

# Über die „normalen“ Strukturen der Aldosen und Ketosen.

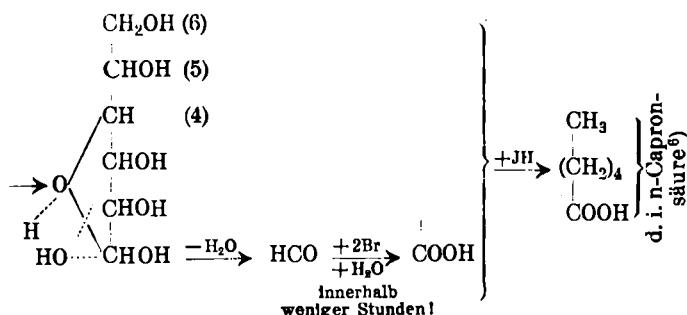
Von Prof. Dr. H. KILIANI, Freiburg i. B.

(Eingeg. 31. Oktober 1928.)

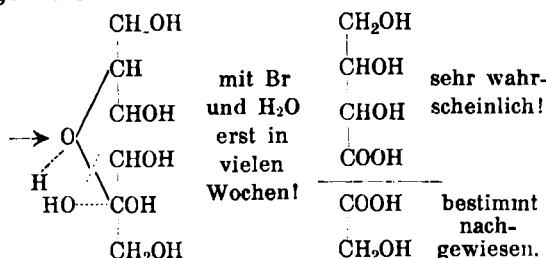
Vor zwei Jahren hat Leibowitz<sup>1)</sup> bei Besprechung der damals neuesten Arbeiten von Hudson aus diesen gefolgert, „daß ein Zucker auch in Abhängigkeit von äußeren physikalischen Einflüssen (Natur des Lösungsmittels, Temperatur) in verschiedenen „Lactol“-Formen auftreten könne, wodurch der Begriff der „normalen“ Struktur eines Zuckers jeden Sinn verlöre“. Diesem Auspruch kann man beipflichten, soweit nur eine der beiden C-Bindungen des Lactol-Sauerstoffs in Frage kommt, wie ich unten zeigen werde. Dagegen scheint F. Fischer<sup>2)</sup> geneigt zu sein, diesem Satze eine wesentlich allgemeine Bedeutung beizumessen, und dies darf ich als Struktur „vater“<sup>3)</sup> der wichtigsten einfachen Zucker nicht unwidersprochen lassen, um einer weiteren Verbreitung solcher Auffassung vorzubeugen.

Meine grundlegenden Versuche betrafen einerseits a) die Brom-Oxydation der Zucker in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur<sup>4)</sup>, andererseits b) die Anlagerung von Blausäure, und in beiden Fällen die Reduktion der zuerst entstandenen Produkte mittels Jodwasserstoff; als Beispiele wähle ich hier (absichtlich mit den seinerzeit benützten Namen) 1. „Dextrose“, 2. „Laevulose“, und zwar beide in der von Tollens<sup>5)</sup> vorgeschlagenen Schreibweise:

Reaktionsverlauf bei a1:



dagegen bei a2:



Für die jetzige Erörterung erscheint dabei als besonders wichtig die Feststellung, daß es für die Zusammensetzung und den Charakter der Produkte ganz gleichgültig ist, ob der mit „→“ bezeichnete Lactol-Sauerstoff ursprünglich oben an C (4) oder (5) oder (6) gebunden war.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 1147 [1926].

<sup>2)</sup> Münch. med. Wchschr. 1928, 1541.

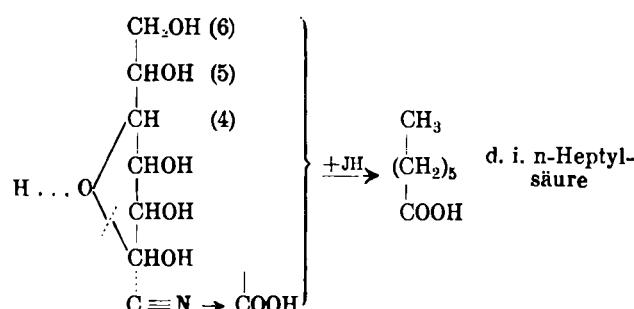
<sup>3)</sup> Vgl. E. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 2116 [1890].

<sup>4)</sup> LIEBIGS Ann. 205, 180, 182–186 [1880].

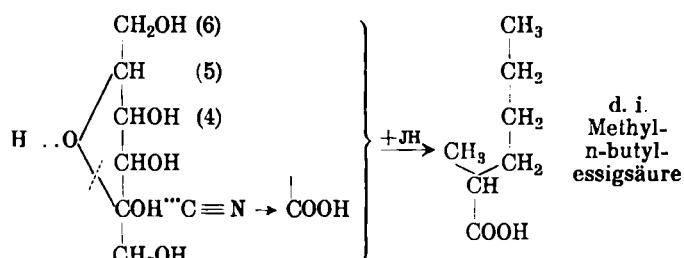
<sup>5)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 923 [1883]. — Colley (Comp. rend. Acad. Sciences 70, 403, und Ann. Chim. IV, 21, 377) hatte schon im Jahre 1870 grundsätzlich die gleiche Auffassung ausgesprochen, ohne jedoch ein Formelschema beizufügen.

<sup>6)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 1296 [1884].

Reaktionsverlauf (in möglichst abgekürzter Form) bei b1:

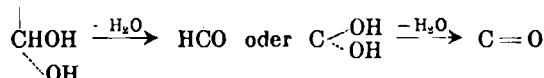


bei b2:



Dabei ist es wieder für die Struktur der entstehenden „Dextrose- sowie Laevulosecarbonsäure“ ganz gleichgültig, mit welchem oberen C der Lactol-Sauerstoff ursprünglich verbunden war; die von Hudson (und anderen Forschern) festgestellte Labilität gerade dieser Bindung ist also für die Beurteilung der „normalen“ Struktur einfacher Zucker ganz nebенäglich. Nach letzterer Richtung führt vielmehr der Vergleich obiger Formeln zu folgenden Schlüssen:

Bei den jetzt allgemein üblichen Lactol-Formeln für die einfachen Zucker ist es eigentlich nicht mehr zu treffend, von einem Aldehyd- oder Keton-Sauerstoff zu sprechen, weil wir bei den Zwischenreaktionen



nicht wissen, welcher Sauerstoff im Molekül verbleibt; richtiger erscheint vielmehr die Bezeichnung Aldehyd- oder Keton-Kohlenstoff; bei Aldosen ist dieses C ein endständiges, vorliegend als  $-\text{CHOH}$ , bei den Ketosen dagegen nicht endständig in Form

von  $-\text{COH}$ . Nach dieser Richtung darf auf Grund

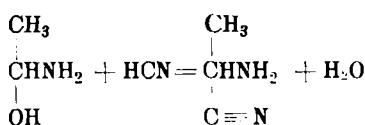
meiner ursprünglichen Versuche (und deren vielfacher Bestätigung durch die Forschungen von E. Fischer und anderen) an dem Begriffe „normale Struktur“ der einfachen Zucker nicht gerüttelt werden, wobei besonders zu berücksichtigen ist, daß bei der Brom-Oxydation der Aldosen sowie bei allen einschlägigen Cyanhydrin-Reaktionen die Ausbeuten vorzüglich sind, so daß obige Formelschemata ganz zweifellos als der richtige Ausdruck für die wesentlichen Vorgänge erscheinen, und endlich sollte man auch beachten, daß die Reduktion der bei a und b erhaltenen Anfangsprodukte ein mehrstündigtes Kochen mit stark konzentrierter Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) erfordert, daß trotzdem (wieder bei guter Ausbeute) die C-Kette jener Produkte keine Sprengung erleidet und folglich diese

Kette in den ursprünglichen Zuckerarten eine an sich recht beständige ist.

Demgegenüber bildet die Zerbrechlichkeit der C-Kette beim Angriffe von Alkalien ein Kapitel für sich; hier dürfte Fischer recht haben, wenn er dieselben auf eine „Alkoholat“-Bildung ungefähr in der Mitte des Zuckermoleküls zurückführt<sup>9)</sup>.

Anhangsweise möchte ich aber noch die Beschleunigung der Cyanhydrin-Reaktion durch Zusatz einer kleinen Menge von Ammoniak besprechen, welche nach mir von E. Fischer (und anderen) vielfach benutzt wurde, aber meines Wissens bisher ohne theoretische Erklärung blieb. Bei „Laevulose“, „Dextrose“ und „Arabinose“<sup>10)</sup> hatte ich anfänglich nur HCN angewendet; erst bei der Galactose ließ mich ein Zufall die Nützlichkeit der Ammoniakzugabe erkennen<sup>11)</sup>. Wie wirkt aber dieses NH<sub>3</sub>?

In erster Linie könnte man denken an die Bildung eines „Aldehyd-Ammoniaks“; dies dürfte aber auszuschließen sein, weil E. Erlenmeyer und Passavant<sup>10)</sup> gezeigt haben, daß



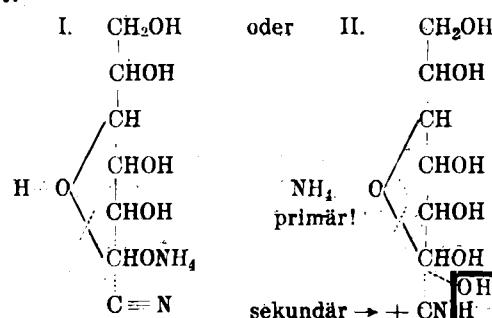
<sup>9)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 157, 27 [1926]; 165, 54 [1927].

<sup>10)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 3066 [1885]; 19, 767 u. 3029 [1886].

<sup>11)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 916 [1888]. — Von einem Interesse ist die Geschichte dieses „Zufalls“: Ich hatte meinen ganzen Vorrat an Galactose mit (selbst bereiteter) Blausäure angesetzt, bemerkte aber nach einer Anzahl von Stunden noch keinerlei Reaktion, was mich vermuten ließ, es könnten bei der Blausäuredarstellung Tröpfchen von Schwefelsäure mechanisch mit übergerissen worden sein und diese könnte die Reaktion verhindern; von der Blausäure besaß ich (beufs Prüfung) keinen Rest mehr, und so entstand der rasche Entschluß, einem etwaigen Verluste der damals sehr kostbaren Galactose vorzubeugen durch Zusatz von wenig Ammoniak. — Jetzt glaube ich, daß s. Zt. eine allzu niedrige Zimmertemperatur den Beginn der Reaktion (ohne Ammoniak) verzögert hatte.

<sup>10)</sup> LIEBIGS Ann. 200, 124 [1880].

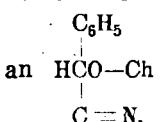
während meine Additionsprodukte aus Monosen + HCN sicher keine Gruppe CHNH<sub>2</sub> enthalten; dieses gleiche Radikal (mit schwer abspaltbarem NH<sub>2</sub>) müßte aber auch entstehen, wenn das NH<sub>3</sub> als [NH<sub>2</sub> + H] die Aufspaltung des Lactolringes besorgen würde, gleichviel, ob dabei das NH<sub>2</sub> sich an den „Aldehyd-Kohlenstoff“ oder an das andere Ende des Ringes anlagert; folglich bleibt wohl nur die Annahme übrig, daß ein Ammonium-Alkoholat entweder direkt am „Aldehyd-Kohlenstoff“ (I) oder am oberen „Lactol-Kohlenstoff“ (II) entsteht, welches die Reaktion mit HCN begünstigt:



Den Vorgang I halte ich für wahrscheinlicher

Unterbleibt der ursprüngliche Zusatz von Ammoniak, so entsteht doch solches (durch Hydrolyse), sobald die Hauptreaktion begonnen hat, und dadurch erklärt sich die von mir oft beobachtete, allmählich einsetzende Beschleunigung der HCN-Addition.

Andererseits soll aber nicht unerwähnt bleiben, daß nach Breidig und Fiske<sup>11)</sup> Benzaldehydyanhydrin das damals als Katalysator benutzte Chinin zu binden vermochte, wobei freilich noch die Art dieser Bindung aufzuklären wäre; dabei könnte man jedoch auch denken



[A. 200.]

<sup>11)</sup> Biochem. Ztschr. 46, 7 [1912].

## Gesundheitsschädigungen durch Lack-Lösungsmittel.

Von Dr.-Ing. G. SIEBERT, Köln

(Eingeg. 10. Okt. 1928.)

Die gesteigerte Verwendung von Lackbenzin an Stelle des Terpentinöls bei der Herstellung von Öl-lacken, ganz besonders aber auch die Einführung der Celluloselackierung auch in kleineren Lackierereibetrieben haben in erhöhtem Maße die Aufmerksamkeit auf die physiologischen Wirkungen der als Lösungs- und Verdünnungsmittel in der Lackindustrie zur Verwendung gelangenden Stoffe gelenkt.

Vor allem sind es die Kohlenwasserstoffe und deren Chlorverbindungen, die zu gewerblichen Vergiftungen Anlaß geben können und denen in der Gewerbeopathologie eine überragende Bedeutung zukommt. Ihre Giftwirkung beruht hauptsächlich auf ihrer Eigenschaft als Fettlösungsmittel. Sie wirken auf die Fette des Körpers ein und stören die Struktur der Zellen, da sie die Fette und fettlöslichen Substanzen wie Lecithin und Cholesterin zu lösen vermögen. Je stärker ihr Fettlösungsvermögen und je geringer ihre Wasserlöslichkeit, um so energischer ist ihre Giftwirkung; diese

tritt beim Zentralnervensystem in erster Linie in Erscheinung. Sie durchdringen die Haut, gelangen in den Körper und rufen die verschiedensten Störungen und Schädigungen hervor. Es zeigen sich jedoch hinsichtlich der physiologischen Wirkung der Kohlenwasserstoffe ganz erhebliche graduelle Unterschiede. Auf der einen Seite kennt man solche, deren Giftwirkung nur sehr gering ist, also gewerblich indifferente und praktisch harmlose Verbindungen; ihnen stehen andere gegenüber, die als gefährliche und töckische Gifte von hervorragender gewerbehygienischer Bedeutung bezeichnet werden müssen, und die schwere Schädigungen hervorbringen können. Es mag von vornherein erwähnt sein, daß diese letzten heute in der Lackindustrie nicht mehr zur Verarbeitung gelangen. Zu ihnen gehört das Tetrachloräthan, dessen Giftwirkung sehr intensiv ist. Tetrachloräthan wirkt betäubend und erzeugt als Dauer-vergiftung schwere Schädigungen des Stoffwechsels, Gelbsucht, fettige Entartung der Leber und Muskel-