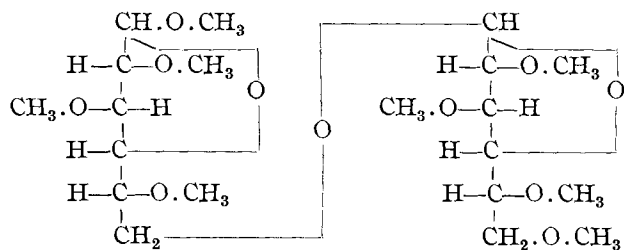


276. Géza Zemplén: Abbau der reduzierenden Biosen, VII.: Konstitutions-Ermittlung der Maltose.

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

(Eingegangen am 8. Juni 1927.)

Wegen ihrer hervorragenden Stellung und ihrer Beziehungen zur Stärke und zum Glykogen steht die Maltose schon längst im Mittelpunkt der chemischen Forschungen über die reduzierenden Biosen. Es ist demnach leicht begreiflich, daß die englische Schule bereits im Jahre 1905 sich bemühte, die Konstitution dieser Biose mit Hilfe der Methylierungsmethode aufzuklären¹⁾. Die Methylierung wurde damals mit Methyljodid und Silberoxyd ausgeführt. Letzteres übte aber eine störende oxydierende Wirkung bei der Reaktion aus, und so konnte nur festgestellt werden, daß bei der Hydrolyse des Reaktionsproduktes eine Tetramethyl-glykose entsteht, die identisch ist mit derjenigen, die sich bei der Hydrolyse des Tetramethyl-methylglykosids bildet. 14 Jahre später befaßten sich Irvine und Dick²⁾ wiederum mit der Konstitutions-Erforschung der Maltose; um die oxydative Wirkung des Silberoxyds auszuschalten, wollten sie als Ausgangssubstanz das Methyl-maltosid nehmen, dessen Heptaacetylverbindung E. Fischer und Armstrong³⁾ ohne besondere Schwierigkeiten aus Acetochlormaltose darstellen konnten. Irvine und Dick wählten als Ausgangsmaterial die Aceto-jodmaltose, die sie aus Oktaacetyl-maltose mit Hilfe von Jodwasserstoff darzustellen versuchten. Bei der Umsetzung des Jodkörpers mit Methylalkohol und nachfolgender Methylierung gewannen sie aber angeblich nicht das gewünschte Heptamethyl-methylmaltosid, sondern ein Hexamethyl-methyl-glyko-arabinsid. Nach der Meinung der Forscher sollte dieser Abbau bei der Einwirkung des Jodwasserstoffs auf die Oktaacetyl-maltose erfolgen. Das Resultat ist so einzig dastehend, daß ich es der Mühe wert fand, die Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Oktaacetyl-maltose genau zu untersuchen und zu prüfen, ob sich aus dem bei der Einwirkung des Jodwasserstoffs resultierenden Gemisch mittels der Tollensschen Furfurol-Probe Furfurol-phloroglucid gewinnen läßt. Das Resultat war vollkommen negativ. Dies beweist, daß bei den Irvine-Dickschen Versuchen kein Abbau eingetreten ist, sondern vielleicht eine andere, einstweilen nicht bekannte Komplikation die Ergebnisse unklar machte.



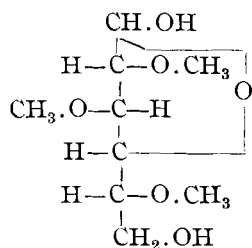
I. Heptamethyl-methylmaltosid.

¹⁾ Purdie, Irvine, Journ. chem. Soc. London **87**, 1022 [1905].

²⁾ Irvine und Dick, Journ. chem. Soc. London **115**, 593 [1919].

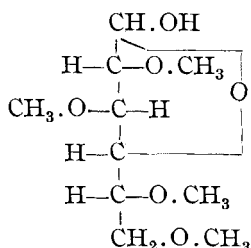
³⁾ Emil Fischer und E. F. Armstrong, B. **34**, 2885 [1901], **35**, 840 [1902].

In demselben Jahr wandten Haworth und Leitch⁴⁾ die Methylierungsmethode mit Dimethylsulfat auf die Maltose an, gewannen das gesuchte Heptamethyl-methylmaltosid (I) und isolierten die durch Säure-Hydrolyse daraus entstehenden Spaltprodukte mit dem Ergebnis, daß dabei 2.3.5.6-Tetramethyl-glykose (III) und 2.3.5-Trimethyl-glykose (II) entstehen; sie stellten deshalb für die Maltose die Konstitutionsformel IV auf.



II.

2.3.5-Trimethyl-glykose.

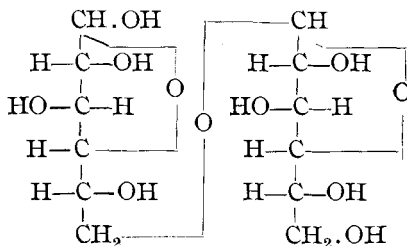


III.

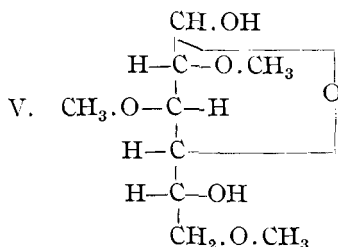
2.3.5.6-Tetramethyl-glykose.

7 Jahre hindurch wurde dann diese Konstitutionsformel von sämtlichen Forschern angenommen und diente als Basis für kühne Folgerungen bezüglich der Konstitution der Stärke und ihrer Abbauprodukte. Im Jahre 1926 kam dann aber eine große Überraschung, indem die englischen Forscher feststellten, daß bei den früheren Arbeiten die Identifizierung der aus den methylierten Biosen

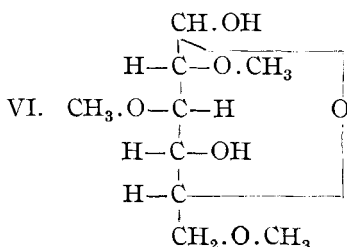
entstehenden Trimethyl-glykosen nicht richtig erfolgt war und die Maltose keinesfalls eine 1-Glykosido-6-glykose sein kann. Die Untersuchungen von Irvine und Black⁵⁾, sowie von Cooper, Haworth und Peat⁶⁾



IV. Maltose.



V.



VI.

zeigten, daß bei der Hydrolyse der vollkommen methylierten Maltose außer der 2.3.4.6-Tetramethyl-glykose nicht die 2.3.5-Trimethyl-glykose, sondern die 2.3.6-Trimethyl-glykose entsteht. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als man das vollständig methylierte β -Methyl-maltosid der Hydrolyse unterwarf. Da die 2.3.6-Trimethyl-

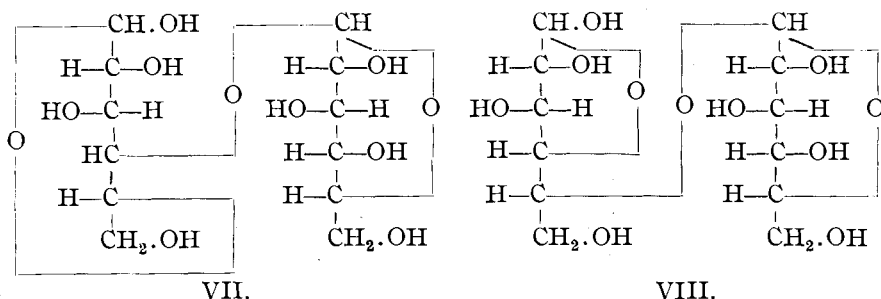
⁴⁾ W. N. Haworth und G. C. Leitch, Journ. chem. Soc. London **115**, 809 [1919].

⁵⁾ I. C. Irvine und I. M. A. Black, Journ. chem. Soc. London **1926**, 862.

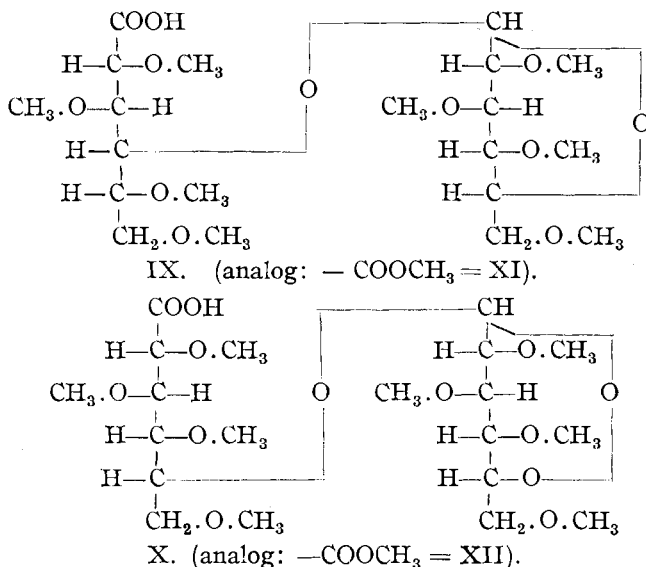
⁶⁾ C. I. A. Cooper, W. N. Haworth und S. Peat, Journ. chem. Soc. London **1926**, 876.

glykose auch als γ -Zucker zu reagieren vermag⁷⁾, so kann die entstehende Trimethyl-glykose zwei verschiedenen Konstitutionsformeln entsprechen, je nachdem die Sauerstoff-Brücke eine 1.4- (V) oder 1.5-Lage (VI) besitzt.

Von diesen beiden Verbindungen ist die nach Symbol VI konstituierte Form die stabilere; deshalb ist zu erwarten, daß die isolierbare Form eine amylenoxydische Trimethyl-glykose sei, auch dann, wenn ursprünglich eine butylenoxydische Trimethyl-glykose vorhanden war. Unter Berücksichtigung der beiden Trimethyl-glykose-Formeln haben die englischen Forscher dann für die Maltose die beiden Konstitutions-Möglichkeiten in Erwägung gezogen, die durch die Formelbilder VII und VIII wiedergegeben werden:



Eine Auswahl zwischen diesen beiden Konstitutions-Möglichkeiten versuchten Haworth und Peat⁸⁾ in der Weise zu treffen, daß sie die Maltose zunächst mit Bromwasser in die längstbekannte Maltobionsäure überführten und diese mit Dimethylsulfat in Oktamethyl-maltobionsäure umwandelten. Diese kann in Anbetracht des oben Ausgeführten ebenfalls nach zwei Formelbildern (IX und X) konstituiert sein. Die Säure läßt sich

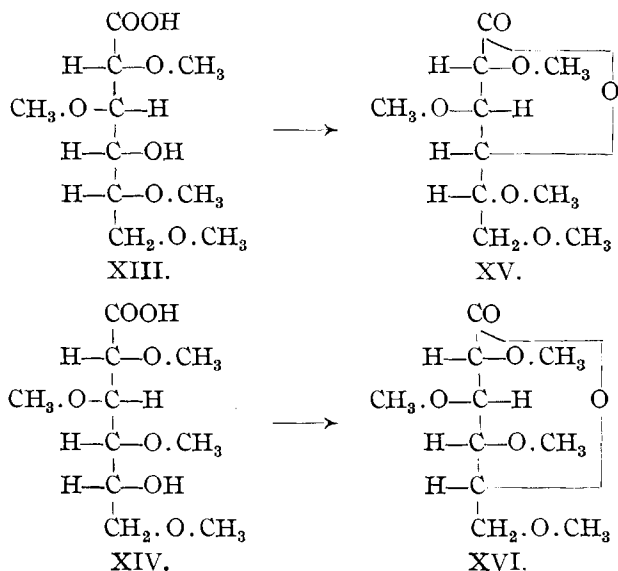


⁷⁾ Irvine und Hirst, Journ. chem. Soc. London **121**, 1214 [1922].

⁸⁾ W. N. Haworth und S. Peat, Journ. chem. Soc. London **1926**, 3094.

mit Methyljodid und Silberoxyd in den Oktamethyl-maltobionsäure-methylester umwandeln, der die Formeln XI (entspr. IX) bzw. XII (entspr. X) haben kann.

Die Säure-Hydrolyse läßt aus letzteren einerseits 2.3.4.6-Tetramethyl-glykose, andererseits eine Tetramethyl-glykonsäure entstehen, die ebenfalls nach zwei verschiedenen, mit XIII und XIV bezeichneten Symbolen konstituiert sein kann. Diese können dann zwei verschiedene, nach Symbol XV und XVI konstituierte Lactone geben:

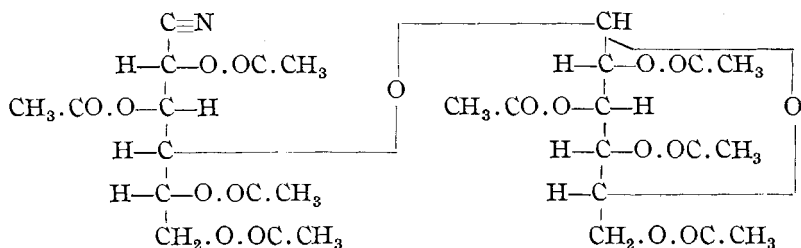


Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung des erhaltenen Lactons wiesen darauf hin, daß es die Konstitution nach Symbol XV besitzt. Dafür sprechen die Eigenschaften des erhaltenen Phenyl-hydrazids, das mit denjenigen des 2.3.5.6-Tetramethyl-glykonsäure-Phenyl-hydrazids übereinstimmt. Auf Grund dieser Befunde folgerten Haworth und Peat für die Maltose die Konstitution VII. Diese Konstitution wäre vollkommen analog derjenigen der Cellobiose⁹⁾, ein Unterschied bestände nur in der Art der Bindung der beiden Glykose-Reste, die in dem Fall der Maltose α -glykosidisch und bei der Cellobiose β -glykosidisch sein müßte. Der Konstitutions-Beweis gründet sich auf die Annahme, daß bei der Oxydation der Maltose, sowie bei der nachfolgenden Methylierung der Maltobionsäure keine Verschiebung der Sauerstoff-Brücke von einem Kohlenstoffatom zum anderen stattfindet.

Diese Konstitutions-Ermittlung der Maltose kann nur dann endgültig angenommen werden, wenn es gelingt, dasselbe Resultat auf einem anderen Wege, ohne Anwendung der Methylierungsmethode, zu erhalten. Deshalb begann ich, gleichzeitig mit den Forschungen über die Cellobiose, dieselbe Methode auf die Maltose anzuwenden und letztere ebenfalls abzubauen. Dies gelang aber erst jetzt, da bei der Maltose die experimentelle Bearbeitung

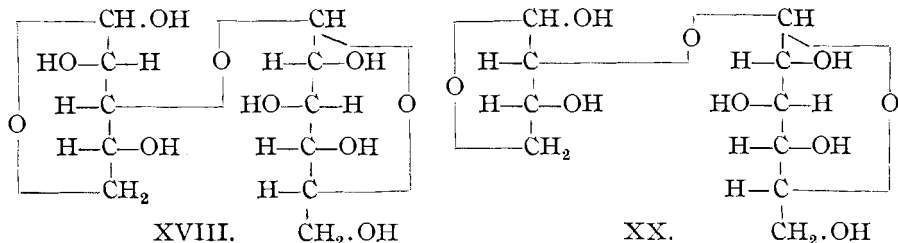
⁹⁾ Géza Zemplén, B. 59, 1254 [1926].

der Methode ganz unerwartete und schwer überwindbare Schwierigkeiten bot. Die Hauptursache der Mißerfolge liegt einerseits in den Ausgangsmaterialien, andererseits in den schlechten Eigenschaften der Maltose-Derivate, sowie ihrer Abbauprodukte. Wenn man auch die besten Handelspräparate in Arbeit nimmt, so gewinnt man aus dem Oxim durch Acetylierung Produkte, die nur 40–45% Oktaacetyl-maltobionsäurenitril enthalten. Es mußte demnach das Ausgangsmaterial gereinigt werden. Dies gelang durch Umwandlung der Maltose in die schön krystallisierende β -Oktaacetylverbindung und Wiederabspaltung der Acetylgruppen. Dabei zeigte es sich, wie große Unterschiede auch die besten Handelspräparate untereinander aufweisen. Während z. B. eine reinste Maltose von Schuchardt nur 55% reine Oktaacetyl-maltose gab, berechnet auf die in Arbeit genommene Maltose, konnte man aus Merckscher Maltose 85% Acetylverbindung nach der gleichen Arbeitsweise gewinnen. Die Verseifung der Oktaacetylverbindung geschah entweder mit Baryhydrat oder, besser, mit Natriummethylat. Die freie Maltose wurde dann auf die gewöhnliche Art mit Hydroxylamin in das nicht krystallisierbare Oxim umgewandelt und dieses durch Acetylierung in Oktaacetyl-maltobionsäurenitril (XVII) übergeführt.



XVII.

Wie in mehreren früheren Fällen, waren auch hier Präparate zu gewinnen, die rund 64% des gewünschten acetylierten Nitrils enthielten; der Rest bestand aus acetyliertem Maltose-oxim. Beim Abbau mit Natriummethylat und bei der Reacetylierung der erhaltenen Produkte bildet sich aus dem ursprünglich vorhandenen Maltose-oxim eine neue Menge Oktaacetyl-maltobionsäurenitril; deshalb wurde der Abbau so oft wiederholt, bis die Reacetylierung keine neuen Nitrilmengen mehr entstehen ließ. Dies ist nach dem zweiten Abbau bzw. der zweiten Reacetylierung erreicht. In diesem Präparat beträgt der Gehalt an Heptaacetyl-*d*-glyko-*d*-arabinose, nach der Furfurol-phloroglucid-Methode ermittelt, rund 50%. Die freie *d*-Glyko-*d*-arabinose läßt sich durch Symbol XVIII wiedergeben.



XVIII.

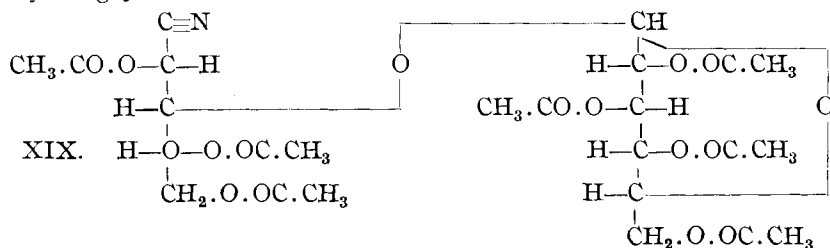
CH₂.OH

XX.

CH₂.OH

Den Abbau befriedigender zu gestalten, war mir trotz zahlreicher diesbezüglicher Versuche nicht möglich, da die entstehende *d*-Glyko-*d*-arabinose

wegen des Ballastes von acetyliertem Maltose-oxim, außer dem Phenylsazon keine krystallisierenden Derivate, z. B. Hydrazone, lieferte. Ich versuchte deshalb, mit dem 50-proz. Präparat weiterzukommen, und stellte nach der Verseifung mit Barytwasser das Oxim und durch Acetylierung das Heptaacetyl-*d*-glyko-*d*-arabonsäurenitril XIX dar.



Das so gewonnene Präparat enthielt 40 % Nitril, berechnet auf Heptaacetyl-glyko-arabonsäurenitril; der Rest ist unverändertes Glyko-arabinose-oxim und Maltose-oxim. In den 40 % Nitril ist eine geringe Menge acetyliertes Maltobionsäurenitril enthalten, das dem beigemischten Maltose-oxim seine Entstehung verdankt. Berücksichtigt man dies und verfolgt die Ergebnisse der Osazon-Probe der gewonnenen Abbauprodukte, so erhält man das Resultat, daß die isolierbaren Phenylsazon-Mengen nur aus Glyko-arabinose-phenylsazon und geringen Mengen Maltosazon bestehen, während die vorhandene *d*-Glyko-*d*-erythrose (XX) nicht befähigt ist, ein Phenylsazon zu bilden.

Daraus kann mit Sicherheit der Schluß gezogen werden, daß in der Maltose eine 1-Glykosido-4-glykose vorliegt entsprechend Symbol VII. Das Ergebnis stimmt mit den neuesten Resultaten der englischen Forscher überein.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der β -Oktaacetyl-maltose.

200 g Maltose werden mit 1 l Essigsäure-anhydrid und 200 g wasser-freiem Natriumacetat bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt, die dadurch erkennbar ist, daß einige Blasen bis zur Oberfläche des Gemisches emporsteigen. Man reguliert jetzt unter Kühlung mit Wasser die zuweilen sonst sehr heftig werdende Reaktion, bis völlige Lösung der Maltose eingetreten ist, dann erwärmt man noch 1 Stde. im Wasserbade. Hiernach wird das Gemisch in 4 l kaltes Wasser eingerührt, das ausfallende Öl 24 Stdn. stehen gelassen, dann in 300 ccm Chloroform gelöst, vom Wasser getrennt, filtriert, hierauf 3-mal mit je 1 l Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und das Filtrat unter vermindertem Druck stark eingeeengt, der Rückstand in 600 ccm heißem Alkohol gelöst und filtriert. Nach 48 Stdn. wird die ausgeschiedene Oktaacetyl-maltose abgesaugt und das Rohprodukt nochmals aus 500 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert. Ein Maltose-Präparat „reinst“ von Schuchardt ergab 110 g Oktaacetyl-verbinding vom Schmp. 158–159°, $[\alpha]_D^{19} = +124^\circ$ in Chloroform. Das reinste Maltose-Präparat von Merck ergab 170 g Oktaacetyl-maltose vom Schmp. 159°, $[\alpha]_D^{18} = +123.4^\circ$.

Die Oktaacetylverbinding wurde bei den älteren Versuchen mit gereinigtem Barythydrat, später zwecks Beschleunigung des Verfahrens und Vergrößerung der Ausbeute mit Natriummethylat verseift.

Verseifung der β -Oktaacetyl-maltose.

a) mit Barythydrat: 100 g Oktaacetyl-maltose werden in 100 ccm Chloroform gelöst und mit 300 ccm Alkohol verdünnt; dann wird eine Lösung von 100 g umkrystallisiertem Barythydrat in 300 ccm Wasser zugesetzt und in Kältemischung stark gerührt. Die ausgeschiedene Barytverbindung wird in Wasser gelöst, die Chloroform-Schicht in einen Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Lösung mit etwa 160 ccm 10-proz. Schwefelsäure versetzt, bis Kongopapier gebläut wird. Im Filtrat wird der Überschuß der Schwefelsäure quantitativ entfernt und die mit Kohle geklärte Lösung unter vermindertem Druck stark eingeeengt, dann der Rückstand wiederholt mit Alkohol verdampft, um die Essigsäure zu entfernen. Der Rückstand enthält 31.5 g freie Maltose. Der Rest verbleibt in der Chloroform-Schicht als Oktaacetylverbindung und kann durch Eindampfen und Umkrystallisieren aus Alkohol wiedergewonnen werden.

b) mit Natriummethylat: 200 g Oktaacetyl-maltose werden in 400 ccm Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 10 g Natrium in 400 ccm absol. Methylalkohol unter Kühlen in einer Kältemischung geschüttelt. Sobald die Additionsverbindung sich gut abgeschieden hat, löst man in 500 ccm kaltem destilliertem Wasser, säuert mit 30 ccm Eisessig an, trennt im Scheidetrichter die Chloroform-Schicht ab, engt die obenstehende Lösung unter vermindertem Druck zum dicken Sirup ein und schüttelt diesen mit 500 ccm heißem absol. Alkohol stark durch. Zur Vervollständigung der Zucker-Ausscheidung wird das Reaktionsgemisch in einer Kältemischung stark abgekühlt, dann die Mutterlauge abgegossen. Der Rückstand wird noch 2-mal auf dieselbe Art mit je 250 ccm heißem absol. Alkohol behandelt. Dadurch wird das Natriumacetat nahezu vollständig entfernt. Die alkohol. Mutterlauge scheidet beim Stehen noch geringe Mengen Maltose aus. Diese werden mit der Hauptmenge vereinigt. Ausbeute insgesamt 80 g Maltose oder 80 % der Theorie.

Maltose-oxim und Oktaacetyl-maltobionsäurenitril (XVII).

50 g der obigen, über die Oktaacetylverbindung gereinigten Maltose werden in 50 ccm Wasser gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt und mit einer alkohol. Lösung von freiem Hydroxylamin versetzt. Letztere wird aus 24 g salzsaurem Hydroxylamin in 8 ccm Wasser und 6 g Natrium in 175 ccm absol. Alkohol gewonnen. Nach Absaugen des Kochsalz-Niederschlages oximierte man durch 1-stdg. Erwärmen der Lösung auf 65°. Dann wird die farblose Flüssigkeit unter vermindertem Druck eingeeengt und 4–5-mal mit absol. Alkohol eingedampft, um eine möglichst vollkommene Entwässerung des Rückstandes zu erzielen. Je wasser-freier das Oxim ist, desto weniger braun verfärbte Produkte bilden sich bei der darauffolgenden Acetylierung. Maltose-oxim ist eine farblose, glasige, nicht krystallisierbare Substanz.

Das optische Verhalten wurde in wäßriger Lösung ermittelt:

$$[\alpha]_D^{19} = +8.59^{\circ} \times 16.6570 / 1.0439 \times 1.6014 = +85.6^{\circ}.$$

Die Überführung des Oxims in Oktaacetyl-maltobionsäurenitril erfolgt durch Erwärmen mit 250 g reinem, von Homologen freiem Essigsäure-anhydrid und 50 g wasser-freiem Natriumacetat. Die Acetylierung muß sehr vorsichtig geschehen, weil sonst die Reaktion zu heftig wird und zu braungefärbten Produkten führt. Sobald das Oxim in Lösung gegangen ist, destilliert man 200 ccm des Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck ab und erwärmt nach Zusatz von 150 ccm frischem Essigsäure-anhydrid in einer Kohlensäure-Atmosphäre 1 Stde. auf dem kochenden Wasserbade. Dann wird das Reaktionsgemisch in 1 l Wasser gegossen, über Nacht stehen gelassen, die Mutterlauge abgetrennt, der Rückstand mit frischem Wasser versetzt und damit tüchtig durchgearbeitet. Dabei

zerfällt er nach wiederholtem Wechseln des zum Auswaschen benutzten Wassers zu einem Pulver. Letzteres wird zunächst auf Filtrierpapier an freier Luft, dann im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 90 g.

0.7260 g Sbst.: 0.0850 g AgCN.

Dieser Nitril-Gehalt entspricht 59 % d. Th., berechnet auf Oktaacetyl-maltobionsäurenitril, $C_{28}H_{37}O_{18}N$ (675.45).

Das Präparat wird mit 22 g wasser-freiem Natriumacetat und 110 ccm Essigsäure-anhydrid nochmals 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und dann, wie oben beschrieben, verarbeitet.

0.5098 g Sbst.: 0.0650 g AgCN.

Der Nitril-Gehalt erhöhte sich dabei auf 64.4 % d. Th. Eine dritte Acetylierung war nicht mehr imstande, den Nitril-Gehalt noch weiter hinaufzutreiben.

Optische Bestimmung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{21} = +7.36^\circ \times 22.6532 / 1.2144 \times 1.4794 = +92.8^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Abbau des Oktaacetyl-maltobionsäurenitrils.

207 g des obigen 64-proz. Nitrils werden in 400 ccm Chloroform gelöst, mit Kohle in der Kälte geschüttelt und filtriert; dann wird eine Lösung von 20 g Natrium in 350 ccm absol. Methylalkohol zugesetzt und in einer Kältemischung geschüttelt. Die Additionsverbindung wird in 400 ccm Wasser gelöst und mit 68 ccm Eisessig versetzt. Die wäßrige Lösung wird von der Chloroform-Schicht getrennt, unter vermindertem Druck stark eingengt und wiederholt mit absol. Methylalkohol verdampft, um die Cyanwasserstoffsäure vollkommen zu entfernen und den Rückstand wasser-frei zu gewinnen. Letzterer wird nunmehr mit 350 ccm Essigsäure-anhydrid und 50 g wasser-freiem Natriumacetat auf dem Wasserbade acetyliert und nach erfolgter Lösung 1 Stde. weiter erwärmt, dann in 1 l Wasser gegossen, über Nacht stehen gelassen und nach Wechseln der Mutterlauge usw. zerstampft. Es resultiert ein nahezu farbloses Pulver, das nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd 176 g wiegt. Das Präparat enthält acetyliertes Nitril:

0.4592 g Sbst.: 0.0086 g AgCN = 9.4 % Oktaacetyl-maltobionsäurenitril.

Da vor der Acetylierung der eingedampfte Rückstand kein acetyliertes Nitril enthielt, so ist es klar, daß das Nitril bei der Acetylierung aus dem neben dem Oktaacetyl-maltobionsäurenitril ursprünglich vorhanden gewesenen, acetylierten Maltose-oxim entsteht. Es ist deshalb ein erneuter Abbau nötig, der genau so wie der erste ausgeführt wird unter Verwendung von 300 ccm Chloroform, 18 g Natrium in 300 ccm absol. Methylalkohol, 58 ccm Eisessig und 300 ccm Wasser. Die nachträgliche Acetylierung erfolgte mit Hilfe von 300 ccm Essigsäure-anhydrid und 50 g wasser-freiem Natriumacetat. Ausbeute 140 g eines Präparates, in welchem acetyliertes Nitril jetzt nicht mehr nachweisbar war.

Optische Bestimmung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{20.5} = +3.72^\circ \times 23.9672 / 0.8000 \times 1.4792 = +75.3^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Reduktionsvermögen: Vor der Hydrolyse: 0.0539 g Sbst.: 4.5 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0142 g, ber. auf Glykose = 26.3 % vom Reduktionsvermögen der Glykose. Nach 2.5-stdg. Hydrolyse mit 2.5 % Salzsäure: 0.0539 g Sbst.: 7.5 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0240 g Glykose = 44.5 % vom Reduktionsvermögen der Glykose.

Arabinose-Bestimmung: 0.6134 g Sbst.: 0.0630 g Furfurol-phloroglucid = 0.0754 g Arabinose. Da 0.6134 g Heptaacetyl-glyko-arabinose theoretisch 0.3158 g Glyko-arabinose enthalten und letztere einer Menge von 0.1518 g Arabinose entsprechen, so enthält das Präparat nach der Analyse 49.7% Heptaacetyl-glyko-arabinose. Der Rest ist in der Hauptsache acetyliertes Maltose-oxim.

Verseifung der Heptaacetyl-glyko-arabinose.

140 g des obigen Präparates, das 49.7% Heptaacetyl-glyko-arabinose enthält, werden in 300 ccm Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von 140 g umkrystallisiertem Barythydrat in 420 ccm Wasser unter starker Kühlung geschüttelt. Nach etwa 5 Min. langer Einwirkung löst sich eine Probe des Reaktionsgemisches vollkommen in Wasser. Jetzt wird mit 1 l Wasser verdünnt, mit 10-proz. Schwefelsäure versetzt, bis Kongopapier gebläut wird, dann im Filtrat die Schwefelsäure quantitativ mit Barythydrat entfernt. Das Filtrat wird mit Kohle entfärbt, unter vermindertem Druck stark konzentriert und durch wiederholtes Eindampfen mit Alkohol von der Essigsäure möglichst befreit. Der Rückstand beträgt 60 g.

Optische Bestimmung in Wasser:

$$[\alpha]_D^{20} = +6.86^0 \times 15.4548 / 1.4316 \times 1.0363 = +72.0^0 \text{ in Wasser.}$$

Phenylosazon der *d*-Glyko-*d*-arabinose (aus Maltose).

Bei der Osazon-Probe verbleibt das Osazon der Glyko-arabinose in der warmen Lösung. Beim Erkalten und Verdünnen der Flüssigkeit scheidet sich ein gelbbraunes Harz ab, das durch Behandlung mit frischem Wasser in ein citronengelbes Krystallpulver zerfällt. Dieses läßt sich aus 30-proz. heißem Alkohol umkrystallisieren, wobei citronengelbe, mehrere mm lange Nadeln erhalten werden, die, in der Capillare rasch erhitzt, sich zwischen 190° und 195° zersetzen.

0.1500 g Sbst.: 15.4 ccm N (17.5°, 745 mm).

Glyko-arabinose-phenylosazon, $C_{23}H_{30}O_8N_4$ (490.40). Ber. N 11.43. Gef. N 11.63.

Darstellung und Abbau des Heptaacetyl-glyko-arabonsäurenitrils.

Durch Abbau der Heptaacetyl-glyko-arabinose (49.7-proz.) wurde ein freie Glyko-arabinose enthaltendes Präparat gewonnen. 4.8 g desselben wurden mit freiem Hydroxylamin, das aus 2.5 g salzsaurem Hydroxylamin gewonnen war, unter den bei der Bereitung des Ohtaacetyl-maltobionsäurenitrils beschriebenen Bedingungen oximiert, dann in acetyliertes Nitril verwandelt. Nach der Acetylierung wird das ausgeschiedene Öl in Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck verdampft. Erhalten 5 g eines Präparates, das auf Heptaacetyl-glyko-arabonsäurenitril berechnet, 40.5-proz. ist.

0.3332 g Sbst.: 0.0300 g AgCN.

4.7 g des acetylierten Nitrils werden in 8 ccm Chloroform mit 1 g Natrium in 10 ccm absol. Methylalkohol in einer Kältemischung geschüttelt; das Additionsprodukt wird in 25 ccm Eiswasser gelöst, mit 3 ccm Eisessig angesäuert, von der Chloroform-Schicht getrennt und unter vermindertem Druck eingengt, wiederholt mit absol. Methylalkohol verdampft, endlich in 20 ccm Wasser aufgenommen. Die Lösung wird nach Zusatz von 1 g salzsaurem Phenyl-hydrazin $\frac{5}{4}$ Stdn. im kochenden Wasserbade erwärmt, dann mit 25 ccm Wasser verdünnt und das gut verschlossene Gefäß über Nacht

stehen gelassen. Das Gewicht des ausgeschiedenen Phenylsazons beträgt 0.54 g. Das Filtrat wird nach Zusatz von 0.5 g salzsaurem Phenyl-hydrazin neuerdings erwärmt. Dabei gewinnt man beim Erkalten und Stehen des Reaktionsgemisches noch 0.2 g Phenylsazon. Die Mutterlauge ergibt nach dem Erwärmen mit nochmals 0.5 g salzsaurem Phenyl-hydrazin kein Phenylsazon mehr. Die ausgeschiedene Menge von 0.74 g Phenylsazon ist ein Gemisch von Phenyl-glyko-arabinsazon und Phenyl-maltosazon.

Bei der Suche nach den Quellen der Phenylsazone hat es sich herausgestellt, daß in der der Osazon-Probe unterworfenen Flüssigkeit Glyko-arabinose vorhanden ist, neben Maltose-oxim und Glyko-tetrose. Die Glyko-arabinose entsteht dadurch, daß bei der Überführung des Glyko-arabinose-oxim- + Maltose-oxim-Gemisches in das Oxim bzw. bei der Acetylierung ein Teil des Maltose-oxims in Oktaacetyl-maltobionsäurenitril umgewandelt wird; letzteres liefert dann beim Abbau *d*-Glyko-*d*-arabinose. Die Menge dieser neu entstandenen Glyko-arabinose wurde nach der Furfurol-phloroglucid-Methode quantitativ ermittelt. Baut man z. B. 2.7 g 40-proz. Heptaacetyl-glyko-arabonsäurenitril ab, so kann bei der Furfurol-Destillation 0.1526 g Furfurol-phloroglucid isoliert werden. Dies entspricht einer Menge von 0.1743 g Arabinose, sowie 0.3624 g Glyko-arabinose. Da erfahrungsgemäß die Menge des bei der Osazon-Probe gewinnbaren Phenyl-glyko-arabinsazons gleich rund der vorhanden gewesenen Glyko-arabinose-Menge ist, so können die bei dem obigen Versuch in Arbeit genommenen 4.7 g Heptaacetyl-glyko-arabonsäurenitril 0.63 g Glyko-arabinsazon geben.

Eine zweite Quelle der Osazon-Bildung ist das vorhandene Maltose-oxim. Besondere Versuche haben gezeigt, daß dieses Oxim unter genau den obigen Bedingungen (3-malige Osazon-Probe) insgesamt so viel Phenyl-maltosazon gibt, daß man aus den 4.7 g Ausgangsmaterial 0.18 g Maltose-phenylsazon erwarten darf. Insgesamt können also entstehen: $0.63 + 0.18 = 0.81$ g Osazone. Der Versuch ergab 0.74 g. Dies beweist klar, daß die vorhandene Glyko-erythrose zur Osazon-Bildung nicht befähigt ist.

Behandlung der Oktaacetyl-maltose mit Jodwasserstoff.

50 g β -Oktaacetyl-maltose werden in 25 ccm Chloroform gelöst; dann wird $\frac{1}{2}$ Stde. ein kräftiger Strom von Jodwasserstoff durchgeleitet, hierauf das Reaktionsgemisch unter stark vermindertem Druck verdampft, der Rückstand in wasser-haltigem Aceton gelöst und mit Silberoxyd geschüttelt. Nach 3 Stdn. ist das gesamte Jod abgespalten. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand in mehrere Portionen geteilt und der Furfurol-Destillation unterworfen. Die Furfurol-Probe ist qualitativ mit Anilinacetat, sowie quantitativ als Phloroglucid vollkommen negativ. Der obige Rückstand gibt beim Umkrystallisieren ausschließlich Heptaacetyl-maltose (Schmp. 176°).

Bei der Ausführung obiger Versuche erfreute ich mich der geschickten Hilfe des Chemiker-Ingenieurs Zoltán Bruckner, für die ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

Die Untersuchungen wurden mit materieller Unterstützung der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung ausgeführt.