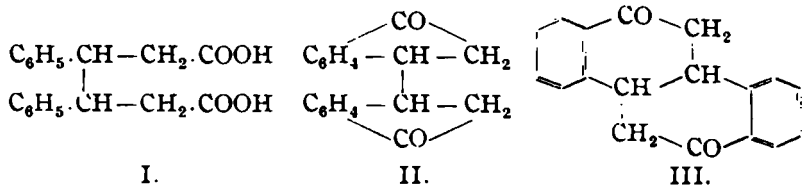
$$[\alpha]^{21} = -5.032 \times 0.58\% / 0.0962 = -30.34^{\circ} \text{ in Wasser.}$$

Die Arbeit wurde mit materieller Unterstützung der „Rockefeller Foundation“ und der „Széchenyi Gesellschaft“ ausgeführt, wofür wir bestens danken.

### 399. Julius von Braun und Gerhard Irmisch: Die relative Bildungs-Leichtigkeit von Ringen, III.: Neue Synthese des Chrysens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 12. August 1931.)

Wie früher<sup>1)</sup> an einfacheren Beispielen, und zwar an den Chloriden der Säuren C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CO<sub>2</sub>H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CO<sub>2</sub>H gezeigt worden ist, erfolgt die Angliederung eines Kohlenstoff-Sechsrings an den Benzol-Kern mit Hilfe der intramolekularen Friedel-Craftsschen Reaktion leichter als die Angliederung eines Fünf- und eines Siebentinges. Wir zogen daraus den Schluß, daß das Chlorid der β, β'-Diphenyl-adipinsäure (I.) beim Ringschluß mit AlCl<sub>3</sub> voraussichtlich nicht, wie dies auf den ersten Blick fast selbstverständlich erscheint, zum Bis-hydrindon (II), sondern zu dem kondensierter gebauten tetracyclischen Ringkörper III führen müsse,



in welchem das Kohlenstoffskelett des Chrysens (V) enthalten ist.

Die Untersuchung der Verhältnisse hier war deshalb von besonderem Interesse, weil die Diphenyl-adipinsäure bekanntlich in der *meso*- und in der *racem*. Form existiert, und für jede der beiden Formen auf Grund der Spannungs-Verhältnisse ein gleich leichter Ringschluß zu erwarten war.

<sup>1)</sup> B. 60, 2602 [1927], 61, 441 [1928]; A. 468, 258 [1929].