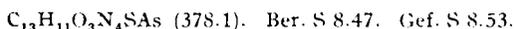
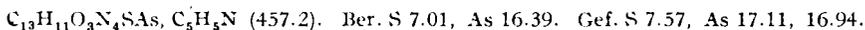


rotbraune Lösung schied bei 2-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur braune Flocken aus. Es wurde 3-n. wäbr. Natriumacetat zugesetzt, bis die Reaktion nur mehr schwach kongosauer war. Nun wurde von den rotbraunen Flocken abzentrifugiert und die Lösung in überschüssige 3-n. Natriumacetat-Lösung eingegossen; dabei schieden sich in der Flüssigkeit ein eigelber Niederschlag, an den Wänden des Becherglases bräunliche Schmierer aus. Von diesen wurde abgegossen und die gelben Flocken durch Zentrifugieren gesammelt, mit verd. Essigsäure gewaschen, mit Sodalösung behandelt, aus dem alkalischen Filtrat durch Essigsäure wieder ausgefällt und bei 100° getrocknet. Schmp. 176—178°. Der Stoff entfärbt sich beim Kochen mit 2-n. Salzsäure unter Stickstoffentwicklung. Ausb. etwa 3 g.



Durch Umlösen aus heißem verd. Pyridin erhält man ein Pyridinsalz, dessen zu kugelligen Aggregaten vereinigte Kryställchen wie Lactoflavin aussehen.

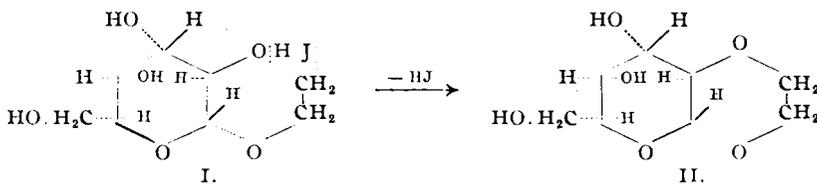


132. Burckhardt Helferich und Johanna Werner: Über die Verfestigung der Glykosid-Bindung durch Anhydrid-Bildung.

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

(Eingegangen am 22. Juni 1942.)

Bei Versuchen, das β -*d*-Glucosid des Glykoljodhydrins (I)¹⁾ durch Austausch des Jods im alkalischen Milieu gegen andere Gruppen umzusetzen, erhielten wir in recht glatter Reaktion und in brauchbarer Ausbeute einen schön kristallisierten Stoff von unerwarteter Zusammensetzung und von interessanten Eigenschaften. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung ergaben die Summenformel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$. Die Acetylierung in Pyridin mit Essigsäureanhydrid lieferte eine Triacetyl-Verbindung (s. u.). Eine Doppelbindung ist in der Substanz nicht nachzuweisen. Demnach ist das Jod bei der Umsetzung mit dem Wasserstoff einer im Raum benachbarten Hydroxylgruppe ausgetreten und es liegt ein inneres Anhydrid des Glykol- β -*d*-glucosids (II) vor. In dieser Verbindung ist also ein Dioxan-Ring an die Kohlenstoffe 1 und 2

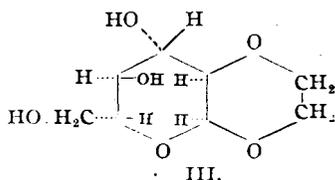


des Pyranose-Ringes der Glucose angelagert, und zwar in *trans*-Stellung. Die Verbindung läßt sich auch durch Behandlung des Tetraacetyl-glykolchlorhydrin- β -*d*-glucosids¹⁾ mit Alkali in Alkohol leicht und in guter Ausbeute herstellen. Offenbar ist die Neigung zur Bildung des Dioxan-Ringes recht groß, so daß vielleicht auch die Abspaltung von Wasser aus dem Glykol- β -*d*-glucosid selbst zu dem neuen Stoff gelingt.

¹⁾ B. Helferich u. H. Lutzmann, A. 541, 1 [1939].

Durch die neue Bindung im Glucosid hat sich der Charakter der Glucosid-Bindung nicht unwesentlich geändert. Daß die Verbindung von β -*d*-Glucosidase, z. B. des Süßmandel-Emulsins, nicht mehr gespalten wird, war nach ihrem Bau zu erwarten; denn Änderungen am 2-Kohlenstoffatom und seinem Hydroxyl heben erfahrungsgemäß die fermentative Spaltung auf.

Aber auch die Beständigkeit gegen Säuren ist erheblich gestiegen. Selbst nach 16-stdg. Erhitzen in *n*-HCl oder *n*-H₂SO₄ läßt sich noch keine sichere Änderung der Drehung feststellen. Auch nach 24 Stdn. ist eine Freilegung der Aldehydgruppe des Zuckers durch Reduktion Fehlingscher Lösung nicht zu erkennen! Es ist also eine erhebliche Verfestigung der Bindung zwischen Zucker und Aglucon, auch an der Glucosid-Bindung selbst, eingetreten. Erst Erhitzen mit konz. Salzsäure ergibt eine durch Fehlingsche Lösung nachweisbare Spaltung, zugleich eine weitere Zersetzung, die sich durch starke Verfärbung kennzeichnet. Die Verbindung zeigt eine für β -Glucoside unerwartet hohe positive Drehung: $[\alpha]_D^{20}$: +56°. Es wäre nicht ganz unmöglich, daß unter dem Zwang der Dioxan-Ring-Bildung die Konfiguration am Kohlenstoffatom 1 — von β nach α — geändert ist. Es ist inzwischen aber ebenso leicht gelungen, aus dem Tetraacetyl-glykol-chlor-



hydrin- α -*d*-glucosid die entsprechende α -Verbindung, ein Glykol- α -*d*-glucosid-anhydrid (III) herzustellen, das sich in Schmelzpunkt (128—130°) und Drehung ($[\alpha]_D^{20}$: +96.5°) sicher von der β -Verbindung unterscheidet. Einzelheiten über diese α -Verbindung werden in einer späteren Arbeit berichtet.

Die geplante Fortführung der Arbeit scheint in verschiedener Richtung interessant. Grundsätzlich denkbar ist die aufgefundene Verfestigung der Glykosid-Bindung, auch bei den Glykosiden anderer Zucker, in allen Fällen, in denen in geeigneter räumlicher Nähe ein Hydroxyl im „Aglykon“ vorhanden ist. Damit ist vielleicht auch bei natürlich vorkommenden Glykosiden von Polyoxy-Verbindungen mit einer solchen neuartigen, festeren Glykosid-Bindung zu rechnen.

Es liegt aber auch die spannungsfreie Bildung eines solchen Dioxan-Ringes — und damit die gegen Säuren und gegen Fermente wesentlich festere Bindung — zwischen den Zuckerbausteinen von Oligosacchariden und Polysacchariden im Bereich der Möglichkeiten. Dies scheint u. a. für Stärke und ihre Abbauprodukte bis herunter zur Maltose von besonderem Interesse!

Beschreibung der Versuche.

Glykol- β -*d*-glucosid-anhydrid (II).

2.5 g Glykol-jodhydrin- β -*d*-glucosid¹⁾ werden mit 20 ccm einer titrierten Natronlauge (etwa 3 g NaOH auf 60 ccm H₂O) und 20 ccm Alkohol 4 Stdn. rückgekocht. Die kaum verfärbte Lösung wird, ohne Berücksichtigung

des abgespaltenen HJ, mit der auf die ganze angewandte Menge Natronlauge berechneten $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ versetzt, im Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand im Exsiccator gründlich getrocknet und mit im ganzen etwa 60 ccm absol. Alkohol ausgekocht. Beim Abkühlen krystallisieren 1.1 g des Anhydrids, d. s. 71% d. Th., aus. Aus der Mutterlauge können weitere kleine Anteile gewonnen werden.

Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus etwa 40 Tln. absol. Alkohol erhält man die Substanz analysenrein, vom Schmp. 210—211°.

2.960 mg Sbst.: 5.076 mg CO_2 , 1.794 mg H_2O . — 0.1527 g Sbst. in 20.00 ccm Wasser: $\Delta = 0.070^\circ$.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$ (206.19). Ber. C 46.60, H 6.84, OH 24.7, Mol.-Gew. 206.2.

Gef. „ 46.8, „ 6.78, „ 24.3, „ 203.

$[\alpha]_D^{25}$: $+1.70^\circ \times 0.9772 / 0.0580 \times 0.5 \times 1.022 = +56.0^\circ$ (in Wasser).

0.1177 g Sbst. entsprechen 8.40 ccm $n/5\text{-NaOH}$ (nach Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Pyridin).

Triacetyl-glykol- β -*d*-glucosid-anhydrid.

0.5 g des Anhydrids werden in einem Gemisch von 3 ccm Essigsäureanhydrid und 3 ccm Pyridin durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst, dann etwa 16 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt, im Exsiccator über KHSO_4 und KOH möglichst eingedunstet und der zurückgebliebene Sirup mit einer kleinen Menge Wasser verrieben. Dabei krystallisierte die Substanz nach einiger Zeit völlig und in fast quantitativer Ausbeute. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wenig absol. Alkohol erhält man sie rein, vom Schmp. 125°.

5.129 mg Sbst.: 9.458 mg CO_2 , 2.790 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_9$ (332.30). Ber. C 50.60, H 6.07. Gef. C 50.32, H 6.09.

$[\alpha]_D^{25}$: $+1.83 \times 3.9057 / 0.0923 \times 1 \times 1.471 = +52.6^\circ$ (in Chloroform).

Die Verbindung zeigt die Löslichkeit der Acetylzucker.

133. Wolfgang Langenbeck und Günther Borth: Über organische Katalysatoren, XXIV. Mitteil.: Aldolkondensation bei Gegenwart sekundärer Aminosäuren*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald u. d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 2. Juli 1942.)

Aus Versuchen von F. G. Fischer und A. Marschall¹⁾ geht hervor, daß die Aldolkondensation durch primäre Aminosäuren in wäßriger Lösung bei etwa neutraler Reaktion deutlich beschleunigt wird. Dabei treten allerdings starke Nebenreaktionen auf, die sich an einer starken Braunfärbung der Lösungen erkennen lassen. Wir haben nun sekundäre Aminosäuren, also Sarkosin und seine Derivate, auf ihre katalytische Wirkung bei der Aldolkondensation untersucht. Dabei zeigte sich, daß die sekundären Aminosäuren in wäßriger Lösung ausgezeichnete Katalysatoren sind, die vor den

* XXIII. Mitteil.: S. Hünig, Biochem. Ztschr. (im Druck).

¹⁾ B. 64, 2825 [1931].