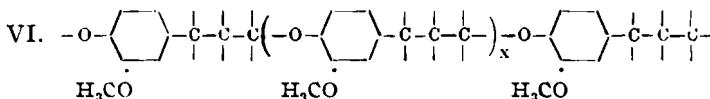


der Lignin-Chemie so selten sind, röhrt daher, daß alle Reagenzien, welche die aliphatische Kette zertrümmern, hierdurch gleichzeitig die bis dahin verätherte 4-Hydroxylgruppe des Benzol-Kerns freilegen und diesen daraufhin angreifen. Außer den genannten 3 Reaktionen des Kernes — Nitrierung, Bromierung, Mercurierung — lassen sich nur einige Reaktionen der aliphatischen



Kette, und zwar Umsetzungen sekundärer Hydroxyle, anführen, die stöchiometrisch verlaufen: Die Methylierung und Acylierung, z. B. Acetylierung oder Toluol-sulfonierung. Oxydations-Reaktionen, die wohl an der Kette einsetzen, greifen aus den oben geschilderten Gründen auf den Kern über.

Von einem geordneten Permutoid wie dem Siloxen unterscheidet sich das Lignin dadurch, daß sich die Bauelemente offenbar völlig regellos nach 3 Dimensionen erstrecken. Die Folge ist eine ungewöhnliche Entwicklung der Oberfläche, die sich in dem schon erwähnten starken Adsorptionsvermögen kund gibt. Eine weitere Eigentümlichkeit besteht darin, daß die Bauelemente offenbar untereinander nicht völlig gleich sind, obwohl sie einer dem Coniferylalkohol oder Guajacyl-glycerin nahestehenden gemeinsamen Grundform entstammen. Offenbar zeigen sie in den aliphatischen Ketten Unterschiede. In diesen dürften Hydroxyle, durch Kondensation der Ketten untereinander entstandene Verzweigungen, sowie gelegentlich auch Keton-Gruppen und Doppelbindungen in recht unregelmäßiger Anordnung wiederkehren. Ferner liegt ein geringer Teil der aromatischen Kerne, wie früher gezeigt wurde, in Form des Piperonylrestes vor. Auch scheint die Größe der durch Kondensation entstandenen Teilchen in ein und demselben Präparat sehr stark zu schwanken. Alles dieses führt dazu, daß die Reaktionen bei weitem nicht so einheitlich verlaufen wie bei regelmäßig gebauten Permutoiden. Trotzdem glauben wir gezeigt zu haben, daß auch mit diesem besonders ungünstigen Objekt definierte chemische Umsetzungen vorgenommen werden können.

Der Zellstoff-Fabrik Waldhof sagen wir für die Gewährung von Mitteln wiederum unseren verbindlichsten Dank.

418. Géza Zemplén und Arpád Gerecs:
Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Aceto-halogenzucker,
IV. Mitteil.: Direkte Darstellung der Alkylbioside der α -Reihe¹).
 [Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]
 (Eingegangen am 29. September 1930.)

In der ersten Mitteilung hat der eine von uns (Zemplén) gezeigt, daß bei der Einwirkung von Quecksilberacetat auf Aceto-bromcellulobiose in Gegenwart von Phenol bzw. Cyclohexanol in Benzol-Lösung Heptaacetyl- α -phenol-bzw. Heptaacetyl- α -cyclohexanol-cellobiosid entsteht, dagegen ist, falls Äthylalkohol als Reaktionsmedium angewendet

¹) III. Mitteil.: B. 63, 1820 [1930]; II. Mitteil.: B. 63, 368 [1930]; I. Mitteil.: B. 62, 990 [1929].

wird, Heptaacetyl- β -äthylcellobiosid zu isolieren. Nach Aufklärung der Bildungs-Bedingungen des Heptaacetyl- α -phenylcellobiosids wollten wir dieselbe Reaktion auf weitere Fälle ausdehnen, wobei wir fanden, daß auch die Heptaacetyl- α -alkylcellobioside aus dem Reaktionsgemisch in tadelloser Reinheit isolierbar sind, dagegen waren die Versuche oft nicht reproduzierbar. Diese Beobachtung zwang uns, die Bildungs-Bedingungen der Heptaacetyl-äthylcellobioside näher zu studieren, da gerade beim Heptaacetyl-äthylcellobiosid die Gewinnung der reinen α -Form nicht immer gelang. Wir fanden auch, daß die Qualität des isolierbaren Biosids mit der Menge des angewendeten Alkohols stark wechselt. Deshalb stellten wir systematische Versuche an, indem wir die Menge der Aceto-bromcellobiose und des Quecksilberacetats konstant hielten und nur die Menge des angewandten absoluten Äthylalkohols wechselten. Auch die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes war bei sämtlichen Versuchen die gleiche: Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen auf dem Wasserbade in Gegenwart von Benzol (60 ccm) wuschen wir das abgekühlte Reaktionsgemisch 4-mal mit Wasser, trockneten die Benzol-Lösung mit Chlorcalcium, dampften das Filtrat unter verminderter Druck, dann noch 2-mal mit absolutem Alkohol, um das Benzol zu entfernen, ab und lösten den Rückstand in 50 ccm heißem Alkohol. Nach 6-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur wurde die Krystallisation abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und nochmals aus 50 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert; dann wurden die Krystalle abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die so gewonnenen Heptaacetyl-äthylcellobiosid-Präparate wurden auf Reduktionsvermögen, Drehung in Chloroform-Lösung und Schmelzpunkt geprüft. Die Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Nr.	Menge d. Acetobrom- cellobiose in g	Menge d. Quecksil- beracetats in g	Menge d. absolut- Äthyl- alkohols in g	Überschuß des Äthyl- alkohols in % d. theoret. Menge	Ausbeute an 2-mal umkrystal- lisiert. Pro- dukt in g	Reduktions- vermögen in % bei Glykose = 100	$[\alpha]_D$ in Chloro- form	Schmelz- punkt korrig.
I	10	2.0	0.66	0	3.1	6.08	+53.99	182.5—183.5°
2	10	2.0	0.69	5	2.4	5.37	+54.30	180.5—181.5°
3	10	2.0	0.73	10	3.0	3.37	+54.01	177.5—178.5°
4	10	2.0	0.76	15	2.3	2.93	+55.36	176.5—177.5°
5	10	2.0	0.82	25	2.8	2.59	+55.94	176.5—177.5°
6	10	2.0	0.99	50	2.3	1.16	+56.34	175.5—176.5°
7	10	2.0	1.32	100	2.2	0.28	+57.23	174.5—175.5°
8	10	2.0	1.98	200	1.9	0.21	+56.20	174.0—174.5°
9	10	2.0	2.64	300	0.9	1.10	+50.86	174.0—174.5°
10	10	2.0	3.30	400	2.8	3.74	—18.26	181.5—182.5°
II	10	2.0	3.96	500	3.2	5.89	—18.35	182.5—183.5°
12	10	2.0	7.26	1000	5.4	8.62	—20.72	185.5—186.5°
13	10	2.0	13.86	2000	6.0	5.83	—22.36	185.5—186.5°
14	10	2.0	33.66	5000	6.7	4.81	—23.46	185.5—186.5°

Das Ergebnis ist ziemlich unerwartet. Die Tabelle zeigt deutlich, daß bei der Reaktion mit Quecksilberacetat die Isolierbarkeit der α - oder der β -Form einfach durch die richtige Wahl der Alkohol-Menge regulierbar ist. Im Fall des Äthylcellobiosids kann man z. B.

die α -Form sicher fassen, wenn man mit einem Überschuß in der Nähe von 100% an Äthylalkohol arbeitet; selbst bei 200% Überschuß ist das Produkt noch ziemlich rein, doch ist die Ausbeute dabei nicht mehr befriedigend. Das Präparat, das man z. B. bei 100% Überschuß gewinnt, ist, was Ausbeute und optische Reinheit betrifft, ebenbürtig mit dem durch Isomerisation des Heptaacetyl- β -biosids mit Titanetrachlorid²⁾ gewonnenen; die Arbeitsmethode ist jedoch in der jetzt angegebenen Ausführung bedeutend einfacher.

Sehr frappant ist aber, daß das Reduktionsvermögen der gewonnenen Präparate nach Erreichung eines Überschusses an Äthylalkohol von etwa 300% wiederum ansteigt, und daß zwischen 300% und 400% ein schroffer Übergang in Richtung zur β -Form stattfindet. Bei 10 g Aceto-bromcellulobiose genügt eine Differenz von 0.74 g Äthylalkohol, um bei den isolierten Präparaten das Drehungsvermögen von $+50.86^\circ$ auf -18.26° zu bringen. Es versteht sich dann, daß, wenn man zufällig innerhalb dieser veränderlichen Zone arbeitet und auf die Alkohol-Menge, wie bisher üblich, keine besondere Rücksicht nimmt, man keine reproduzierbaren Resultate erhalten kann. Vermutlich entstehen bei der Einwirkung von Quecksilberacetat stets beide Formen, aber in wechselnden Mengen. Unterhalb eines Überschusses von 300% überwiegt die α -Form, oberhalb 400% die β -Form. Aus Tabelle I ist auch zu ersehen, daß bei unserem Arbeitsgang eigentlich die β -Verbindung in optischer Reinheit schwerer darzustellen ist als die α -Verbindung.

Mit Isopropylalkohol stehen uns, wie Tabelle II zeigt, ebenfalls genügende Daten zur Verfügung, um den Verlauf der Biosid-Bildung der α - und β -Form verfolgen zu können; auch hier wurden stets 10 g Aceto-bromcellulobiose, 60 ccm Benzol und 2.0 g Quecksilberacetat angewendet.

Tabelle II.

Bezeichn. d. Versuchs	Menge d. Isopropyl- alkohols in g	Überschuß d. Isopropyl- alkohols in % d. theoret. Menge	Ausbeute an 2- bzw. 3-mal umkristalli- siert. Sbst.	Reduktions- vermögen in % bei Glykose = 100	$[\alpha]_D$ in Chloro- form	Schmp.
119	0.90	5	3. 4.1	2.8	$+56.45^\circ$	—
121	1.00	15	3. 3.8	2.1	$+56.50^\circ$	—
122	1.10	30	3. 3.3	2.1	$+58.30^\circ$	—
123	1.20	40	2. 3.2	0.47	$+59.54^\circ$	209°
124	2.50	200	2. 2.6	0.42	$+59.29^\circ$	208°
144	5.00	500	2. 4.8	1.96	-9.01°	—
115	10.00	1000	2. 5.6	12.50	-16.66°	—
145	20.00	2000	2. 6.1	9.60	-17.77°	—
147	40.00	4000	2. 6.1	8.94	-20.39°	—

Aus den Daten der Tabelle II ist zu ersehen, daß man die α -Form des Heptaacetyl-isopropylcellulobiosids leichter als die Äthylverbindung gewinnen kann, denn bei einem Überschuß von 40—200% ist das Präparat in guter Ausbeute und in vorzüglicher optischer Reinheit zu gewinnen. Wieder sehr auffallend und noch deutlicher als bei den Versuchen mit Äthylalkohol zeigt sich mit der weiteren Erhöhung der Isopropylalkohol-Menge ein

²⁾ E. Pacsu, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 25 [1930].

Maximum des Reduktionsvermögens der isolierten Produkte. Diese Erscheinung ist so auffallend, daß wir in der Nähe des Versuchs Nr. 115 noch 2 weitere Versuche anstellten, die aber dieses Ergebnis vollauf bestätigten (s. bei Beschreibung der Versuche mit Isopropylalkohol, Versuch A und B).

Um ein größeres Vergleichsmaterial zu gewinnen und die allgemeine Anwendbarkeit der Methode zu prüfen, stellten wir die α -Heptaacetyl-celluloside noch folgender Alkohole dar: *n*-Propyl, *n*-Butyl, Isobutyl, *sek.*-Butyl, *sek.*-Amyl, *n*-Hexyl und β -Phenyl-äthyl. Bei diesen Versuchen zeigte sich ebenfalls, daß in der Nähe eines Überschusses von 100% Alkohol in vielen Fällen auch die höchste optische Drehung der isolierten α -Formen zu beobachten ist (vergl. Versuchs-Teil).

Bei der Darstellung der Heptaacetyl- β -alkyl-celluloside mit Quecksilberacetat ist demnach ein großer Überschuß an dem betreffenden Alkohol zu verwenden. Bei den niedrigeren Gliedern ist es vorteilhaft, als Reaktionsmedium den betr. Alkohol selbst zu verwenden, da hierbei sehr leicht vollkommen reduktions-freie Produkte zu erhalten sind. Optische Reinheit wird aber erst nach wiederholtem Umkristallisieren erreicht. Als Beispiel wird in dem Versuchsteil die Darstellung des β -Methyl-cellulosids und Heptaacetyl- β -isopropyl-cellulosids beschrieben. In Gegenwart von Benzol sind die meisten Heptaacetyl-celluloside ebenfalls mit Quecksilberacetat gewinnbar, falls man einen genügenden Überschuß an den entspr. Alkoholen anwendet. Als Beispiel wird die Darstellung des Heptaacetyl- β -*n*-butyl-, β -hexyl- und β -phenyläthyl-cellulosids beschrieben.

Man gewinnt außerdem die Heptaacetyl- β -celluloside oft leicht durch Umsetzung der Aceto-bromcellulose in den betr. Alkoholen selbst, oder in Benzol-Lösung mit Hilfe von Quecksilbercyanid. Als Beispiel werden die Darstellung des Heptaacetyl- β -methyl-, β -isopropyl-, β -*n*-butyl-, β -isobutyl- und β -*sek.*-butyl-cellulosids beschrieben. Ferner wurde versucht, die Quecksilbercyanid-Methode auch zur Darstellung der α -Bioside zu verwenden, aber mit wenig Erfolg (vergl. Versuche mit Isopropylalkohol).

Die höchsten von uns beobachteten Drehungen: $[\alpha]_D$ der Heptaacetyl-celluloside sind folgende:

	α -Form	β -Form
Methyl-	—	-25.0°
Äthyl-	$+57.23^\circ$	—
<i>n</i> -Propyl-	$+58.79^\circ$	—
Isopropyl-	$+59.29^\circ$	-22.7°
<i>n</i> -Butyl-	$+52.40^\circ$	-24.60°
Isobutyl-	$+45.51^\circ$	-23.04°
<i>sek.</i> -Butyl-	$+55.76^\circ$	-23.20°
<i>sek.</i> -Amyl-	$+52.23^\circ$	—
<i>n</i> -Hexyl-	$+53.42^\circ$	-24.37°
β -Phenyl-äthyl-	$+54.16^\circ$	-25.28°

Die Untersuchungen werden fortgesetzt; die Anwendbarkeit der Methode bei der Synthese von Oligosacchariden ist ebenfalls schon in Angriff genommen.

Beschreibung der Versuche.

Aceto-bromcellulobiose, Äthylalkohol und Quecksilberacetat in Benzol-Lösung.

Belege zur Tabelle I.

Versuch 1: Reduktionsvermögen: 0.2006 g Sbst.: 3.91 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0122 g Glykose: 6.08% (Glykose = 100).

$$[\alpha]_D^{23} = +1.15^0 \times 10/0.2130 = +53.99^0 \text{ in Chloroform.}$$

Versuch 2: Reduktionsvermögen: 0.2048 g Sbst.: 3.52 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0110 g Glykose: 5.37% der Glykose.

$$[\alpha]_D^{23} = +1.20^0 \times 10/0.2210 = +54.30^0 \text{ in Chloroform.}$$

Versuch 3: 0.3112 g Sbst.: 3.37 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0105 g Glykose: 3.37%.

$$[\alpha]_D^{23} = +1.16^0 \times 10/0.2148 = +54.01^0 \text{ in Chloroform.}$$

Versuch 4: 0.3108 g Sbst.: 2.92 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0091 g Glykose: 2.93%.

$$[\alpha]_D^{23} = +1.28^0 \times 10/0.2312 = +55.36^0 \text{ in Chloroform.}$$

Versuch 5: 0.3016 g Sbst.: 2.52 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0078 g Glykose = 2.59%.

$$[\alpha]_D^{23} = +1.14^0 \times 10/0.2038 = +55.94^0 \text{ in Chloroform.}$$

Versuch 6: 0.3006 g Sbst.: 1.15 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0035 g Glykose: 1.16%.

$$[\alpha]_D^{23} = +1.20^0 \times 10/0.2130 = +56.34^0 \text{ in Chloroform.}$$

Versuch 7: 0.3310 g Sbst.: 0.30 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.00093 g Glykose: 0.28%.

$$[\alpha]_D^{23} = +1.25^0 \times 10/0.2184 = +57.23^0 \text{ in Chloroform.}$$

Versuch 8: 0.2994 g Sbst.: 0.20 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.00062 g Glykose: 0.21%.

$$[\alpha]_D^{23} = +1.66^0 \times 10/0.2954 = +56.20^0 \text{ in Chloroform.}$$

Versuch 9: 0.2820 g Sbst.: 1.00 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0031 g Glykose: 1.10%.

$$[\alpha]_D^{23} = +1.00^0 \times 10/0.1966 = +50.86^0 \text{ in Chloroform.}$$

Versuch 10: 0.3100 g Sbst.: 3.72 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0116 g Glykose = 3.74%.

$$[\alpha]_D^{23} = -0.60^0 \times 10/0.3286 = -18.26^0 \text{ in Chloroform.}$$

Versuch 11: 0.1968 g Sbst.: 3.72 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0116 g Glykose = 5.89%.

$$[\alpha]_D^{23} = -0.44 \times 10/0.2398 = -18.35^0 \text{ in Chloroform.}$$

Versuch 12: 0.2368 g Sbst.: 6.44 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0204 g Glykose = 8.62%.

$$[\alpha]_D^{23} = -0.55^0 \times 10/0.2654 = -20.72^0 \text{ in Chloroform.}$$

Versuch 13: 0.2196 g Sbst.: 4.06 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0128 g Glykose: 5.83%.

$$[\alpha]_D^{23} = -0.78^0 \times 10/0.3488 = -22.36^0 \text{ in Chloroform.}$$

Versuch 14: 0.3576 g Sbst.: 5.45 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0172 g Glykose: 4.81%.

$$[\alpha]_D^{23} = -0.79^0 \times 10/0.3368 = -23.46^0 \text{ in Chloroform.}$$

Aceto-bromcellulobiose, Isopropylalkohol und Quecksilberacetat in Benzol-Lösung.

Belege zur Tabelle II.

Versuch 119: Reduktionsvermögen: 0.3016 g Sbst.: 2.8 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.086 g Glykose: 2.8%.

$$[\alpha]_D^{23} = +1.34^0 \times 10/0.2374 = +56.45^0 \text{ in Chloroform.}$$

Versuch 121: 0.3022 g Sbst.: 2.1 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0064 g Glykose: 2.1%.

$$[\alpha]_D^{23} = +2.04^0 \times 10/0.3586 = +56.50^0 \text{ in Chloroform.}$$

Versuch 122: 0.2896 g Sbst.: 1.90 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0060 g Glykose: 2.1%.

$$[\alpha]_D^{23} = +1.95^0 \times 10/0.3348 = +58.30^0 \text{ in Chloroform.}$$

Versuch 113: 0.2176 g Sbst.: 0.40 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.103 g Glykose: 0.47%.
 $[\alpha]_D^{21} = +2.50^\circ \times 10/0.4200 = +59.54^\circ$ in Chloroform.

4.495 mg Sbst.: 8.450 mg CO₂, 2.515 mg H₂O.
 $C_{29}H_{42}O_{18}$ (678.34). Ber. C 51.30, H 6.24. Gef. C 51.31, H 6.25.

Versuch 114: 0.2426 g Sbst.: 0.40 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0103 g Glykose: 0.42%.
 $[\alpha]_D^{21} = +2.19^\circ \times 10/0.3694 = +59.29^\circ$ in Chloroform.

Versuch 114: 0.3214 g Sbst.: 2.0 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0063 g Glykose: 1.96%.
 $[\alpha]_D^{21} = -0.40^\circ \times 10/0.4438 = -9.01^\circ$ in Chloroform.

Versuch 115: 0.1990 g Sbst.: 7.50 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0240 g Glykose: 12.46%.
 $[\alpha]_D^{21} = -0.43^\circ \times 10/0.2580 = -16.66^\circ$ in Chloroform.

Versuch 115: 0.2254 g Sbst.: 6.80 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0216 g Glykose: 9.60%.
 $[\alpha]_D^{21} = -0.35^\circ \times 10/0.1970 = -17.77^\circ$ in Chloroform.

Versuch 117: 0.2248 g Sbst.: 6.36 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0201 g Glykose: 8.94%.
 $[\alpha]_D^{21} = -0.96^\circ \times 10/0.4710 = -20.39^\circ$ in Chloroform.

Versuch A: 10 g Aceto-bromcellulose, 60 ccm Benzol, 10 ccm Isopropylalkohol, 2 g Quecksilberacetat, $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen am Rückflußküller, 4-maliges Auswaschen mit Wasser, Umkristallisieren das erstemal aus 60, das zweitemal aus 100 ccm heißem Alkohol. Ausbeute 5.5 g. Reduktionsvermögen 14.3 % der Glykose.

Versuch B: Derselbe Versuch wurde wiederholt. Der Rückstand, 3-mal aus je 50 ccm Alkohol umkristallisiert, wog 4.4 g, das Reduktionsvermögen des Präparates entsprach 13.0 % der Glykose.

$$[\alpha]_D^{21} = -0.50^\circ \times 10/0.2274 = -21.99^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Quecksilbercyanid-Methode.

10 g Aceto-bromcellulose, 60 ccm absol. Benzol, 1.72 g Isopropylalkohol (100% Überschuß), 2.0 g Quecksilbercyanid, Kochzeit $\frac{1}{2}$ Stde. Aus 30, dann aus 50 ccm heißem Alkohol umkristallisiert: 0.8 g.

Reduktionsvermögen: 0.2050 g Sbst.: 3.0 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0813 g Glykose: 4.53% (bei Glykose = 100).

$$[\alpha]_D^{21} = +1.66^\circ \times 14.6886/0.3074 \times 1.4688 = +54.0^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Man sieht, daß hier die Quecksilberacetat- der -cyanid-Methode weit überlegen ist.

α -Heptaacetyl-*n*-propyl-cellulobiosid.

I. 10 g Aceto-bromcellulose, 60 ccm absol. Benzol, 1.05 g *n*-Propylalkohol (Überschuß 20% der berechneten Menge), 2.0 g Quecksilberacetat, Kochdauer $\frac{1}{2}$ Stde. Der Rückstand wurde 3-mal aus je 50 ccm heißem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 2.2 g.

Reduktionsvermögen: 0.2046 g Sbst.: 1.25 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0037 g Glykose = 1.81% (bei Glykose = 100).

$$[\alpha]_D^{20} = +1.13^\circ \times 10/0.1922 = +58.79^\circ \text{ in Chloroform.}$$

4.890 mg Sbst.: 9.200 mg CO₂, 2.730 mg H₂O.

$C_{29}H_{42}O_{18}$ (678.34). Ber. C 51.30, H 6.24. Gef. C 51.31, H 6.25.

II. 10 g Aceto-bromcellulose, 60 ccm Benzol, 1.72 g *n*-Propylalkohol (Überschuß 100% der berechneten Menge), 2.0 g Quecksilberacetat, Kochdauer $\frac{1}{2}$ Stde. Der Rückstand wird zunächst aus 30, dann aus 25 ccm Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 1.3 g.

Reduktionsvermögen: 0.

$$[\alpha]_D^{21} = +1.76^\circ \times 10/0.3070 = +57.33^\circ \text{ in Chloroform.}$$

α -Heptaacetyl-*n*-butyl-cellobiosid.

I. 10 g Aceto-bromcellobiose, 60 ccm absol. Benzol, 1.5 g *n*-Butylalkohol (Überschuß 40 % der theoretischen Menge), 2.0 g Quecksilberacetat, Kochzeit $\frac{1}{2}$ Stde. Der Rückstand wird 1-mal aus 40, dann aus 25 ccm heißem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 2.9 g. Das Präparat reduziert nicht. Schmp. 172°.

$$[\alpha]_D^{25} = +1.09^0 \times 10/0.2080 = +52.40^0 \text{ in Chloroform.}$$

II. 10 g Aceto-bromcellobiose, 60 ccm Benzol, 2.1 g *n*-Butylalkohol (Überschuß 100 % d. Th.), 2.0 g Quecksilberacetat, Kochdauer $\frac{1}{2}$ Stde. Erste Krystallisation aus 40, zweite aus 20 ccm Alkohol. Ausbeute 1.4 g. Reduktionsvermögen 0.

$$[\alpha]_D^{25} = +1.18^0 \times 10/0.2292 = +49.17^0 \text{ in Chloroform.}$$

III. 10 g Aceto-bromcellobiose, 60 ccm Benzol, 3.0 g *n*-Butylalkohol (190 % Überschuß der theoretischen Menge), 2.0 g Quecksilberacetat, Kochzeit $\frac{1}{2}$ Stde. Der Rückstand wird zunächst aus 40, dann aus 25 ccm heißem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 1.6 g. Das Präparat reduziert nicht.

$$[\alpha]_D^{25} = +1.64^0 \times 10/0.3310 = +49.55^0 \text{ in Chloroform.}$$

4.390 mg Sbst.: 8.445 mg CO₂, 2.540 mg H₂O.

C₃₀H₄₄O₁₈ (692.35). Ber. C 52.00, H 6.41. Gef. C 52.46, H 6.48.

 α -Heptaacetyl-isobutyl-cellobiosid.

I. 10 g Aceto-bromcellobiose, 60 ccm absol. Benzol, 1.35 g Isobutylalkohol (20 % Überschuß der theoretischen Menge), 2.0 g Quecksilberacetat, Kochzeit $\frac{1}{2}$ Stde. Der Rückstand wird zunächst aus 50, dann aus 40 ccm heißem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 3.5 g. Das Präparat schmilzt bei 174° und ist reduktionsfrei.

$$[\alpha]_D^{25} = +2.40^0 \times 10/0.5608 = +42.80^0 \text{ in Chloroform.}$$

4.255 mg Sbst.: 8.095 mg CO₂, 2.430 mg H₂O.

C₃₀H₄₄O₁₈ (692.35). Ber. C 52.00, H 6.41. Gef. C 51.89, H 6.39.

II. 10 g Aceto-bromcellobiose, 60 ccm absol. Benzol, 2.1 g Isobutylalkohol (100 % Überschuß der theoretischen Menge), 2.0 g Quecksilberacetat, Kochdauer $\frac{1}{2}$ Stde. Der Rückstand wird 1-mal aus 40, das zweite Mal aus 20 ccm Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 1.7 g.

Reduktionsvermögen: 0.1678 g Sbst.: 0.4 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0126 g Glykose: 0.75 %.

$$[\alpha]_D^{25} = +1.44^0 \times 10/0.2164 = +45.51^0 \text{ in Chloroform.}$$

 α -Heptaacetyl-*sek*.-butyl-cellobiosid.

10 g Aceto-bromcellobiose, 60 ccm absol. Benzol, 1.35 g *sek*.-Butylalkohol (Überschuß 20 % der theoretischen Menge), 2.0 g Quecksilberacetat, Kochzeit $\frac{1}{2}$ Stde. Der Rückstand wird zunächst aus 50, dann aus 40 ccm heißem Alkohol umkristallisiert. Erhalten 2.4 g. Das Präparat schmilzt bei 193°.

Reduktionsvermögen: 0.2084 g Sbst.: 0.2 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0044 g Glykose = 0.21 %.

$$[\alpha]_D^{25} = +2.38^0 \times 10/0.4268 = +55.76^0 \text{ in Chloroform.}$$

4.430 mg Sbst.: 8.440 mg CO₂, 2.560 mg H₂O.

C₃₀H₄₄O₁₈ (692.35). Ber. C 52.00, H 6.41. Gef. C 52.46, H 6.48.

α -Heptaacetyl-*sek.*-amyl-cellobiosid.

I. 10 g Aceto-bromcellobiose, 60 ccm absol. Benzol, 1.50 g *sek.*-Amylalkohol (Überschuß 20 % der theoretischen Menge), 2.0 g Quecksilberacetat, Kochzeit $\frac{1}{2}$ Stde. Der Rückstand wird aus 50, dann aus 40 ccm heißem Alkohol umkristallisiert. Erhalten 2.4 g. Schmp. 193°.

Reduktionsvermögen: 0.2180 g Sbst.: 0.2 ccm $n/10$ -KMnO₄: 0.3 % (bei Glykose = 100).

$$[\alpha]_D^{25} = +2.55^0 \times 10/0.4882 = +52.23^0 \text{ in Chloroform.}$$

4.530 mg Sbst.: 8.775 mg CO₂, 2.690 mg H₂O.

C₃₁H₄₆O₁₈ (706.37). Ber. C 52.66, H 6.57. Gef. C 52.83, H 6.65.

 α -Heptaacetyl-*n*-hexyl-cellobiosid.

I. 10 g Aceto-bromcellobiose, 60 ccm absol. Benzol, 1.8 g *n*-Hexylalkohol (Überschuß 25 % der theoretischen Menge), 2.0 g Quecksilberacetat, Kochdauer $\frac{1}{2}$ Stde. Der Rückstand wird aus 45, dann aus 40, schließlich aus 35 ccm Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 2.2 g. Schmp. 182°. Reduktionsvermögen: 0.

$$[\alpha]_D^{25} = +3.30^0 \times 10/0.6506 = +50.72^0 \text{ in Chloroform.}$$

4.510 mg Sbst.: 8.820 mg CO₂, 2.790 mg H₂O.

C₃₂H₄₈O₁₈ (720.38). Ber. C 53.30, H 6.72. Gef. C 53.34, H 6.92.

II. 10 g Aceto-bromcellobiose, 60 ccm absol. Benzol, 2.9 g *n*-Hexylalkohol (Überschuß 100 % der theoretischen Menge), 2.0 g Quecksilberacetat, Kochdauer $\frac{1}{2}$ Stde. Der Rückstand wird zunächst aus 40, dann aus 20 ccm Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 1.8 g. Reduktionsvermögen: 0.

$$[\alpha]_D^{25} = +1.58^0 \times 10/0.2958 = +53.42^0 \text{ in Chloroform.}$$

 α -Heptaacetyl- β -phenyläthyl-cellobiosid.

I. 10 g Aceto-bromcellobiose, 60 ccm absol. Benzol, 2.1 g β -Phenyl-äthylalkohol (Überschuß 20 % der theoretischen Menge), 2.0 g Quecksilberacetat, Kochzeit $\frac{1}{2}$ Stde. Der Rückstand wird zunächst aus 70, dann aus 60 ccm Alkohol umkristallisiert. Erhalten 3.8 g. Schmp. 207°. Reduktionsvermögen: 0.

$$[\alpha]_D^{25} = +3.08^0 \times 10/0.6282 = +49.05^0 \text{ in Chloroform.}$$

4.230 mg Sbst.: 8.680 mg CO₂, 2.305 mg H₂O.

C₃₄H₄₄O₁₈ (740.35). Ber. C 55.11, H 5.99. Gef. C 55.96, H 6.10.

II. 10 g Aceto-bromcellobiose, 60 ccm absol. Benzol, 3.6 g β -Phenyl-äthylalkohol (Überschuß 100 % der theoretischen Menge), 2.0 g Quecksilberacetat, Kochzeit $\frac{1}{2}$ Stde. Der Rückstand wird zunächst aus 25 ccm, dann aus 30 ccm heißem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 3.0 g. Reduktionsvermögen: 0.

$$[\alpha]_D^{25} = +1.60^0 \times 10/0.2954 = +54.16^0 \text{ in Chloroform.}$$

Heptaacetyl- β -methyl-cellobiosid.

I. Quecksilberacetat-Methode: 150 g Aceto-bromcellobiose werden in 1700 ccm absol. Methylalkohol gelöst und nach Zugabe von 36 g Quecksilberacetat 5 Min. am Rückflußkühler gekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Abkühlen eine kräftige Krystallisation ab. Diese wird abgesaugt und aus 1200 ccm heißem Alkohol umgelöst. Erhalten 103 g. Reduktions-

vermögen 0. $[\alpha]_D = -21.16^\circ$. Bei nochmaligem Umkristallisieren stieg das Drehungsvermögen auf $[\alpha]_D = -22.66^\circ$, das Präparat war deshalb optisch noch immer nicht vollkommen rein.

II. Quecksilbercyanid-Methode: 10 g Aceto-bromcellulose werden in Gegenwart von 110 ccm absol. Methylalkohol und 2 g Quecksilbercyanid $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflusskühler gekocht und dann abgekühlt, wobei eine kräftige Krystallisation auftritt. Die Krystalle werden abgesaugt und aus 60 ccm heißem Alkohol umgelöst. Ausbeute 5 g. Das Präparat ist vollkommen reduktionsfrei.

$$[\alpha]_D^{25} = -1.05^\circ \times 5/0.2128 = -24.7^\circ \text{ in Chloroform.}$$

B. 10 g Aceto-bromcellulose werden in 100 ccm Benzol suspendiert; hiernach wird eine Lösung von 2 g Quecksilbercyanid in 50 ccm Methylalkohol zugegeben, bis zur homogenen Lösung des Reduktionsgemisches geschüttelt und dann über Nacht stehen gelassen. Nach dem Auswaschen, Verdampfen der Benzol-Lösung und 2-maligem Umkristallisieren aus je 40 ccm Alkohol wurden 2.4 g erhalten. Reduktionsvermögen: 0.

$$[\alpha]_D^{26} = -0.92^\circ \times 14.7072/0.3680 \times 1.4707 = -25.0^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Heptaacetyl- β -isopropyl-cellulobiosid.

Quecksilbercyanid-Methode: 10 g Aceto-bromcellulose, 70 ccm Benzol, 30 ccm Isopropylalkohol, 2 g Quecksilbercyanid werden bis zum Eintritt der Lösung geschüttelt, dann 2 Tage stehen gelassen. Der Rückstand wird zunächst aus 60 ccm, dann aus 50 ccm Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 3.9 g. Das Präparat ist völlig reduktionsfrei.

$$[\alpha]_D^{25} = -0.96^\circ \times 14.6784/0.4228 \times 1.4678 = -22.7^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Heptaacetyl- β -n-butyl-cellulobiosid.

I. Quecksilberacetat-Methode: 10 g Aceto-bromcellulose, 60 ccm Benzol, 40 ccm n-Butylalkohol, 2.0 g Quecksilberacetat. Kochzeit $\frac{1}{2}$ Stde. Erstes Umkristallisieren aus 70, zweites aus 60, drittes aus 50 ccm heißem Alkohol. Erhalten 2.2 g.

Reduktionsvermögen: 0.3350 g Sbst.: 2.4 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.0075 g Glykose: 2.2 % der Glykose.

$$[\alpha]_D^{24} = -1.30^\circ \times 14.5460/0.5378 \times 1.4546 = -24.17^\circ \text{ in Chloroform.}$$

II. Quecksilbercyanid-Methode: 10 g Aceto-bromcellulose, 80 ccm Benzol, 30 ccm n-Butylalkohol, 2 g Quecksilbercyanid, Kochzeit $\frac{1}{2}$ Stde. unter dem Abzug. Der Rückstand wird 2-mal aus 50, 1-mal aus 40 und endlich 1-mal aus 35 ccm heißem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 3.2 g.

Reduktionsvermögen: 0.2466 g Sbst.: 0.3 ccm $n/10$ -KMnO₄ = 0.00093 g Glykose: 0.37 % (bei Glykose = 100).

$$[\alpha]_D^{23} = -0.99^\circ \times 14.5902/0.4026 \times 1.4590 = -24.60^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Heptaacetyl- β -isobutyl-cellulobiosid.

10 g Aceto-bromcellulose, 30 ccm Isobutylalkohol, 80 ccm Benzol und 2 g Quecksilbercyanid werden unter dem Abzug $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflusskühler gekocht, wobei völlige Lösung erfolgt. Nach Aufarbeitung des Re-

aktionsgemisches wird 2-mal aus 60 ccm, das drittemal aus 50 ccm heißem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 5.1 g. Das Präparat ist reduktionsfrei.

$$[\alpha]_D^{25} = -0.74^0 \times 14.7126 / 0.3212 \times 1.4713 = -23.04^0 \text{ in Chloroform.}$$

Heptaacetyl- β -sek.-butyl-celllobiosid.

Quecksilbercyanid-Methode: 10 g Aceto-bromcelllobiose, 70 ccm absolut. Benzol, 30 ccm sek.-Butylalkohol, 2.0 g Quecksilbercyanid, Kochzeit $\frac{1}{2}$ Stde. Der Rückstand wird 2-mal aus 30 und 2-mal aus je 25 ccm heißem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 3.3 g. Das Präparat ist reduktionsfrei.

$$[\alpha]_D^{25} = -1.01^0 \times 14.5750 / 0.4354 \times 1.4575 = -23.20^0 \text{ in Chloroform.}$$

Heptaacetyl- β -hexyl-celllobiosid.

I. Quecksilberacetat-Methode: 10 g Aceto-bromcelllobiose, 60 ccm absolut. Benzol, 40 ccm Hexylalkohol, 2.0 g Quecksilberacetat, Kochzeit $\frac{1}{2}$ Stde. Erstes Umkristallisieren aus 50, zweites aus 10 ccm heißem Alkohol. Erhalten 0.8 g. Das Präparat ist reduktionsfrei.

$$[\alpha]_D^{25} = -0.74^0 \times 14.7254 / 0.3550 \times 1.4725 = -20.8^0 \text{ in Chloroform.}$$

II. Quecksilbercyanid-Methode: 10 g Aceto-bromcelllobiose, 50 ccm absolut. Benzol, 20 ccm Hexylalkohol, 2.0 g Quecksilbercyanid, Kochzeit $\frac{1}{2}$ Stde. Der Rückstand wird 1-mal aus 30, dann aus 20, schließlich aus 10 ccm heißem Alkohol umkristallisiert. Erhalten 1.3 g. Das Präparat ist reduktionsfrei.

$$[\alpha]_D^{25} = -0.77^0 \times 14.6200 / 0.3160 \times 1.4620 = -24.37^0 \text{ in Chloroform.}$$

Heptaacetyl- β -phenyläthyl-celllobiosid.

Quecksilberacetat-Methode: 10 g Aceto-bromcelllobiose, 80 ccm absolut. Benzol, 30 ccm β -Phenyl-äthylalkohol und 2.0 g Quecksilberacetat werden $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, dann wie üblich aufgearbeitet, wobei der Rückstand mit Alkohol unter verminderter Druck wiederholt verdampft wird, um Reste des Phenyl-äthylalkohols zu entfernen. Die erste Krystallisation erfolgt aus 40, die zweite aus 30 ccm heißem Alkohol. Erhalten 2.5 g. Das Präparat ist völlig reduktionsfrei.

$$[\alpha]_D^{25} = -0.84^0 \times 14.5416 / 0.3322 \times 1.4541 = -25.28^0 \text{ in Chloroform.}$$

Den HHrn. Zoltán Csukás und Lajos Polgár sagen wir für ihre wertvolle Hilfe unseren besten Dank. Die Arbeit wurde mit materieller Unterstützung der Széchényi Gesellschaft und der Ungarischen Akademie der Wissenschaften ausgeführt.