

Nitro-naphthylamine; Lösungsmittel: Benzol

- 1-Nitro-5-amino-naphthalin: im Aluminiumoxydrohr schnelles, braunockerfarbenes Band.
 1-Nitro-8-amino-naphthalin: im Aluminiumoxydrohr schnelles, breites, ockerfarbenes Band.
 1-Nitro-4-amino-naphthalin: langsam wanderndes, gelborangefarbenes Band im Aluminiumoxydrohr.
 1-Nitro-2-amino-naphthalin: an Aluminiumoxyd gelborange.
 2-Nitro-1-amino-naphthalin: an Aluminiumoxyd rotorange.

Präparation des *o,o'*-Dioxy-benzophenons

o,o'-Dioxy-benzophenon wurde unter Abwandlung der Vorschrift von C. Graebe und A. Feer¹³⁾ dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen von Xanthon und Kaliumhydroxyd-Pulver in siedendem Cyclohexanol (Kupferkolben). Nachdem das Cyclohexanol weitgehend abdestilliert worden war, wurde das Dikaliumsalz des *o,o'*-Dioxy-benzophenons mit Salzsäure zersetzt, das *o,o'*-Dioxy-benzophenon in Ligroin aufgenommen und an Aluminiumoxyd zur Abtrennung von Cyclohexanol chromatographisch gereinigt¹⁴⁾.

171. Richard Kuhn und Irmentraut Löw: Über Lycobiose und Lycotriose, ein Disaccharid und Trisaccharid aus Tomatin

(Mitbearbeitet von Heinrich Trischmann)

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie]

(Eingegangen am 25. Juni 1953)

Durch partielle Säurehydrolyse von Tomatin läßt sich eine Glucosido-galaktose (Lycobiose) und eine Glucosido-glucosido-galaktose (Lycotriose) gewinnen. Beide Zucker, die in der α -Form erhalten wurden, sind sehr kristallisationsfreudig. Für die Reihenfolge der Zucker im Tetrasaccharid-Rest des Tomatins ergibt sich Xylose — Glucose — Glucose — Galaktose — Tomatidin.

Bei durchgreifender Hydrolyse zerfällt Tomatin in 1 Mol. Tomatidin + 1 Mol. Galaktose + 2 Moll. Glucose + 1 Mol. Xylose¹⁾. Führt man die Säurehydrolyse partiell durch, so findet man, daß mit besonderer Leichtigkeit die Xylose abgespalten wird. Ein Xylose enthaltendes Di- oder Trisaccharid konnte auch papierchromatographisch unter den Produkten unvollständiger Hydrolysen nicht gefunden werden. Dafür läßt sich in einer Ausbeute von 15 % d.Th. ein aus Glucose und Galaktose aufgebautes Disaccharid gewinnen, für das wir den Namen Lycobiose²⁾ vorschlagen. Es zeichnet sich durch geringe Löslichkeit

¹³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 2609 [1886].

¹⁴⁾ Die chromatographische Reinigung des *o,o'*-Dioxy-benzophenons war auf Grund der Überlegung über die geringe Adsorbierbarkeit von Verbindungen mit inneren Wasserstoffbrücken bewußt in den Gang der Präparation eingefügt worden, die im Jahre 1940 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig im Rahmen ultrarotspektroskopischer Untersuchungen über Wasserstoffbrücken durchgeführt worden ist. Die damals im Buche von Zechmeister-v. Cholnoky (Die chromatograph. Adsorptionsmethode, 2. Aufl., Verlag Springer, Wien [1938], S. 117) erfaßten Trennungen isomerer Nitroaniline und Nitrophenole sowie die Erklärungsversuche von R. T. Arnold (J. Amer. chem. Soc. 61, 1611 [1939]) für die Adsorptionsrangordnung der Nitrophenole unter Benutzung der (dafür unzureichenden) Dipolmomente waren Ausgangspunkte für die Vorstellungen über Wasserstoffbrücken-Bindung und chromatographische Trennbarkeit.

¹⁾ R. Kuhn, I. Löw u. A. Gauhe, Chem. Ber. 83, 448 [1950]; R. M. Ma u. Th. D. Fontaine, Arch. Biochemistry 27, 461 [1950].

²⁾ Die *Lycopersicum*-Arten, aus denen Tomatin isoliert wurde, sind *L. esculentum*, *L. pimpinellifolium*, *L. peruvianum* und *L. hirsutum*.

in Wasser und einen recht hohen scharfen Schmelzpunkt (246–247°) aus. In 1-proz. wäßriger Lösung beträgt das Anfangsdrehungsvermögen der Lycobiose $[\alpha]_D^{20} : +70^\circ$; nach Ablauf der Mutarotation findet man $[\alpha]_D^{20} : +41.5^\circ$.

Die durch Oxydation mit Hypojodit (gef. Äquiv.-Gew. 326, 329) entstehende Lycobionsäure gibt nach Säurehydrolyse Glucose und gar keine Galaktose mehr. Daraus folgt, daß die reduzierende Gruppe des Disaccharids der Galaktosehälfte der Lycobiose angehört und dieser die Konstitution einer Glucosido-galaktose (Glucose – Galaktose –) zukommt.

In der Literatur sind bisher erst 2, synthetisch erhaltene, Glucosido-galaktosen beschrieben worden. Die 6-[β -*d*-Glucosido]-*d*-galaktose von K. Freudenberg³⁾ ist von unserem Disaccharid nach Drehungsvermögen und Schmelzpunkt sowie nach dem Verhalten gegen Perjodat und nach dem R_F -Wert mit Sicherheit verschieden⁴⁾. Die 2-[β -*d*-Glucosido]-*d*-galaktose von A. M. Gakhokidze und N. D. Kutidze⁵⁾ hat nahezu dasselbe Drehungsvermögen wie Lycobiose, nämlich $[\alpha]_D^{20} : 42.6^\circ$ (in Wasser), aber einen um 70° niedrigeren Schmp., nämlich 171–172°. Auch liefert sie mit Phenylhydrazin nur ein Phenylhydrazon (Schmp. 181°), während Lycobiose ein krist. Osazon (Schmp. ~ 205–210°) gibt. Für die Oktaacetyl-Verbindung wird als Schmp. 179° angegeben, während wir ein peracetyliertes Produkt vom Schmp. 165–166° erhielten.

Das aus Tomatin in einer Ausbeute von 10 % d.Th. erhaltene Trisaccharid schmilzt bei 260–261°. Bei der Hydrolyse liefert es 1 Mol. Galaktose + 2 Moll. Glucose. Wird die Säurehydrolyse partiell durchgeführt, so treten Lycobiose und Glucose auf. Oxydiert man zunächst mit Hypojodit (gef. Äquiv.-Gew. 532, 536) und hydrolysiert dann mit Säure, so wird keine Galaktose mehr, sondern nur noch Glucose gefunden. Daraus folgt, daß die reduzierende Gruppe des Trisaccharids der Galaktose angehört und der Lycotriose die Konstitution einer Glucosido-glucosido-galaktose (Glucose – Glucose – Galaktose –) zukommt. Drehungsvermögen und weitere Eigenschaften werden mit denjenigen der Lycobiose in der folgenden Tafel 1 verglichen.

Tafel 1. Eigenschaften von Lycobiose und Lycotriose

Eigenschaften	Lycobiose $C_{12}H_{22}O_{11}$ (342)	Lycotriose $C_{18}H_{32}O_{16}$ (504)
Kristallform (aus H_2O/CH_3OH)	dreieckige Blättchen	Stäbchen
Schmp. (unter Zers.)	246–247°	260–261°
$R_{Lactose}$ in Butanol/Py/ H_2O	1.31 ⁶⁾	0.94
$[\alpha]_D^{20}$ in H_2O (Anfangswert)	+ 70°	+ 21°
$[\alpha]_D^{20}$ in H_2O (Endwert)	+ 41.5°	+ 13.1°
Moll. CH_2O durch $NaJO_4$	1.82	2.55
Emulsin	spaltet	spaltet nicht
Bäckerhefe	gärt nicht	gärt nicht
Schmp. der Peracetyl-Verbindung	165–166°	~ 120°
$[\alpha]_D^{20}$ der Peracetyl-Verbindung (A)	+ 26.8°	+ 17.8°
Schmp. des Phenylsazons	~ 205–210° (Zers.) sintert bei ~ 140°	224–225° (Zers.)

³⁾ K. Freudenberg, A. Noe u. E. Knopf (Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 238 [1927]) gaben $[\alpha]_D^{20} : +20.6^\circ$, K. Freudenberg, A. Wolf, E. Knopf u. S. H. Zaheer (Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1743 [1928]) gaben $[\alpha]_D^{20} : +13.9^\circ$ (in Wasser) als Gleichgewichtswert an.

⁴⁾ Hrn. Prof. Dr. K. Freudenberg danken wir für die Überlassung einer Probe 6-[β -*d*-Glucosido]-*d*-galaktose bestens. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 150° (Zers.), nach Sintern ab 130°. ⁵⁾ Journ. gen. Chem. **22**, 139 [1952], zit. nach C. A. **1952**, 11116.

⁶⁾ Für die 6-[β -*d*-Glucosido]-*d*-galaktose von K. Freudenberg ist $R_{Lactose} = 0.85$.

Lycotriose gibt mit Phenylhydrazin ein schön krist. Osazon, woraus zu schließen ist, daß in ihr so wie in der Lycobiose die 2-ständige Oxygruppe des Galaktose-Restes frei ist. Nachdem Drehungsvermögen und Spaltbarkeit durch Emulsin dafür sprechen, daß in der Lycobiose eine β -Glucosido-galaktose vorliegt und die 6-Stellung der Galaktose als Verknüpfungsstelle nicht in Betracht kommt, treten die beiden Formeln einer 4- und 3- $[\beta$ -*d*-Glucosido]-*d*-galaktose in die engere Wahl⁷⁾.

Es ist damit zu rechnen, daß in den Alkaloid-Glykosiden der Solanaceen diese beiden noch unbekanntes β -Glucosido-galaktosen vorkommen. Wir haben nämlich durch partielle Hydrolyse von Solanin eine weitere Glucosido-galaktose (Solabiose) vom Schmp. 190–200° und $[\alpha]_D^{20}$: + 40.5° (in Wasser) erhalten, die von Emulsin gespalten wird und ein schönes Osazon gibt. Sie ist von Lycobiose und von 6- β -Glucosido-galaktose auf Grund direkter Vergleiche wesentlich verschieden⁸⁾ und kann, da sie ein Osazon gibt, auch nicht 2- β -Glucosido-galaktose sein. Für das von uns aus Solanin isolierte Disaccharid kommen also genau so wie für die Lycobiose aus Tomatin die Formeln einer 4- oder 3- β -Glucosido-galaktose in Betracht.

Für die Reihenfolge der Zucker im Tetrasaccharid-Rest des Tomatins ergibt sich, daß die Xylose endständig und die Galaktose mit dem Aglykon (Tomatidin) verknüpft ist, entsprechend dem Schema: Xylose – Glucose – Glucose – Galaktose – Tomatidin⁹⁾. Von besonderem Interesse wird es sein, zu prüfen, ob im Demissin¹⁰⁾ das genau wie Tomatin 1 Mol. Xylose + 2 Moll. Glucose + 1 Mol. Galaktose bei der Hydrolyse liefert, auch die Reihenfolge der einzelnen Zucker dieselbe ist. Hinsichtlich der Wirkung auf die Larven des Kartoffelkäfers stimmen nämlich Tomatin und Demissin – ungeachtet des beträchtlichen Unterschieds der Aglykone – sehr nahe überein, während Solanin (aus *S. chacoense*), dessen Trisaccharid-Rest 1 Mol. Rhamnose + 1 Mol. Glucose + 1 Mol. Galaktose liefert, sich als praktisch unwirksam erwiesen hat. Demissin und Tomatin besitzen praktisch dasselbe spez. Drehungsvermögen von –20° bzw. –19° (Pyridin). Vorläufig können wir sagen, daß bei partieller saurer Hydrolyse von Demissin – genau so wie im Falle des Tomatins – die Xylose mit besonderer Leichtigkeit abgespalten wird und endständig sein dürfte, und daß auch in Bezug auf alle anderen Zucker die Papierchromatogramme nach partiellen Hydrolysen von Demissin und Tomatin zum Verwechseln ähnlich sind.

Mikromethode zur Ermittlung des reduzierenden Aldehydzucker-Restes in Oligosacchariden: Das für Lycobiose und Lycotriose ausgearbeitete Verfahren beruht darauf, daß die aus Aldosen, Aldobiosen und Aldotriosen mit Hypojodit entstehenden Carbonsäuren Bariumsalze liefern, die in Methanol schwer löslich sind. Mit Substanzmengen von 1–2 g haben S. Moore und K. P. Link¹¹⁾ davon Gebrauch gemacht, um die gebildeten

⁷⁾ Verknüpfung in 5-Stellung ist viel weniger wahrscheinlich, da die 5- $[\beta$ -*d*-Glucosido]-*d*-glucose von K. Freudenberg u. K. v. Oertzen, Liebigs Ann. Chem. 574, 37 [1951], linksdrehend ist. ⁸⁾ Für Solabiose ist $R_{\text{Laetose}} = 1.17$.

⁹⁾ Konstitutionsformel des Tomatidins: R. Kuhn, I. Löw, mitbearb. v. H. Trischmann, Chem. Ber. 85, 416 [1952]; R. Kuhn, I. Löw u. H. Trischmann, Angew. Chem. 64, 397 [1952]. ¹⁰⁾ R. Kuhn u. I. Löw, Chem. Ber. 80, 406 [1947].

¹¹⁾ Journ. biol. Chemistry 133, 293 [1940].

Carbonsäuren anschließend in Benzimidazole zu verwandeln und durch deren Schmelzpunkt zu charakterisieren. Es hat sich herausgestellt, daß 20–30 mg eines Aldehydzuckers ausreichend sind, um ein in Methanol schwer lösliches Bariumsalz zu isolieren. Dieses muß mit 90-proz. Methanol sorgfältig gewaschen werden. Hydrolysiert man das Bariumsalz mit verd. Schwefelsäure und macht ein Papierchromatogramm der Spaltstücke, das man z.B. mit saurem Anilinphthalat besprüht, so findet man diejenige Aldose, die im Disaccharid, Trisaccharid usw. die reduzierende war, nicht mehr. Man findet nur noch die „Restzucker“, die ursprünglich nicht reduzierend waren. Ganz scharf liefern, wie es die Theorie verlangt, Lactose → Galaktose, Allolactose → Galaktose und Maltose → Glucose, während die 3 neuen Zucker, nämlich Lycobiose, Lycotriose und die Glucosido-galaktose aus Solanin (Solabiose) nur Glucose als Restzucker ergaben. In keinem dieser Fälle war Galaktose nachweisbar.

Abbau mit Perjodat: Nach K. Ahlberg¹²⁾ kann mit Hilfe von Perjodsäure in saurer Lösung zwischen 1.4- und 1.6-Bindungen in Disacchariden gut unterschieden werden. Bei 1.6-Bindung tritt kein Formaldehyd auf, bei 1.4-Bindung werden nahezu 2 Moll. CH₂O erhalten. R. Jeanloz¹³⁾, der Kaliumperjodat in hydrogencarbonat-alkalischer Lösung 2 Stdn. (20°) einwirken ließ, erhielt bei 1.4-Bindung nur etwa 1 Mol. Formaldehyd. Wir selbst haben in hydrogencarbonat-alkalischer Lösung mit mehr Perjodat, nämlich mit 7.5 Moll. Natriumperjodat je Hexoseeinheit, und mit viel längerer Einwirkungsdauer, nämlich 16 Stunden gearbeitet und die folgenden Versuchsergebnisse durch Wägung der gebildeten Formaldimedon-Verbindung erhalten. Der Schmelzpunkt der Dimedon-Verbindung war bei den 5 linksstehenden Zuckern scharf und richtig (193–194°), bei den rechtsstehenden viel zu niedrig und unscharf (vergl. Versuchsteil).

Tafel 2. Bildung von Formaldehyd bei der Einwirkung von Perjodat auf Disaccharide

Zucker	Moll. CH ₂ O	Zucker	Moll. CH ₂ O
Maltose (1.4)	1.95	Saccharose	0.0
Lactose (1.4)	1.84	Melezitose	< 0.6
Lycobiose	1.81	Gentiobiose (1.6)	< 0.2
Lycotriose	2.55	Melibiose (1.6)	< 0.3
Solabiose	1.82	6-β-Glucosido-galaktose ..	< 0.5

Das Ergebnis des Perjodat-Abbaues spricht dafür, daß Lycobiose, Lycotriose und Solabiose keine 1.6-Bindungen enthalten.

Beschreibung der Versuche

Papierchromatographische Verfolgung der Säurehydrolyse

Je 100 mg Tomatin wurden mit 5–6 ccm n_{10} bzw. n_1 H₂SO₄ unter Rückfluß gekocht. Nach den angegebenen Zeiten wurde mit konz. Ammoniak-Lösung versetzt und das ausgefällte Basengemisch (Tomatidin + Tomatidin-glykoside) abzentrifugiert. Für die papierchromatographische Prüfung haben wir a) die überstehende ammoniakalische

¹²⁾ Svensk kem. Tidskr. 54, 205 [1942] (C. 1943 I, 279).

¹³⁾ Helv. chim. Acta 27, 1501 [1944].

Lösung i.Vak. zur Trockne gebracht, b) das ausgefällte Basengemisch durch 2stdg. Kochen mit $n/1$ H_2SO_4 durchhydrolysiert, erneut mit Ammoniak gefällt und das Filtrat i.Vak. verdampft.

Chromatographiert wurde nach der „Steig-Fall-Methode“ (Auf-Ab-Methode) auf Papier von Schleicher u. Schüll Nr. 2043b; Lösungsmittel war *n*-Butanol-Pyridin-Wasser nach E. Chargaff¹⁴); zum Nachweis der Zucker diente saures Anilinphtalat¹⁵).

Tafel 3. Papierchromatographische Ergebnisse der Säurehydrolyse von Tomatin

H_2SO_4	Zeit	a) Zucker in Lösung*)	b) Zucker in der Basen-Fällung*)
$n/10$	2 Stdn.	<i>Xylose</i>	<i>Glucose, Galaktose</i>
$n/10$	4 Stdn.	<i>Xylose, Glucose</i> <i>Biose, Triose</i>	<i>Glucose, Galaktose</i>
$n/10$	6 Stdn.	<i>Xylose, Glucose</i> (<i>Galaktose</i>), <i>Biose, Triose</i>	Glucose, Galaktose
$n/10$	8 Stdn.	<i>Xylose, Glucose</i> (<i>Galaktose</i>), <i>Biose, Triose</i>	(Glucose), (Galaktose)
$n/1$	20 Min.	<i>Xylose, Glucose</i> (<i>Galaktose</i>), <i>Biose, Triose</i>	<i>Glucose, Galaktose</i>
$n/1$	45 Min.	<i>Xylose, Glucose</i> (<i>Galaktose</i>), <i>Biose, Triose</i>	(Glucose), (Galaktose)

*) Kursivdruck bedeutet, daß viel von dem betr. Zucker gebildet war; Klammern bedeuten, daß nur wenig auftrat.

Die R_F -Werte in diesen Versuchen waren: *Xylose* = 0.47, *Glucose* = 0.37, *Galaktose* = 0.33, *Lycobiose* = 0.27, *Lycotriose* = 0.189, *Lactose* = 0.192.

Aufarbeitung der partiellen Säurehydrolysate

10 g Tomatin wurden mit 250 cm $n/10$ H_2SO_4 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Neutralisieren mit überschüss. Bariumcarbonat wurde zentrifugiert und das Unlösliche (Mischung von Bariumsulfat, Bariumcarbonat, Tomatidin-glykosiden, Tomatidin) mehrmals mit warmem Wasser ausgewaschen. Die vereinigten Zucker-Lösungen wurden i.Vak. auf etwa 50 ccm eingengt (schäumt sehr stark). Sie enthielten *Xylose*, *Galaktose*, *Glucose*, *Lycobiose* und *Lycotriose*. Beim Chromatographieren auf Carboraffin-Celite 535 1:1¹⁶) (Säule 3.0×17 cm ausreichend für Hydrolysat aus 3 g Tomatin) wurden die Monosen mit Wasser ins Filtrat gewaschen, dann die *Biose* mit der *Triose* zusammen mit 15-proz. Alkohol eluiert. Auf einer zweiten Carboraffin-Celite-(1:1)-Säule wurde die *Biose* mit 4-proz. Alkohol von der *Triose* (Elution mit 15-proz. Alkohol) abgetrennt. Die verschiedenen Eluate wurden i.Vak. abgedampft und die Rohzucker papierchromatographisch auf Einheitlichkeit geprüft. Wenn nötig, wurde nochmals auf Carboraffin-Celite chromatographiert. Nach einmaligem Umkristallisieren (Lösen in hinreichender Menge Wasser, Versetzen mit etwas Methanol oder Äthanol, Abfiltrieren von amorphen Verunreinigungen, Hinzufügen von etwa 10 Voll. Methanol bzw. Äthanol) waren die *Lycobiose* und die *Lycotriose* meist analysenrein.

In verschiedenen Ansätzen haben wir die in der Tafel 4 angegebenen Ausbeuten an krist. *Lycobiose* und krist. *Lycotriose* erhalten.

¹⁴) E. Chargaff, C. Levin u. Ch. Green, *J. biol. Chemistry* **175**, 67 [1948].

¹⁵) S. M. Partridge, *Nature* [London] **164**, 443 [1949].

¹⁶) R. L. Whistler u. D. F. Durso, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 677 [1950].

Tafel 4. Ausbeuten an Lycobiose und Lycotriose bei der Säurehydrolyse von Tomatin

Tomatin (angew.)	H ₂ SO ₄	Zeit d. Hydrolyse	Biose + Triose	Lycobiose	Lycotriose
6 g	50 ccm <i>n</i> ₁	40 Min.	700 mg	450 mg	230 mg
6 g	50 ccm <i>n</i> ₁	45 Min.	615 mg	600 mg	325 mg
3 g	150 ccm <i>n</i> ₁₀	8 Stdn.	465 mg		
10 g	250 ccm <i>n</i> ₁₀	8 Stdn.	1120 mg	490 mg	490 mg

Eigenschaften von Lycobiose

Lycobiose kristallisiert aus Wasser in weißen Nadelchen, aus Wasser + Methanol in charakteristischen, dreieckigen Blättchen, die unter Aufschäumen und Braunfärbung bei 246–247° schmelzen; zur Analyse wurde bei 110°/5 Torr getrocknet.

C₁₂H₂₂O₁₁ (342.3) Ber. C 42.10 H 6.48 Gef. C 42.07 H 6.59

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens im 2-dm-Rohr wurden 50.0 mg in 5 ccm Wasser gelöst (20°).

Min.: 0 10 25 60 120 480 1440
 [α]_D²⁰: [+70°] 62.5° 57.5° 50.0° 45.0° 41.5° + 41.5° ± 0.5°

Säurehydrolyse: 20 mg Lycobiose wurden 2 Stdn. mit 2 ccm *n*₁ H₂SO₄ gekocht. Nach dem Neutralisieren mit Bariumcarbonat wurde auf 0.1 ccm eingengt. Die Papierchromatographie zeigte Glucose und Galaktose.

Oxydation mit Hypojodit¹⁷⁾: Je 4.00 mg Lycobiose verbrauchten Jod entspr. 4.90 und 4.87 ccm *n*₂₀₀ Na₂S₂O₃ = 326 und 329 Äquiv.-Gewicht.

30.0 mg Lycobiose wurden in 0.2 ccm Wasser + 0.7 ccm reinem Methanol gelöst und mit 0.8 ccm einer Lösung, die 0.57 g Jod + 0.50 g Bariumjodid in 10 ccm reinem Methanol enthielt, versetzt. Dazu ließen wir innerhalb von 3–5 Min. aus einer Bürette unter Umschütteln 1.2 ccm 4-proz. methanol. Kalilauge zutropfen. Nach 20 Min. (20°) wurde das ausgefallene Bariumsalz der Lycobionsäure abzentrifugiert und 5–6 mal mit je 5–6 ccm 90-proz. Methanol gewaschen, bis in dem Salz papierchromatographisch kein reduzierender Zucker mehr nachweisbar war. Das gut gewaschene Bariumsalz (41 mg) haben wir durch 2stdg. Kochen mit 2 ccm *n*₁ H₂SO₄ hydrolysiert. Nach dem Neutralisieren mit Bariumcarbonat und Einengen konnte im Papierchromatogramm nur Glucose gefunden werden.

Ein Vergleichsversuch mit 30 mg Allolactose (synthet.) gab 38 mg Bariumsalz, in dessen Hydrolysat wir nur Galaktose fanden.

Oktaacetyl-Verbindung: Aus 150 mg der Biöse wurden mit 6 ccm Pyridin + 6 ccm Essigsäureanhydrid nach 4stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad 260 mg Acetylzucker erhalten. Nach Reinigung durch Umkristallisieren aus Benzol-Benzin (Schmp. 165–166° nach Sintern bei 155°) und Destillieren i. Hochvak.¹⁸⁾: Sdp._{0.001} 200–220°; der Schmelzpunkt lag dann bei etwa 110°.

C₃₃H₃₈O₁₉ (678.3) Ber. C 49.60 H 5.63 CH₃CO 50.7 Gef. C 49.60 H 5.78 CH₃CO 50.2

[α]_D²⁰: + 0.57° × 100/1.064 × 2 = + 26.8° (in absol. Alkohol).

Phenylsazon¹¹⁾: 100 mg der Biöse + 0.05 ccm *p*-Phenetidin + 0.01 ccm 2 *n* CH₃·CO₂H + 0.2 ccm Wasser wurden 10 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dem Hinzufügen von 0.1 ccm Phenylhydrazin und 0.5 ccm 2 *n* CH₃·CO₂H wurde nochmals 30 Min. erhitzt, dann mit 1.5 ccm Wasser verdünnt, das gelbe krist. Osazon nach dem Erkalten abgesaugt und mit Wasser und Äther gewaschen; Ausb. 115 mg. Zur Analyse wurde aus 50-proz. Alkohol umkristallisiert und bei 20°/0.001 Torr getrocknet; Schmp. 205–210° (Zers.), nach Sintern ab 140°.

C₂₄H₃₂O₉N₄ (520.5) Ber. N 10.76 Gef. N 10.78

¹⁷⁾ Nach H. Macleod u. R. Robison, Biochem. J. 23, 517 [1929].

¹⁸⁾ H. Bredereck u. G. Höschle, Chem. Ber. 86, 47 [1953].

¹⁹⁾ Nach F. Weygand, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1284 [1940].

Spaltung durch Emulsin: Eine Lösung von 5 mg Lycobiose in 3 Tropfen 0.02 n $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ wurde mit 5 mg Mandelemulsin (E. Merck) versetzt und 22 Stdn. im Thermostaten bei 30° aufbewahrt. Die Papierchromatographie zeigte, daß alles Disaccharid verschwunden war. Es wurden Glucose und Galaktose (neben geringen Mengen von Oligosacchariden) gefunden. Im Kontrollversuch ohne Emulsin blieb die Lycobiose unverändert.

Gärversuch: Durch Bäckerhefe wurde aus Lycobiose kein Kohlendioxyd gebildet. Die Versuchsbedingungen, die bereits angegeben wurden¹⁰⁾, haben wir eingehalten.

Eigenschaften von Lycotriose

Lycotriose kristallisiert aus Wasser + Methanol in weißen Stäbchen oder in nahezu quadratischen Blättchen, die bei 260–261° unter Aufschäumen und Braunfärbung schmelzen; zur Analyse wurde bei 100°/0.001 Torr getrocknet.

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ (504.4) Ber. C 42.86 H 6.39 Gef. C 43.04 H 6.47

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens wurden 71.0 mg der Triose in 5 ccm Wasser gelöst (2-dm-Rohr).

Min.:	0	3	5	30	60	120	1440
$[\alpha]_D^{20}$:	[+ 21°]	19.7°	19.4°	16.9°	16.5°	14.1°	+ 13.1° ± 0.5°

Säurehydrolyse: Nach 2stdg. Kochen von 20 mg Lycotriose mit 2 ccm $n/1$ H_2SO_4 wurden papierchromatographisch Glucose und Galaktose gefunden.

Oxydation mit Hypojodit: Je 3.697 mg der Triose verbrauchten Jod entspr. 2.78 und 2.76 ccm $n/200$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 532$ und 536 Äquiv.-Gewicht.

3.0 mg Triose wurden, wie für die Biose beschrieben, in Methanol mit Kaliumhypo-jodit + Bariumjodid oxydiert. Die Hydrolyse des gut gewaschenen Bariumsalzes lieferte nur Glucose als reduzierenden Zucker.

Phenylosazon¹⁹⁾: 200 mg der Triose + 0.1 ccm p -Phenetidin + 0.02 ccm 2 n $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ + 0.3 ccm Wasser wurden 20 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt. Anschließend gaben wir 0.2 ccm Phenylhydrazin und 1 ccm 2 n $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ zu und erhitzen weitere 45 Minuten. Nach dem Verdünnen mit 2.5 ccm Wasser ließen wir erkalten, wobei alles zu einem dichten Brei feiner, gelber Nadeln erstarrte. Zur Analyse wurde aus 50-proz. Alkohol umkristallisiert (Ausb. 130 mg) und bei 20°/0.001 Torr getrocknet; Schmp. 220–222° (Zers.).

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_{14}\text{N}_4$ (682.4) Ber. C 52.75 H 6.21 N 8.21 Gef. C 52.91 H 6.32 N 8.48

Die spezifische Drehung beträgt in Pyridin etwa -16° . Nach Säurespaltung des Osazons²⁰⁾ war papierchromatographisch Glucose, aber keine Galaktose nachweisbar.

Hendekaacetyl-Verbindung: Aus 150 mg Triose + 6 ccm Pyridin + 6 ccm Essigsäureanhydrid (4 Stdn. Wasserbad) entstand eine Acetyl-Verbindung (210 mg), die unter 0.001 Torr bei 240–260° amorph übergang und dann bei etwa 120° schmolz.

$\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{O}_{27}$ (966.5) Ber. C 49.70 H 5.62 CH_3CO 49.0 Gef. C 49.77 H 5.64 CH_3CO 49.6 $[\alpha]_D^{20}$: + 0.37° × 100/1.04 × 2 = + 17.8° (in absol. Alkohol).

Verhalten gegen Emulsin: 5 mg Lycotriose in 3 Tropfen 0.02 n $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ wurden mit 5 mg Mandelemulsin versetzt und 48 Stdn. bei 30° im Thermostaten belassen. Nach dieser Zeit ließ sich papierchromatographisch nur unveränderte Triose nachweisen.

Abbau mit Perjodat: Es wurde nach R. Jeanloz¹³⁾ mit folgenden Abänderungen gearbeitet: a) die NaHCO_3 -Lösung war 1 molar, b) es wurde Natriumperjodat angewandt, und zwar 7.5 Moll. je Hexose-Einheit, c) die Einwirkungs-dauer betrug 16 Stdn. (20°) Aus je 20 mg Zucker erhielten wir die folgenden Mengen an krist. Formaldimedon-Verbindung.

²⁰⁾ Vergl. C. Neuberg u. S. Saneyoshi, Biochem. Z. 36, 43 [1911].

Tafel 5. Zucker-Abbau mit Perjodat

Zucker (20 mg)	Formaldimedon-Verb.		Zucker (20 mg)	Formaldimedon-Verb.	
	mg	Schmp.		mg	Schmp.
Maltose	34.0	193—194°	Saccharose	0.0	—
Lactose	31.5	193—194°	Melezitose	7.0	193—194°
Lycobiose ..	31.0	193—194°	Gentiobiose	4.0	165—190°
Lycotriose ..	29.0	193—194°	Melibiose	5.0	180—191°
Solabiose ...	25.0	192—193°	6-β-Glucosido-galaktose	9.0	170—185°

Im Falle der Melezitose war nach 2 Stdn. noch keine Dimedon-Verbindung ausgefallen.

172. Burekhardt Helferich und Willi Portz: Über *N*-Glykoside, III. Mittel.*): Spaltung von 1-Amino-1-phenyl-äthan in die optischen Antipoden

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 21. Juli 1953)

1-Amino-1-phenyl-äthan wird durch Addition an 2,3,4,6-Tetraacetyl-*d*-glucose sehr glatt in seine optischen Antipoden gespalten. Die Darstellung und die Eigenschaften der *N*-*d*-Glucopyranoside dieser Antipoden werden beschrieben.

Vor kurzem*) wurde mitgeteilt, daß Benzylamin und einige seiner Derivate schön kristallisierte Additions-Verbindungen mit 2,3,4,6-Tetraacetyl-*d*-glucose geben. Im folgenden wird eine ebensolche Verbindung der Tetraacetylglucose mit 1-Amino-1-phenyl-äthan, $C_6H_5 \cdot \overset{*}{C}H(NH_2) \cdot CH_3$, beschrieben. Bemerkenswert ist dabei, daß von den beiden Antipoden desamins nur die *d*(+)-Verbindung¹⁾ das Addukt in kristalliner Form liefert, während die *l*(-)-Form¹⁾ dies nicht tut. Damit ergibt sich eine ungewöhnlich einfache Möglichkeit, das Racemat der Base in die optisch aktiven Komponenten zu spalten.

Von den beiden aktiven Basen lassen sich die Tetraacetyl-*N*-glucoside in reiner Form kristallisiert darstellen.

Es wird interessant sein, festzustellen, welche anderen Aminbasen-Racemate sich in ähnlich glatter Weise durch Addition an partiell acylierte Zucker spalten lassen. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

Spaltung des 1-Amino-1-phenyl-äthans in die optisch aktiven Komponenten

25g 2,3,4,6-Tetraacetyl-*d*-glucose*) ($\frac{3}{40}$ Mol, α - β -Gleichgewichtssirup oder die krist. β -Form) werden mit 50 ccm Äther vermischt und mit einer Lösung von 6.1 g ($\frac{1}{20}$ Mol) *rac.* 1-Amino-phenyl-äthan in 10 ccm Äther verrieben. Aus der vorübergehend klaren Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit schöne Kristalle der Additions-Verbindung von Tetraacetyl-*d*-glucose mit der *d*(+)-Base ab. Nach etwa 3stdg. Aufbewahren der Mischung in einer Kältemischung aus Methanol und festem Kohlendioxyd wird der Niederschlag abgesaugt und zweimal mit je 20 ccm kaltem Äther gewaschen. Ausb. 11.2 g = 48% d.Th.; die Mutterlauge dient zur Gewinnung der *l*(-)-Base.

*) II. Mittel.: B. Helferich u. W. Portz, Chem. Ber. 86, 604 [1953].

¹⁾ W. Leithe, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2827 [1931].