

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 Chloocalcium getrocknet und das Filtrat unter vermindertem 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°.

$$[\alpha]_D^{25} = -10 \times -0.40^0 / 0.2140 = -18.70^0 \text{ (in Chloroform).}$$

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 umkrystallisiert. Erhalten 4.45 g mehrere mm lange Prismen, deren Löslichkeits-Verhältnisse denen der Oktaacetyl-gentiobiose sehr ähnlich sind und die jetzt bei 168—169° schmelzen. Schon nach dem dritten Umkrystallisieren hat die Substanz folgende Drehung.

$$[\alpha]_D^{25} = -10 \times 1.19^0 / 0.4012 = -29.66^0 \text{ (in Chloroform).}$$

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.)

1- β -Methyl-6-brom-*d*-glykose²⁾ und 1,6-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 1,6-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 Cellobiose 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 Trityl-Synthese ein ähnliches Derivat aus Cellobiose 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].

eine Depression von rund 15° und eine voraufgehende Sinterung, die bei den Vergleichs-Substanzen allein nicht auftritt. Deshalb können wir mit Sicherheit behaupten, daß es sich nicht um ein Derivat der Cellobiose (1-Glykosido-4-glykose) handelt.

Da einstweilen, wegen den schlechten Ausbeuten ein Konstitutions-Beweis des erhaltenen Biose-Derivats nicht aussichtsreich ist, so können wir nur vermuten, daß in unserem Präparat ein Derivat der β -1-*d*-Glykosido-2- oder -3-*d*-glykose vorliegt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

6,6'-Dibrom-pentaacetyl-1- β -methyl-1-*d*-glykosido-*d*-glykosid.

4.3 g 1,6-Aceto-dibrom-glykose (aus Aceton umkrystallisiert, Schmp. $175-176^{\circ}$), 3.9 g 1- β -Methyl-6-brom-glykose (aus Aceton umkrystallisiert) und 1.5 g Quecksilberacetat werden in einem Mörser sehr innig verrieben, dann in einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben eingeführt und, unter Zugabe von 15 ccm absol. Benzol, $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade gekocht. Das Resultat ist dasselbe, ob das Reaktionsgemisch dabei wiederholt geschüttelt wird oder nicht. Die Substanzen gehen in Lösung, bis auf einen etwas grau gefärbten Rückstand. Die Lösung wird mit 40 ccm Chloroform verdünnt, 4-mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, mit Kohle geklärt und das Filtrat unter vermindertem Druck aus einem 35° nicht übersteigendem Bade verdampft. Der Rückstand wird in absol. Alkohol gelöst, nochmals verdampft und diese Operation wiederholt. Wenn man den Versuch am Morgen beginnt, so läßt man den Rückstand noch den ganzen Tag auf dem Vakuum und acetyliert erst am nächsten Tag. Der Rückstand wird mit 8 ccm Essigsäure-anhydrid und 1 g wasser-freiem Natriumacetat auf dem Wasserbade 1 Stde. erwärmt, dann in 30–40 ccm Wasser gegossen und bis am nächsten Tage stehen gelassen. Durch wiederholtes Waschen mit Wasser läßt sich das Ungelöste zu einem farblosen Pulver zerstampfen, das abgesaugt und bei niedriger Temperatur getrocknet wird. Ausbeute 3.5 g.

Reduktion: 0.1344 g Sbst. verbraucht. 4.2 ccm n_{10} -KMnO₄, entspr. 0.0122 g Glykose = 9.8 % (bei Glykose = 100). — 0.1944 g Sbst.: 5.28 ccm n_{10} -AgNO₃ = 21.7 % Br.

3.5 g obiger Substanz werden in 10 ccm warmem Methylalkohol gelöst und dann in einem Raum stehen gelassen, dessen Temperatur 22° nicht übersteigen soll. Bei gut gelungenem Versuch beginnt die Ausscheidung von Krystallen schon nach $\frac{1}{2}$ Stde. Am nächsten Tage wird abgesaugt und aus 4 ccm heißem Methylalkohol umkrystallisiert, wieder abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und bei 35° getrocknet. Ausbeute 0.1–0.13 g = 1 %, ber. auf die 1-Methyl-6-brom-glykose, bzw. 1.6 %, ber. auf die 1,6-Dibrom-triacetyl-glykose. Die Versuche sind sehr gut reproduzierbar. Unter 10 Versuchen schlug höchstens einer fehl. Der Schmelzpunkt dieser Substanz ist 237° unter nachträglicher Bräunung und Zersetzung. Nochmaliges Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol (0.34 g in 20 ccm Lösungsmittel) ändert den Schmelzpunkt nicht mehr. Die Substanz bildet schöne, farblose, gut ausgebildete Nadeln.

$$[\alpha]_D^{19} = -0.58^\circ \times 5.032/0.1612 = -18.1^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

4.998 mg Sbst.: 7.300 mg CO₂, 2.040 mg H₂O. — 3.458 mg Sbst.: 0.788 mg Br. — 13.610 mg Sbst.: 4.644 mg AgJ.

C₂₃H₃₂O₁₄Br₂ (692.10). Ber. C 39.88, H 4.66, Br 23.09, CH₃O 4.48.

Gef. „ 39.83, „ 4.57, „ 22.82, „ 4.51.

6.6'-Dijod-pentaacetyl-1'-β-methyl-1-*d*-glykosido-*d*-glykosid.

0.2 g der Dibromverbindung und 0.2 g Jodnatrium werden in einem Einschluß-Röhrchen mit 4 ccm absol. Aceton übergossen, wobei schon bei 15–20° Lösung eintritt, und nach dem Einschmelzen 8 Stdn. im Wasserbade erwärmt. Jetzt wird das Röhrchen geöffnet, das Aceton verdampft und der Rückstand mit Wasser verrieben, wobei die Jodverbindung in Flocken ausgeschieden wird. Die Substanz wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0.2 g = 88 % d. Th. Man löst sie in 10 ccm heißem absol. Methylalkohol, aus welchem 0.18 g beim Erkalten auskrystallisieren. Der Schmelzpunkt dieser Substanz beträgt 222° unter langsamer Bräunung. Nochmaliges Umkrystallisieren aus absol. Methylalkohol ändert ihn nicht mehr.

$$[\alpha]_D^{16} = -0.24^\circ \times 5.032/0.1804 = -6.7^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Ein zweites Präparat zeigte:

$$[\alpha]_D^{18} = -0.12^\circ \times 5.032/0.1038 = -5.8^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Die Helferichsche Substanz zeigte nach seinen Beobachtungen $[\alpha]_D = -7.4$ bis 7.5° in Chloroform.

Unsere Substanzprobe zeigte mit dem nach der Vorschrift von Helferich dargestellten 1-β-Methyl-6.6'-dijod-cellobiose-pentaacetat (Schmp. 219.5° unter nachheriger Bräunung) einen Misch-Schmelzpunkt von 206°, nachdem schon bei 194° eine deutliche Sinterung eingetreten war. Nach dem Schmelzen beginnt eine langsame Bräunung.

Die Arbeit wurde mit materieller Hilfe der „Rockefeller Foundation“ ausgeführt, wofür wir bestens danken.

410. G. Wittig und B. Obermann: Über das 1.1.2.2-Tetraphenyl-cyclopropan (VI. Mitteil. über Ringschluß und Radikal-Bildung¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule, Braunschweig.]

(Eingegangen am 14. November 1934.)

Mit der Darstellung und Untersuchung der Eigenschaften des 1.1.2.2-Tetraphenyl-cyclopropans (IV) sollte ein Beitrag zu der Frage geliefert werden, in welcher Weise sich im Cyclopropan die Ringspannung und die Häufung von Phenylgruppen an einer Bindungsstelle als „valenz-auflockernde“ Faktoren überlagern.

Die Synthese des Kohlenwasserstoffes wurde über die folgenden Stufen durchgeführt:

¹⁾ V. Mitteil.: G. Wittig u. H. Petri, A. 505, 17 [1933].