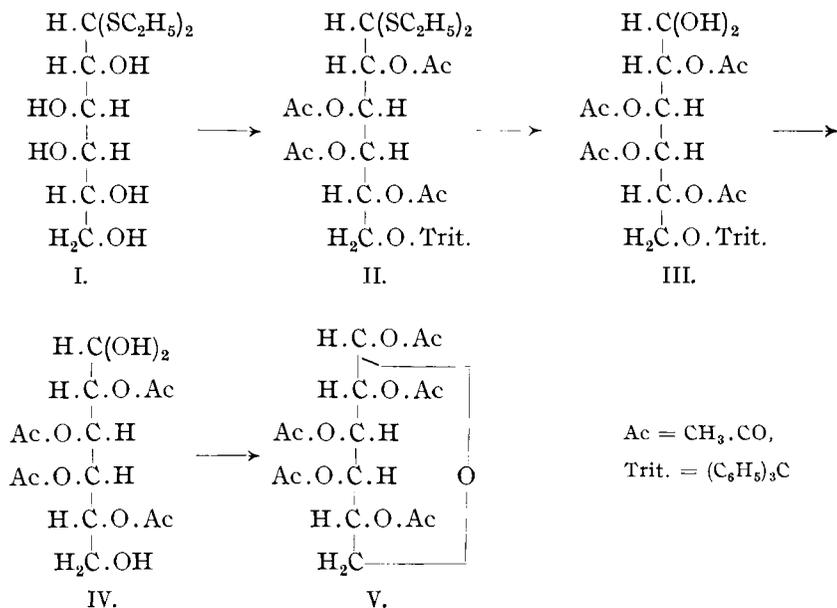


**329. F. Micheel und W. Spruck: Über eine weitere Darstellungsmethode für Zucker-Derivate mit siebengliedrigem Ringe (Septanosen).**

[Aus d. Allgem. chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 1. September 1934.)

Der früher beschriebene Weg<sup>1)</sup> zur Darstellung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Galakto-septanose-acetate hatte den Nachteil, recht langwierig und experimentell schwierig zu sein. Wir beschreiben im folgenden eine Methode, die es auf einfachere Art ermöglicht, diese Acetate zu gewinnen. Sie soll auch auf die Darstellung weiterer Septanose-Derivate angewandt werden. Zur Festlegung des Hydroxyls am C<sub>6</sub>-Atom diente nicht, wie früher, Halogen, sondern der Triphenyl-methyl-Rest. Der Gang der Darstellung wird durch nachstehende Übersicht wiedergegeben: Galaktose-diäthylmercaptal (I) wird mit Triphenyl-chlor-methan am C<sub>6</sub>-Hydroxyl veräthert und sofort mit Essigsäure-anhydrid zum 6-Trityl-2,3,4,5-tetracetyl-galaktose-diäthylmercaptal (II) verestert. Aus (II) werden die Mercaptogruppen mit Quecksilberchlorid entfernt. Das erhaltene *al*-Galaktose-Derivat wird als gut krystallisierendes Hydrat (III) isoliert. Letzteres spaltet beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Chloroform oder Bromwasserstoff in Eisessig und geeigneter vorsichtiger Aufarbeitung den Tritylrest ab, ohne das konstitutiv gebundene Hydrat-Wasser zu verlieren, und man erhält das 2,3,4,5-Tetracetyl-*al*-galaktose-Hydrat (IV), das von Micheel und Suckfüll<sup>1)</sup> dargestellt wurde. Dies Hydrat wird in der früher angegebenen Weise in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Galakto-septanose-pentacetat übergeführt (V).



<sup>1)</sup> Micheel u. Suckfüll, A. 502, 85 [1933].

### Beschreibung der Versuche<sup>2)</sup>.

#### 6-Trityl-2.3.4.5-tetracetyl-galaktose-diäthylmercaptal (II).

80 g sorgfältig getrocknetes Galaktose-diäthylmercaptal<sup>3)</sup> werden in 165 ccm Pyridin (über BaO destilliert) gelöst, mit 78.1 g Triphenylchlor-methan versetzt und 4 Stdn. auf siedendem Wasserbade unter Ausschluß der Luft-Feuchtigkeit erhitzt. Zum abgekühlten Reaktionsprodukt werden unter Eis-Kühlung langsam 510 g Essigsäure-anhydrid gegeben und darauf 1 Stde. in Eis und über Nacht bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Die Lösung wird dann bis zur beginnenden Trübung mit Eiswasser versetzt, langsam in viel Eis gegossen (Rühren) und der ausfallende Sirup 5-mal mit viel Eiswasser behandelt. Der gelbe, noch schwach nach Pyridin riechende Sirup wird sodann in Chloroform gelöst, die Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum (Wasserbad-Temperatur 20–30°) eingedampft. Der Rückstand besteht aus einem schwach gefärbten Sirup. Ausbeute nahezu quantitativ. Da der Stoff ( $[\alpha]_D = -10.8^\circ$  in Pyridin) nicht analysen-rein zu erhalten ist (S ber. 7.67, gef. 9.2), wird er unmittelbar weiter verarbeitet.

#### 6-Trityl-2.3.4.5-tetracetyl-galaktose-Hydrat (III).

20 g Trityl-tetracetyl-galaktose-diäthylmercaptal werden in 144 ccm Aceton gelöst, mit 40 g Cadmiumcarbonat versetzt und 56 ccm Wasser zugegeben. Unter kräftigem Rühren wird eine Lösung von 40 g Quecksilberchlorid in 70 ccm Aceton eingetragen, 24 Stdn. bei 15–20°, 15 Min. bei 60° und 15 Min. bei Siedetemperatur gerührt. Dann wird der Krystallbrei abgesaugt, mit Aceton nachgewaschen und das Filtrat nach Zugabe von 2 g frischem Cadmiumcarbonat im Vakuum (Wasserbad-Temperatur 35°) zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird 6–7-mal mit Chloroform in der Wärme ausgezogen, das nach dem Abkühlen ausgefallene Quecksilbersalz abgesaugt und das Filtrat zur Entfernung des restlichen Quecksilbers mit Jodkalium ausgeschüttelt, 2-mal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der aus Krystallen und Sirup bestehende Rückstand wird mit Äther vom Sirup befreit. Ausbeute 2.33 g. Das Rohprodukt wird durch längeres Schütteln mit Äther noch weiter gereinigt. Schmp. 152°.

$[\alpha]_D^{20} = - (100 \times 47^\circ) : (1 \times 1.00) = -47^\circ \rightarrow - (100 \times 15^\circ) : (1 \times 1.00) = -15^\circ$  (Pyridin).

4.435 mg Sbst.: 10.650 mg CO<sub>2</sub>, 2.440 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>O<sub>11</sub> (608.28). Ber. C 65.10, H 5.96. Gef. C 65.49, H 6.16.

#### 2.3.4.5-Tetracetyl-galaktose-Hydrat (IV).

4 g Trityl-Derivat werden in 40 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlung durch Eis-Kochsalz-Kältemischung mit 26 ccm Chloroform-Salzsäure (0.48 g HCl) versetzt. Nach 10 Min. Einwirkung wird die Lösung zur Entfernung der Salzsäure 2-mal mit Natriumacetat-Lösung ausgeschüttelt, sodann mit Wasser gewaschen und nach Trocknung mit Natriumsulfat im Vakuum eingedampft. Der sirupöse Rückstand wird 5-mal mit Wasser ausgezogen und die Wasser-Auszüge zur Krystallisation stehen

<sup>2)</sup> Einzelheiten siehe Dissertation Wilhelm Spruck, Göttingen.

<sup>3)</sup> dargestellt nach E. Fischer, B. 27, 673 [1894].

gelassen. Ausbeute an reinem Tetracetyl-galaktose-Hydrat 500 mg vom Schmp. 140<sup>0</sup> 4). Fraktion II 400 mg. Aus dem in Wasser unlöslichen Rückstand werden nach Entfernung des Triphenyl-carbinols mit Äther weiter 50 mg gewonnen. Gesamtausbeute: 950 mg (39,5% d. Th.).

Durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser<sup>5)</sup> in Pyridin-Lösung ( $[\alpha]_D^{20} = +10^0 \rightarrow -25^0$ ) und Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid wurden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pentacetyl-galakto-septanose erhalten und mit den früher beschriebenen Präparaten identifiziert.

### 330. Burckhardt Helferich und Ulrich Lampert: Emulsin, XVI. Mitteil. 1): Über die Spaltung von $\beta$ -*d*-Xylosiden durch Mandel-Emulsin.

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

(Eingegangen am 3. September 1934.)

Entgegen früheren Beobachtungen ist durch quantitative Messung festgestellt, daß Mandel-Emulsin in der Lage ist,  $\beta$ -*d*-Xyloside zu spalten<sup>2)</sup>, weiter daß kein Grund dafür vorliegt, diese Spaltung einem anderen Ferment als der „ $\beta$ -*d*-Glucosidase“ des Mandel-Emulsins zuzuschreiben<sup>3)</sup>. Da die beobachtete Spaltung der  $\beta$ -*d*-Xyloside aber recht gering ist, so werden die quantitativen Messungen bei der langen Zeitdauer der Versuche und den erheblichen Ferment-Konzentrationen in ihrer Genauigkeit stark beeinträchtigt.

Es ist daher in der vorliegenden Arbeit von der neuen Beobachtung<sup>1)</sup> Gebrauch gemacht, daß die  $\beta$ -*d*-Glucoside und -Galaktoside vom *o*-Kresol besonders schnell durch Süßmandel-Emulsin gespalten werden. Zu diesem Zweck wurde aus der Tetracetyl-*d*-xylose das *o*-Kresol- $\beta$ -*d*-xylosid hergestellt<sup>4)</sup> und seine Spaltbarkeit durch verschiedene Präparate von Süßmandel-Emulsin mit der Spaltbarkeit des Phenol- $\beta$ -*d*-xylosids<sup>3)</sup> und der entsprechenden  $\beta$ -*d*-Glucoside verglichen.

Wertigkeits-Tabelle.

Ferment	$\beta$ - <i>d</i> -Xylosid vom		Verhältnis	$\beta$ - <i>d</i> -Glucosid vom		Verhältnis
	Phenol	<i>o</i> -Kresol		Phenol	<i>o</i> -Kresol	
I . . . . .	0.002 <sup>3)</sup>	0.034	1:17	0.33 <sup>1)</sup>	4.3 <sup>1)</sup>	1:3
II . . . . .	0.018	0.26	1:14.5	2.55 <sup>5)</sup>	37 <sup>1)</sup>	1:14.5
Verhältnis I:II . . . .	1:9	1:7.6	—	1:7.7	1:8.5	—
Verhältnis Xylosid zu Glucosid .	zwischen 1:126 und 1:165					

1) Wir finden diesen Schmelzpunkt gegenüber früher 150<sup>0</sup>. Beide Schmelzpunkte sind Zersetzungspunkte. 5) vergl. Micheel u. Suckfüll, l. c.

1) XV. Mitteil.: Ztschr. physiol. Chem. **226**, 272 [1934].

2) B. Helferich u. H. Appel, Ztschr. physiol. Chem. **205**, 231 [1932].

3) Helferich, Winkler, Gootz, Peters, Günther, Ztschr. physiol. Chem. **208**, 91 [1932]. 4) B. Helferich u. E. Schmitz-Hillebrecht, B. **66**, 382 [1933].

5) B. Helferich u. S. Winkler, Ztschr. physiol. Chem. **209**, 269 [1932].