

d-Mannose und Methylamin schied sich nicht als Gel, sondern als Öl ab und wurde schnell krystallin.

N-Methyl-*d*-mannosamin schmilzt bei 135°.

$C_7H_{17}O_5N$	Ber. C 43,05	H 8,77	N 7,18%
	Gef. „ 42,83	„ 8,37	„ 6,92%

Di-l-arabitylamin.

15 g wasserfreie *l*-Arabinose und 100 cm³ mit Ammoniakgas unter Kühlung gesättigtes methylalkoholisches Ammoniak werden so lange geschüttelt, bis Lösung eingetreten ist. Hierauf lässt man 2 bis 3 Tage stehen und engt dann im Vakuum so weit ein, bis der Ammoniakgeruch vollständig verschwunden ist. Die konzentrierte Lösung wird jetzt mit etwas reinem Methanol verdünnt und der Reduktion mit dem Palladiumkatalysator unterworfen (60—65°, 23 Atm. H₂-Druck, 4 Stunden Reduktionszeit). Nach beendeter Hydrierung löst man das ausgeschiedene Produkt in Wasser, filtriert den Katalysator ab, verdampft das Filtrat im Vakuum zur Trockene und krystallisiert den Rückstand aus kochendem 87-proz. Äthylalkohol um.

Di-l-arabitylamin bildet farblose Krystalle vom Smp. 172°. Es ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol auch in der Hitze äusserst wenig löslich.

$C_{10}H_{23}O_3N$	Ber. C 42,10	H 8,14	N 4,91%
	Gef. „ 42,02	„ 7,94	„ 5,06%

Chlorhydrat des *Di-l-arabitylamins*. Farblose Krystalle, Smp. 200°.

$C_{10}H_{23}O_3N \cdot HCl$	Ber. N 4,36	Cl 11,04%
	Gef. „ 4,53	„ 10,96%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

9. Reduktionsprodukte von Disacchariden: Maltit, Lactit, Cellobit

von P. Karrer und J. Büchi.

(18. XII. 36)

Über die katalytische Reduktion von Disacchariden liegt unseres Wissens eine einzige Veröffentlichung vor. 1913 hat *Ipatief*¹⁾ Lactose mit Wasserstoff und Nickel behandelt, und er gibt an, dass hierbei Dulcitol entstanden sei. Es müsste somit eine Spaltung des Disaccharids stattgefunden haben.

Bei unseren Reduktionsversuchen an Maltose, Lactose und Cellobiose, die wir ebenfalls in der Nickelbombe mit Wasserstoff

¹⁾ Bl.[4] 14, 552 (1913).

und Nickelkatalysator unter Druck (30 Atm.) bei 130—140° vornahmen, konnten wir einen solchen Reduktionsverlauf nicht beobachten. Es bildeten sich vielmehr die erwarteten, normalen Reduktionsprodukte, die man als Maltit, Lactit und Cellobit bezeichnen könnte; in der systematischen Nomenklatur wird man sie α -4-Glucosido-sorbit, 4-Galaktosido-sorbit und β -4-Glucosido-sorbit nennen.

Leider ist es bisher nicht gelungen, die drei Reduktionsprodukte in gut krystallisierter Form zu erhalten. Sie lassen sich wohl aus heissem Alkohol umlösen, bzw. fallen aus diesem beim Erkalten als farblose Pulver aus; aber diese sind nicht deutlich krystallin und verraten ihren amorphen Charakter auch durch ihre Hygroskopizität. Trotz der gut stimmenden Analysenzahlen sind wir daher nicht sicher, ob einheitliche Individuen vorliegen, oder ob den Hauptprodukten Isomere — z. B. durch Inversion am einen oder anderen C-Atom entstandene Stereoisomere — beigemischt sind. Die Schmelzpunkte und optischen Drehungen der Präparate können nur mit dieser Einschränkung zu ihrer Charakterisierung dienen.

Die Reduktionsprodukte Maltit, Lactit und Cellobit sind gekennzeichnet durch ihre Reaktionslosigkeit gegenüber *Fehling'scher* Lösung und durch ihre Spaltbarkeit mittelst Säuren (sowie gewisser Fermente) in 1 Mol Zucker sowie 1 Mol Sorbit. Den Sorbit isolierten wir aus allen Reduktionsprodukten nach deren Hydrolyse als Benzalverbindung. Den Dibenzal-sorbit vom Smp. 162° erhält man nach *Meunier*¹⁾ aus den Komponenten beim Schütteln mit konz. Salzsäure. Die Verbindung hat in neuerer Zeit erhebliches Interesse erlangt, da sie nach *J. Werder*²⁾ den Nachweis von Obstwein in Wein erlaubt, indem Sorbit nur im Obstwein vorkommt. *C. Zäch*³⁾ hat später gezeigt, dass bei der Einwirkung von Benzaldehyd und konz. Salzsäure auf Sorbit auch der Tribenzal-sorbit entstehen kann. Wir erhielten aus den hydrolysierten Reduktionsprodukten der Maltose, Lactose und Cellobiose in allen drei Fällen Tribenzal-sorbit, der nach dem Umlösen aus Äther und kochendem Methanol bei 190—191° schmolz.

Maltit liess sich sowohl durch Hefeauszüge wie durch den Hepatopankreassaft der Weinbergschnecke enzymatisch spalten; auf Cellobit und Lactit wirkte Emulsin so langsam ein, dass eine Hydrolyse noch zweifelhaft scheint, dagegen gelang die Verzuckerung auch hier leicht mit dem Schneckenferment.

Experimenteller Teil.

Hydrierung von Maltose. 5 g fein gepulverte Maltose werden in 150 cm³ reinem über Natrium destilliertem Methylalkohol unter

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 22, 412 (1891).

²⁾ *J. Werder*, Mitt. 20, 12 (1929); 21, 121 (1930).

³⁾ Arbeiten aus d. Schweiz. Gesundheitsamt, 21, 123 (1930).

Zusatz von wenig Wasser durch Erhitzen gelöst. Hierauf hydrierten wir im Autoklaven mit Nickelkatalysator während 12 Stunden bei 130—140° und einem Wasserstoffdruck von 30 Atm. Nach dieser Zeit zeigte das Produkt kein Reduktionsvermögen gegen *Fehling'sche* Lösung mehr. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird die Flüssigkeit im Vakuum zur Trockene verdampft und der anfangs ölige Rückstand mehrmals aus Alkohol von steigender Konzentration umgelöst. Er scheidet sich aus diesen Lösungen beim Stehen im Eisschrank als weisses, nicht deutlich krystallines Pulver aus und ist in diesem Zustand hygroskopisch. Nach dem Trocknen im Hochvakuum ergab die Analyse:

$C_{12}H_{24}O_{11}$	Ber. C	41,83	H	7,03%
	Gef. „	41,83	„	7,26%

Die spezifische Drehung in Wasser beträgt ungefähr $[\alpha]_D = +90^\circ$.

Durch Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat konnte ein Nonacetat dargestellt werden, welches beim Umlösen aus heissem Methylalkohol als farbloses, nicht deutlich krystallines Pulver erhalten wird und bei ca. 86° schmilzt.

$C_{30}H_{42}O_{20}$	Ber. C	49,84	H	5,85%
	Gef. „	49,32	„	5,75%

Hydrierung der Lactose. Die Reduktion der Lactose mit Wasserstoff und Nickel im Autoklaven wurde in gleicher Weise wie die vorherbeschriebene Hydrierung der Maltose vorgenommen. Reduktionsdauer 12 Stunden, Wasserstoffdruck 30 Atm., Temperatur 130—140°. Auch die Reinigung geschah in analoger Weise durch wiederholtes Umlösen aus heissem Alkohol. Das farblose, nicht deutlich krystalline Reduktionsprodukt ergab bei der Analyse:

$C_{12}H_{24}O_{11}$	Ber. C	41,83	H	7,03%
	Gef. „	41,59	„	7,46%

In Wasser beträgt die spez. Drehung ca. +14,84° (für D-Linie).

Hydrierung der Cellobiose. Die Reduktion dieses Disaccharids wurde in gleicher Weise wie die der vorherwähnten ausgeführt.

Das Reduktionsprodukt besass in Wasser die spez. Drehung -8,8° (für D-Linie).

$C_{12}H_{24}O_{11}$	Ber. C	41,83	H	7,03%
	Gef. „	40,67	„	7,03%

Der Kohlenstoffwert fiel also etwas zu tief aus, und zwar bei verschiedenen Herstellungen. Vielleicht wird etwas Wasser zurückgehalten, das beim Trocknen nicht entweicht.

Hydrolytische Spaltung von Maltit, Lactit und Cellobit durch Salzsäure.

2 g Maltit bzw. Lactit oder Cellobit werden in 40 cm³ 5-proz. wässriger Salzsäure gelöst, 2 Stunden lang erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit nach und nach etwas gelb färbte. Diese wurde hierauf im Vakuum bis zum dickflüssigen Sirup eingeengt. In diesem sind Sorbit und Glucose bzw. Galaktose enthalten.

Enzymatische Spaltung von Maltit, Lactit und Cellit.

	<i>Maltit</i>		<i>Lactit</i>		<i>Cellit</i>	
	100 mg Subst. ¹⁾ 5 cm ³ Hefe- extrakt ²⁾	150 mg Substanz 5 cm ³ Schnecken- ferment	100 mg Substanz 50 mg Emulsin	150 mg Substanz 5 cm ³ Schnecken- ferment	100 mg Substanz 50 mg Emulsin	150 mg Substanz 5 cm ³ Schnecken- ferment
Reduktionsvermögen d. ver- wendeten Enzymlösung, in mg Cu	6,36	6,36	5,72	6,36	5,72	6,36
Reduktion nach 100-stün- diger Hydrolyse, in mg Cu	41,97	111,93	11,44	83,95	10,81	130,38
Nach der Hydrolyse ver- mehrte Reduktionswir- kung in mg Cu	35,61	105,57	5,72	77,59	5,09	124,02
Gefundene Zuckermenge, (Glucose, Galaktose) in mg	18,7	53,8	3,5	30,6	3,1	63,2
Spaltung in %	35,7%	68,5%	6,69%	50,5%	5,8%	80,5%

¹⁾ gelöst in 20 cm³ Wasser.
²⁾ dargestellt nach *E. Fischer*, Z. physiol. Ch. **26**, 74 (1898).

Zum Nachweis des Sorbits wurde das Verfahren von *Werder* benützt. Zu diesem Zwecke wurde der vorerwähnte Sirup mit der gleichen Menge konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und Benzaldehyd versetzt und das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde lang kräftig geschüttelt, worauf es 12—14 Stunden in der Kälte stehen blieb. Nach Ablauf dieser Zeit gaben wir unter Schütteln 500 cm³ Wasser hinzu, wobei die gebildete Benzalverbindung als flockiger, weisser Niederschlag ungelöst blieb. Diesen haben wir mehrmals mit Wasser gewaschen, hierauf in Äther gelöst, die Ätherlösung zur Entfernung eventuell gebildeter Benzoesäure mit Natronlauge ausgeschüttelt und im Vakuum das Lösungsmittel verdampft. Dabei schied sich die Benzalverbindung als gallertige Masse ab, welche zuerst aus Benzol und dann zweimal aus kochendem Methylalkohol umgelöst wurde. Sie fällt auch aus diesem beim Erkalten in einer Form aus, die makroskopisch gallertig erscheint, aber anscheinend doch krystallin ist (Betrachtung unter dem Mikroskop). Nach dem Trocknen im Vakuum stellt sie ein farbloses Pulver dar, das bei 190—191° schmilzt.

Diese Verbindung ist verschieden von dem in der Literatur beschriebenen Dibenzal-sorbit mit Smp. 162°. Die Analyse zeigte, dass es sich um Tribenzal-sorbit handelte.

$C_{27}H_{26}O_6$	Ber. C 72,62	H 5,87%
	Gef. „ 72,25	„ 6,06%

Aus Sorbit (*Kahlbaum*) hergestellte Benzalverbindung hatte dieselben Löslichkeitsverhältnisse, denselben Schmelzpunkt und dieselbe Zusammensetzung.

Gef. C 72,31 H 5,85%

Die drei Tribenzal-sorbit-präparate aus Maltit, Lactit und Cellobit waren unter sich ebenfalls identisch.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

10. Über einige Derivate des Phenyl-glucamins

von P. Karrer und H. Salomon.

(18. XII. 36)

Aus Phenyl-glucamin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot (CHOH)_4 \cdot CH_2OH$, welches durch katalytische Reduktion des Kondensationsproduktes aus Anilin und Glucose leicht zugänglich geworden ist¹⁾, haben wir einige Derivate hergestellt, die im folgenden beschrieben werden.

¹⁾ P. Karrer, H. Salomon, R. Kunz, A. Seebach, *Helv.* **18**, 1338 (1935).