

85-proz. Ausbeute erhalten¹³⁾, das nach kurzem Schütteln mit konz. Schwefelsäure zur Entfernung geringer Mengen ungesättigter Verbindungen und anschließender Behandlung mit Sodalösung folgende Analyse zeigte:

$C_{12}H_{24}Cl$. Ber. Cl 17.2. Gef. Cl 17.35.

Die Überführung des Dodecylchloridgemisches in das Gemisch der Dodecylene geschah mit Hilfe von Silberstearat in Benzollösung, wie früher eingehend beschrieben wurde¹⁴⁾.

Das reine Dodecylengemisch wurde dabei mit 85-proz. Ausbeute erhalten. Sdp.₁₅ 95—98°, J. Z. 150, ber. für Dodecylen 151.

Die Ozonisation des Dodecylengemisches und die oxydative Aufspaltung des Ozonides mittels Silberoxyds in alkal. Suspension wurde ebenfalls so durchgeführt, wie bereits mehrmals beschrieben¹⁵⁾. Aus 100 g Dodecylengemisch wurden 87 g wasserunlösliche Fettsäuren erhalten. S. Z. 370.

Insgesamt 250 g Fettsäuregemisch wurden wie früher¹⁶⁾ beschrieben rektifiziert.

Nach Zerlegung in 38 schmale Fraktionen ergab sich auf dem bereits früher beschriebenen Weg die Zusammensetzung der einzelnen Säuren in Molprozenten¹⁷⁾:

C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
17.2	18.6	16.6	19.2	18.1	10.3

39. Burckhardt Helferich: Darstellung des Phenol-β-d-galaktosids und über eine Molekülverbindung dieser Substanz mit Phenol-α-d-galaktosid.

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

(Eingegangen am 2. März 1944.)

Als Testmaterial für die Untersuchung β-d-galaktosidatischer Wirkung von Fermentpräparaten¹⁾ wurden regelmäßig größere Mengen von Phenol-β-d-galaktosid benötigt. Die Verbindung wurde nach der früher aufgefundenen Methode²⁾ durch Schmelzen von β-Pentaacetyl-d-galaktose mit Phenol und *p*-Toluolsulfonsäure hergestellt, einem Verfahren zur Darstellung von β-Glykosiden, das inzwischen auch von anderer Seite bearbeitet worden ist³⁾.

Bei der Wiederholung der alten Versuche²⁾ wurde eine Verbesserung der Ausbeute an β-Galaktosid von bisher nur 6% auf 54% d. Th. dadurch erzielt, daß die katalytisch wirkende Menge *p*-Toluolsulfonsäure bis auf etwa 0.1%

¹³⁾ Die einzelnen isomeren sekundären Dodecylchloride unterscheiden sich im Siedepunkt praktisch nicht voneinander, so daß bei der Aufarbeitung durch Destillation keine merkbare Verschiebung des Isomerenverhältnisses zu befürchten ist, auch wenn die Destillationsausbaute wie im vorliegenden Fall insgesamt nur 75% beträgt.

¹⁴⁾ F. Asinger, B. **75**, 660, 668 [1942]. ¹⁵⁾ F. Asinger, B. **75**, 656, 1247 [1942].

¹⁶⁾ F. Asinger, B. **75**, 668, 1247 [1942]. ¹⁷⁾ F. Asinger, B. **75**, 664, 668, 1247 [1942].

¹⁾ B. Helferich, Über Kefir-emulsin. Ber. Sächs. Akad. d. Wiss., Math.-Phys. Kl. Bd. **95**, 135 [1943].

²⁾ B. Helferich u. E. Schmitz-Hillebrecht, B. **66**, 378 [1933].

³⁾ Montgomery, Richtmyer u. C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. **64**, 690 [1942].

der Gesamtschmelze herabgesetzt wurde, gegen früher etwa 0.7%. Denn je saurer die Schmelze ist, um so mehr α -Galaktosid entsteht gleichzeitig, das sich von der β -Verbindung nur durch verlustreiche Umkrystallisation trennen läßt. Einzelheiten sind im Versuchsteil beschrieben.

Bei diesen Arbeiten wurde eine eigenartige Molekülverbindung zwischen α - und β -*d*-Galaktosid entdeckt. Krystallisiert man äquimolekulare Mengen der beiden Galaktoside aus Alkohol um oder schmilzt man sie zusammen, so entsteht diese Molekülverbindung, die sich durch den Schmelzpunkt von 172—173° zu erkennen gibt, der höher als der Schmelzpunkt der einzelnen Komponenten, 143—145° für die α -Verbindung²⁾, 130—141° für die β -Verbindung⁴⁾ liegt.

Eine allgemeine Erscheinung für Phenol-glykoside ist diese Molekülverbindungsbildung nicht. Denn schon bei den beiden Phenol-*d*-glucosiden konnte sie unter den gleichen Bedingungen nicht beobachtet werden. Auch bei den beiden Galaktosiden scheint sie sich auf den festen Zustand zu beschränken. Jedenfalls wird die Drehung der Komponenten in verdünnter, wäßriger Lösung nicht merklich gegenseitig beeinflußt. Immerhin kann sie vielleicht auch in anderen ähnlichen Fällen beobachtet werden.

Für eifrige und geschickte Unterstützung bei der experimentellen Ausführung dieser Arbeit bin ich Frä. Hildegard Hoth zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Tetraacetyl-phenol- β -*d*-galaktosid: 50 g Phenol werden auf dem Wasserbad in einem Schlifffkolben von etwa 150 ccm Inhalt mit 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure zusammengeschmolzen, zu der homogenen Schmelze 50 g β -Pentaacetyl-galaktose (Schmp. 142°, $[\alpha]_D^{20}$: +24.25° in Chloroform) hinzugegeben und die Schmelze 2 Stdn. in siedendem Wasser unter Durchleiten von Luft (Capillare außen, in der Schmelze nur schwach verengtes Rohr) bei etwa 70—80 mm erhitzt. Es destillieren Essigsäure und kleine Mengen Phenol ab, die Schmelze färbt sich nach und nach rotbraun. Nach der angegebenen Zeit wird möglichst rasch in kaltem Wasser abgekühlt, die abgekühlte Schmelze mit 150 ccm Benzol aufgenommen, diese Lösung einmal mit Wasser, 5—6-mal mit 10-proz. Natronlauge (im ganzen etwa 300 ccm, bis der letzte alkalische Auszug farblos bleibt), dann wieder mehrfach mit Wasser, bis dieses nicht mehr alkalisch reagiert, gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, das Benzol im Vak. verjagt und der krystalline Rückstand (er wiegt 50 g, sintert ab etwa 95°, schmilzt bei 105—123°, $[\alpha]_D$: in CHCl_3 +22.5° und reduziert Fehlingsche Lösung schwach in der Hitze) aus 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert (Kühlschrank). Ausb. 29.3 g, d. i. 54% d. Theorie. Schmp. 119—126°. $[\alpha]_D^{20}$: -0.75° (in Chloroform, 2-proz.).

Durch Entacetylierung nach einem der üblichen Verfahren wird das reine Phenol- β -*d*-galaktosid gewonnen. $[\alpha]_D^{20}$: -41.7° (in Wasser).

Molekülverbindung zwischen Phenol- α -*d*-galaktosid und Phenol- β -*d*-galaktosid: I) 0.25 g Phenol- β -*d*-galaktosid und 0.268 g Phenol- α -*d*-galaktosid + 1H₂O werden zusammen in 5 ccm absol. Alkohol heiß gelöst. Beim Abkühlen krystallisieren 0.4 g in sehr kleinen Kryställchen, die nach dem Trocknen im Exsiccator den Schmelzpunkt 171—173°, nach

⁴⁾ E. Fischer u. Armstrong, B. 35, 839 [1902].

geringem Sintern von etwa 160° an, zeigen. Ihre Drehung in Wasser liegt zwischen denen der einzelnen Komponenten ($[\alpha]_D^{20}$: $+93^{\circ}$). Der Wert liegt aber nicht in der Mitte zwischen den Drehungen der einzelnen Komponenten, so daß beim Auskrystallisieren wohl schon wieder eine gewisse Entmischung stattfindet. Dafür spricht auch das Sintern vor dem Schmelzen.

Die Drehung der einzelnen Komponenten wird, wie im folgenden Versuch besonders festgestellt wurde, in verd. Lösung gegenseitig nicht merklich beeinflußt: Phenol- β -*d*-galaktosid.

0.1280 g Sbst.: 10.1215 g Lösung (in Wasser); α_D^{19} : -0.56° (im 1-dm-Rohr)
Phenol- α -*d*-galaktosid + 1 H₂O.

0.1370 g Sbst.: 10.1125 g Lösung (in Wasser); α_D^{19} : -2.66° (im 1-dm-Rohr).

Beide Lösungen gemischt ergaben: α_D^{19} : -1.07° , während sich als Mittel aus den Einzeldrehungen $+1.05^{\circ}$ berechnet.

II) Es wurden äquimolekulare Mengen von Phenol- β -*d*-galaktosid und von Phenol- α -*d*-galaktosid sorgfältig gemischt. Im Röhrchen erhitzt, ergab sich folgendes Bild des Schmelzens: Gegen 100° schwaches Sintern, gegen 160° stärkeres Sintern, Schmelzen bei 168 — 173° . Diese Schmelze erstarrt beim Abkühlen und schmilzt dann, erneut erhitzt, bei 172 — 173° .

40. Richard Kuhn und Irmentraut Löw: Über das Flavonolglykosid aus Crocus-Pollen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 21. Januar 1944.)

Aus den Narben von Crocus sind Stoffe isoliert worden (Crocine, *cis*- und *trans*-Crocetindimethylester, 4-Oxy-2.6.6-trimethyl- Δ^1 -tetrahydrobenzaldehyd), die sich bei der einzelligen Grünalge Chlamydomonas als Sexualstoffe erwiesen haben¹⁾. Es war von Interesse zu prüfen, ob nicht auch im Pollen von Crocus Verbindungen vorkommen, die Wirkungen auf die Geschlechtszellen dieser Alge ausüben. Wie bereits kurz mitgeteilt wurde²⁾, gelang es, aus dem Pollen von *Crocus Sir John Bright*³⁾ ein in seideglänzenden Nadeln krystallisierendes Glykosid vom Schmp. 188 — 189° (Zers.) und $[\alpha]_D^{20}$: -85° (n_{10} -NaOH) zu gewinnen. Dieses Glykosid macht die Gameten von Chlamydomonas noch in einer Verdünnung von $1:6 \times 10^{12}$ unbeweglich (Abstoßung der Geißeln). Das durch Hydrolyse daraus erhaltene gelbe Aglykon wirkt auf die Zwitterzellen von Chlamydomonas als Gynotermon; es verleiht ihnen die Eigenschaft, erst nach Zusatz von männlichen Gameten zu kopulieren. Die Konstitutionsermittlung des Aglykons und des Pollenglykosids sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Das bei 188 — 189° schmelzende Glykosid (1.4 g aus 250 g Pollen der Ernte 1942) liefert beim Erhitzen mit *n*-Schwefelsäure 2 Mol. *d*-Glucose (Willstätter-Schudel, $[\alpha]_D$, Mischprobe des Osazons). Das zuckerfreie Spaltstück ist ein Gemisch etwa gleicher Teile einer methoxylhaltigen Verbindung C₁₆H₁₂O₇ und einer methoxylfreien C₁₅H₁₀O₇. Mit Diazomethan erhält man einen einheitlichen Tetramethyläther C₁₉H₁₈O₇, der ohne Zer-

¹⁾ R. Kuhn, Angew. Chem. **53**, 1 [1940]; F. Moewus, Erg. Biol. **18**, 287 [1941]; R. Kuhn u. I. Löw, B. **74**, 219 [1941].

²⁾ R. Kuhn, I. Löw u. F. Moewus, Naturwiss. **30**, 373, 407 [1942].

³⁾ Wir danken Hrn. Prof. E. van Slogteren für die Überlassung des Materials.