

und 2-mal aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden. Ausb. 0.75 g farblose Nadeln mit gelblichem Stich vom Schmp. 188—189°, Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial 160—170°. Misch-Schmp mit Heptaacetyl-cellobiosido-1-carbonsäureamid 180—184°.

$[\alpha]_D^{25}$: 0° in Chloroform.

0.1596 g Sbst.: 2.20 ccm n_{10}^D -HCl (Kjeldahl). — 0.2007 g Sbst.: 0.0662 g BaSO₄.
0.2012 g Sbst.: 0.0688 g BaSO₄ (durch Oxydation mit Brom).

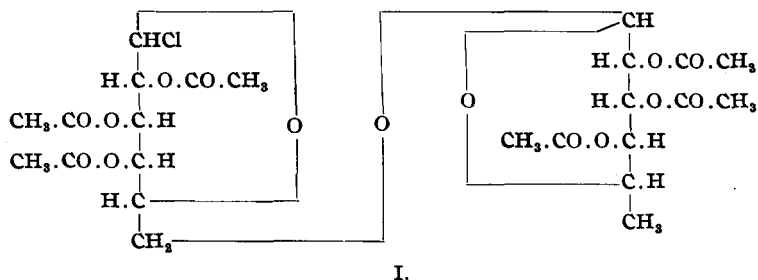
C₂₇H₃₇O₁₇SN (679.37). Ber. N 2.06, S 4.72. Gef. N 1.93, 2.15, S 4.53, 4.70.

124. Géza Zemplén, Árpád Gerecs und Hedwig Flesch: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogen-Zucker, XI. Mit- teil.¹⁾: Synthese einiger Derivate der β -1-*l*-rhamnosido-6-*d*-galaktose.

[Aus dem Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 18. März 1938.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß Acetobrom-*l*-rhamnose¹⁾ in Benzol-Lösung in Gegenwart von Quecksilberacetat mit 1-Chlor-2.3.4-triacetyl-glucose leicht und mit guter Ausbeute die α -Acetochlor-rutinosose liefert. Auf demselben Wege wurde jetzt versucht, Acetobrom-*l*-rhamnose mit 1-Chlor-2.3.4-triacetyl-*d*-galaktose zu kuppeln. Letztere Verbindung wurde aus 2.3.4-Triacetyl-galaktosan²⁾ mit Hilfe von Titan-tetrachlorid³⁾ gewonnen. Die Kupplung gelang und führte zu dem erwarteten α -1-Chlor- β -6-*l*-rhamnosido-*d*-galaktose-[1.5]-hexaacetat (I).



Der Chlorkörper tauscht in Gegenwart von Silberacetat in Methanol-Lösung das Chlor gegen Methoxyl aus, wobei β -1-Methyl- β -6-*l*-rhamnosido-*d*-galaktose-[1.5]-hexaacetat entsteht (I., statt Cl: OCH₃). Durch Vergleich der letzteren Substanz mit β -1-Methyl-robinobiose-hexaacetat⁴⁾ konnte der Beweis erbracht werden, daß aus dem β -1-Methyl-robinobiose-hexaacetat eine Krystallfraktion isoliert werden kann, die mit dem synthetischen Präparat identisch ist.

¹⁾ IX. Mitteil.: B. 67, 2049 [1934].

²⁾ F. Micheel, B. 62, 687 [1929].

³⁾ G. Zemplén u. Z. Csürös, B. 62, 993 [1929].

⁴⁾ G. Zemplén u. Á. Gerecs, B. 68, 2054 [1935].

Beschreibung der Versuche.

1-Chlor-2.3.4-triacetyl-galaktose-[1.5].

5 g Triacetylgalaktosan werden in 25 ccm Chloroform gelöst, 12 g Titan-tetrachlorid in 25 ccm Chloroform zugesetzt und unter tüchtigem Schütteln 20 Min. auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung und Chlorcalciumverschluß gekocht. Beim Zusammen gießen der beiden Lösungen scheidet sich eine gelbe Additionsverbindung aus, die während des Kochens nicht in Lösung geht. Das Reaktionsgemisch wird in Eis und Wasser gegossen, die gelbe Additionsverbindung zerrieben, wobei sie bei der Zersetzung mit Wasser in die Chloroformschicht übergeht. Die Chloroformlösung wird mit Wasser säurefrei gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, unter vermindertem Druck zu einem dicken Öl verdampft und mit warmem Petroläther versetzt. Nach dem Stehenlassen über Nacht im Eisschrank gewinnt man farblose Nadelchen, die im Vak.-Exsiccator über Natronkalk, Phosphorperoxyd und Paraffin getrocknet werden. Ausb. 1.45 g vom Schmp. 132° ohne Zersetzung. Löslichkeitsverhältnisse wie bei 1-Chlor-2.3.4-Triacetyl-glucose.

0.0844 g: 2.69 ccm n_{10}^2 -AgNO₃.

C₁₂H₁₇O₈Cl (324.59). Ber. Cl 10.92. Gef. Cl 11.26.

$[\alpha]_D^{20} = +1.97^\circ \times 10/0.0948 = +207.8^\circ$ in Chloroform.

β-1-Methyl-β-6-*l*-rhamnosido-*d*-galaktose-[1.5]-hexaacetat
(I statt Cl: OCH₃).

2.1 g Acetobrom-rhamnose⁵⁾, 2.16 g 1-Chlor-2.3.4-Triacetyl-galaktose und 0.90 g Quecksilberacetat werden in 30 ccm trockenem Benzol auf 50° erwärmt und 20 Min. unter öfterem Schütteln bei derselben Temperatur gehalten, wobei völlige Lösung erfolgt. Das Reaktionsgemisch bleibt unter Chlorcalciumverschluß 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen und wird dann 4-mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand (2.7 g) in 40 ccm absol. Methanol gelöst, 4 g Silbercarbonat zugesetzt und 1 Stde. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand mit 6 ccm Essigsäureanhydrid und 2 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbade acetyliert und in 20 ccm Wasser gegossen. Am nächsten Morgen wird die Substanz zu einem Pulver zerrieben, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt (1.1 g) wird aus 4 ccm heißem Methanol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 161°. Der Schmelzpunkt steigt nach weiterem 2-maligen Umkrystallisieren auf 161.5° bis 162.5°.

6.590 mg Sbst.: 2.615 mg AgJ.

C₂₅H₃₆O₁₆ (592.29). Ber. OCH₃ 5.24. Gef. OCH₃ 5.24.

$[\alpha]_D^{20} = -0.32^\circ \times 10/0.0816 = -39.21^\circ$ in Chloroform.

Vergleich des synthetischen Präparates mit dem aus Robinobiose erhaltenen β-Methyl-robinobiosid-acetat⁴⁾.

Der Schmelzpunkt des β-Methyl-robinobiosid-acetats wurde seinerzeit zu 153.5—154.5° gefunden. 0.4 g dieser Substanz wurden nacheinander 9-mal aus Methanol umkrystallisiert. Nach den drei ersten Umkrystallisationen

⁵⁾ G. Zemplén u. Á. Gerecs, B. 67, 2049 [1934].

erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 158°, der Mischschmelzpunkt mit dem synthetischem Präparat war 158.5°. Nach der sechsten Krystallisation war der Schmelzpunkt 159°, nach neun Krystallisationen 159.5—161°. Mischschmelzpunkt mit dem synthetischen Produkt: 159—161°.

Das ursprüngliche aus Robinobiose dargestellte Präparat zeigte:

$$[\alpha]_D^{24} = -0.32 \times 10/0.1268 = -25.24^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Nach der dritten Krystallisation:

$$[\alpha]_D^{17} = -0.29^\circ \times 10/0.0998 = -29.06^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Nach der sechsten Krystallisation:

$$[\alpha]_D^{19} = 0.38^\circ \times 10/0.1108 = -34.30^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Nach der neunten Krystallisation:

$$[\alpha]_D^{20} = -0.19^\circ \times 10/0.0480 = -39.58^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Demnach sind die synthetische und die aus Robinobiose dargestellte Substanz als identisch zu betrachten.

α -1-Chlor- β -6-*l*-rhamnosido-*d*-galaktose-[1.5]-hexaacetat (I).

4.32 g 1-Chlor-2.3.4-triacetyl-galaktose, 4.20 g Acetobrom-rhamnose und 1.60 g Quecksilberacetat werden in 60 ccm absol. Benzol bei 50° in 20 Min. in Lösung gebracht. Nach 4-tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird die Lösung 4-mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand wird in 12 ccm absol. Äther gelöst, wobei rasch Krystallisation eintritt. Nach 12-stdg. Stehenlassen im Eisschrank werden die Krystalle abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Erhalten 1.1 g. Schmp. 165.5—166.5°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der α -Aceto-chlorgentiobiose. 0.3 g der Substanz wurden in 0.5 ccm Chloroform gelöst und durch Zusatz von 4 ccm absol. Äther umkrystallisiert. Erhalten 0.25 g vom Schmp. 166.5—167.5°.

0.0104 g: 1.736 ccm n_{10}^2 -AgNO₃.

C₃₄H₃₈O₁₅Cl (596.72). Ber. Cl 5.94. Gef. Cl 5.92.

$$[\alpha]_D^{21} = +1.00^\circ \times 10/0.1514 = +67.59^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Durch 2-stdg. Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Silberacetat auf dem Wasserbade gewinnt man daraus eine Heptaacetyl-rhamnosido-galaktose als farbloses Pulver vom Schmp. 84—85° (Sinterung bei 71°) und $[\alpha]_D^{20}$: —9.90° in Chloroform.

125. Leonid Andrussow: Über die katalytische Oxydation von Ammoniak, X. Mitteil., Erwiderung auf die Stellungnahme von J. Adadurow¹⁾: „Zu Andrussows Theorie der katalytischen Gewinnung von Blausäure.“

(Aus Mannheim eingegangen am 14. März 1938.)

Der von mir beschriebene²⁾ katalytische Verbrennungsprozeß von Ammoniak-Methan-Gemischen zu Blausäure, der nach der Bruttogleichung



verläuft, wird von Adadurow bezüglich des vorgeschlagenen Mechanismus einer Kritik unterworfen.

¹⁾ J. Adadurow, Ukrain. chem. Journ. 11, 237—249 [1936] (C. 1937 I, 3946).

²⁾ Angew. Chem. 48, 593 [1935].