

fungen²⁶⁾. Wer sich der Vorstellung einer Waldenschen Umkehrung nicht anschließen will, braucht nur als erste Wirkung des Ferments einen anhydri-schen Aufbruch der Kette anzunehmen, auf den unter Wasser-Aufnahme die gleichberechtigte Bildung der α - oder β -Form folgt. Die Schar-dingerschen Amylosen sind solche (natürlich kettenförmigen²⁵⁾) Spaltstücke mit anhydri-schem Abschluß, deren Auftreten weniger befremdet, wenn man bedenkt, daß manche Glucoside mit verd. Alkalien in glatter Reaktion Laevoglucosan ergeben²⁷⁾. Aus denselben Gründen steht der anhydri-sche Zusammenbruch, den die Cellulose mit verschiedenen wasser-freien Säuren erleidet, mit der Vorstellung einer homogenen Kette in keiner Weise im Widerspruch.

Einige weitere Bemerkungen über die Beweisführung in der Poly-saccharid-Chemie sind der nächsten Abhandlung angefügt.

4. Karl Freudenberg und Willy Nagai: Die Synthese der Cellobiose¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Vorgetragen in d. Sitzung am 12. Dezember 1932 von K. Freudenberg; eingegangen am 29. Oktober 1932.)

Die Derivate der 1-Halogenosen, wie Aceto-bromglucose, Diaceton-mannose-1-chlorhydrin und andere, dienen bekanntlich zu Glykosid-Synthesen aller Art. Sie werden in Gegenwart Halogenwasserstoff abspaltender Mittel mit der alkoholischen Komponente umgesetzt. Dient als solche ein zweiter Zucker oder eines seiner Derivate, so lassen sich zwar dessen endständige Hydroxyle, das primäre und Halbacetal-Hydroxyl, verhältnismäßig leicht zur Umsetzung bringen; diese ist aber — wenn man von dem 2,3,6-Trimethyl-methylglucosid²⁾ absieht — erst zweimal an einem der sekundären Hydroxyle der Zucker-Kette gelungen. In einem Falle war es das 5-Hydroxyl des 1,2-Monaceton-glucose-6-bromhydrins, das sich mit Aceto-bromglucose umsetzen ließ, im anderen Falle Hydroxyl 2 oder 3 des 4,6-Benzal-methylglucosids³⁾. Das Gelingen der Reaktion wurde wohl mit Recht dem Umstande zugeschrieben, daß diese Hydroxyle trotz der Abdeckung der Hydroxyle 1 und 6 und anderer einigermaßen offen liegen.

Um so geeigneter mußte das Laevoglucosan, das 1,6-Anhydrid der Glucopyranose, erscheinen, dessen Hydroxyle 2, 3 und 4 unbesetzt sind. Aber der Anwendung stand die Schwierigkeit im Wege, daß Reaktions-gemische entstanden, die nicht krystallisierten, und daß kein Mittel vorlag, die 1,6-Bindung nach der Reaktion zu öffnen, ohne die entstandene Disaccharid-Bindung zu lösen. In warmer verd. Säure ist die Konstante der Aufspaltung von Laevoglucosan⁴⁾ nur 2-mal so groß wie die der Hydrolyse der Cellobiose⁵⁾ und nahezu so groß wie die der Maltose⁵⁾.

²⁶⁾ A. 494, 41 [1932].

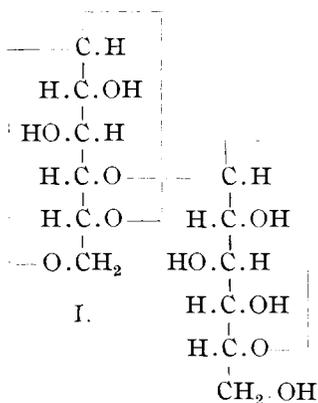
²⁷⁾ nach Tanret; vgl. ebenda, S. 52.

¹⁾ 23. Mittell. über Aceton-Zucker und andere Verbindungen der Kohlehydrate. Vorläuf. Mittell.: Naturwiss. 20, 578 [1932]. 22. Mittell.: B. 63, 1969 [1930] und A. 494, 63 [1932]. ²⁾ B. 63, 1961 [1930]; A. 494, 63 [1932].

³⁾ B. 61, 1750 [1928], 63, 1966 [1930].

⁴⁾ B. 63, 1521 [1930]. ⁵⁾ B. 61, 1738 [1928].

Die zweite Schwierigkeit läßt sich aber überwinden, wenn andere Mittel zur Aufspaltung der 1.6-Bindung des Laevoglucosans verwendet werden: In 50-proz. Schwefelsäure ist bei 20° die Konstante des Laevoglucosans



($17 \cdot 10^{-4}$), wie aus dem optischen Verlauf geschlossen wurde, etwa 11-mal größer als die der Cellobiose (1.5×10^{-4})⁶⁾. Während in 24 Stdn. 90 % des Laevoglucosans zu Glucose aufgespalten werden, sind in der gleichen Zeit erst etwa 20 % Cellobiose zerlegt. Unter den Bedingungen der Acetolyse ist die Beständigkeit der Biose gegenüber dem Laevoglucosan noch viel größer⁷⁾. Es dürfte angenommen werden, daß in einem Cellobiose-anhydrid I, das entstehen sollte, oder seinem Acetat die Spaltungsgeschwindigkeiten der beiden Bindungen in einem ähnlichen Verhältnis stehen würden wie beim Laevoglucosan und der Cellobiose selbst oder ihren Acetaten.

Octacetyl-cellobiose.

Die Reaktion wird in dem für die Synthese der methylierten Cellotriose⁸⁾ beschriebenen Apparat ausgeführt. Die Schüttelbirne wird mit 20 g frisch gefälltem, im Vakuum über siedendem Aceton getrocknetem Silbercarbonat, mit 10 g entwässertem Magnesiumsulfat, sowie der Lösung von 10 g Laevoglucosan in 250 ccm möglichst reinem Dioxan beschickt⁹⁾. Unter dauerndem Schütteln bei Raum-Temperatur wird eine Lösung von 8 g Aceto-bromglucose in 25 ccm Dioxan innerhalb einiger Stunden zugetropft. Danach wird die Temperatur auf 35° gesteigert und das Schütteln 3 Stdn. fortgesetzt. Die Lösung ist jetzt frei von Brom. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Äther behandelt. 6.5 g Laevoglucosan bleiben ungelöst. Der Äther-Auszug wird abdestilliert und der glasige Rückstand in 12 ccm 50-proz. Schwefelsäure aufgenommen. Die Lösung bleibt 20 Stdn. bei 20° stehen. Danach wird sie mit Wasser verdünnt, mit Bariumhydroxyd von Schwefelsäure befreit und im Vakuum eingeeengt. Zur völligen Entfernung des Wassers wird der Rückstand mit Eisessig aufgenommen, die Lösung im Vakuum eingedampft. Dieser Vorgang wird mit Essigsäureanhydrid wiederholt. Die erkaltete Masse wird mit einem in der Kälte bereiteten Gemisch von 20 ccm Essigsäureanhydrid und 10 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und durch Schütteln in Lösung gebracht. Die braune Flüssigkeit bleibt im Eisschrank stehen. Nach 7–10 Tagen beginnt das Cellobiose-octacetat sich in feinen Nadeln abzuscheiden, die sich 4 Tage lang vermehren. Die Krystalle werden abzentrifugiert, mit kaltem Methanol gewaschen und in Chloroform gelöst. Durch Zusatz von Methanol fällt das

⁶⁾ Aus k_{18} und k_{30} berechnet: B. 63, 1512ff. [1930]. Alle Konstanten sind auf Minuten bezogen. ⁷⁾ s. voranstehende Arbeit. ⁸⁾ A. 494, 66 [1932].

⁹⁾ Nur durch wiederholtes Ausfrieren läßt sich die Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure in dem kurz mit Säure behandelten Dioxan zum Verschwinden bringen.

Octacetat in schönen, langen Nadeln aus. Es schmilzt bei 225⁰ (Mischprobe). Die Ausbeute beträgt nur 0.25 g.

4.285 mg Sbst.: 7.825 mg CO₂, 2.210 mg H₂O.

Ber. C 49.54, H 5.64. Gef. C 49.80, H 5.77.

Octacetyl-cellobiose, natürlich aus Cellulose stammend, wurde unlängst zum Aufbau des Dekamethyl-methylcellotriosids verwendet¹⁰⁾, das wir vorher aus Cellulose gewonnen hatten¹¹⁾. Zu diesem Zweck wurde zunächst Heptamethyl-cellobiose bereitet und in das 1-Chlorhydrin verwandelt. Dieses wurde in Gegenwart von Silbercarbonat mit 2,3,6-Trimethyl- β -methylglucosid umgesetzt, das aus Trimethyl-cellulose hergestellt war. Seither ist die letztere Substanz von J. C. Irvine und J. K. Rutherford¹²⁾ synthetisch aus Glucose bereitet worden. Hierdurch und durch die obige Synthese der Octacetyl-cellobiose ist die Synthese des krystallisierten methylierten Cellotriosids von Naturprodukten unabhängig geworden.

Diese Substanz ist in jeder Hinsicht identisch mit der methylierten Cellobiose aus Cellulose¹³⁾. Die von uns angegebene Konstitution ist nicht nur durch diese Synthese gesichert, sondern vor allem auch durch die Bestimmung des glucosidischen Methoxyls¹⁴⁾ und die Drehung vor und nach der Hydrolyse, die, wie zu erwarten war, einem Gemisch von 2 Molen Trimethyl- und 1 Mol Tetramethyl-glucose gleichkommt¹⁵⁾.

Gegen diese Beweisführung richten sich K. Hess und M. Ulmann¹⁶⁾. Wir haben den Eindruck, als schätzten sie die Beweiskraft unserer verschiedenen präparativen und analytischen Feststellungen, die zahlreicher sind, als sie anführen, zu niedrig ein, wenn sie unsere Ergebnisse auf Grund einer nach neuartigem Verfahren ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmung verwerfen. Selbstverständlich steht die methylierte Cellobiose ihrer Anschauung von der Konstitution der Cellulose in jeder Weise im Wege.

Wegen der von K. Hess und M. Ulmann erörterten Verwendbarkeit der Röntgen-Analyse und Viscosimetrie zur Erforschung des chemischen Konstitutionsbildes der Cellulose verweisen wir auf frühere Ausführungen¹⁷⁾ und neueste Ergebnisse von W. Kuhn¹⁸⁾. Die Behauptung von K. Hess und M. Ulmann, die Kinetik des Polysaccharid-Abbaues liefere kein eindeutiges Ergebnis, wird dagegen erst dann diskutiert werden können, wenn sie für Kinetik, Ausbeute an Biase und optisches Verhalten der Oligo-, sowie Polysaccharide irgendeine andere Deutung geben können als wir auf der Grundlage langer homogener Ketten.

¹⁰⁾ K. Freudenberg u. W. Nagai, A. **494**, 63 [1932].

¹¹⁾ K. Freudenberg, K. Friedrich u. J. Bumann, A. **494**, 41 [1932]; Naturwiss. **18**, 1114 [1930]. ¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 1491 [1932].

¹³⁾ B. **65**, 1183 [1932]; ferner Zitat 10.

¹⁴⁾ K. Freudenberg u. K. Soff, A. **494**, 68 [1932]. ¹⁵⁾ A. **494**, 46 [1932].

¹⁶⁾ A. **498**, 77 [1932]; ferner F. Klages, A. **497**, 234 [1932].

¹⁷⁾ A. **494**, 53, 64 [1932]; ferner R. Bloch in „Stereochemie“ von St. Goldschmidt (Leipzig, 1933), S. 283. Für die Vorstellung kontinuierlicher Ketten s. B. **54**, 767 [1921]; die Erklärung der Periode von 10.2 Å in der Faser-Richtung stammt von O. L. Sponser [1926].

¹⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) **161**, 29 [1932]. Danach sind in Lösung viele Ketten-Moleküle zu großen Aggregaten vereinigt.