

Zwecke der Einschränkung des Chemikalienbedarfs bei der Kotonisierung, sondern auch aus transporttechnischen Gründen. In dieser Richtung gewinnen vielleicht die maschinellen Schälvorrichtungen, wie sie zur Isolierung von Jute-, Ramiebast usw. vorgeschlagen und benutzt werden, oder eine zweckmäßige Kombination der Kotonisierung mit einer der Peufailit-Röste ähnlichen Behandlungsweise erneute Bedeutung. Eine fahrbare Entfaserungsmaschine, die die Hanfpflanze ohne jede Vorbehandlung in Samen, Blätter, Scheben und Faser zu zerlegen gestattet, ist von dem um die Kotonisierung sehr verdienten Industriellen U. Gminder, Reutlingen, neuerdings vorgeschlagen worden.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Kotonisierung des Hanfes liegt darin, daß die Hanffaserbündel sich schwerer völlig und gleichmäßig aufteilen lassen als die Flachsbündel. Dies liegt, wie eingehende Versuche ergeben haben, nicht sowohl an der vorhandenen, aber den Aufschluß nicht behindernden stärkeren Verholzung des Hanfes, als an der morphologischen Struktur der Hanffaserbündel im Stengel, wenn auch diese Eigentümlichkeit dem Grade nach bei den verschiedenen Hanfsorten verschieden zu sein scheint, und z. B. bei den italienischen Hanfsorten nur wenig oder gar nicht in die Erscheinung tritt.

Andererseits ist zu erwarten, daß die Aufarbeitung des ganzen Bastes, wie sie die Samenstrohverwertung und die Verwertung gewisser Hanfsorten nahelegt, ein spinn-technisch wertvolleres, weil langfaserigeres und festeres Material liefern wird, als der Abfall zweiten Grades, d. h. die Kardenabfälle, die ihrer Entstehungsweise nach nur die minderwertigen, verholzten, kurzen oder brüchigen Anteile des Bastes enthalten können.

Die Wichtigkeit der Spinnfasergewinnung aus der Bastfaser überhaupt erhellt ganz besonders aus der Tatsache, daß immer erneut darauf hingewiesen wird, daß die Baumwollproduktion den Weltspinnfaserbedarf nicht mehr zu decken vermag<sup>25)</sup>, und daß eine Ergänzung dieses Bedarfs auf die eine oder die andere Weise einmal geschaffen werden muß. Diese Erscheinung hängt wohl in erster Linie mit der beschränkten Anbaumöglichkeit und mit der verhältnismäßig geringen Ertragsfähigkeit der Baumwolle zusammen. Ob diese Ergänzung einmal durch die Heranziehung anderer Bastfasern, z. B. der Ramiefaser<sup>26)</sup>, oder durch eine grundlegende Modernisierung des klassischen Langfasergewinnungsverfahrens<sup>27)</sup>, oder durch einen Ausbau der noch in der Entwicklung begriffenen Kotonisierungsverfahren bestehen wird, kann nur die Entwicklung lehren. Aber auch wenn, was ja zu erwarten steht, die Fragen nur sehr allmählich einer Lösung zugeführt werden können, ist die Bereithaltung eines allen Ansprüchen gerecht werdenden Bastfasergewinnungsverfahrens, das den Spinnrohmaterialbedarf von klimatischen Bedingungen unabhängig macht, geboten.

Ob dieses Verfahren mehr mechanische oder mehr chemische Arbeitsmethoden in den Vordergrund treten lassen wird, bleibt ebenfalls noch dahingestellt. Wahrscheinlich wird man auf dem beschrittenen Weg fortschreitend beide Arbeitsweisen vereinigen, wenn auch gesagt werden kann, daß die rein mechanischen, an eine

Maschine bestimmter Konstruktion gebundenen Arbeitsmethoden gerade mangels einer Anpassungsfähigkeit bei dem ungleichwertigen Bastfasermaterial als weniger am Platze scheinen, weshalb sie auch die angestrebte Mechanisierung der Leinenbereitung erschweren.

Was die Kotonisierung anlangt, so ist schließlich auch zu berücksichtigen, daß die Anwendung der kotonisierten Fasern sich mit ihrer Überführung in Textilien nicht notwendig erschöpft, sondern daß diese auch als Rohmaterial für die Herstellung von gewissen Kunstseidearten und für die Herstellung von Spezialpapieren in Frage kommen, vorausgesetzt, daß sich der erforderliche Rohstoff in ausreichender Menge erfassen und billig verarbeiten läßt, wofür auch das Chlorverfahren besonders aussichtsvoll erscheint.

[A. 205.]

## Die Entwicklung der Zuckerchemie in den letzten zwei Jahren.

Von J. LEIBOWITZ, Berlin.

(Eingeg. 24. Juli 1926.)

(Fortsetzung und Schluß von Seite 1148.)

### III. Konfigurationsprobleme.

In diesem Abschnitt soll von denjenigen Problemen der Stereochemie der Zucker die Rede sein, die — wie die Mutamerie ( $\alpha$ - $\beta$ -Isomerie), d. h. die verschiedenen räumlichen Anordnungsmöglichkeiten der Atome am C-Atom 1 und die damit zusammenhängende Mutarotation — von der Frage nach der Bindungsweise der Atome im Zuckermolekül unabhängig sind. Bei einigen Verbindungen der Zucker war bisher eine einwandfreie Zuzählung zur  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Reihe auf Grund genetischer Beziehungen nicht möglich. Hudson hatte zur Überwindung dieser Schwierigkeiten ein formales Kriterium vorgeschlagen, das sich in vielen Fällen als sehr fruchtbar erwiesen hat: in der d-Reihe sollte die Differenz  $[M]\alpha - [M]\beta$  stets positiv, in der l-Reihe stets negativ sein. Nach diesem Nomenklaturprinzip müßten die bisher bekannten Acetohalogenderivate der Zucker entgegen der bisherigen Geflogenheit als  $\alpha$ -Derivate und ihre Umwandlung in  $\beta$ -Glykoside als eine sterische Umlagerung angesehen werden<sup>40)</sup>; da jedoch auch die ältere Anschauung ohne die Annahme einer sterischen Umlagerung — und zwar bei der Entstehung der Halogenacetate aus den  $\alpha$ -Acetaten — nicht auskommen konnte, waren beide Anschauungen etwa gleichwertig. Die Entscheidung wurde durch die Tatsache erschwert, daß von keinem Monosaccharid mit Sicherheit zwei diastereoisomere Halogenacetate bekannt waren, die miteinander verglichen werden könnten. Erst in allerletzter Zeit gelang Schlubach<sup>41)</sup> die Synthese einer linksdrehenden Acetochlorglucose, deren Drehung — die infolge der Labilität der Konfiguration nur angenähert bestimmt werden kann — dem von Hudson für  $\beta$ -Acetochlorglucose berechneten Wert schon recht nahekommt. Soeben weist Brigl<sup>42)</sup> auf Eigenschaften der von ihm dargestellten Triacetochlorglucose und Trichloracetyl-triaceto-chlorglucose<sup>43)</sup> hin, die es wahrscheinlich machen, daß es sich auch hier um Derivate der  $\beta$ -Reihe handelt. Hudson selbst hat weiteres Material zur Charakterisierung der normalen Acetohalogenmonosen als  $\alpha$ -Derivate erbracht<sup>44)</sup>, doch

<sup>25)</sup> Vgl. hierzu z. B.: M. Halama, Faserforschung 1926, Nr. 2, S. 186.

<sup>26)</sup> Vgl. hierzu: F. Michotte, ref. v. Fr. Tobler, Faserforschung 1926, Nr. 3, S. 195.

<sup>27)</sup> M. Fermakowsky, Einheitliche Flachsverarbeitung — das Mittel zum Aufstieg. Faserforschung 1926, Nr. 3.

<sup>40)</sup> Vgl. Zuckerchemie, S. 152.

<sup>41)</sup> Schlubach, B. 59, 840 [1926].

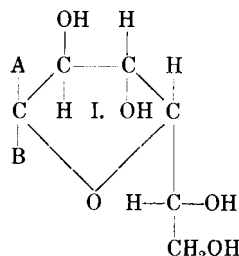
<sup>42)</sup> Brigl u. Keppler, B. 59, 1588 [1926].

<sup>43)</sup> Vgl. Zuckerchemie, S. 106.

<sup>44)</sup> Hudson u. Phelps, Am. Soc. 46, 2591 [1924].

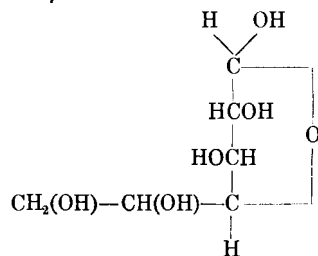
ist der Widerspruch der Verteidiger der alten Anschauung noch nicht verstummt <sup>45)</sup>.

Von theoretisch größerem Interesse als diese spezielle Frage ist die neuerdings von Levene <sup>46)</sup> ausgehende Anregung, die Mutamerie der Zucker als eine cis-trans-Isomerie im Sinne der Chemie der hydroaromatischen Verbindungen aufzufassen: in der Raumformel der Glucose (I), geschrieben mit der Ringebene als Bezugsebene, können das glucosidisch gebundene Hydroxyl bzw. sein Substituent und der aus dem Ring heraus-

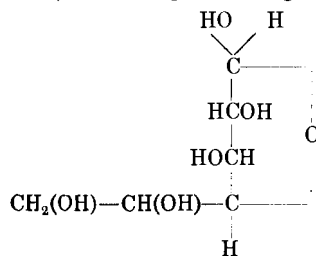


I. (A = OH in  $\alpha$ -Glucose  
B = OH in  $\beta$ -Glucose)

ragende Teil des Zuckermoleküls entweder auf derselben oder auf entgegengesetzten Seiten dieser Ebene liegen. In der Projektion ergäbe das die Formeln II und III. Ist nun (in der d-Reihe) der Ring rechts, so soll der  $\alpha$ -Form die trans-Konfiguration entsprechen, liegt er links, hat die  $\beta$ -Form die trans-Konfiguration; das Umgekehrte gilt



II.



III.

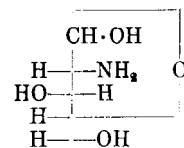
für die l-Reihe. Das Primäre für den Zucker bzw. das Zuckerderivat soll die cis-trans-Isomerie sein, während die Zugehörigkeit zur  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Reihe eine lediglich formale Bedeutung hat. Auf dieser Grundlage ist es möglich, neue gesetzmäßige Beziehungen zwischen Konfiguration und physikalischen Konstanten von Zuckerderivaten zu entdecken. Z. B.: nehmen wir an, daß Zinkchlorid beim Acetylieren der Zucker nicht die Entstehung der  $\alpha$ -Acetate, sondern der trans-Acetate, die — je nach der Lage des Ringes — sowohl die  $\alpha$ - wie die  $\beta$ -Form sein können, katalysiert, so finden wir als allgemeine Regel, daß die trans-Acetate der Zucker stets niedriger schmelzen als die cis-Acetate, während nach der früheren Bezeichnungsweise keine Regelmäßigkeit zu beobachten war: bei der Glucose hat das  $\beta$ -Acetat den höheren Schmelzpunkt, bei der  $\alpha$ -Glucoheptose das  $\alpha$ -Acetat. Nach der Anhäufung ähnlicher Beobachtungen dürfte es in Zukunft möglich werden, die Konfiguration eines neu dargestellten Zuckerderivats bezüglich seiner 1-ständigen Gruppe direkt aus seinen Eigenschaften abzulesen.

Mit der  $\alpha$ - $\beta$ -Isomerie der Zucker steht in engem Zusammenhang die Mutarotation. Ihre Kinetik wurde in den letzten anderthalb Jahren (in Fortsetzung früherer Untersuchungen) von Euler <sup>47)</sup> studiert, der den Vor-

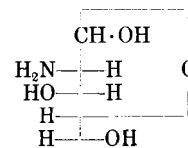
gang als ein Analogon der Esterkatalyse durch Wasserstoff- oder Hydroxylionen deutet. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt Lowry <sup>48)</sup>, der den Verlauf der Mutarotation von Glucose und Tetramethylglucose in verschiedenen Lösungsmitteln untersuchte und fand, daß Wasser einen spezifisch katalytischen Einfluß ausübt; von anderen Lösungsmitteln wirken nur solche amphoterer Charakters, z. B. ein Gemisch von Pyridin und Kresol, in ähnlicher Weise. Interessanterweise findet in reinem und völlig trockenem Pyridin oder Kresol keine oder nur eine sehr langsame Mutarotation statt, ebenso in Chloroform, Aceton und Essigester, also Flüssigkeiten indifferenten Charakters. Für den Übergang der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen ineinander nimmt Lowry die intermediäre Bildung der Aldehydform bzw. ihres Hydrats als notwendig an.

Eine völlige Wandlung haben die letzten zwei Jahre in den Anschauungen über die Konfiguration der Amino-zucker herbeigeführt. Es sei daran erinnert, daß diese Körperklasse, die Levene in jahrelanger Arbeit ausgebaut und durchforscht hat, der Stereochemie von jeher schwierige Probleme geboten hat. Nach mühseligen Untersuchungen und scharfsinnigen Berechnungen unter Heranziehung der Hudsonschen Regeln glaubte Levene, durch Analogieschlüsse jede der natürlichen oder von ihm synthetisierten Hexosaminsäuren mit einer bestimmten Hexonsäure konfiguratativ (bezüglich der sterischen Anordnung der 2-ständigen Gruppen CH $\cdot$ NH<sub>2</sub> bzw. CH $\cdot$ OH) verknüpfen zu können <sup>49)</sup>. Hierbei

wurde die Glucosaminsäure (Chitosaminsäure) als 2-Aminomannonsäure angesehen. Doch schon 1922 wies Irvine <sup>50)</sup> darauf hin, daß der Verlauf der Mutarotation des  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Glucosamins Analogie zur Mutarotation der Glucose, nicht aber zu derjenigen der Mannose, zeigt. Seitdem häuften sich die Analogien, die durch Auswertung von polarimetrischen Daten das Glucosamin mit der Glucose und sein Epimer, das Epichitosamin, mit der Mannose in eine Linie stellten. Es schien somit ein Widerspruch zwischen den Schlüssen, die aus dem



2-Aminoglucose <sup>51)</sup>



2-Aminomannose <sup>51)</sup>

optischen Verhalten der Hexosaminsäuren einerseits, und der freien Amino-zucker anderseits gezogen werden konnten, zu bestehen. Neuerdings fand aber Levene, daß die Hexosaminsäuren, von einem neuen Gesichtspunkte aus betrachtet, zu denselben stereochemischen Folgerungen führten, wie die Hexosamine selber, was ihn zu einer Revision seiner früheren Anschauungen veranlaßte: Levene und Mikeska <sup>52)</sup> beobachteten an einfachen  $\alpha$ -substituierten Carbonsäuren die Regel, daß

<sup>48)</sup> Lowry, Soc. 127, 1371 [1925]; Lowry u. Richards, Soc. 127, 1385 [1925]; Lowry u. Faulkner, Soc. 127, 2583 [1925]; Jones u. Lowry, Soc. 1926, S. 720.

<sup>49)</sup> Zuckerchemie, Kap. VII, S. 183 f.

<sup>50)</sup> Irvine u. Earl, Soc. 121, 2372 [1922].

<sup>51)</sup> Die eventuelle Verschiedenheit der Lactolringe in beiden Verbindungen ist für das Konfigurationsproblem der CHNH<sub>2</sub>-Gruppe belanglos.

<sup>52)</sup> Levene u. Mikeska, J. Biol. Ch. 63, 85 [1925]; Levene u. Meyer, J. Biol. Ch. 65, 535 [1925].

<sup>45)</sup> Levene u. Sobotka, J. Biol. Ch. 67, 767 [1926]; Kunz, Am. Soc. 48, 262 [1926].

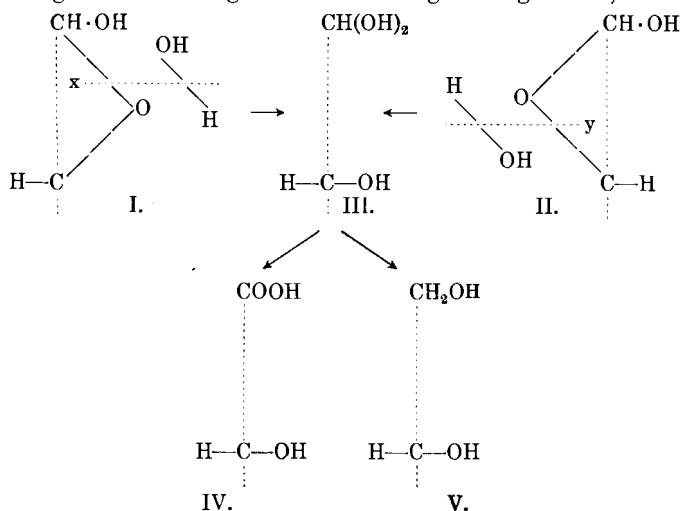
<sup>46)</sup> Levene u. Sobotka, J. Biol. Ch. 67, 759 [1926].

<sup>47)</sup> v. Euler u. Hedström, C. 1925, I, 2373; v. Euler, Ölander u. Rudberg, Z. anorg. Ch. 146, 45 [1925]; v. Euler u. Ölander, Z. anorg. Ch. 152, 113 [1926].

die Differenz der Drehungen von Natriumsalz und freier Säure im Falle einer d-Konfiguration stets positiv, im Falle einer l-Konfiguration stets negativ war. Diese Regel ist von der Natur des Substituenten, ob Hydroxyl oder Halogen,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}_2$  usw., nicht abhängig. Dieselbe Gesetzmäßigkeit gilt auch bei den Polyoxysäuren: so dreht Gluconsäure  $0^\circ$ , Na-Gluconat  $+11,8^\circ$ , dagegen Mannonsäure  $+15,6^\circ$ , Na-Mannonat  $-8,8^\circ$ . Überträgt man diese Regel auf die Aminohexonsäuren<sup>53)</sup>, so ergibt sich für die Glucosaminsäure eine d-Konfiguration, d. h.

Gluconsäurekonfiguration, der  $\text{CH}\cdot\text{NH}_2$ -Gruppe, für die Epichitosaminsäure die Mannonsäure-konfiguration; die Chondrosaminsäure ist statt der bisherigen Formulierung als Aminotalonsäure analog der Galaktonsäure zu formulieren usw. Dieser Analogiebeweis widerlegt zwar nicht die älteren im umgekehrten Sinne gezogenen Vergleiche zwischen Hexonsäuren und Hexosaminsäuren; dennoch glaubt Levene, die größere Wahrscheinlichkeit spreche heute dafür, daß Glucosamin wahrhaft Glucosamin, d. h. Aminoglucose, Chondrosamin Aminogalaktose usw. sind<sup>54)</sup>. Diese Deutung hat auch die innere Wahrscheinlichkeit für sich: es wäre seltsam, wenn das Kohlenhydrat der tierischen Cellulose sich nicht von der Glucose, sondern von der viel selteneren Mannose abgeleitet hätte, oder gar das zweite natürliche Hexosamin, das Chondrosamin, nicht auf die Galaktose, sondern auf die in der Natur nicht aufgefundene Talose zurückzuführen wäre.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die von Kuhn<sup>55)</sup> diskutierten neuen Gesichtspunkte über Konfigurationsänderungen bei Substitutionsreaktionen an asymmetrischen Molekülen, insbesondere bei Ringöffnungen und -schließungen, für die Stereochemie der Zucker von einschneidender Bedeutung werden können, da sie die Konfigurationsableitung von E. Fischer<sup>56)</sup>, die für alle heutigen Betrachtungen über Zucker grundlegend ist, nicht



mehr als absolut zuverlässig erscheinen lassen. Der Konfigurationsbeweis bestand in der Überführung der Zucker in Alkohole bzw. Dicarbonsäuren, deren Konfigurationen aus ihrem optischen Verhalten ableitbar waren. Da wir aber heute die Zucker nicht mehr als Aldehyde, sondern als Lactole auffassen, involviert die Reduktion bzw. Oxidation für uns eine Ringöffnung zum Aldehyd bzw. seinem

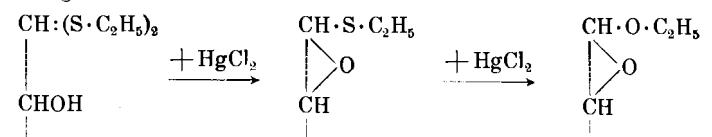
Hydrat (III): Wir können nicht voraussagen, ob die Ringaufspaltung bei x oder bei y stattfindet, im letzteren Falle ist aber ein Asymmetriezentrum mitbetroffen, es kann eine Waldensche Umkehrung eintreten, so daß einer Säure (IV) oder einem Alkohol (V) von bekannter Konfiguration zwei epimere Zucker (I und II) entsprechen könnten. Immerhin betrachtet auch Kuhn<sup>57)</sup> die Notwendigkeit der Revision der Fischerschen Konfigurationsformeln nur als eine Möglichkeit; von anderen Forschern wird sie als unwahrscheinlich abgelehnt<sup>58)</sup>.

#### IV. Neue Synthesen in der Monosaccharidreihe.

Es können hier nicht alle Arbeiten der letzten zwei Jahre berücksichtigt werden, die unter Benutzung schon bekannter Arbeitsmethoden in normaler Weise zur Gewinnung neuer Derivate führten. Wir beschränken uns auf die Besprechung derjenigen Synthesen, die sich durch eine neue Methodik oder sonst durch theoretisch interessante Ergebnisse auszeichnen.

Wir beginnen mit der beiläufig schon erwähnten Synthese einer neuen Acetochlorglucose, die Schlubach<sup>41)</sup> durch Umsetzung der normalen Acetobromglucose mit Chlorsilber unter besonders hierfür geeigneten Reaktionsbedingungen erhielt. Die Bedeutung dieser Verbindung, ebenso wie die des „Tetrachlorkörpers“ von Brigl<sup>43)</sup> (s. oben), beruht auf der Tatsache, daß sie bei der Umsetzung mit Methylalkohol und Silbercarbonat zum Tetracetyl- bzw. Triacetyl-trichloracetyl- $\alpha$ -methylglucosid führten. Nehmen wir mit den beiden Forschern an, daß es sich hier um Verbindungen der  $\beta$ -Reihe handelt, so erkennen wir in dieser Reaktion eine sterische Umlagerung ganz analog derjenigen, die die normalen (nach Hudson  $\alpha$ -) Acetohalogenosen bei derselben Umsetzung erfahren. Unabhängig jedoch von der theoretischen Deutung eröffnet sich jetzt die Möglichkeit, in ähnlicher Weise, wie über die alte Acetobromglucose die verschiedenen synthetischen Glucoside erhalten wurden, nun auch die Reihe der  $\alpha$ -Glucoside auszubauen.

Eine weitere Methode zur Darstellung von  $\alpha$ -Glucosiden fand Pacsu<sup>59)</sup> in der Umsetzung der Zuckermcaptale mit Mercurichlorid. Schon früher<sup>60)</sup> war bekannt, daß man auf diesem Wege zur Thioglucose gelangt. Pacsu zeigte nun, daß die Reaktion beim Arbeiten mit überschüssigem Mercurichlorid in absolut-alkoholischer Lösung in zwei Stufen verläuft und über das  $\alpha$ -Thioglucosid zu einem Gemisch der betreffenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alkoholglucoside führt, in dem die  $\alpha$ -Form überwiegt:



Dieser Befund bildet nur einen Teil der interessanten Untersuchungen über Glucose-dibenzylmercaptal, von dem ausgehend Pacsu eine Reihe neuer isomerer Formen von Glucosederivaten entdeckte. Das Mercaptal, das als eines der wenigen stabilen Derivate der aldehydischen Zuckerform fünf acylier- oder alkylierbare Hydroxyle besitzt, kann mit einem oder mit zwei Aceton-

<sup>53)</sup> Levene, J. Biol. Ch. 63, 95 [1925].

<sup>54)</sup> Neueste zusammenfassende Darstellung der Konfigurationsaufklärung der Aminozucker: Levene, Chem. Rev. 2, 179 [1925].

<sup>55)</sup> Kuhn u. Ebel, B. 58, 923 [1925].

<sup>56)</sup> Zuckerchemie, S. 157 f.

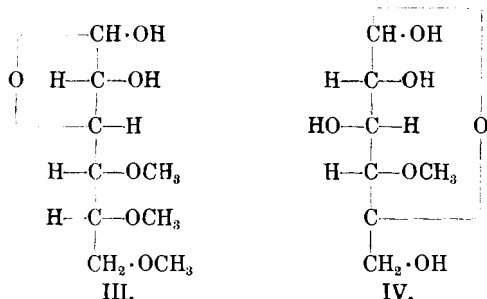
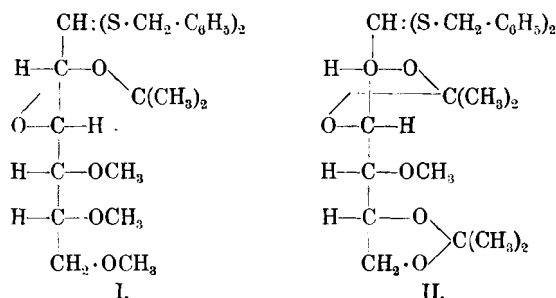
<sup>57)</sup> Kuhn u. Ebel, B. 58, 2090 (Anmerkung) [1925].

<sup>58)</sup> Böeseken, B. 58, 1470 [1925]; Hückel, Z. ang. Ch. 30, 850 [1926].

<sup>59)</sup> Pacsu, B. 58, 509 [1925].

<sup>60)</sup> Schneider u. Sepp, B. 49, 2054 [1916]; 51, 220 [1918].

resten kondensiert werden<sup>61</sup>). Methyliert man die restierenden Alkoholgruppen und spaltet die Acetonreste durch Säurehydrolyse, den Mercaptanrest mit Quecksilberchlorid ab, so erhält man die Glucoside einer Mono- und einer Trimethylglucose, die von den bisher bekannten Methyläthern der Glucose, die aus ihren lactolartigen Derivaten erhalten wurden, verschieden sind. Die Strukturermittelung<sup>62</sup>) ist bereits ziemlich weit fortgeschritten: die neue Trimethylglucose ist zur Osazonbildung befähigt ohne mit der bekannten 3,5,6-Trimethylglucose identisch zu sein; nimmt man an, daß in der Muttersubstanz der Acetonrest an benachbarte Moleküle (2 und 3) geknüpft war, so kann man die Methoxyle nur in 4, 5 und 6 unterbringen (I). Bei der Lactolisierung muß der freie Trimethylzucker einen Propylenoxydring erhalten (III), da er eine nichtreduzierende Acetonverbindung bildet. Der zweite in das Glucosemercaptan



eingeführte Acetonrest kann entweder in 4, 5 oder 5, 6 eintreten; im ersteren Falle bleibt für das Methyl nur die 6-Stellung, im letzteren die 4-Stellung (II) übrig. Die neue Monomethylglucose ist aber nicht die 6-Methylglucose<sup>63</sup>), sie wird daher als 4-Methylglucose und ihr Lactolring zunächst hypothetisch amylenoxydisch formuliert (IV). Beide neuen Methylo-glucosen sind also im Sinne der älteren Strukturvorstellungen  $\gamma$ -Derivate; tatsächlich zeigen sie auch eine für diese Verbindungsgruppe charakteristische Reaktion: sie entfärben Kaliumpermanganatlösungen weit schneller als Glucose<sup>64</sup>).

Als sehr geeignetes Ausgangsmaterial für weitere Synthesen in der Monosaccharidreihe erwiesen sich in den letzten Jahren die Diacetonzucker; sie enthalten nur noch eine reaktionsfähige Gruppe, infolgedessen wird der Mechanismus ihrer Umsetzungen — im Gegensatz zu denen der freien Zucker — durchsichtig und die Ergebnisse leicht zu deuten. Als Beispiel sei die Gewinnung eines Diaceton-glucose-3-chlorhydrins und eines Bis-(diacetonglucose)-sulfits durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  bzw. Thionylchlorid auf die Diacetonglucose<sup>65</sup>) genannt. Weiter

bildet die letztgenannte Verbindung vermittle ihres freien 3-ständigen Hydroxyls mit Natriumhydroxyd eine alkoholartige Verbindung, durch deren Umsetzung mit Alkyl- oder Arylhalogeniden Freudenberg<sup>66</sup>) zu neuen Äthern der Glucose gelangte, die Strukturisomere der Glucoside gleicher Zusammensetzung darstellen. Wichtiger noch ist der Austausch des Acylrestes in der Toluolsulfo-diacetongalaktose gegen die Aminogruppe unter Bildung eines primären Galaktosyl-6-amins bzw. sekundären Bis-(galaktosyl-6)-amins<sup>67</sup>); ebenso wie Ammoniak im ersten Falle reagiert auch Dimethylamin. Der auf demselben Wege aus der Diacetonglucose erhaltene neue 3-Aminozucker<sup>68</sup>) gibt zu interessanten stereochemischen Betrachtungen Anlaß: er entsteht durch Substituentenaustausch an einem asymmetrischen C-Atom, so daß die Konfiguration der  $\text{CHNH}_2$ -Gruppe zunächst unbekannt

ist. Immerhin macht es Freudenberg durch theoretische Überlegungen sehr wahrscheinlich, daß es sich um eine echte Aminoglucose handelt. Dann aber müßte das „Epiglucosamin“ von E. Fischer, dessen Strukturformel als 3-Aminozucker entsprechend der von Levene geäußerten Vermutung<sup>69</sup>) von Freudenberg streng bewiesen wird, ein Stereoisomeres des neuen Aminozuckers sein; aus Betrachtungen über den Bildungsmechanismus des Epiglucosamins, der über ein intermediäres 2,3-Äthylenoxyd führt, läßt sich die wahrscheinliche Konfiguration einer 3-Aminoaltrose ableiten.

Die ein freies glucosidisches Hydroxyl enthaltenden Acetonzucker (Diaceton-mannose, Monoaceton-rhamnose) kondensieren sich leicht mit  $\text{NH}_3$  oder Dimethylamin zu N-glykosid-artigen Verbindungen<sup>70</sup>).

Im Gegensatz zu den Diacetonzuckern bieten die Monoacetonzucker bei Substitutionen Gelegenheit zum Auftreten mannigfaltiger und komplizierter Isomeren. Es sei hier auf die von Ohle<sup>71</sup>) dargestellten zwei Reihen isomerer Monoacylderivate der Monoacetonglucose hingewiesen, die er einerseits durch direkte Acylierung der Monoacetonglucose, andererseits durch Acylierung der Diacetonglucose und nachfolgende Abspaltung des 5,6-ständigen Acetonrestes erhielt und die weiterhin zu mannigfaltigen teilweise isomeren Diacylderivaten führen. Bemerkenswert ist, daß sich die Monoacetonglucose durch gewisse Säurereste nur unvollständig acylieren läßt; dieses findet eine Analogie im öfters verminderten Reaktionsvermögen gewisser Gruppen auch in anderen  $\gamma$ -Verbindungen.

Als sehr fruchtbar für Synthesen in der Zuckerreihe erwies sich der Weg über die Triphenylmethyl-äther, den Helferich<sup>63</sup>) vor zwei Jahren eingeschlagen hatte.

<sup>66</sup>) Freudenberg, v. Hochstetter u. Engels, B. 58, 666 [1925].

<sup>67</sup>) Freudenberg u. Doser, B. 58, 294 [1925]; Freudenberg u. Smeykal, B. 59, 100 [1926].

<sup>68</sup>) Freudenberg, Burkhart u. Braun, B. 59, 714 [1926].

<sup>69</sup>) Vgl. Zuckerchemie, S. 197.

<sup>70</sup>) Freudenberg u. Wolf, B. 58, 300 [1925]; 59, 836 [1926]. Weiteres über N-Glucoside vgl. Helferich u. Kosche, B. 59, 69 [1926]; Hynd, Bioch. J. 20, 205 [1925]; Maurer, B. 59, 827 [1926]; über die Reaktion zwischen Zuckern und Aminosäuren, die wahrscheinlich auch zur Bildung von N-Glucosiden führt (v. Euler u. Brunius, B. 59, 1582, Anm. 9 [1926]), vgl. Neuberg u. Kobel, Bioch. Z. 162, 496 [1925]; v. Euler, Josephson u. Brunius, H. 153, 1; 155, 258 [1926]; B. 59, 1581 [1926]; Borsook u. Wasteneys, Bioch. J. 19, 1128 [1925]; Pringsheim u. Winter, Bioch. Z. im Druck.

<sup>71</sup>) Ohle u. Dickhäuser, B. 58, 2593 [1925].

<sup>61</sup>) Pacsu, B. 57, 849 [1924].

<sup>62</sup>) Pacsu, B. 58, 1455 [1925].

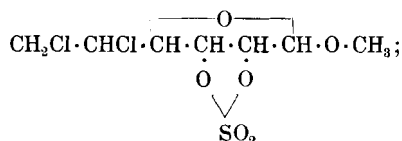
<sup>63</sup>) Helferich u. Becker, A. 440, 1 [1924]; vgl. Zuckerchemie, S. 85.

<sup>64</sup>) Nach der Haworthschen Glucoseformel ist die 4-Methylglucose nicht als  $\gamma$ -Verbindung aufzufassen; das abnorme Verhalten gegen Permanganat ist auffällig.

<sup>65</sup>) Allison u. Hixon, Am. Soc. 48, 406 [1926].

Es konnte gezeigt werden <sup>72)</sup>, daß die Fähigkeit sich mit Triphenylchlormethan — und zwar nur mit 1 Mol. — zu kondensieren außer den Glykosiden auch den freien Zuckern und ihren Monoacetonverbindungen zukommt. Die Stellung des Triphenylmethylrestes im Glucoseäther wurde durch die Überführung seines Acetats in die bekannte Aceto-1,6-dibromglucose endgültig aufgeklärt; die Kondensation erfolgt somit am endständigen Hydroxyl. Der Triphenylmethylrest zeichnet sich in diesen Verbindungen durch eine für ätherische Gruppen ungewöhnlich leichte Abspaltbarkeit bzw. Austauschbarkeit gegen andere Substituenten aus. Nach vorheriger Besetzung der übrigen Hydroxyle mit fester haftenden Substituenten kann man daher zu Zuckerderivaten gelangen, die nur in 6 ein freies Hydroxyl bzw. eine reaktionsfähige Gruppe enthalten. So konnten die 6-Chlor- und -Bromhydrine der Glucoside und deren Acetyl- und Benzoylderivate erhalten werden; aus dem  $\alpha$ -Methylglucosid-6-bromhydrin wurde zum erstenmal das  $\alpha$ -Methylisorhamnosid erhalten <sup>73)</sup>. Auf den schönsten Erfolg dieser Arbeitsmethode, die Synthese eines Disaccharids, wird im Abschnitt VI eingegangen.

Wir erwähnen nun zwei synthetische Arbeiten über Verbindungen der Glucose mit anorganischen Gruppen. Das vor mehreren Jahren von Helferich dargestellte Methylglucosid-dichlorhydrin-sulfat <sup>74)</sup> erwies sich unter den Händen dieses Forschers als äußerst wandlungsfähiger Körper, der infolge der ungleichmäßigen Haftfestigkeit seiner Substituenten bei verschiedenen Verseifungsmethoden zu zahlreichen partiell-verseiften Produkten abgebaut werden konnte <sup>75)</sup>, deren wichtigstes ein Glucose-dichlorhydrin ist, das erste kristallisierte Halohydrin eines reduzierenden Zuckers. Das Dichlorhydrin bildet ein Osazon; nimmt man noch an, daß der Sulfatrest zwei benachbarte Hydroxyle miteinander verband, so ergibt sich folgende Konstitutionsformel der Stammsubstanz:



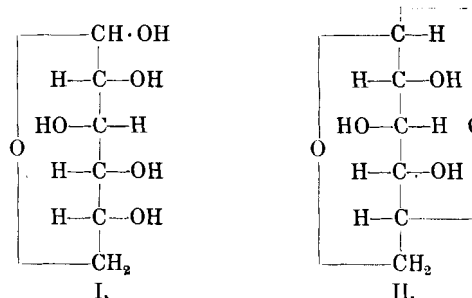
Methylglucosid(1,4)-5,6-dichlorhydrin-2,3-sulfat <sup>76)</sup>

Ungeklärt bleibt die Frage, ob bei dem wiederholten Substituentenwechsel keine Waldenschen Umkehrungen eingetreten sind.

Die Salpetersäureester der Zucker sind von Oldham <sup>77)</sup> untersucht worden, der eine völlige Parallität der Eigenschaften und Umsetzungen der Acetonitroglucose mit denen der Acetohalogenosen nachwies.

Liegt der Schwerpunkt der bisher besprochenen Untersuchungen in der präparativ-synthetischen Richtung, so haben wir uns jetzt einigen Arbeiten zuzuwenden, die hauptsächlich durch ihre Bedeutung für die Strukturchemie der Zucker interessieren. Bei der Hydrolyse des Lävoglucosans, des Glucoseanhydrids(1,5) (1,6), unter besonderen Bedingungen erhielt Pringsheim <sup>78)</sup> einen

Körper von der Zusammensetzung einer Monose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , jedoch mit einer von der Glucose abweichenden spezifischen Drehung. Der Körper liefert zwei von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pentacetylglucose verschiedene Pentacetate, nimmt aber bei der Methylierung nur drei Methoxyle auf. Der Trimethyläther verwandelt sich beim Erhitzen mit verdünnten Säuren quantitativ in die aus dem Lävoglucosan entstehende 2,3,4-Trimethylglucose, wobei der Vorgang nicht als Hydrolyse aufgefaßt werden kann. Der freie Zucker ist selbst recht labil, erleidet schon beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung weitgehende Zersetzung und wird durch heiße verdünnte Säure in Glucose verwandelt. Alle aufgezählten Eigenschaften passen zu dem Bilde einer hexylenoxydischen  $\gamma$ -Glucose (I), die aus dem Lävoglucosan (II) durch Öffnung des (1,5)-Oxydringes ent-



standen sein könnte. Leider ist der Körper noch nicht kristallinisch erhalten worden, was vielleicht mit seiner Zersetzlichkeit zusammenhängt. Die genauere Kenntnis dieses ersten in freiem Zustande existenzfähigen  $\gamma$ -Zuckers dürfte für die Aufklärung der Frage der Variabilität der Lactolstruktur, des Verhältnisses der „normalen“ zu den  $\gamma$ -Formen usw. von großer Bedeutung werden.

Für die eben erwähnte Trimethylglucose, deren Konstitutionsformel als 2,3,4- (nach der alten Glucoseformel 2,3,5-) Trimethylglucose sich auf nicht völlig überzeugende Beweise stützte, hat Irvine <sup>79)</sup> neuerdings zwei interessante Synthesen angegeben, die über ihre Struktur als primärer Alkohol (freies 6-ständiges Hydroxyl) keinen Zweifel lassen.

#### V. Konstitutionserforschung der Disaccharide.

Tritt man mit allen Ergebnissen der Monosaccharidchemie ausgerüstet an die Disaccharide heran, so scheint es, als ob zur völligen Aufklärung ihres Aufbaus nur zwei Fragen gelöst zu werden brauchen: die Stellung des glykosidischen Restes im Glykoserest und die Stereochemie des 1-ständigen Kohlenstoffatoms des Glykosidoteils ( $\alpha$ - oder  $\beta$ -Disaccharid). Was den ersten Punkt, das eigentliche Konstitutionsproblem, betrifft, so schien er seine endgültige Erledigung schon gefunden zu haben, und zwar durch die Methylierungsmethode, die auf den von Purdie und Irvine geschaffenen Grundlagen hauptsächlich durch die Arbeiten von Haworth für alle wichtigste, natürliche einfache Disaccharide Auskunft gab <sup>80)</sup>. Noch kürzlich hat Irvine <sup>81)</sup> seine Arbeitsmethode einer Prüfung auf ihre Zuverlässigkeit unterzogen; das Ergebnis kann dahin ausgedrückt werden, daß in der Chemie der Monosaccharide und der einfachen Disaccharide kein Fall nachweislich ist, in dem die Methylierung eine Wandlung der Struktur, wie

<sup>72)</sup> Helferich, Moog u. Jünger, B. 58, 872 [1925].

<sup>73)</sup> Helferich, Klein u. Schäfer, B. 59, 79 [1926]; A. 447, 19 [1926].

<sup>74)</sup> Vgl. Zuckerchemie, S. 92.

<sup>75)</sup> Helferich, Sprock u. Besler, B. 58, 886 [1925].

<sup>76)</sup> Nach der amylenoxydischen Formulierung der Glucose wäre zu schreiben: Methylglucosid(1,5)-4,6-dichlorhydrin-2,3-sulfat, falls es sich nicht um eine  $\gamma$ -Verbindung handeln sollte.

<sup>77)</sup> Oldham, Soc. 127, 2729 [1925].

<sup>78)</sup> Pringsheim u. Kolodny, B. 59, 1135 [1926]; Pringsheim u. Beiser, unveröffentlichte Versuche.

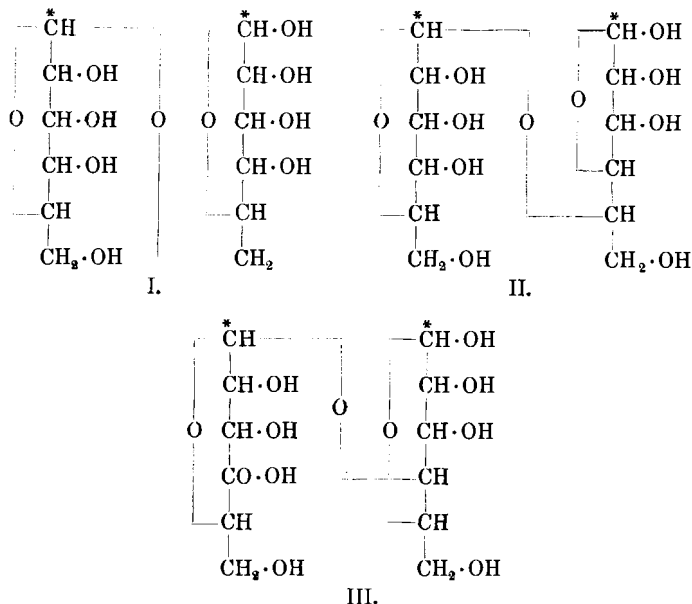
<sup>79)</sup> Irvine u. Oldham, Soc. 127, 2729 [1925].

<sup>80)</sup> Vgl. Zuckerchemie, S. 266 f. Die Methylierung der hochmolekularen Polysaccharide bzw. ihrer Grundkörper und Abbauprodukte steht hier nicht zur Diskussion.

<sup>81)</sup> Irvine u. Oldham, Soc. 127, 2910 [1925].

etwa Verschiebung von Sauerstoffbrücken oder von Substituenten, verursacht hätte. Unter diesen Umständen schien es, als ob Überraschungen in der Konstitutionschemie der Disaccharide unmöglich wären; um so unerwarteter kommen die Ergebnisse der neuesten Untersuchungen der englischen Forscher, die zu einer Revision unserer gewohnten Vorstellungen in wesentlichen Punkten führen.

Irvine<sup>82)</sup> und Haworth<sup>83)</sup> finden unabhängig voneinander, daß das Ergebnis der jetzt sieben Jahre zurückliegenden und allgemein als klassisch angesehenen Untersuchung von Haworth über die Konstitution der Maltose auf einer falschen Identifizierung der bei der Hydrolyse des Heptamethyl-methylmaltosids erhaltenen Trimethylglucose als 2,3,4-Trimethylglucose beruht: es handelt sich um ihr 2,3,6-Isomer. Damit scheidet die 6- $\alpha$ -Glucosido(1,5)-glucose(1,5) (I) (nach der neuen amylen-



oxydischen Glucoseformel) als Formulierung der Maltose aus. Noch vor wenigen Monaten würde man das korrigierte Methylierungsergebnis als eindeutigen Beweis für eine Konstitution der Maltose als 4- $\alpha$ -Glucosido(1,5)-glucose(1,5) (III) ansehen; sie wäre damit zum Stereomeren der Cellobiose geworden. Unsere inzwischen erworbene Kenntnis der Konstitution der einen  $\gamma$ -Glucose (genauer des  $\gamma$ -Methylglucosids) als eines furoiden Körpers zwingt jedoch zur Vorsicht: es ist klar, daß eine in 4 substituierte Glucose(1,5) und eine in 5 substituierte Glucose(1,4) letzten Endes zur selben 2,3,6-Trimethylglucose(1,5) führen müssen, da sich die freie 2,3,6-Trimethylglucose(1,4) momentan umlagern wird<sup>84)</sup>. Zu den eingangs skizzierten zwei Problemen der Disaccharidchemie tritt somit als drittes die Frage nach der Ringform der Monosenreste, die mit derjenigen der freien Monosen nicht identisch zu sein braucht. Damit wird auch die Strukturformel der Cellobiose trotz der sicheren Identifizierung der Spaltstücke ihres Methylats unsicher. Irvine und Haworth kommen also zum Schluß, daß man bei der Aufstellung von Strukturformeln für Maltose und Cellobiose gegenwärtig zwischen drei Alternativen zu entscheiden hat:

1. Maltose = II( $\alpha$ ), Cellobiose = III( $\beta$ );
2. Maltose = III( $\alpha$ ), Cellobiose = II( $\beta$ );
3. Maltose = III( $\alpha$ ), Cellobiose = III( $\beta$ ).

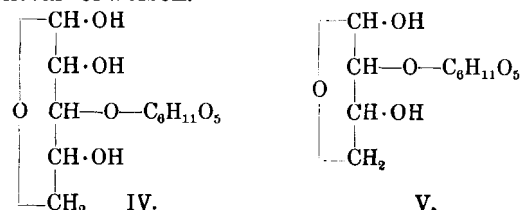
<sup>82)</sup> Irvine u. Black, Soc. 1926, 862.

<sup>83)</sup> Cooper, u. Haworth u. Peat, Soc. 1926, 876.

<sup>84)</sup> Vgl. auch Schlubach u. v. Bomhard, B. 59, 845 [1926].

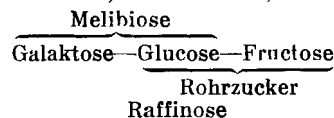
Inzwischen ist aber die Konstitution der Cellobiose durch eine glänzende Untersuchung Zemplén's definitiv geklärt worden, wodurch sich die Anzahl der Möglichkeiten auf zwei verringert.

Zemplén<sup>85)</sup> arbeitete in Modifizierung der Abbau-methode von Wohl<sup>86)</sup> ein Verfahren aus, das gestattet, auch Disaccharide schrittweise um je ein Kohlenstoffatom — ausgehend vom 1-ständigen des Glykoseteils — zu verkürzen. Auf diesem Wege gelangte er aus der Cellobiose über die Glucosido-arabinose (IV) zur Glucosido-erythrose (V). Dieses Disaccharid erwies sich zur Osazonbildung nicht mehr befähigt, obwohl aus der freien Erythrose ein Erythrosazon erhalten werden konnte; der Glucosidorest muß also im 2-ständigen Hydroxyl, d. h. im 4-ständigen der ursprünglichen Glucose, eingreifen, der Cellobiose kommt somit endgültig Formel III zu. Die Methode wird sich sicher auch für andere Disaccharide als fruchtbar erweisen.



Von den zwei Eventualformeln der Maltose dürfte gegenwärtig die Formulierung als 5-Glucosido-glucose(1,4) aus Gründen, die mit der Stärkechemie im Zusammenhang stehen, vorzuziehen sein. Dann enthielte die Maltose eine anomale Glucoseform, wäre also in gewissem Sinne ein  $\gamma$ -Zucker. Daß Ringsomerien auch in der Disaccharidchemie vorkommen können, bewies Freudenberg<sup>87)</sup> durch Darstellung neuer Octacetyl- und Acetohalogenmaltosen, sowie eines zweiten  $\beta$ -Methylmaltosids. Auch aus der obenerwähnten Glucosido-arabinose erhielt Zemplén<sup>85)</sup> drei kristallinische Heptacetate, während die Mutamerie lediglich die Existenz von zweien zu erklären vermag.

Was die Konstitution der übrigen Disaccharide betrifft, so ist die Formulierung der Gentiobiose als 6- $\beta$ -Glucosido-glucose durch ihre Synthese (vgl. Abschnitt VI) bestätigt worden; Maltose und Gentiobiose sind somit nicht mehr als Stereoisomere sondern als Strukturisomere aufzufassen. Die Methylierung des Milchkuckers hatte seinerzeit zur Tetramethyl-galaktose und 2,3,6-Trimethyl-glucose geführt, so daß auch hier an sich zwei Formulierungen mit verschiedener Ringweite im Glucosteil möglich sind; doch liegt kein Grund zur Annahme einer anderen als der gewöhnlichen Lactolform der Glucose vor. Bedenklicher steht es um die Konstitutionsformel der Melibiose, die Haworth ursprünglich auf Grund eines nicht ganz überzeugenden Analogieschlusses von der Maltose als 6-Galaktosido-glucose ansah; dieser Betrachtung ist nun natürlich die Beweiskraft gänzlich genommen. Freilich ist Haworth später zur selben Formulierung durch Methylierung der Raffinose gelangt, die ja die Melibiosebindung enthält<sup>88)</sup>. Soeben weist aber Irvine<sup>89)</sup> darauf hin, daß auch hier die



<sup>85)</sup> Zemplén, B. 59, 1254 [1926].

<sup>86)</sup> Vgl. Zuckerchemie, S. 66, 203.

<sup>87)</sup> Freudenberg, v. Hochstetter u. Engels, B. 58, 666 [1925].

<sup>88)</sup> Vgl. Zuckerchemie, S. 278.

<sup>89)</sup> Irvine u. Macdonald, Soc. 1926, 1506.



Identifizierung des einen Bruchstückes als 2, 3, 4-Trimethylglucose nicht überzeugend ist.

Für den Rohrzucker hat Schlubach<sup>90)</sup> eine Modifizierung in der stereochemischen Formulierung<sup>91)</sup> vorgeschlagen, da er auf Grund fermentchemischer Untersuchungen dem h( $\gamma$ )-fructosidischen Teil die  $\beta$ -Konfiguration zuschreibt; die Grundannahme Schlubachs, die Identität der h- $\beta$ -Fructosidase mit der Hefensaccharase, ist jedoch bestritten worden<sup>92)</sup>.

#### VI. Synthesen von Disacchariden.

Die Disaccharid-synthese ist eines der noch am wenigsten entwickelten Kapitel der Zuckerchemie. Das liegt weniger an der Schwierigkeit, die Monosen überhaupt zur Kondensation zu bringen, als an den überaus zahlreichen Isomeriemöglichkeiten, die bei Verwendung der freien Zucker nebeneinander entstehen dürften und die eine Kontrolle und Regulierung der Reaktion verhindern. Es sei erwähnt, daß die Isomaltose<sup>93)</sup> von E. Fischer seit 1890 bis in die allerletzte Zeit nicht rein dargestellt und näher charakterisiert werden konnte. Neuerdings jedoch ist die Fischersche Synthese Gegenstand der eingehenden Untersuchung durch Pictet und Georg<sup>94)</sup> geworden. Aus dem bei der Einwirkung kalter konzentrierter Salzsäure auf Glucose erhältlichen Reaktionsprodukt isolierten die Schweizer Forscher als Hauptbestandteil ein amorphes Disaccharid, von dem sie das Osazon und zwei Acetate darstellten. Sie halten ihren Körper für ein wohldefiniertes chemisches Individuum, das von anderen synthetischen Produkten, die in der Literatur als Isomaltose figurieren, so von der Revertose, die durch die Einwirkung von Hefefermenten auf Glucose erhalten wurde<sup>95)</sup>, verschieden ist<sup>96)</sup>. Die von Pictet angestellten Erwägungen über die Konstitution der Isomaltose können hier nicht erörtert werden, da sie an die Poly-lävoglucosane anknüpfen, die der speziellen Polysaccharidchemie angehören.

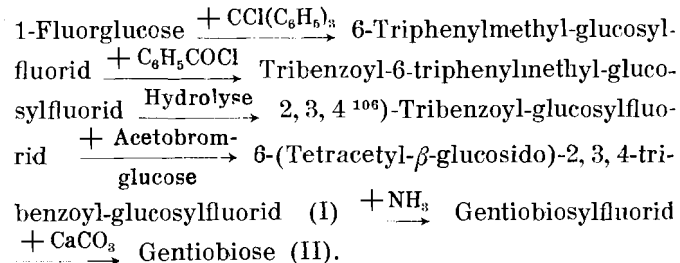
Gleichzeitig machten Pictet und Georg<sup>97)</sup> die Beobachtung, daß die Isomaltose stets von einem anderen, in geringerer Ausbeute auftretenden Disaccharid begleitet wird. Sie konnten das kristallinische Acetat dieses Zuckers von dem der Isomaltose abtrennen und ihn als Gentiobiose identifizieren. Zum selben Ergebnis in bezug auf die Entstehung der Gentiobiose bei der Fischerschen Synthese gelangte auch Berlin<sup>98)</sup> im Hudsonschen Laboratorium. Er betrachtet aber die Gentiobiose als einziges wohldefiniertes Reaktionsprodukt und die Isomaltose als ein Gemisch verschiedener Reversionskörper. Diese Annahme dürfte angesichts der Befunde Pictets wohl zu weit gehen. Immerhin ist es auffällig, daß Berlin durch Umkristallisieren des „Isomaltosazons“ reines Gentiobiosazon erhielt; möglicherweise handelt es sich nur um eine Abtrennung des Gentiobiosazons von eigentlichem Isomaltosazon, das in den Mutterlaugen der Kristallisation geblieben sein könnte.

Bei der Einwirkung von verdünnter Säure auf Monosaccharide erhielt Levene<sup>99)</sup> wenig charakteristische,

amorphe, schwach reduzierende Reversionsprodukte, die Molekulargewichte von Disacchariden aufwiesen.

Die übersichtliche und planmäßige Synthese eines Disaccharids ist nur bei Verwendung eines Zuckerderivats mit nur einem freien Hydroxyl möglich. Auch auf diesem Gebiet ist E. Fischer mit erfolgreichen Versuchen vorausgegangen<sup>100)</sup>. Neuerdings versuchte Schlubach<sup>101)</sup>, durch Kondensation von Tetracetylglucose unter der Einwirkung von Zinkchlorid zu einem Disaccharid vom Trehalosetypus zu gelangen. Tatsächlich besitzt der erhaltene Körper eine spezifische Drehung, die sich der von Hudson für eine Isotrehalose ( $\alpha$ ,  $\beta$ -Trehalose) vorausberechneten nähert. Die Wiederholung der Fischerschen Synthese einer Galaktosidoglucose aus Acetochlorgalaktose und Glucosenatrium führte zu der leider nur negativen Erkenntnis, daß das synthetische Disaccharid entgegen früheren Annahmen von der Melibiose, ebenso auch von Milchsucker, verschieden ist<sup>102)</sup>.

Einen entscheidenden Fortschritt auf dem Gebiete der Disaccharid-synthese verdankt man aber erst den Zuckertriphenylmethyl-äthern Helferichs (vgl. Abschnitt IV). Schon vor zwei Jahren gelang Helferich<sup>103)</sup> die Reindarstellung eines  $\alpha$ -Methyl-disaccharidglykosids durch planmäßiges Fortschreiten vom Triphenylmethyl- $\alpha$ -methylglucosid: es wurde zunächst benzyliert, hiernach der Triphenylmethylrest durch milde Hydrolyse abgespalten und in das nun einzige freie Hydroxyl die  $\beta$ -Glucosidogruppe durch Kondensation mit Acetobromglucose eingeführt; schließlich brauchten die Acylgruppen nur noch durch Verseifung entfernt zu werden. Noch ehe Helferich die Konstitution des neuen Körpers restlos aufgeklärt hatte, konnte Hudson<sup>104)</sup> darauf hinweisen, daß dessen Drehung mit der von ihm für das  $\alpha$ -Methylgentiobiosid vorausgesagten völlig übereinstimmt. Die Konstitution des Disaccharidglykosids als 6- $\beta$ -Glucosido- $\alpha$ -methylglucosid ( $\alpha$ -Methylgentiobiosid) war entschieden, als Helferich der Triphenylmethylgruppe im Ausgangskörper definitiv die 6-Stellung zuweisen konnte (vgl. Abschnitt IV). Vom Disaccharidglykosid führt aber kein direkter Weg zum freien Disaccharid, da die hydrolytische Abspaltung des Methoxyls gleichzeitig die Disaccharidbindung sprengt. In dem Glucosylfluorid (1-Fluorglucose) fand Helferich den Körper, der einerseits stabil genug ist, um mit ihm den ganzen Gang der Synthese, der vom  $\alpha$ -Methylglucosid zum  $\alpha$ -Methylgentiobiosid geführt hat, auszuführen, andererseits aber durch alkalische Verseifung (mit  $\text{CaCO}_3$ ) in Glucose umgewandelt werden kann. Die Synthese der Gentiobiose<sup>105)</sup> gestaltet sich somit folgendermaßen:



<sup>100)</sup> Vgl. Die Polysaccharide, S. 33.

<sup>101)</sup> Schlubach u. Maurer, B. 58, 1178 [1925].

<sup>102)</sup> Schlubach u. Rauchenberger, B. 58, 1184 [1925].

<sup>103)</sup> Helferich u. Becker, A. 440, 1 [1924].

<sup>104)</sup> Hudson, Am. Soc. 47, 872 [1925].

<sup>105)</sup> Helferich, Bäuerlein u. Wiegand, A. 447, 27 [1926]; Helferich, Naturw. 14, 677 [1926].

<sup>106)</sup> Nach der amylenoxydischen Glucoseformulierung.

<sup>90)</sup> Schlubach u. Rauchalles, B. 58, 1842 [1925].

<sup>91)</sup> Vgl. Zuckerchemie, S. 276.

<sup>92)</sup> Leibowitz u. Mechliniski, H. 154, 64 [1923].

<sup>93)</sup> Vgl. Pringsheim, Die Polysaccharide, S. 33 (1923).

<sup>94)</sup> Pictet u. Georg, Helv. 9, 612 [1926].

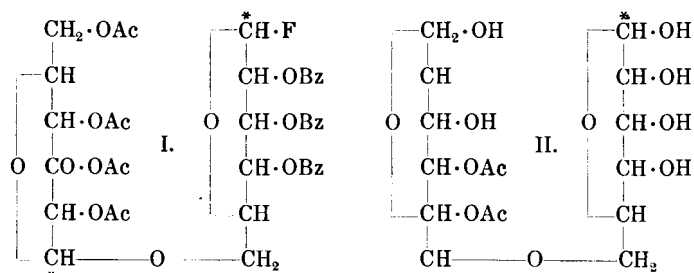
<sup>95)</sup> Hill, Soc. 83, 578 [1903]; Pringsheim u. Leibowitz, B. 57, 1576 [1924].

<sup>96)</sup> Es will dem Referenten scheinen, als ob der Vergleich der Pictetschen Isomaltose mit der Revertose eher für die Identität der beiden Disaccharide spricht.

<sup>97)</sup> Pictet u. Georg, C. r. 181, 1035 [1925]; Helv. 9, 444 [1926].

<sup>98)</sup> Berlin, Am. Soc. 48, 1107 [1926].

<sup>99)</sup> Levene u. Ulpts, J. Biol. Ch. 64, 475 [1925].



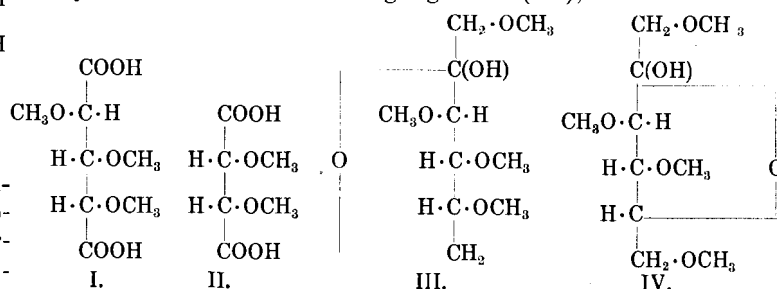
Fast gleichzeitig mit den beiden chemischen Synthesen ist eine neue fermentative Synthese der Gentiobiose verwirklicht worden. Bei der Fortsetzung der Versuche zur Gewinnung der Revertose<sup>107)</sup> fand Pringsheim<sup>107)</sup>, daß eine gentiobiasehaltige Hefe unter bestimmten Bedingungen in konzentrierten Glucoselösungen Gentiobiosebildung hervorruft. Das Disaccharid konnte isoliert und als Osazon und Acetat identifiziert werden. Dieser Befund beweist, daß die Revertose mit der Gentiobiose nicht identisch ist<sup>108)</sup>.

#### Nachschrift bei der Korrektur.

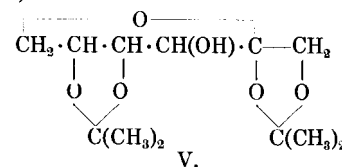
(Eingeg. 30. Aug. 1926.)

In den wenigen Wochen, die seit der Niederschrift der vorangehenden Ausführungen vergangen sind, ist in einem wichtigen Punkte der Zuckerchemie eine bedeutende Veränderung eingetreten, und zwar ist das Konstitutionsproblem der normalen und der  $\gamma$ -Fructose, somit auch das des praktisch wichtigsten aller Zucker, des Rohrzuckers, durch die englischen Methylierungschemiker soeben neu aufgerollt worden. Grundlegend für die bisherigen Anschauungen waren die Oxydationsversuche von Haworth und Mitarbeitern<sup>109)</sup> an der Tetramethyl- $\gamma$ -fructose aus Rohrzucker; freilich befand sich unter den Reaktionsprodukten, deren Identifizierung für die Formulierung des Ausgangsstoffes entscheidend war, keine kristallinische Substanz. Nun ergab die Wiederholung der Haworthschen Versuche im Irvineschen Laboratorium<sup>110)</sup>, daß es sich bei den fraglichen Substanzen höchstwahrscheinlich um Gemische handelt, deren Auftreten zu keinen strukturchemischen Schlüssen berechtigt. Insbesondere kann das von Haworth und Linnell<sup>109)</sup> als Trimethoxy-d-araboglutar säure aufgefaßte rechtsdrehende Abbauprodukt der Tetramethyl- $\gamma$ -fructose nicht der angenommene Körper sein, da dieser aus d-Arabinose dargestellt wurde und sich als linksdrehend erwies. Dieses Ergebnis war schon nach den Versuchen von Hirst und Robertson<sup>111)</sup>, die die rechtsdrehende Trimethoxy-glutar säure als Derivat der l-Arabinose erhielten, zu erwarten. Haworth selbst, der sich gemeinsam mit Hirst dieser Frage wieder zuwendet<sup>112)</sup>, erklärt seine früheren Schlüsse für unhaltbar; gleichzeitig widerlegen die beiden Forscher auch die von Irvine<sup>113)</sup> herrührende butylenoxydische Formulierung der normalen Fructose<sup>114)</sup>. Bei der Übertragung des im Falle der Tetramethylglucose so erfolgreichen oxydativen Abbaus<sup>115)</sup> auf die normale Tetramethyl-

fructose erhalten sie als Spaltprodukte d-Arabo-trimethoxyglutar säure (I) und die inaktive Dimethoxybernsteinsäure (II), die sich nur von einem amylenoxydisch formulierten Ausgangsstoff (III), nicht aber

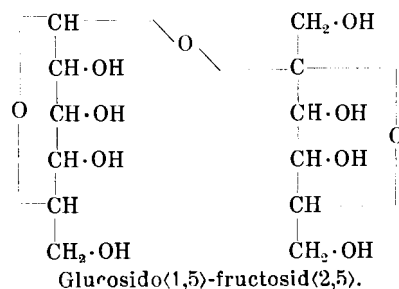


von einer Verbindung von der Formel IV, ableiten lassen. Die Identifizierung der Säuren I und II erfolgte durch Überführung in wohlkristallisierende und gut charakterisierte Derivate, so daß auch die Formel III für die Tetramethylfructose gesichert sein dürfte. Die englischen Forscher übertragen die amylenoxydische Formulierung auch auf die freie Fructose. Es ist schon darauf hingewiesen worden, daß Schlüsse von der Lactolform von Glykosiden bzw. deren Methyläther auf die der freien Zucker nicht ganz unbedenklich sind; immerhin spricht jetzt nichts mehr gegen die 2,6-Ringformel sowohl für Fructose wie auch für  $\alpha$ -Diacetonfructose (V)<sup>116)</sup>. Damit wird die an der Freuden-



bergischen Anschauung von der Beibehaltung der Lactolform der Zucker in ihren Diacetonderivaten geübte Kritik<sup>117)</sup> in bezug auf die Fructose hinfällig. Andererseits haben wir nun auch die  $\beta$ -Diacetonfructose<sup>118)</sup> als ein Derivat der normalen Fructose aufzufassen; es ist aber auffällig, daß die Kurve der Drehungsänderung bei der Hydrolyse dieses Diacetonzuckers und seines Methyläthers den für  $\gamma$ -Verbindungen charakteristischen Verlauf zeigt<sup>119)</sup>.

Aus dem Nachweis der amylenoxydischen Struktur der normalen Fructose folgt für die  $\gamma$ -Fructose per exclusionem die butylenoxydische Formulierung. Einen direkten Beweis hierfür erbringen Haworth und Hirst<sup>112)</sup> durch die Überführung der Tetramethyl- $\gamma$ -fructose (IV) in echte Furanderivate. Die gegenwärtig wahrscheinlichste Formulierung des Rohrzuckers ist somit:



Glucosido(1,5)-fructosid(2,5).

Schließlich muß noch über eine soeben publizierte ungemein interessante synthetische Arbeit berichtet werden. Schon vor einem Jahre erhielten Hudson

<sup>107)</sup> Pringsheim, Leibowitz u. Bondi, B. 59, im Druck.

<sup>108)</sup> Vgl. Oppenheimer, Die Fermente u. ihre Wirkungen, I, S. 534, 587 (1925).

<sup>109)</sup> Zuckerchemie, S. 270 f.

<sup>110)</sup> McOwan, Soc. 1926, S. 1737, 1747.

<sup>111)</sup> Hirst u. Robertson, Soc. 127, 358 [1925].

<sup>112)</sup> Haworth u. Hirst, Soc. 1926, S. 1858.

<sup>113)</sup> Irvine u. Patterson, Soc. 121, 2146 [1922].

<sup>114)</sup> S. auch Allpress, Soc. 1926, S. 1720.

<sup>115)</sup> Z. ang. Ch. 39, 1144 [1926].

<sup>116)</sup> Freudenberg u. Doser, B. 56, 1243 [1923].

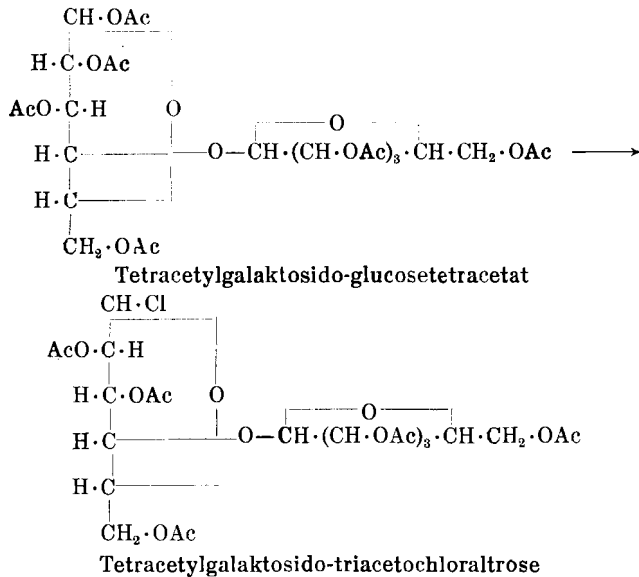
<sup>117)</sup> Z. ang. Ch. 39, 1145 [1926].

<sup>118)</sup> Z. ang. Ch. 39, 1145 [1926].

<sup>119)</sup> Irvine u. Garret, Soc. 97, 1281 [1910]; Ohle, B. 58, 2577 [1925].



und Kunz<sup>120)</sup> bei der Chlorierung von Octacetyl-milchzucker in Chloroformlösung mittels Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid neben dem erwarteten Acetochlormilchzucker einen anderen Körper, in dem zunächst eine neue Modifikation des Acetochlormilchzuckers erblickt wurde. Es zeigte sich nun<sup>121)</sup>, daß dieser Körper beim Austausch des Chlors gegen Acetyl Octaacetate gibt, die mit den entsprechenden Milchzuckerderivaten nicht mehr identisch sind und bei der Verseifung ein neues Disaccharid liefern; diese „Neolactose“ wurde als Galaktosidoaltrose erkannt. Es handelt sich also um eine sterische Umlagerung, die kaum



als Waldensche Umkehrung aufgefaßt werden kann, da sie an Asymmetriezentren stattfindet, die an der Reaktion nicht beteiligt sind. Die Neolactose entsteht auch bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid allein auf Octacetylmilchzucker oder auch auf Acetochlormilchzucker; hier erfolgt die Konfigurationsänderung scheinbar ohne jede chemische Umsetzung. In ganz analoger Weise liefert Cellobioseacetat, das freilich mit dem Milchzuckeracetat strukturell völlig übereinstimmt, unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid das Acetochlorid einer „Celtrobiose“, die noch nicht näher definiert worden ist<sup>122)</sup>. Auffallenderweise gelang es aber nicht, unter denselben Bedingungen eine Umwandlung der Glucose nachzuweisen; es scheint also ein rätselhafter Einfluß des in die 4-Stellung eingeführten substituierenden Zuckerrestes zu bestehen. Die Tragweite dieser erstaunlichen Befunde kann in diesem Augenblicke noch nicht ermessen werden. [A. 209.]

#### Berichtigung.

In dem Anfang des vorstehenden Aufsatzes (Heft 39) muß es auf Seite 1146, rechte Spalte, Zeile 35 von oben statt  $\alpha$ -Methylglykosid richtig heißen  $\alpha$ -Methyllyxosid.

### Analytisch-technische Untersuchungen.

#### Die Bestimmung des Anthracens nach der Rütgersmethode.

Von Dr. J. SIELISCH, Berlin.  
(Eingeg. 27. August 1926.)

##### 1. Mitteilung.

Als natürliche Folge der Bedeutung, die in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts das Anthra-

chinon und somit das Anthracen in der Entwicklung der Farbstoffchemie gewann, erwuchs die Notwendigkeit, das Anthracen im Rohanthracen, das den Farbstofffabriken von den Erzeugern zugeführt wurde, mit möglicher Genauigkeit zu bestimmen. Anfangs suchte man das Anthracen auf Grund seiner geringeren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln von seinen Begleitstoffen zu trennen und so zu bestimmen, doch waren die Ergebnisse wenig zufriedenstellend. Die Bestimmung des Anthracens, wie sie heute allgemein erfolgt, geht auf die Untersuchungen von Luck zurück.

Im Jahre 1873 veröffentlichte Luck<sup>1)</sup> die erste Fassung seiner Bestimmungsmethode, nach der das Anthracen mit Chromsäure in Eisessiglösung zu Anthrachinon oxydiert und als solches gewogen wird. Dieser große Fortschritt führte zur sofortigen Aufnahme in die Praxis. Auf die dann folgenden Einwendungen von Versmann<sup>2)</sup>, daß die Werte durch unvollständige Oxydation der Begleitstoffe leicht zu hoch ausfallen, erwidert Luck<sup>3)</sup>, daß dies bei ausreichender Oxydation nicht zutrifft, doch erweitert er sein Verfahren dahin, daß das Anthrachinon noch mit alkalischem Permanganat nachbehandelt wird, wobei vollständige Oxydation der Begleitstoffe einträte. Schließlich ging er noch einen Schritt weiter und unterwarf das Oxydationsprodukt zur Entfernung der Begleitstoffe der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure, der das Anthrachinon widersteht, und schuf so die Luck'sche Methode<sup>4)</sup> der Anthracenbestimmung oder, wie sie auch benannt wird, die Höchster Anthracenprobe. Diese Methode setzte sich in der Praxis zu einer Standardmethode durch, und spätere Vorschläge von Basset<sup>5)</sup>, das Anthrachinon mit Salpetersäure nachzubehandeln, blieben unberücksichtigt. Die Höchster Probe kann im nächsten Jahre auf ihre 50 jährige Wirksamkeit zurückblicken und hat unzweifelhaft in dieser Zeit sowohl der Technik wie der Wissenschaft unschätzbare Dienste geleistet. Für keinen anderen Kohlenwasserstoff ist ein Verfahren mit einer derartigen Genauigkeit bekannt geworden.

Immerhin bleibt nach Post<sup>6)</sup> die Höchster Anthracenprobe „stets eine delikate Operation“. Auch sie hat ihre Mängel. Ihre Ausführungsform im einzelnen muß als bekannt vorausgesetzt werden; das zugrunde liegende Prinzip ist folgendes: Das Anthracen wird mit Chromsäurelösung oxydiert, die dann noch vorhandenen Begleitstoffe werden mit rauchender Schwefelsäure sulfuriert, das Anthrachinon wird mit Wasser gefällt, herausgearbeitet, gewogen und dann fortsublimiert, um den Aschegehalt berücksichtigen zu können.

Als besonderer Nachteil, der heute mehr denn je ins Gewicht fällt und das Verfahren kostspielig gestaltet, muß die lange Arbeitszeit, sie beträgt drei Tage, hervorgehoben werden. Die Genauigkeit erleidet eine Einbuße dadurch, daß unter den Bedingungen der Methode das Anthrachinon eine nicht unbeträchtliche Überoxydation erleidet, wodurch der Gehalt zu gering gefunden wird. Ein weiterer Nachteil ist, daß das Anthrachinon im Laufe der Bestimmung keiner Filtration unterworfen werden kann, wodurch Verunreinigungen, Staub, Asche usw. dem Anthrachinon beige-

<sup>1)</sup> Z. anal. Ch. 12, 347; B. 6, 1347 [1873].

<sup>2)</sup> Chem. News 30, 203 ff.; Jahresb. 1874, 1014.

<sup>3)</sup> Z. anal. Ch. 13, 251; Jahresb. 1874, 1014.

<sup>4)</sup> Z. anal. Ch. 16, 61 [1877].

<sup>5)</sup> Chem. News 71, 202; 73, 178; B. 28. R. 938; 29. R. 1165.

<sup>6)</sup> Post's Chem. Techn. Analyse II, 1074 (3. Aufl.).

<sup>120)</sup> Hudson u. Kunz, Am. Soc. 47, 2052 [1925].

<sup>121)</sup> Kunz u. Hudson, Am. Soc. 48, 1978 [1926].

<sup>122)</sup> Hudson, Am. Soc. 48, 2002 [1926].