

gelassen. Ausbeute an reinem Tetracetyl-galaktose-Hydrat 500 mg vom Schmp. 140⁰ 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. Wasser⁵⁾ in Pyridin-Lösung ($[\alpha]_D^{20} = +10^0 \rightarrow -25^0$) und Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid wurden α - und β -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 β -*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, β -*d*-Xyloside zu spalten²⁾, weiter daß kein Grund dafür vorliegt, diese Spaltung einem anderen Ferment als der „ β -*d*-Glucosidase“ des Mandel-Emulsins zuzuschreiben³⁾. Da die beobachtete Spaltung der β -*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 Beobachtung¹⁾ Gebrauch gemacht, daß die β -*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- β -*d*-xylosid hergestellt⁴⁾ und seine Spaltbarkeit durch verschiedene Präparate von Süßmandel-Emulsin mit der Spaltbarkeit des Phenol- β -*d*-xylosids³⁾ und der entsprechenden β -*d*-Glucoside verglichen.

Wertigkeits-Tabelle.

Ferment	β - <i>d</i> -Xylosid vom		Verhältnis	β - <i>d</i> -Glucosid vom		Verhältnis
	Phenol	<i>o</i> -Kresol		Phenol	<i>o</i> -Kresol	
I	0.002 ³⁾	0.034	1:17	0.33 ¹⁾	4.3 ¹⁾	1:3
II	0.018	0.26	1:14.5	2.55 ⁵⁾	37 ¹⁾	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 150⁰. 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].

Aus dieser Übersicht geht das Folgende hervor: 1) Auch bei den β -*d*-Xylosiden wird die Verbindung des *o*-Kresols besonders rasch gespalten. 2) Die Steigerung der Spaltbarkeit gegenüber dem Phenol- β -*d*-xylosid ist innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche, wie bei den Glucosiden. 3) Die Steigerung der Spaltbarkeit durch reinere Ferment-Präparate geht auch hier zwischen β -*d*-Xylosiden und β -*d*-Glucosiden parallel.

Es liegt demnach auch weiterhin kein Grund vor, im Süßmandel-Emulsin für die Spaltung der β -*d*-Xyloside ein anderes Ferment als die „ β -*d*-Glucosidase“ anzunehmen, obwohl die Spaltgeschwindigkeit der Xyloside um mehr als 2 Zehner-Potenzen hinter der Spaltbarkeit der gleichen Glucoside zurückbleibt.

Dieser Befund scheint besonders bemerkenswert, da im Gebiet der Polysaccharasen Graßmann, Zechmeister, Tóth und Stadtler⁶⁾ mitteilen, daß ein xylan-spaltendes Ferment sich vom cellulose-spaltenden Ferment abtrennen läßt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Rockefeller-Foundation sind wir für vielseitige Unterstützung dieser Arbeit zu ergebenstem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Triacetyl-*o*-kresol- β -*d*-xylosid.

3.2 g β -Tetracetyl-*d*-xylose werden mit 4.3 g (4 Mol.) *o*-Kresol auf dem Wasserbade zusammengesmolzen und nach Zugabe von 0.15 g *p*-Toluol-sulfonsäure 20 Min. auf dem Wasserbade erhitzt⁴⁾. Die Schmelze wird mit etwa 40 ccm Benzol aufgenommen, mit Wasser, dann mehrfach mit Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, das Benzol verdampft, der Rückstand 2-mal mit absol. Alkohol aufgenommen, wieder eingedampft und schließlich einige Male aus 10–15 ccm absol. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute (an Rohprodukt nach 1-maligem Umkrystallisieren) 1.8 g, d. i. 48% d. Th. Die reine Substanz schmilzt bei 116.5⁰, korr. Sie zeigt die Eigenschaften und Löslichkeiten der Acetyl-glycoside.

$$[\alpha]_D^{19} = -1.35^0 \times 1.5102 / 0.0265 \times 1 \times 1.472 = -52.3^0 \text{ (in Chloroform).}$$

o-Kresol- β -*d*-xylosid.

2 g Triacetyl-xylosid werden mit 0.5 ccm *n*/₁₀-Natriummethylat in 5.5 ccm absol. Methanol 10 Min. rückfließend gekocht, zur Trockne verdampft und der Rückstand 3-mal durch Lösen in wasser-freiem Essigester und Eindampfen auf etwa 5 ccm umkrystallisiert. Ausbeute gut. Das Xylosid sintert ab 159⁰ und schmilzt bei 161–162.5⁰.

$$[\alpha]_D^{18} = -1.15^0 \times 1.0257 / 0.0226 \times 1 \times 1.01 = -51.7^0 \text{ (in Wasser).}$$

4.394 mg Sbst.: 9.681 mg CO₂, 2.568 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₅ (240.12). Ber. C 60.0, H 6.45. Gef. C 60.09, H 6.54.

Spaltungen. 0.0382 g *o*-Kresol- β -*d*-xylosid in 2.0 ccm Acetat-Puffer, 5.0 (etwa *m*/₁₀) mit 1.0 ccm Ferment-Lösung.

Ferment I: Süßmandel-Emulsin, β -Glucosidase-Wert 1.3; 0.118 g in 50.0 ccm Bestimmungsgemisch.

⁶⁾ Naturwiss. 1932, 639.

Ferment II: Süßmandel-Emulsin, β -Glucosidase-Wert 10.6; 0.092 g in 50.0 ccm Bestimmungs-Gemisch.

Spaltungs-Temperatur 30.0°. Nach t' abgestoppt durch Zugabe von 0.15 g gepulvertem Kaliumcarbonat. Anfangsdrehung -0.66° ; Enddrehung bei vollständiger Spaltung $+0.15^\circ$.

Ferment	Zeit t'	Drehung		% Spaltung	Wertigkeit
		Ferment in Puffer	Ferment und Substrat in Puffer		
I	150	-0.11°	-0.49°	34.5	0.034
II	30	-0.10°	-0.44°	39.5	0.26

331. Erwin Ott: Über den Verlauf der Halbhydrierung der Acetylen-Bindung in stereochemischer Hinsicht (II. Mitteil.).

[Aus d. Laborat. für Organ. u. Pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]
(Eingegangen am 4. September 1934.)

In der ersten Mitteilung über die Halbhydrierung der Acetylen-Bindung¹⁾ wurde gezeigt, daß der Verlauf des Additionsvorganges in stereochemischer Hinsicht den energetischen Gesetzmäßigkeiten unterworfen ist, die durch die Ostwaldsche Stufenregel unter Einbeziehung der Reaktionsgeschwindigkeit, also in der von Skrabal vorgeschlagenen Form, ausgedrückt werden. Es ist bei der Beweisführung kein Hehl daraus gemacht worden, daß Reaktionsgeschwindigkeiten in den vorliegenden heterogenen Systemen nicht direkt gemessen werden können, und daß ihr Ersatz durch die variierbare „Aktivität der Reduktions-Katalysatoren“ anfechtbar ist. Im folgenden wird nun versucht, die nicht direkt meßbaren Geschwindigkeiten der Additionsvorgänge durch die Reduktionspotentiale der angewandten Reduktionsmittel zu ersetzen. Dieser Ersatz bedeutet insofern einen Fortschritt, als Reduktionspotentiale in geeigneten Fällen der exakten Messung zugänglich sind. So stellt die Spannungsreihe der Metalle das Ergebnis derartiger Messungen dar.

Wenn wir gerade die Spannungsreihe zugrunde legen, so muß sich aus ihrer Anwendung auf den vorliegenden Fall ergeben, daß der mit Hilfe relativ edler Metalle unter der Einwirkung von Elektrolyten entwickelte Wasserstoff mit seinem geringen Reduktionspotential an die Acetylen-Bindung unter Bildung nur der stabilen Äthylen-Verbindungen (in der Regel der *trans*-Formen) angelagert werden wird. Es werden dann aber von einem bestimmten Punkt der Spannungsreihe an Gemische von *cis*- und *trans*-Formen als Reaktionsprodukte entstehen, und beim weiteren Übergang zu noch unedleren Metallen werden nur noch die labilen Formen der Äthylen-Verbindungen (in der Regel die *cis*-Formen) gebildet werden. Bei noch weiterer Steigerung der Reduktionspotentiale und damit der Reaktionsgeschwindigkeiten des Additionsvorganges sollte dann ein Punkt erreicht werden, bei dem die Äthylen-Verbindungen gar nicht mehr

¹⁾ B. 60, 624 [1927]; Nachtrag dazu B. 61, 2119 [1928].