

# HOPPE-SEYLER'S ZEITSCHRIFT

für

## PHYSIOLOGISCHE CHEMIE

unter Mitwirkung von

E. ABDERHALDEN-Halle, SVANTE ARRHENIUS-Stockholm, G. v. BUNGE-Basel, A. ELLINGER-Frankfurt a. M., G. EMBDEN-Frankfurt a. M., H. EULER-Stockholm, H. FISCHER-Wien, R. GOTTLIEB-Heidelberg, W. v. GULEWITSCH-Moskau, O. HAMMARSTEN-Upsala, S. G. HEDIN-Upsala, V. HENRIQUES-Kopenhagen, G. HOPPE-SEYLER-Kiel, O. KESTNER-Hamburg, F. KNOOP-Freiburg i. Br., L. KREHL-Heidelberg, Wm. KÜSTER-Stuttgart, CARL TH. MÖRNER-Upsala, F. v. MÜLLER-München, J. P. PAWLOW-St. Petersburg, C. A. PEKELHARING-Utrecht, F. PREGL-Graz, W. E. RINGER-Utrecht, E. SALKOWSKI-Berlin, S. P. L. SÖRENSEN-Kopenhagen, H. STEUDEL-Berlin, H. THIERFELDER-Tübingen, H. WIELAND-München, R. WILLSTÄTTER-München, A. WINDAUS-Göttingen, E. WINTERSTEIN-Zürich, R. v. ZEYNEK-Prag

herausgegeben von

**A. KOSSEL,**

Professor der Physiologie in Heidelberg.

---

**Einhundertundzwölfter Band:**

**Erstes Heft.**

(Ausgegeben am 15. Dezember 1920.)

---

**BERLIN und LEIPZIG 1920**

**VEREINIGUNG WISSENSCHAFTLICHER VERLEGER**

**WALTER DE GRUYTER & Co.**

vormals G. J. Göschen'sche Verlagsbuchhandlung — J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung — Georg Reimer — Karl J. Trübner — Veit & Comp.

**EINHUNDERTUNDZWÖLFTER BAND**  
**ERSTES HEFT.**

Inhalt.	Seite
<b>Wrede, Fritz.</b> Synthese von schwefel- und selenhaltigen Zuckern	1
<b>Weinhagen, Albert B.</b> Beiträge zur Muscarin-Frage. II. Mitteilung. Über Pseudo-Muscarin („Synthetisches Muscarin“)	13
<b>Haurowitz, Felix.</b> Untersuchung des Fetts der Gonaden von Rhi- zostoma Cuvieri	28
<b>Schenck, Martin.</b> Zur Kenntnis der Gallensäuren. VIII. Mit- teilung	38
<b>Freise, R.</b> Über das Verhalten einiger schwefelhaltiger Pyrimidin- derivate im Tierkörper	45

---

Für die nächsten Hefte sind Arbeiten eingegangen von:

E. Strauß und R. Grützner, F. Blum und E. Strauß,  
H. Steudel, H. v. Euler und O. Svanberg.

---

Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie  
erscheint in Bänden von 6 Heften. Preis des Bandes 42 Mark.

Kurze Notizen oder Bemerkungen zu anderen Arbeiten werden in  
der Regel am Schluß des Heftes und außerhalb der Reihenfolge des Ein-  
gangsdatums mitgeteilt. — Bereits in anderen Zeitschriften veröffentlichte  
Arbeiten, sowie Referate über bereits publizierte Arbeiten werden nicht  
aufgenommen.

Das Honorar beträgt für den Druckbogen 40 Mark. Von jeder Arbeit  
werden dem Verfasser 75 Separat-Abdrücke gratis geliefert.

In Bezug auf die Rechtschreibung der Fachausdrücke sind bis auf  
weiteres die Publikationen der Deutschen chemischen Gesellschaft maß-  
gebend. In zweifelhaften Fällen wird der etymologische und internationale  
Standpunkt vor dem phonetischen bevorzugt.

# Synthese von schwefel- und selenhaltigen Zuckern.

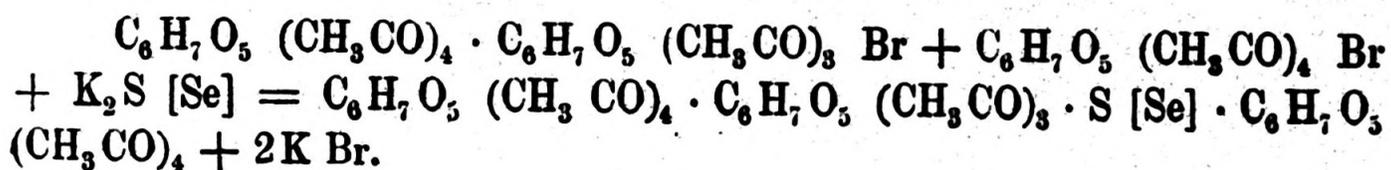
Von

Fritz Wrede.

(Aus dem physiologisch-chemischen Institut der Universität Tübingen.)  
(Der Redaktion zugegangen am 29. Oktober 1920.)

Die Einwirkung von Kaliumsulfid auf Aceto-bromcellose in alkoholischer Lösung hatte zur Bildung des prächtig kristallisierten Acetates eines Thio-tetrasaccharides geführt<sup>1)</sup>. Die Reindarstellung der entsprechenden Selenverbindung scheiterte an der geringen Neigung zur Kristallisation dieses Körpers, die offenbar mit der erheblichen Molekulargröße (über 1300) zusammenhängt. Unterdeß ist es nach weiteren Versuchen gelungen, das Tetradecaacetyl-dicellosylselenid (Formel I) in gut kristallisierter Form zu gewinnen. Aus dem Acetat läßt sich das freie Seleno-tetrasaccharid (Formel II) erhalten. Seine Eigenschaften sind recht ähnlich denen der früher beschriebenen analogen Schwefelverbindung. — Es konnte festgestellt werden, daß Emulsin auf beide Tetrasaccharide unter Abspaltung von Glucose, die als Glucosazon isoliert wurde, einwirkt.

Ferner wurde der Versuch gemacht, Thio- und Selenotrisaccharide darzustellen. Bei der Einwirkung von einem Aceto-bromdisaccharid und von einem Aceto-brommonosaccharid auf Kaliumsulfid (resp. Kaliumselenid) mußte die Bildung eines Trisaccharidacetates erwartet werden.



<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. Bd. 108, S. 115 (1919).

Ob sich dieses Acetat aus dem Gemisch der bei der Reaktion zugleich gebildeten Di- und Tetrasaccharidacetate abscheiden lassen würde, war nicht vorauszusagen. Bei Verwendung von Aceto-bromcellose und Aceto-bromglucose lagen die Löslichkeitsverhältnisse der Trisaccharidacetate so günstig, daß ihre Isolierung durchführbar war. Es wurden so die Hendecaacetate des Cellosyl-glucosylsulfids (Formel III) und des Cellosyl-glucosylselenids in schön kristallisierter Form gewonnen. Die Abspaltung der Acetylgruppen gelang leicht mit methylalkoholischem Ammoniak. Durch Reacetylieren der freien Zucker mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wurden die kristallisierten Acetate zurückgebildet. — Das Verhalten dieser Zucker ist ganz ähnlich dem der Tetrasaccharide. Auch sie werden sowohl durch Emulsin als durch verdünnte Säuren derart zerlegt, daß Glucose frei wird, ohne daß eine Trennung der Schwefelbindung feststellbar ist.

Nachdem somit die Darstellung eines Schwefel- und Selenzuckers mit zwei ungleichen Zuckerkomponenten geglückt war, wurde noch der Versuch angeschlossen, Disaccharide aus zwei ungleichen Monosen aufzubauen. Die Absicht, Pentosen mit Hexosen zu verbinden, ließ sich nicht durchführen. Dagegen glückte es, Galaktose und Glucose durch ein Selenatom zu verbinden. Das Acetat wurde in schönen Kristallen erhalten. Da sein Wert für  $[\alpha]_D$  ( $= -30,9^\circ$ ) ziemlich genau das Mittel der Werte für  $[\alpha]_D$  der Acetate vom Di-Glucose- und Di-Galaktoseselenid darstellt ( $-51,2^\circ$  und  $-14,0^\circ$ )<sup>1)</sup>, lag der Verdacht nahe, daß es sich um ein Gemisch dieser beiden Stoffe handelte, die ja recht ähnlich kristallisieren. Doch erwies sich der Schmelzpunkt des Galaktosyl-glucosylselenidacetates als durchaus unveränderlich. Auch konnte niemals durch Vermischen von Lösungen der beiden symmetrisch gebauten Zucker ein Produkt erhalten werden, das dem unsymmetrisch gebauten Zucker ähnlich war.

Die Beobachtung, daß die Schwefel- und die Selenbindung der Tetrasaccharide durch Säuren nur sehr langsam und von

---

<sup>1)</sup> In Essigester beobachtet.

Emulsin offenbar gar nicht angegriffen wird<sup>1)</sup>, gab Anlaß zu dem Versuch, die beiden seitenständigen Glucosemoleküle abzuspalten. Es war zu erwarten, daß neben der Glucose sich Thio- resp. Seleno-isotrehalose bilden würde



Diese Disaccharide lassen sich aus sehr verdünnten und verunreinigten Lösungen in Form ihrer Acetate spielend leicht und fast quantitativ isolieren<sup>2)</sup>. — Nach 2stündiger Hydrolyse des Thio-tetrasaccharides mit 10-proz. Salzsäure bei 100°, bei der kein Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar war, fand sich starke Reduktion von Fehlinglösung. Auch ließ sich Glucose in Form von Glucosazon in erheblicher Menge isolieren. Aus den Spaltprodukten war jedoch trotz oftmaliger Wiederholung des Versuches kein Thio-isotrehaloseacetat darstellbar. Bei nur 1stündiger Dauer der Hydrolyse gelang es wohl, wenige Kristalle vom Schmelzpunkt des Tetrasaccharidacetates zu isolieren, ein Beweis dafür, daß nach dieser Zeit die Spaltung noch nicht vollständig war. — Blinde Versuche wurden eine ganze Anzahl angestellt in der Art, daß ein Gemenge von gleichen Teilen Thio-isotrehalose und Glucose genau so mit 10-proz. Salzsäure behandelt wurde wie das Tetrasaccharid. Es konnte jedesmal das Acetat der Thio-isotrehalose in erheblicher Menge gefaßt werden. — Auch die Spaltung mit Emulsin gab ein ähnliches Resultat. Es wurden in dem acetylierten Hydrolysat neben amorphen Produkten, die beim Kochen mit alkalischer Bleilösung Schwarzfärbung gaben, nur Spuren von Kristallen erhalten, die sich als Acetat des unveränderten Tetrasaccharides erwiesen. Bei Kontrollversuchen mit einem Gemenge von Glucose, Thio-isotrehalose und Emulsin ließ sich stets das Acetat des Thio-disaccharids gewinnen. — Bei Verwendung der entsprechenden Selenverbindung war das Ergebnis nicht anders. — Jedenfalls kann man mit Sicherheit sagen, daß die Abspaltung der Glucosemoleküle aus dem Tetrasaccharid im oben formulierten

<sup>1)</sup> Siehe auch Schneider und Wrede, Ber. 50, S. 799 (1917).

<sup>2)</sup> Wrede, Biochem. Zeitschr. Bd. 83, S. 96 (1917).



## Versuche.

## Tetradecaacetat des Dicellosylselenids. (Formel I.)

Man löst 0,4 g blankes Kaliummetall in 40 ccm 96-proz. Alkohol, halbiert und sättigt die eine Hälfte mit trockenem Selenwasserstoff in einem gegen Luftsauerstoff sorgfältig geschützten Gefäße. Der überschüssige, im Alkohol gelöste Selenwasserstoff wird durch einen lebhaften Wasserstoffstrom verjagt. Nach Zusammengießen der beiden Flüssigkeiten wird zum Sieden erhitzt und 7 g Aceto-bromcellose, die mit etwa 20 ccm Alkohol verrieben war, hinzugegeben. Man kocht nochmals auf und läßt langsam abkühlen. Meist kristallisiert bei genauem Einhalten der Vorschrift der gewünschte Körper aus. Die noch durch Selen rot gefärbte Kristallmasse wird in wenig Chloroform gelöst, die Lösung durch Kieselgur filtriert und mit Alkohol versetzt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus viel Alkohol bildet die Verbindung feine, fast weiße Nadelchen vom F. P. 252° (unk.).

auf wieder schließt, wobei sich dann  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen bilden können. Ist nun die OH-Gruppe am C<sub>1</sub> verändert, so findet diese Umlagerung nicht mehr statt (z. B. beim Methylglucosid). Die Umwandlungsfähigkeit (Mutarotation) der freien Glucose, — die ja auch in absolut-alkoholischer und in Pyridinlösung zu beobachten ist, also wohl nicht von einer Wasseraddition an den sonst offenbar recht beständigen Penta-phanring abhängig sein kann, — ist somit der Beweglichkeit des H-Atoms in der OH-Gruppe am C<sub>1</sub> zuzuschreiben. Wenn an Stelle dieser OH-Gruppe eine OR- oder SR-Gruppe sich befindet, wobei R ein Alkyl oder ein anderer Zucker sein kann, so beobachtet man keine Umwandlung mehr. — Ähnliche Verhältnisse scheinen beim Rohrzucker vorzuliegen, bei dessen Spaltung auch zuerst eine isomere Fructose (sehr wahrscheinlich eine solche mit  $\alpha$ -Oxydring) entsteht, die sich erst nach der Spaltung des Rohrzuckers in normale Fructose umlagern kann (Haworth und Law, Journ. of Chem. soc. Bd. 109, S. 1314 (1916); Chem. Centralbl. 1917, I S. 1076; Armstrong und Hilditch, Journ. of Chem. soc. Bd. 117 und 118, S. 1086 (1920)). — Es müßte also, nachdem die seitlichen Glucosemoleküle aus den obigen Tetrasacchariden abgespalten sind, der  $\beta$ -Oxydring in dem entstandenen Disaccharid bestehen bleiben, trotzdem in der  $\gamma$ -Stellung die OH-Gruppe freigeworden ist. Wodurch erklärt würde, daß keine Isotrehalose entsteht, die ja wohl als Derivat der Glucose  $\gamma$ -Oxydringe aufweisen wird.

6,245 mg Substanz: 10,760 mg CO<sub>2</sub> + 2,920 mg H<sub>2</sub>O; 4,183 mg Substanz: 7,205 mg CO<sub>2</sub> + 1,975 mg H<sub>2</sub>O; 0,1055 g Substanz: 6,94 mg Se.

C <sub>52</sub> H <sub>70</sub> O <sub>34</sub> Se (1317,8)	Ber. 47,38 C	5,35 H	6,01 Se
	Gef. 46,99; 46,98	5,23; 5,28	6,58 Se

0,1152 g in 5 ccm Chloroform zeigen im 2 dm-Rohr  $\alpha = -2,20^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{18} = -47,74^\circ$ ; 0,0770 g ebenso zeigen  $\alpha = -1,45^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{14} = -47,08^\circ$ .

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, sonst meist schwer löslich bis unlöslich.

### Dicellosylselenid. (Formel II.)

Das Acetylderivat wird mit der 20fachen Menge absolutem Methylalkohol übergossen und bei 0° mit Ammoniak gesättigt. Nach einigem Schütteln erfolgt Lösung. Nach 6 Stunden Stehen im Eisschrank wird im Vakuum eingeengt und dann mit Äther versetzt, worauf das Selenotetrasaccharid als gelblichweißes Pulver ausfällt. Es wird mit Äther und Alkohol nachgewaschen und im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 100° getrocknet. Kristallisationsversuche hatten bisher keinen Erfolg. Der Körper zersetzt sich bei etwa 215° unter Abscheidung von Selen, nachdem er vorher gesintert ist.

49,4 mg Substanz: 6,9 ccm n/100 NaOH<sup>1)</sup>.

C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>O<sub>20</sub>Se (729,5). Ber. 10,86 Se. Gef. 11,06 Se.

0,1542 g in 5 ccm Wasser zeigen im 2 dm-Rohr  $\alpha = -5,30^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -85,93^\circ$ . 0,0579 g ebenso zeigen  $\alpha = -2,00^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -86,35^\circ$ .

Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. Färbt sich mit 50%iger Salpetersäure rot durch Abscheidung von Selen. Reduziert Fehlinglösung nicht. Durch verdünnte Säuren und durch Emulsin erfolgt Abspaltung von Glucose.

### Hendecaacetat des Cellosyl-glucosylsulfids. (Formel III.)

7 g Aceto-bromcellose und 7 g Aceto-bromglucose werden fein miteinander verrieben und in etwa 30 ccm 96proz.

<sup>1)</sup> Wrede, Selenbestimmung, Diese Zeitschr. Bd. 109, S. 272 (1920).

Alkohol suspendiert. Hierzu gibt man eine Lösung von Kaliumsulfid, die aus 1,1 g Kaliummetall gelöst in 100 ccm Alkohol bereitet war. Nach kurzem Aufkochen wird die Lösung im Vakuum auf die Hälfte eingengt und mit Eiswasser versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird in 350 ccm kochendem Alkohol gelöst. Nach dem Abkühlen wird mit den Acetaten vom Dicellosylsulfid und von der Thio-isotrehalose angeimpft. Nach 24 Stunden Stehen bei 20° wird abgesaugt, das Filtrat auf 250 ccm eingedampft und einige Tage kühl hingestellt. Das Acetat des Thio-trisaccharides kristallisiert meist in derben Plättchen aus, ohne durch Di- oder Tetrasaccharidacetate verunreinigt zu sein. Einige Male kam das Trisaccharidacetat in kugeligen Aggregaten aus der Mutterlauge heraus. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus viel Methylalkohol lassen sich aber auch dann die typischen großen Kristalle erhalten. Hat man erst einmal reines Material zur Verfügung, so ist Animpfen der Lösung von Vorteil. — Die Verbindung bildet, aus Methylalkohol umkristallisiert, derbe, rhombische Plättchen vom F. P. 163°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Chloroform.

5,031 mg Substanz : 8,877 mg CO<sub>2</sub> + 2,500 mg H<sub>2</sub>O; 4,932 mg Substanz : 8,715 mg CO<sub>2</sub> + 2,450 mg H<sub>2</sub>O; 5,183 mg Substanz : 9,150 mg CO<sub>2</sub> + 2,640 mg H<sub>2</sub>O; 0,1069 g Substanz : 0,0253 g BaSO<sub>4</sub>; 28,0 mg Substanz : 5,6 ccm n/100 NaOH (nach Pregl).

C <sub>10</sub> H <sub>54</sub> O <sub>26</sub> S (982,5).	Ber. 48,85 C	5,54 H	3,26 S,
	Gef. 48,12	5,56	3,25
	48,19	5,56	3,20
	48,15	5,70.	

### Molekulargewichtsbestimmung.

0,1284 g Substanz geben in 8,145 g Nitrobenzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,115°.

M. G. Ber. 982. Gef. 969.

0,0477 g in 5 ccm Chloroform geben im 2 dm-Rohr  $\alpha = -0,65^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{18} = -34,07^\circ$ . 0,1565 g ebenso geben  $\alpha = -2,14^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{18} = -34,19^\circ$ .

### Bestimmung der Acetylgruppenzahl.

0,2561 g Substanz werden mit etwas Alkohol befeuchtet und mit 20 ccm n-NaOH übergossen. Nachdem nach 3 Tagen Stehen bei Zimmertemperatur Lösung erfolgt war, wird zurücktitriert. Es werden 17,2 ccm n-Säure gebraucht. Die 2,8 ccm n-Lauge entsprechen 0,1680 g Essigsäure. Für 11 Acetylgruppen werden berechnet 0,1721 g Essigsäure.

### Cellosyl-glucosylsulfid. (Formel IV.)

Aus dem Acetat durch Verseifen mit methylalkoholischem Ammoniak in gewohnter Weise. Nach dem Einengen im Vakuum wird der Zucker mit Äther ausgefällt. Weißes Pulver, das sich bei ca. 160° zersetzt (im Vakuum bei 100° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet).

4,527 mg Substanz : 6,730 mg CO<sub>2</sub> + 2,650 mg H<sub>2</sub>O; 12,1 mg Substanz : 4,4 ccm n/100 NaOH (nach Pregl).

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>15</sub>S (520,3). Ber. 41,51 C 6,20 H 6,16 S.  
Gef. 40,55 6,55 5,82.

0,1070 g Substanz gelöst in 5 ccm Wasser geben im 2 dm-Rohr  $\alpha = -2,00^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{14} = -46,73^\circ$ .

Die Verbindung löst sich leicht in Wasser und in verdünntem Alkohol. In organischen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich bis unlöslich. Fehlinglösung wird nicht reduziert. Nach dem Kochen mit verdünnten Säuren zeigt die Lösung jedoch starke Reduktion. Beim Kochen mit alkalischer Bleilösung erfolgt sehr langsam Bildung von Schwefelblei-Emulsin spaltet aus dem Trisaccharid Glucose ab, die als Glucosazon isoliert werden kann. Beim 1stündigen Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 100° bildet sich das Acetat vom F. P. 163° zurück.

### Kaliumsalz des Cellosyl-glucosylsulfids.

Beim Zusetzen von einer alkoholischen Lösung von KOH zur Lösung des Trisaccharidacetates in Alkohol entsteht ein dicker weißer Niederschlag. Abgesaugt und im Vakuum bei 75° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet, zeigt der Körper einen Zersetzungs-

punkt von etwa  $180^{\circ}$ , wobei er unter Bräunung aufschäumt. Leicht löslich in Wasser.

19,53 mg Substanz : 5,36 mg  $K_2SO_4$ .  
 $C_{18}H_{30}O_{15}SK_2$  (596,5). Ber. 13,1 K.  
 Gef. 12,3 K.

### Hendecaacetat des Cellosyl-glucosylselenids.

Darstellung analog der des Sulfids. Das Auskristallisieren der Verbindung geht ziemlich langsam vor sich. — Aus Methylalkohol dicke, rhombische Plättchen, oft zu Rosetten vereinigt. F. P.  $141^{\circ}$  (unk.).

4,609 mg Substanz : 7,850 mg  $CO_2$  + 2,170 mg  $H_2O$ ; 3,800 mg Substanz : 6,450 mg  $CO_2$  + 1,820 mg  $H_2O$ ; 60,2 mg Substanz : 5,8 n/100 NaOH.

$C_{40}H_{54}O_{28}Se$  (1029,6). Ber. 46,62 C      5,29 H      7,69 Se.  
 Gef. 46,45; 46,29    5,27; 5,37    7,63.

7,585 mg in 0,267 g Essigester (spez. Gewicht 0,903) zeigen im 1 dm-Rohr  $\alpha = -1,02^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{17} = -39,76^{\circ}$ . 10,200 mg in 0,4177 g Essigester zeigen  $\alpha = -0,89^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{17} = -40,36^{\circ}$ .

Die Verbindung weist ähnliche Eigenschaften auf wie das entsprechende Sulfid. Mit verdünnter Salpetersäure scheidet sich rotes Selen ab.

### Cellosyl-glucosylselenid.

Durch Verseifen des Acetats mit methylalkoholischem Ammoniak. Gelblichweißes Pulver von süßem Geschmack. Zersetzt sich bei etwa  $160^{\circ}$  (nach Trocknen im Vakuum über  $P_2O_5$  bei  $100^{\circ}$ ).

39,2 mg Substanz : 6,8 ccm n/100 NaOH.

$C_{18}H_{32}O_{15}Se$  (567,5). Ber. 13,96 Se. Gef. 13,74 Se.

Wird durch Emulsin bei  $37^{\circ}$  während 48 Stunden unter Bildung von Glucose gespalten.

### Octaacetat des Galactosyl-glucosylselenids.

(Formel V.)

10 g Aceto-bromglucose und 10 g Aceto-bromgalactose werden innig miteinander verrieben und mit etwas 96%igem Alkohol aufgeschlämmt. Hierzu setzt man eine Lösung von Kaliumselenid, die aus 2 g Kaliummetall in 200 ccm 96%igem

Alkohol hergestellt war, und erwärmt langsam auf etwa 50°. Nach ¼ Stunde Stehen wird im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und mit Eiswasser versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird abgesaugt, in 50 ccm heißem Alkohol gelöst und mit den Acetaten der Seleno-di-galactose und der Seleno-isotrehalose angeimpft. Nach 15 Stunden Stehen bei 15° wird abgesaugt und das Filtrat bei 0° einige Tage aufbewahrt. Die Kristallmasse wird abgesaugt und mehrfach aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so durch vorsichtig geleitete Kristallisation derbe Nadeln vom F. P. 161° (unk.). Der Schmelzpunkt ändert sich bei weiterem Umkristallisieren nicht.

4,544 mg Substanz : 7,570 mg CO<sub>2</sub> + 2,180 mg H<sub>2</sub>O; 48,0 mg Substanz : 6,5 ccm n/100 NaOH.

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>18</sub>Se (741,5). Ber. 45,31 C 5,17 H 10,68 Se.  
Gef. 45,44 5,37 10,72.

21,925 mg Substanz in 0,432 g Essigester (spez. Gewicht 0,903) zeigen im 1 dm-Rohr  $\alpha = -1,42^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{16} = -30,99^\circ$ .  
23,34 mg Substanz in 0,370 g Essigester zeigen  $\alpha = -1,75^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{16} = -30,72^\circ$ .

Leicht löslich in Chloroform und in Essigester, kaum löslich in kaltem Alkohol und in Wasser.

#### Galactosyl-glucosylselenid. (Formel VI.)

Durch 8stündiges Verseifen des Acetates mit methylalkoholischem Ammoniak bei 0°. Nach dem Einengen fällt Äther das Selenid als weißes Pulver. (Zu weiteren Kristallisationsversuchen reichte das vorhandene Material nicht aus.)

32,6 mg Substanz : 8,0 n/100 NaOH.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>Se (405,4). Ber. 19,54 Se. Gef. 19,44.

15,86 mg Substanz in 0,5723 g Wasser gelöst zeigen im 1 dm-Rohr  $\alpha = -1,34^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{16} = -48,35^\circ$ .

Leicht löslich in Wasser. Wird durch Säuren sehr langsam gespalten. Gibt mit alkalischer Bleilösung beim Kochen Schwarzfärbung. Schmeckt süß. Durch Emulsin und Hefe erfolgt keine Spaltung. Mit Essigsäureanhydrid und Pyridin

wird der Körper in das Acetat vom F. P. 161° zurückverwandelt.

### Spaltung des Dicellosylsulfids.

I. Mit Säure. Es wurde jedesmal etwa 0,2 g des Tetrasaccharids mit 5 ccm 10-proz. Salzsäure 2 Stunden im zugeschmolzenen Röhrchen auf 100° erwärmt. Die Lösung, in der kein Schwefelwasserstoff nachzuweisen ist, reduziert dann Fehlinglösung sehr stark. Mit Phenylhydrazin läßt sich aus der essigsauer gemachten Flüssigkeit leicht Glucosazon abscheiden. Nach Neutralisation wird mit Bierhefe bei 37° die Glucose vergoren. Nach 15 Stunden zeigt die Lösung keine Reduktion mehr. Nach Aufkochen und Filtrieren durch Kieselgur wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Aufkochen mit Alkohol zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids wird im Vakuum stark eingeeengt und mit Wasser versetzt. Die ausgespaltene Masse gibt, mit Alkohol aufgenommen, keine Kristalle, auch nicht nach Animpfen mit dem Acetat der Thioisotrehalose.

II. Mit Emulsin. 0,2 g des Tetrasaccharids werden in 2 ccm Wasser gelöst und mit 0,1 g wirksamem Emulsin und einigen Tropfen Toluol 48 Stunden im Brutschrank bei 37° aufbewahrt. Die Flüssigkeit reduziert dann stark. Schwefelwasserstoff ist nicht nachweisbar. Nach Zusatz von 0,5 g Natriumacetat (um das Eiweiß besser auszufällen) wird aufgeköcht und durch Kieselgur filtriert. Darauf wird die Glucose mit Hefe vergoren (15 Stunden bei 37°). Es wird wieder durch Kieselgur filtriert, im Vakuum eingedampft, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetyliert und die acetylierte Masse wie oben behandelt. — Bei kürzerer Einwirkungsdauer des Emulsins schieden sich einigemal nicht nennenswerte Mengen von Kristallen ab, die nach Umkristallisieren den F. P. 262° zeigten (Acetat des Thio-tetrasaccharids). Dieser Versuch wurde 8 mal mit demselben Ergebnis ausgeführt. — Wurden an Stelle des Thio-tetrasaccharids gleiche

Teile Glucose und Thio-isotrehalose angewandt, so ließen sich sowohl bei Zusatz von Säure als von Emulsin immer reichliche Mengen des Acetates der Thio-isotrehalose isolieren, das durch seinen Schmelzpunkt charakterisiert wurde. — Mit den entsprechenden Selenverbindungen war das Resultat das gleiche.