

**253. Burckhardt Helferich und Ulrich Lampert:
Emulsin, XXII. Mitteil.¹⁾: Über die Spaltung von α -*l*-Arabinosiden
durch Mandel-Emulsin.**

(Eingegangen am 5. Juni 1935.)

Vor einiger Zeit wurde gefunden, daß *o*-Kresol- β -*d*-glucoside durch Mandel-Emulsin auffallend schnell gespalten werden²⁾. Von den β -*d*-Glucosiden sind die β -*d*-Xyloside nur durch den Fortfall der endständigen CH₂.OH-Gruppe unterschieden. Dem entspricht es, daß auch das *o*-Kresol- β -*d*-xylosid durch Mandel-Emulsin auffallend rasch gespalten wird³⁾.

Da in der letzten Zeit einerseits immer wieder die Parallelität zwischen β -*d*-Glucosiden und β -*d*-Galaktosiden bei der Spaltung mit Mandel-Emulsin festgestellt wurde, so war es interessant, zu untersuchen, ob *o*-Kresol- α -*l*-arabinosid, das zum *o*-Kresol- β -*d*-galaktosid in gleichem Verhältnis steht wie Xylosid zu Glucosid, ebenfalls besonders rasch gespalten wird.

Das Substrat in reinem Zustand herzustellen, gelang, wenn auch nur in geringer Ausbeute, nach einigen Schwierigkeiten. Die Spaltung durch Süßmandel-Emulsin ergab, daß die Steigerung der Wertigkeit beim Übergang vom Phenol zum *o*-Kresol (als Aglykon) für β -*d*-Galaktoside und α -*l*-Arabinoside etwa die gleiche ist:

Ft.	Aglykon	Zucker	Wertigkeit	Verhältnis
I	Phenol-	β - <i>d</i> -Galaktosid	0.049 ²⁾	$\frac{1}{14}$
I	<i>o</i> -Kresol-	„	0.69 ²⁾	$\frac{1}{12}$
I	Phenol-	α - <i>l</i> -Arabinosid	0.022	$\frac{1}{16}$
I	<i>o</i> -Kresol-	„	0.266	$\frac{1}{13}$
II	Phenol-	β - <i>d</i> -Galaktosid	0.4 ³⁾	$\frac{1}{16}$
II	<i>o</i> -Kresol-	„	5.1 ³⁾	$\frac{1}{13}$
II	Phenol-	α - <i>l</i> -Arabinosid	0.17	$\frac{1}{16}$
II	<i>o</i> -Kresol-	„	2.69	$\frac{1}{16}$

Auch dieses Resultat widerspricht nicht der Annahme, daß im Süßmandel-Emulsin für die Spaltung von β -*d*-Glucosiden, β -*d*-Xylosiden, β -*d*-Galaktosiden und α -*l*-Arabinosiden das gleiche Ferment wirksam ist.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft, sowie der Rockefeller Foundation sind wir für vielseitige Unterstützung bei dieser Arbeit zu ergebenstem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

o-Kresol- α -*l*-arabinosid.

6.4 g amorphe Tetraacetyl-arabinose⁴⁾ (1 Mol.) werden mit 8.6 g *o*-Kresol (4 Mol.) und 0.34 g *p*-Toluolsulfonsäure (0.1 Mol.) 10 Min. unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade zusammenschmolzen und die Schmelze in der üblichen Weise⁵⁾ aufgearbeitet. Da Krystallisations-Versuche mit dem glasig-amorphen Triacetyl-arabinosid erfolglos

¹⁾ XXI. Mitteil.: A. 518, 211 [1935].

²⁾ B. Helferich u. H. Scheiber, Ztschr. physiol. Chem. 226, 272 [1934].

³⁾ B. Helferich u. V. Lampert, B. 67, 1667 [1934].

⁴⁾ B. Helferich, H. Appel u. R. Gootz, Ztschr. physiol. Chem. 215, 279 [1933].

⁵⁾ B. Helferich u. E. Schmitz-Hillebrandt, B. 66, 378 [1933].

blieben, wurde die Entacetylierung mit der nicht krystallinen Substanz durchgeführt (mit wenig Natriummethylat in Methanol durch 15 Min. langes Kochen)⁶⁾. Der nach dem Verdampfen des Methanols verbleibende dunkle Rückstand wird mit 50 ccm Wasser aufgenommen, vom unlöslichen braunen Harz abfiltriert, die Lösung erneut zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit Essigester ausgezogen. Beim Eindunsten dieser Lösung auf etwa 4—5 ccm krystallisiert das *o*-Kresol- α -*l*-arabinosid. Es wird durch weiteres Umkrystallisieren aus wenig Essigester gereinigt. In Wasser, Alkohol und Aceton ist es sehr leicht, in Essigester etwas schwerer löslich. Ausbeute: 0.9 g (18.5% d. Th.). Das Arabinosid schmilzt bei 114—116°.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.02^\circ \times 0.4618 / 0.0043 \times 1 \times 1.003 = +2.1^\circ \text{ (Wasser).}$$

3.379 mg Sbst.: 7.397 CO₂ 1.907 H₂O.

C₁₂H₁₆O₅ (240.12). Ber. C 60.0, H 6.7. Gef. C 59.7, H 6.3.

Spaltung: 0.0382 g *o*-Kresol- α -*l*-arabinosid in 2.0 ccm Acetat-Puffer (*m*/₁₀, *pH* = 5.0).

Ferment I: Süßmandel-Emulsin, β -Glucosidase-Wert 1.1; 0.00597 g in 1 ccm Ferment-Lösung.

Ferment II: Süßmandel-Emulsin, β -Glucosidase-Wert 10.2; 0.0062 g in 1 ccm Ferment-Lösung.

Spaltungs-Temperatur 30.0° nach *t* Min. abgestoppt durch Zugabe von 0.15 g gepulvertem Kaliumcarbonat.

Anfangs-Drehung: +0.03°; Enddrehung: +1.67° (für vollständige Spaltung), beides im 2-dm-Rohr.

Drehung:

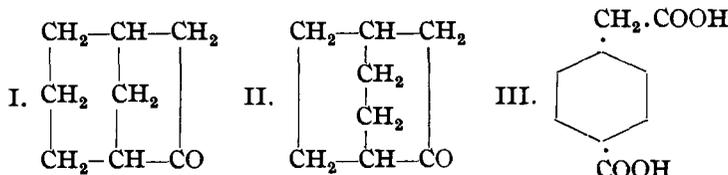
Ferment	Zeit'	Ferment Puffer	Ferment Substrat	% Spaltung	Wertigkeit
I	40	-0.18	+0.70	51.8	0.266
II	5	-0.23	+0.82	62	2.69

254. Gust. Komppa: Über eine Totalsynthese des *bicyclo*-[2.2.2]-Octanon und des *bicyclo*-[2.2.2]-Octans.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Helsinki, Finnland.].

(Eingegangen am 3. Juni 1935.)

Schon 1903 stellten Komppa und Hirn¹⁾, ausgehend von der Homoisophthalsäure, das *bicyclo*-[1.2.3]-Octanon (I) dar. Die gleichzeitig angekündigte Synthese des *bicyclo*-[2.2.2]-Octanon (II) stieß jedoch auf unerwartete experimentelle Schwierigkeiten: die Homo-terephthalsäure (III) ließ sich, auch in ganz reinem Zustande, mit den damals zu Gebote stehenden Hydrie-



⁶⁾ G. Zemplén u. E. Pascu, B. **62**, 1613 [1929].

¹⁾ B. **36**, 3610 [1903].