

in den Elektroden-Zellen in 36—48 Stdn. nicht mehr ändert, wird die Cellulose im Exsiccator über schuppen-förmigem Ätznatron getrocknet.

Nach der Elektro-dialyse enthalten die Cellulose-Präparate 0.00—0.6 % Asche. Einen Aschen-Gehalt bis zu 0.6 % findet man zuweilen an elektro-dialysierten Cellulose-Präparaten, welche zuvor aus Kupferoxyd-Ammoniak umgefällt wurden. Durch die Asche elektro-dialysierter Cellulose-Präparate wird die quantitative Bestimmung ihrer Carboxyl-Gruppen nach der konduktometrischen Titration nicht fehlerhaft beeinflußt. Denn man beobachtet nach diesem Verfahren an elektro-dialysierter Cellulose von nativer Zusammensetzung auch mit verschiedenem Aschen-Gehalt stets 0.28 % Carboxyl.

Für die vorliegende Untersuchung wurden Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Münchener Universitäts-Gesellschaft verwendet.

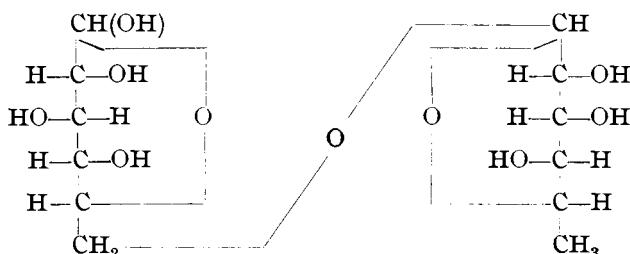
408. Géza Zemplén und Árpád Gerecs: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Aceto-halogen-zucker, IX. Mitteil.¹⁾: Synthese von Derivaten der β -1-l-Rhamnosido-6-d-glykose.

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

(Eingegangen am 15. November 1934.)

In der Natur sind l-rhamnose-haltige zusammengesetzte Zucker als Komponenten von Glykosiden oft beobachtet worden, sie konnten aber bisher niemals in reinem Zustand isoliert werden. Deshalb war es wünschenswert, einen Repräsentanten dieser Klasse näher kennen zu lernen. Zu diesem Zweck konnte die in der VI. Mitteil. ausgearbeitete Methode²⁾ mit Erfolg angewendet werden.

Aceto-brom-1-rhamnose kann in Gegenwart von Quecksilberacetat mit 1-Chlor-2,3,4-triacetyl-glucose¹⁾ in Benzol-Lösung leicht und mit guter Ausbeute in α -Aceto-chlor- β -1-l-rhamnosido-6-d-glykose übergeführt werden. Diese tauscht in Gegenwart von Essigsäure-anhydrid mit Hilfe von Silberacetat Chlor gegen den Acetatrest aus, wobei die β -Hepta-acetyl- β -1-l-rhamnosido-6-d-glykose in vollkommen reinem Zustand isoliert werden konnte. Sie ist ein Derivat der β -1-l-Rhamnosido-6-d-glykose von folgender Konstitution:



¹⁾ VIII. Mitteil.: Géza Zemplén u. Árpád Gerecs, B. 64, 2458 [1931].

²⁾ Géza Zemplén u. Árpád Gerecs, B. 64, 1545 [1931].

Die Verseifung der Heptaacetylverbindung mit geringen Mengen Natrium-methylat³⁾ führte bisher zu keinem krystallisierten Produkt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der α -Aceto-brom-*l*-rhamnose.

45 g ölige Tetraacetyl-rhamnose werden in 315 ccm alkohol-freiem Chloroform gelöst, eine Lösung von 45 g Titan-tetrabromid in 110 ccm Chloroform zugegeben und das Reaktionsgemisch 6 Stdn. bei 15—20° stehen gelassen. Dann wird in Eisessig gegossen, die Chloroform-Schicht abgetrennt, 2-mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, unter verminderter Druck verdampft, der Rückstand in absol. Äther aufgenommen und mit Petroläther (Sdp. 80—100°) versetzt, wobei bald Krystallisation eintritt. Nach dem Stehen über Nacht im Eisschrank wird abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Erhalten 26 g Krystalle mit $[\alpha]_D^{20} = -165.0^\circ$ in Chloroform. Die Drehung in Acetylen-tetrachlorid ist nach den Literatur-Angaben $[\alpha]_D^{20} = -168.97^\circ$.

α -Aceto-chlor- β -*I*-*l*-rhamnosido-6-*d*-glykose.

21.0 g Aceto-brom-rhamnose ($^6/_{100}$ Mol.), 21.6 g *I*-Chlor-2.3.4-triacetyl-glucose ($^6/_{100}$ Mol.) und 9.0 g Quecksilberacetat ($^3/_{100}$ Mol. — 5 %) werden in 300 ccm Benzol auf 50° erwärmt und 20 Min. unter ständigem Schütteln bei derselben Temperatur gehalten, wobei völlige Lösung eintritt. Unter Chlorcalcium-Verschluß bleibt das Gemisch 4 Tage bei 15—20° stehen, dann wird die Lösung 4-mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und das Filtrat unter verminderter Druck stark eingeengt. Man nimmt den ölichen Rückstand in 60 ccm absol. Äther auf, wobei schon die Krystallisation der Substanz beginnt, und gibt allmählich 25 ccm Petroläther zu. Hiernach läßt man zunächst bei Zimmer-Temperatur, dann unter Eis-Kühlung insgesamt 2 Stdn. stehen, schließlich werden die Krystalle abgesaugt und mit Äther-Petroläther (1:1) gewaschen. Erhalten 21.3 g oder 53.5 %, ber. auf die *I*-Chlor-triacetyl-glucose, bzw. 60 %, ber. auf die Aceto-brom-rhamnose.

0.4184 g Sbst.: 6.65 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃.

C₂₄H₃₃O₁₅Cl (596.84). Ber. Cl 5.94. Gef. Cl 5.64.

$[\alpha]_D^{21} = +10 \times 1.06\% \cdot 1.496 = +70.86^\circ$ (in Chloroform).

Die Substanz bildet farblose, feine Nadelchen, die der α -Aceto-chlor-gentiobiose äußerlich und in den Löslichkeits-Verhältnissen vollkommen gleichen. Sie beginnt bei 133° zu sintern und schmilzt bei 142—143°.

β -Heptaacetyl- β -*I*-*l*-rhamnosido-6-*d*-glykose.

21.6 g α -Aceto-chlor-rhamnosido-6-glykose werden mit 10.8 g Silberacetat und 60 ccm Essigsäure-anhydryd 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt; dann wird in Wasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Hiernach wird Chloroform zugesetzt, um die ausgeschiedenen Acetate zu lösen, und das Ganze (Wasser + Chloroform-Schicht) von den Silbersalzen

³⁾ Géza Zemplén, B. 59, 1258 [1926].

⁴⁾ E. Fischer, M. Bergmann u. A. Rabe, B. 53, 2372 [1920].

abgesaugt. Nach Abtrennung der Chloroform-Schicht wird die wäßrige Lösung nochmals mit Chloroform ausgeschüttelt; die vereinigten Chloroform-Lösungen werden 3-mal mit Wasser gewaschen, mit Chocalcium getrocknet und das Filtrat unter verminderter Druck zur Trockne verdampft; schließlich wird das Chloroform durch wiederholtes Eindampfen mit Alkohol vollkommen entfernt. Der Rückstand wird in 30 ccm heißem Alkohol gelöst, nach 24 Stdn. die ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt und 2-mal mit je 5 ccm Alkohol gewaschen. Erhalten 15.3 g = 68.5 % d. Th. schneeweisse Prismen vom Schmp. 167—168°.

$$[\alpha]_D^{24} = -10 \times -0.40\% / 0.2140 = -18.70^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Reduktionsvermögen: 0.1062 g Sbst. reduziert 9.03 ccm $n/10$ -KMnO₄, entspr. 0.0291 g Glykose = 27.4 % (bei Glykose = 100); nach 2-stdg. Hydrolyse mit 5-proz. siedender Salzsäure verbraucht 0.0964 g Sbst. 14.42 ccm $n/10$ -KMnO₄, entspr. 0.0480 g Glykose = 49.8 % (bei Glykose = 100).

5.2 g der Substanz werden aus je 15 ccm heißem Alkohol 4-mal umkristallisiert. Erhalten 4.45 g mehrere mm lange Prismen, deren Löslichkeits-Verhältnisse denen der Oktaacetyl-gentiofuranose sehr ähnlich sind und die jetzt bei 168—169° schmelzen. Schon nach dem dritten Umkristallisieren hat die Substanz folgende Drehung.

$$[\alpha]_D^{24} = -10 \times 1.19\% / 0.4012 = -29.66^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Obige Arbeit wurde mit Mitteln der „Rockefeller Foundation“ ausgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

409. Géza Zemplén und Zoltán Csürös: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Aceto-halogen-zucker, X. Mitteil.¹⁾: Synthese von Derivaten der vermutlichen β -1-d-Glykosido-2- oder -3-d-glykose.

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

(Eingegangen am 15. November 1934.)

I - β - Methyl-1-6 - brom - d - glykose²⁾ und I.6-Dibrom-2.3.4-triacetyl-d-glykose³⁾ geben in Benzol-Lösung bei der Einwirkung von Quecksilberacetat und nachheriger Acetylierung in sehr bescheidener Ausbeute (1.6 %, ber. auf die I.6-Dibromverbindung), aber in sicher ausführbarer Reaktion ein 6.6'-Dibromderivat einer in 1-Stellung methylierten und 5-fach acetylierten Biose, die wir zunächst als ein Derivat der Cellofuranose betrachteten. Um sie identifizieren zu können, führten wir sie in Aceton-Lösung mit Jodnatrium in die entsprechende Jodverbindung über. Durch die schönen Arbeiten von Helferich⁴⁾ ist durch die Tritaryl-Synthese ein ähnliches Derivat aus Cellofuranose bereitet worden. Wir stellten dieses Präparat nach der Helferichschen Vorschrift dar und verglichen es mit unserem. Schmelzpunkt und Drehung der beiden Präparate waren sehr wenig voneinander verschieden, dagegen zeigte der Misch-Schmelzpunkt

¹⁾ IX. Mitteil.: Géza Zemplén u. Árpád Gerecs, B. **67**, 2049 [1934] (voranstehend).

²⁾ J. C. Irvine u. J. W. H. Oldham, Journ. chem. Soc. London **127**, II 2733 [1925].

³⁾ Darstellung nach P. Karrer, Helv. chim. Acta **5**, 128 [1922].

⁴⁾ B. Helferich, E. Bohn u. S. Winkler, B. **63**, 997 [1930].