

harzes deckt, hat sich, wie uns von berufener Seite mitgeteilt wurde, bisher wegen der ungünstigen Löslichkeits-Verhältnisse des „Neutralharzes“ nicht feststellen lassen. Auch über den Zusammenhang zwischen den Inhaltsstoffen der Kawawurzel und den Wirkungen des Kawa-Trankes, der aus der zerkleinerten, frischen Wurzel durch Auspressen oder Auslaugen gewonnen wird, können wir uns noch keine experimentell begründete Vorstellung machen. Vielleicht sind im Kawa-Trank außer dem Unverseifbaren auch die in isolierter Form unwirksamen Stoffe unter Bedingungen vorhanden, die ihre Aufnahme durch den Organismus und damit eine Einwirkung auf ihn ermöglichen.

### 166. Burckhardt Helferich und Georg Sparmberg: Krystallisierte 6- $\beta$ -*d*-Galaktosido-*d*-glucose.

[Aus d. Chem. Laboratorium d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 22. April 1933.)

In einer Reihe von interessanten Arbeiten haben Polonovski und Lespagnol<sup>1)</sup> zwei neue Zucker in der Frauenmilch aufgefunden. Den einen davon nennen sie Allo-lactose und haben ihn in reiner Form isoliert. Sie halten es für möglich, daß diese Allo-lactose mit der früher von Helferich und Rauch<sup>2)</sup> synthetisch hergestellten 6- $\beta$ -*d*-Galaktosido-*d*-glucose identisch ist.

Da der synthetische Zucker bisher nur in amorpher Form hergestellt war, haben wir ihn nach den inzwischen verbesserten Methoden erneut dargestellt. Es ist gelungen, ihn in krystallisierter Form zu gewinnen und damit seine Konstanten genauer zu bestimmen. Nach den bisher über die Allo-lactose vorliegenden Daten ist unser synthetischer Zucker dieser Allo-lactose in vielen Punkten sehr ähnlich. Eine Übersicht der wesentlichsten Eigenschaften gibt vorliegende kleine Tabelle.

Allo-lactose krystallisiert aus verd. Methanol mit Äthanol. Ist durch Emulsin spalt- bar.	Schmp. gegen 165°	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> +25° (End- Drehung in Wasser)	Osazon		$\beta$ -Oktacetat	
			Schmp. 176°	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> (in Pyridin) stark links	Schmp.	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>
6- $\beta$ - <i>d</i> -Galaktosido- <i>d</i> -glucose krystallisiert aus verd. Methanol mit Äthanol. Ist durch Emulsin spalt- bar.	174— 176°	+30.7° (End- Drehung in Wasser)	188— 189°	—74.5° (nach 5')	165— 166°	— 0

#### Beschreibung der Versuche.

##### Oktacetyl-6- $\beta$ -*d*-galaktosido- $\beta$ -*d*-glucose.

Eine Lösung von 10 g Acetobrom-galaktose<sup>3)</sup> und 20 g 1, 2, 3, 4-Tetracetyl- $\beta$ -*d*-glucose<sup>4)</sup> in 125 ccm absol. Chloroform werden einige

<sup>1)</sup> Polonovski, M. u. Lespagnol, Compt. rend. Acad. Science **192**, 1319 [1931], **195**, 465 [1932].

<sup>2)</sup> Helferich u. Rauch, B. **59**, 2655 [1926].

<sup>3)</sup> Ohle, Marecek, Bourjeau, B. **62**, 849 [1929].

<sup>4)</sup> Helferich u. Klein, A. **450**, 219 [1926].

Minuten mit 12.5 g fein gepulvertem wasserfreiem Calciumchlorid geschüttelt, dann 30 g Silbercarbonat und 6.3 g Jod hinzugegeben und weiter geschüttelt, bis nach etwa 2 Stdn. in einer Probe im Filtrat kein Halogen mehr nachzuweisen ist<sup>5)</sup>. Die Lösung wird abgesaugt (Kieselgur), von eventuell vorhandenem Jod durch kurzes Schütteln mit wenig Natriumthiosulfat-Lösung (1-proz.) befreit, mit Calciumchlorid getrocknet, bei niedrigem Druck zum klaren Sirup eingedampft, dieser durch Aufnehmen mit wenig absol. Alkohol und erneutes Eindampfen vom Chloroform möglichst vollständig befreit, dann in 50 ccm absol. Alkohol aufgenommen und diese Lösung in 800 ccm Wasser langsam eingegossen. Es fällt das Oktacetat des Di-saccharids zunächst als Sirup, der im Laufe von einigen Tagen krystallisiert. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus etwa 4–5 Tln. heißem absol. Alkohol (Carboraffin) erhält man 11–12 g, d. ist 70% der Theorie, an reinem Oktacetat von den früher beschriebenen Eigenschaften<sup>2)</sup>.

#### 6- $\beta$ -*D*-Galaktosido-*D*-glucose.

Eine Lösung von 4 g Oktacetat in 10 ccm absol. Chloroform wird bei  $-20^{\circ}$  mit 10 ccm einer Auflösung von 2 g Natrium in 100 ccm Methanol versetzt und bei derselben Temperatur etwa 40 Min. aufbewahrt. Die dabei gelatinierte Lösung wird dann mit 20 ccm Eis-Wasser verrührt, die wäßrige Schicht abgehoben, mit Eisessig vorsichtig gegen Lackmus gerade eben sauer gemacht, filtriert und unter vermindertem Druck zum Sirup eingedampft. Dieser wird in 4–5 ccm absol. Methanol gelöst (eventuell gelindes Erwärmen) und nach Zusatz von 0.5 ccm Eisessig mit absol. Alkohol der Zucker als voluminöser, weißer, hygroskopischer Niederschlag gefällt. Nach dem Absaugen und Trocknen über Chlorcalcium wird dieser Zucker in kleinen Portionen in 18–20 ccm absol. Methanol, zuletzt unter gelindem Erwärmen gelöst. Nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation feinsten Nadelchen (0.8–1 g), die durch Auflösen in 4–6 ccm Wasser, Zugabe von etwa der gleichen Menge absol. Methanol und vorsichtiges portionsweises Fällen mit etwa 30 ccm absol. Alkohol unkrystallisiert werden. Die im Toluol-Dampf konstant getrocknete Substanz schmilzt bei  $174-176^{\circ}$  unter Zersetzung.

Die Drehung in Wasser beträgt etwa 5 Min. nach der Auflösung:  $[\alpha]_D^{18} + 0.74^{\circ} \times 0.7111/0.0194 \times 0.5 \times 1.0 = +54.2^{\circ}$ , nach 24 Stdn.:  $\alpha = +0.42^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{18} = +30.7^{\circ}$ .

3.270 mg Sbst.: 5.060 mg CO<sub>2</sub>, 1.933 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (342.2). Ber. C 42.08, H 6.48. Gef. C 42.20, H 6.61.

Die Acetylierung mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid in der Hitze führte zu dem ursprünglichen Produkt zurück.

Das in der üblichen Weise hergestellte Osazon wird durch Lösen in 2 Tln. Pyridin und vorsichtigen Zusatz von Wasser in feinen Nadelchen krystallisiert erhalten. Schmelzpunkt  $188-189^{\circ}$ , unter Zersetzung.

3.130 mg Sbst.: 0.298 ccm N (korr.). ( $22^{\circ}$ , 757 mm.)

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub> (520.3). Ber. N 10.77. Gef. N 10.97.

Drehung in Pyridin ca. 5 Min. nach dem Auflösen  $[\alpha]_D^{18} = -0.39^{\circ} \times 1.8339/0.0192 \times 0.5 \times 1.0 = -74.5^{\circ}$ . 6 Stdn. nach der Auflösung  $\alpha = -0.27^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{18} = -51.6^{\circ}$ .

Eine weitere Beobachtung der Drehung war durch das Dunkelwerden der Lösung nicht möglich.

<sup>5)</sup> Helferich, Bohm u. Winkler, B. 63, 989 [1930].