

VEREINFACHUNG DER DARSTELLUNGSWEISE VON EINIGEN GLUCOSE-MONO-SCHWEFELSAURESSALZEN UND ÜBER IHRE OPTISCHE DREHUNGSVERMÖGEN.

Von Tokuro SODA.

Eingegangen am 21. Dezember, 1932. Ausgegeben am 28. Februar, 1933.

Wenn man nach der bisher bekannten Darstellungsweise die Metallsalze der Glucose-mono-schwefelsäure einheitlich gewinnen will, so muss man erst schön kristallisierbares Brucinsalz darstellen, weil sonst unreagierter freier Zucker sich nicht von dem gebildeten Salz trennen lässt. Dann wird dieses Brucinsalz durch Ba-hydroxyd zum Ba-salz umgesetzt und dieses Ba-salz weiter mit sulfat der gewünschten Metallen behandelt, wobei die Menge des Sulfates genau dem Barium Gehalt entsprechen muss. Diese Prozesse sind etwas umständlich, besonders wenn man häufig z.B. K- oder Na-salz darzustellen hat, wie bei meinen Versuchen über Glucosulfatase⁽¹⁾ der Fall war. Es ist daher erwünscht die Darstellungsweise etwas zu vereinfachen.

Meine früheren Versuche⁽²⁾ zeigten dass Glucose-mono-schwefelsauresalze durch die Hefe nicht vergoren liessen. Daher sieht man leicht ein dass der nicht sulfonierte Zucker durch Vergärung beseitigt werden kann. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache, habe ich die Darstellungsweise von Glucose-mono-schwefelsauressalzen in folgendermassen modifiziert: Der Veresterungsprozess ist im wesentlichen derselbe wie in früheren Mitteilung geschildert wurde.

20 gr. gut getrocknete Glucose wird in ein kleines kölbchen eingenommen und mit 75 ccm. Pyridin heiss gelösst. Die abgekühlte Lösung wird in ein Reagensglas, die sich mit einem Rührerwerk, einem Thermometer und einen Tropfentricher versehen ist, eingegossen und mit Eiswasser gekühlt. Im Tropfentrichter bringt man ein Gemisch von 7 ccm. Chlorsulfonsäure und 18 ccm. Chloroform ein, und unter heftigem Rühren wird dieses Gemisch langsam ins Reagensglas tropfenweise zugesetzt, dabei beachtet man dass die Temperatur nicht über 10°C. steigt. Sobald das gesamte Gemisch zugesetzt ist, entfernt man die Kühlung und röhrt etwa eine Stunde weiter. Nach Stehen über Nacht, setzt sich die sirupöse

(1) Soda and Hattori, dieses Bulletin, **6** (1931), 258; *J. Chem. Soc. Japan*, **54** (1933), 59.

(2) Soda, *Biochem. Z.*, **135** (1923), 623.

Reaktionsprodukt auf dem Boden ab. Sie wird von der oberen Pyridin Schicht durch Dekantieren abgetrennt und in wenig Wasser gelöst. Die Lösung wird erst im Vakuum abgedampft um Chloroform zu befreien, dann setzt man 80 gr. Bleioxyd Pulver zu und destilliert im Vakuum weiter ab bis Pyridin frei wird, dabei vermeidet man zu stark einzudicken. Man filtriert die Pyridin freie Lösung vom Rückstand ab. Das Filtrat ist frei von Sulfation, es enthält noch Bleisalz von Glucose-mono-schwefelsäure, freie Glucose, eine Spur von Chlorion und Bleihydroxyd. Das letztere kann durch Zuleiten des Kohlendioxys leicht ausgefällt werden. Chlorion wird durch Zusatz von Silbersulfatlösung gefällt und mit Hilfe von Tierkohle völlig beseitigt. Das Filtrat wird nun mit Wasser auf ca. 600 ccm. verdünnt und danach leitet man Schwefelwasserstoff bis kein Niederschlag mehr gebildet wird. Der Überschuss von Schwefelwasserstoff wird dann durch Luftstrom entfernt. In dieser Weise erhält man die freie Glucose-mono-schwefelsaurelösung.

Es ist nun bereit mit beliebigen Base zu neutralisieren. Dabei ist es natürlich zweckmässig Carbonat oder Oxyd anzuwenden, falls sie unlöslich sind. Nun setzt man 20 bis 30 gr. Presshefe (Bäckereihefe von Fleishmann) zu und lüftet ein bis zwei Tage durch. Die ausgegorene Flüssigkeit wird abfiltriert, eingeengt im Vakuum (40°C.) und das Salz mit absolutem Alkohol ausgefällt.

Die direkt darstellbaren Salze durch dieses Verfahren sind natürlich beschränkt auf diejenige, die auf die Hefe nicht giftig wirken. Erfahrungsgemäss, sind K-, Na-, Ca- und Ba-salze in dieser Weise darstellbar. Li- oder Mg-salze sind nicht giftig aber ihre Salze scheinen beim Einengen teilweise sich zu zersetzen. Die Darstellungsweise dieser und auch anderer Salzen werden untersucht. Wenn die Metalle gegen die Hefe giftig sind, so muss man über das Ba-salz umgehen. Man könnte befürchten dass beim Abdestillieren des Pyridins in Gegenwart von Bleioxyd durch Bildung von Bleihydroxyd, die Konfigurationsänderung eintreten würde, und ob die Glucose auch im heissen Pyridin unverändert bliebe.* Deswegen habe ich das Brucinsalz aus der freien Glucose-mono-schwefelsäuren Lösung dargestellt und dieses mit dem durch das frühere Verfahren dargestellten Salz verglichen. Wie man aus den folgenden Experimente sieht, zeigt es sich dabei dass das neue Verfahren einwandfrei anwendbar ist.

* Man kann auch das Abdestillieren des Pyridins mit Bleioxyd in folgenderweise vermeiden: Das Pyridin wird erst durch Destillation mit Bariumcarbonat ausgetrieben, sodann fällt man das Barium mit Überschuss von Schwefelsäure aus. Ferner wird der Überschuss von Schwefelsäure durch Bleioxyd beseitigt und das gebildete Bleisalz von Glucose-mono-schwefelsäure wie üblich behandelt.

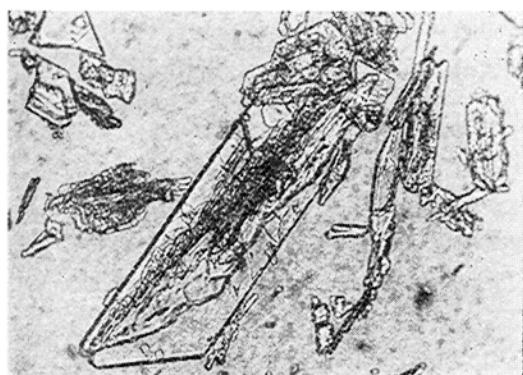
Darstellung des Brucinsalzes. Die freie Glucose-mono-schwefelsäure-lösung wird, wie oben angegeben, erst dargestellt. Dabei wird der freie Säuren Gehalt vorher von der gefällten Menge des Bleisulfids geschätzt; dann wird ein kleiner Überschuss von alkoholischer Brucin-lösung in die Säure-lösung zugesetzt und im Vakuum (40 bis 45°C.) eingeengt. Die erst ausgeschiedene weisse Masse ist freies Brucin; es wird daher be-seitigt und weiter bis zum Sirup eingeengt, der beim Erkalten erstarrt. Man löst ihn heiss auf dem Wasserbad in weniges Wasser und setzt absoluten Alkohol allmählig zu bis die Lösung sich schwach trübt. Beim Erkalten kristallisiert das Brucinsalz aus. Ausbeute: 12 gr.

Vergleich der Eigenschaften des nach neuem Verfahren dargestellten Brucinsalzes mit der des früheren Salzes

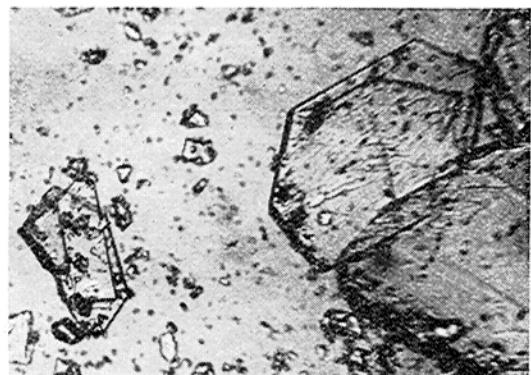
| | Dargestellt nach dem neuen Verfahren | Dargestellt nach dem früheren Verfahren |
|--|---|--|
| 1. Zersetzungspunkt | 178°C. | 178°, 180°C. |
| 2. $[\alpha]_D$ (Anfangsdrehung) | -1.57° (nach 15') | -0.75° (nach 10') -2.53° (nach 20') |
| [$\alpha]_D$ (Enddrehung) | -5.69° (c. = 2.551; 15°C.) | -5.65° (c. = 2.654; 18.5°C.) -5.60° (c. = 2.766; 20°C.) |
| 3. Schwefelgehalt | 4.84%, 4.86% (Berechnet für $C_6H_{11}O_6SO_3H \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 4.82%) | 4.86% |
| 4. Brechungsexponenten sind gleich für beiden Salzen: $n_1 = 1.544$, $n_2 = 1.6555$ | | |

Also sind die beiden Brucinsalze identisch.

Die Kristallform des Brucinsalzes



(aus Aceton und Wasser)



(aus Wasser)

Kalium Glucose-mono-schwefelsäure. Vom obigen Brucinsalz wurde erst das Ba-salz und danach durch Umsetzen mit Kaliumsulfat, das K-salz dargestellt. Es zeigte sich eine starke Mutarotation; nämlich, man beobachtete anfangs $[\alpha]_D^{17} = +23.4^\circ$; (nach 15'); nach 185', $+36.5^\circ$ ($c = 1.751$).

Aus dem zweiten Ansatz wurde nach oben angegebenem Verfahren zuerst die Lösung von freien Glucose-mono-schwefelsäure dargestellt, mit KOH neutralisiert und durch Hefe vergoren. Das Filtrat vom Gärget wurde eingeeigt und aus absolutem Alkohol gefällt. Die Ausbeute beträgt 7 gr. Die nach dem Umfällen bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz (100°C. im Vakuum) ergab bei der Analyse folgende Werte:

Anal.: Subst. = 0.1173, 0.1047, 0.1869; $K_2SO_4 = 0.0347, 0.0309$;
 $BaSO_4 = 0.1502$ gr.

Gef.: $K = 13.27, 13.25$; $S = 11.03\%$.

Ber. für $C_6H_{11}O_6SO_3K$: $K = 13.11$; $S = 10.75\%$.

Die wässrige Lösung dieses Salzes zeigt folgende Mutarotation: 0.489 gr. Substanz in 25 ccm. Wasser gelöst und polarisiert im 200 mm. Rohr (Temp. 14°C.).

| Zeit (Min.) | α | $[\alpha]_{5461}$ | $[\alpha]_D$ |
|-------------|----------|-------------------|--------------|
| 10 | +1.08 | +26.0 | |
| 30 | 1.36 | 34.7 | |
| 60 | 1.40 | 35.7 | |
| 135 | 1.50 | 38.3 | |
| 190 | 1.58 | 40.3 | |
| 250 | 1.63 | 41.6 | |
| 2830 | 1.72 | 44.0 | +37.3 |

$[\alpha]_D$ berechnet aus $[\alpha]_{5461}$ durch den Rotationsdispersionsfaktor vom gewöhnlichen Zucker (1.181): $44.0 : 1.181 = 37.3$

Die spezifische Drehung von der freien Glucose-mono-schwefelsäure, berechnet aus der Drehung des K-salzes:

$$[\alpha]_D = \frac{37.3 \times 298}{260} = +42.8^\circ$$

Die zweite Beobachtung der Mutarotation: 0.9343 gr. Substanz 50 ccm. Wasser gelöst und polarisiert in 200 mm. Rohr (12°C.).

| Min. | α | $[\alpha]_{5461}$ |
|------|----------|-------------------|
| 20 | 1.19 | 31.8 |
| 50 | 1.30 | 34.8 |
| 170 | 1.47 | 39.3 |
| 1610 | 1.64 | 43.9 |

Natrium Glucose-mono-schwefelsäure wird dargestellt nach gleichen Verfahren wie beim K-salz. Ausbeute: 9.5 gr. Dieses Salz verhält sich beim Ausfällen aus Alkohol etwas verschieden als die anderen Salze: nämlich, es wird nicht als ganz festes Pulver gefällt, sondern als zähe klumpige Masse, die sich allmählig erstarrt. Es enthält kaum Alkohol, aber reichliche Menge von Wasser. Es ist sehr hygrokopisch; erhitzt auf 80°C. im Vakuum, quillt es sich auf, und nach mehrere Tagen, verliert es etwa 20% seiner Gewicht. Auf 100°C. erhitzt, nimmt sein Gewicht weiter ab, jedoch mit Zersetzung. Die Analyse des auf 80°C. getrocknete Substanz zeigte folgende Zahlen:

Anal.: Subst. = 0.2154, 0.2038; Na_2SO_4 = 0.0513; BaSO_4 = 0.1585 gr.

Gef.: Na = 7.71; S = 10.69%.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$: Na = 7.68; S = 10.65%.

Durch Aufbewahren auf längere Zeit (etwa 2 Monate) über Phosphorpentoxyd im Vakuum verliert dieses Salz vollständig sein Wasser. 0.3523 gr. Substanz (Wasser frei) in 10 ccm. Wasser gelöst und in 100 mm. Rohr polarisiert:

| Min. | α | $[\alpha]_{5461}$ | $[\alpha]_D$ (ber.) | $[\alpha]_D$ (ber. für freie Säure) |
|----------|----------|-------------------|---------------------|-------------------------------------|
| 10 | +1.63 | +46.3 | | |
| 30 | 1.61 | 45.7 | | |
| 70 | 1.56 | 44.3 | | |
| 125 | 1.54 | 43.7 | | |
| 24 Stde. | 1.54 | 43.7 | +37.0 | 40.1 |

Barium Glucose-mono-schwefelsäure ist durch Umsetzen des Bleisalzes dargestellt indem man in Bleisalzlösung in Gegenwart von BaCO_3 Schwefelwasserstoff leitet. Freie Glucose wird dann vergoren und wie üblich behandelt. Ausbeute: 11 gr. Das Ba-salz, getrocknet auf 80°C. im Vakuum, zeigte folgende Analysenwerte:

Anal.: Subst. = 0.1658, 0.1369; BaSO_4 = 0.0552, 0.0928 gr.

Gef.: Ba = 19.58; S = 9.28%.

Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{SO}_3)_2\text{Ba} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$: Ba = 19.55; S = 9.15%.

Das Drehungsvermögen der wässrigen Lösung war folgend: 0.3896 gr. Substanz wurde in 10 ccm. Wasser gelöst und im 100 mm. Rohr bei 17.5°C. polarisiert.

| Min. | α | $[\alpha]_{5461}$ | $[\alpha]_D$ (beobachtet) |
|---|----------|-------------------|---------------------------|
| 20 | 1.63 | 41.8 | |
| 19 Stde. | 1.50 | +38.5 | +32.6 |
| $[\alpha]_D$ Wert berechnet aus $[\alpha]_{5461} = +32.6^\circ$ | | | |
| $[\alpha]_D$ Wert für freie Säure umgerechnet = +43.7° | | | |

Calcium Glucose-mono-schwefelsäure. Dieselbe Darstellungsweise wie beim Ba-salz ist anwendbar. Ausbeute beträgt 15 gr. Dieses Salz enthält reichliche Menge von Alkohol; sein Gewicht nimmt etwa 20% ab, wenn es im Vakuum auf 100°C. getrocknet wird.

Anal.: Subst. = 0.1275, 0.2163; $\text{CaSO}_4 = 0.0272$; $\text{BaSO}_4 = 0.1527$ gr.

Gef.: $\text{Ca} = 6.28$; $\text{S} = 9.74\%$.

Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{SO}_3)_2\text{Ca} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$: $\text{Ca} = 6.17$; $\text{S} = 9.85\%$.

Es zeigte folgende Mutarotation: 0.2678 gr. Substanz in 10 ccm. Wasser gelöst und in 100 mm. Rohr polarisiert (16°C.).

| Min. | α | $[\alpha]_{5461}$ | $[\alpha]_D$ |
|----------|----------|-------------------|--------------|
| 10 | +1.27 | 47.4 | |
| 20 | 1.22 | 45.5 | |
| 30 | 1.18 | 44.1 | |
| 40 | 1.17 | 43.7 | |
| 65 | 1.14 | 42.6 | |
| 65 | 1.10 | 41.1 | |
| 155 | 1.07 | 40.0 | |
| 215 | 1.05 | 39.2 | |
| 275 | 1.04 | 38.8 | |
| 395 | 1.03 | 38.5 | |
| 48 Stde. | 1.02 | 38.1 | 32.3 (ber.) |

Man rechnet daraus für die freie Säure um' $[\alpha]_D = +40.4^\circ$

Aus obigen Experimente geht es hervor, dass für die Rotationsdispersion der Glucose-mono-schwefelsaure Salzen $[\alpha]_{5461} : [\alpha]_D = 1.181$ ist; d.h. diese Salze haben dieselbe Rotationsdispersion wie die freien Zucker. Ferner, wenn man die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ von freien Glucose-mono-schwefelsäure berechnet, so erhält man annähernd die gleichen Werte: $+42.8^\circ$ aus K-salz, $+40.1^\circ$ aus Na-salz, $+43.7^\circ$ aus Ba-salz und $+40.4^\circ$ aus Ca-salz. Der Einfluss von Metallionen scheint also nur gering zu sein.

Berücksichtigt man nun auf ihre Mutarotation, so bemerkt man dass die Mutarotation beim K-salz sehr stark zunehmend zeigt, während bei den anderen immer abnehmend zeigen. Diese Mutarotation verläuft nicht nach dem Schema der monomolekularen Reaktion, sondern ihre Anfangsgeschwindigkeit ist viel grösser, wie man aus folgenden Kurven sieht.

Die Mutarotation von Kalium Glucose-mono-schwefelsäure

| Min. | $[\alpha]_{5461}$ | $\alpha_{\infty}-\alpha$ | $\log (\alpha_{\infty}-\alpha)$ |
|----------|-------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 10 | 26.0 | 18.0 | 1.25 |
| 15 | 27.7 | 16.3 | 1.21 |
| 20 | 31.8 | 12.2 | 1.08 |
| 30 | 34.7 | 9.3 | 0.97 |
| 50 | 34.8 | 9.2 | 0.96 |
| 60 | 35.7 | 8.3 | 0.92 |
| 135 | 33.3 | 5.7 | 0.76 |
| 170 | 39.3 | 4.7 | 0.67 |
| 190 | 40.3 | 3.7 | 0.57 |
| 250 | 41.6 | 2.4 | 0.38 |
| ∞ | 44.0 | | |

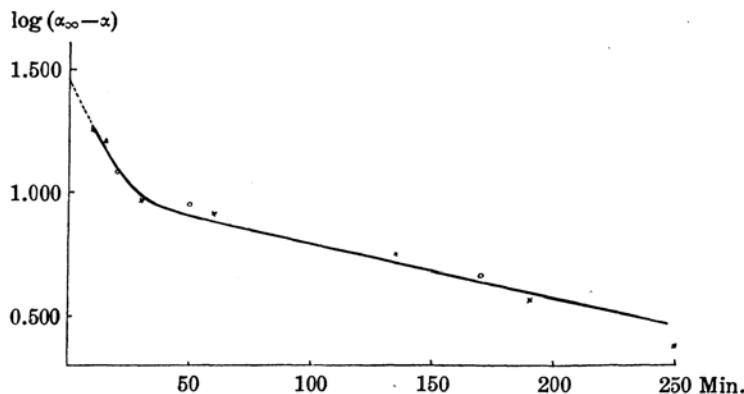


Abb. 1. K-Glucose schwefelsäure.

Die Mutarotation von Calcium Glucose-mono-schwefelsäure

| Min. | $[\alpha]_{5461}$ | $\alpha-\alpha_{\infty}$ | $\log (\alpha-\alpha_{\infty})$ |
|----------|-------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 10 | 47.4 | 9.3 | 0.968 |
| 20 | 45.5 | 7.4 | 0.869 |
| 30 | 44.1 | 6.0 | 0.778 |
| 40 | 43.7 | 5.6 | 0.748 |
| 65 | 42.6 | 4.5 | 0.653 |
| 95 | 41.1 | 3.0 | 0.477 |
| 155 | 40.0 | 1.9 | 0.279 |
| 215 | 39.2 | 1.1 | 0.041 |
| 275 | 38.8 | 0.7 | -0.155 |
| ∞ | 38.1 | | |

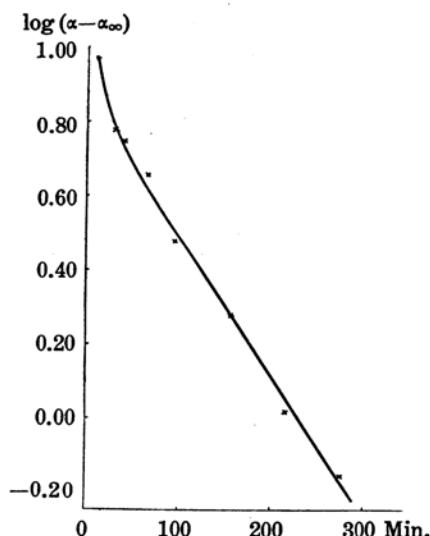


Abb. 2. Ca-Glucose schwefelsäure.

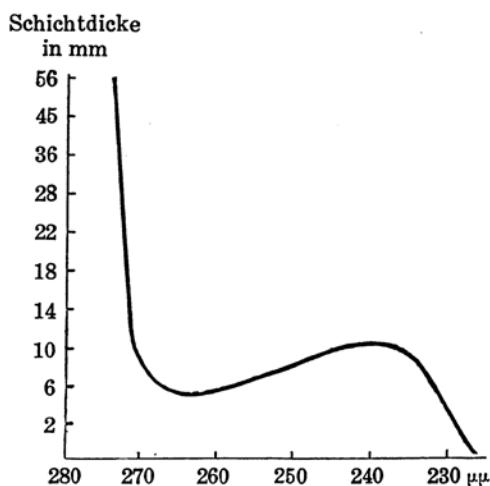


Abb. 3. Absorptionsband von K-Glucose-mono-schwefelsäure 0.560 Mol. (Wasser).

Nun, Ohle⁽³⁾ hat bewiesen dass bei unsre Glucose-mono-schwefelsäure ihre 6-te CH_2OH verestert sei; auch äussert er die Meinung dass der Pyranose-ring wegen des Einflusses der SO_3 -Gruppe sehr labil wird und vielmehr geneigt sei Furanose-ring zu bilden; infolgedessen ist in der Lösung reichliche Menge von Aldehydform existenzfähig. Für die Beweisführung der Aldehydform, hat Ohle fuchsinschwefeligen Säure angewandt. Das Absorptionsspektrum des obigen K-salzes jedoch zeigt ein Absorptionsband gegen $263\mu\mu$; es ist also deutlich nach kurzwelligem Teil verschoben als das gewöhnliche CO-Band ($280\mu\mu$).

Ohle hat auch angemerkt dass Glucose-6-mono-schwefelsäure leicht in Fruktose-derivat übergehen kann, aber die obigen Präparate zeigen keine Ketosen-reaktion. Als Ketosen-reaktion fielen die Seliwanoffsche und Ekkertsche Proben ganz negativ aus. α -Naphthol-Probe die Z. Dische⁽⁴⁾ aufgeschlagen hat und die auch bei uns studiert und als sehr spezifische und empfindliche Reaktion (0.2 mg. Fruktose in 5 ccm. nachweisbar) erwiesen wurde, zeigte auch keine charakteristische blaue Färbung von der Fruktose. Also, das oben geschilderte Verfahren ist mild genug um die Gefahr von Übergang ins Fruktose-derivat zu entkommen.

(3) *Biochem. Z.*, **136** (1923), 446; *Z. angew. Chem.* **43** (1930), 217; *Chemie d. Monosaccharide und d. Glykolyse* (1931) 97, 99, 131.

(4) *Chem. Abstr.*, **23** (1929), 4766.

Wenn die Mutarotationskurve des K-salzes bis zu Zeit Null extrapoliert wird, so erhält man für die Anfangsdrehung ungefähr $[\alpha]_{5461} = +16^\circ$ oder $[\alpha]_D = +13.5^\circ$. Daraus wird $[\alpha]_D$ von Glucose Teil als 22.4° errechnet werden: $13.5 \times 298 : 180 = 22.4$, angenommen dass die substituierte $-\text{OSO}_3\text{H}$ Gruppe am C(6) nur geringen Einfluss auf der Drehung haben würde. Dieser Wert liegt sehr nahe der Drehung von β -Glucopyranose ($+20^\circ$).

Die Drehung der freien Glucofuranose ist noch nicht bekannt, aber neulich hat Haworth⁽⁵⁾ die Drehung von α - und β -Aethylglucofuranosid angegeben. Unten wird die bisher bekannten Drehungen tabuliert:

| | Aethylglucosid | | Glucose | |
|-----------|----------------|---------|----------|---------|
| | α | β | α | β |
| Pyranose | +150.3 | -33.4 | +113 | +20 |
| Furanose | + 98 | -86 | (+ 61) | (-32) |
| Differenz | 52 | 53 | 52 | 52 |

Im Klammer sind die errechneten Drehungen der Glucofuranose (auf Grund der Annahme der Superposition der Drehungen) angegeben. Also, wenn obige Rechnungsweise statthaft wäre, so ist es wahrscheinlich dass in festem Zustand Glucose-6-mono-schwefelsaressalz wesentlich aus Pyranose bestehe, obwohl dieser Pyranosering sehr labil sein würde, wie Ohle⁽⁶⁾ behauptet.

Nun ist eine Stufenreaktion bei der Mutarotation angenommen:



wenn μ sehr klein ist, wird diese Reaktion monomolekular. Der labile Pyranosering unsres K-salzes wird in der Lösung sehr rasch abgespalten; daher wird μ nicht mehr zu vernachlässigen sein. Man könnte wohl die obige Abweichung der Mutarotation von der monomolekularen Reaktion darauf zurückführen.

Man könnte doch gegen Pyranosering so einwenden dass dieses K-salz ein Gemisch von α - und β -Glucofuranose sei, und zufällig dieselbe Drehung wie die β -Glucopyranose angebe. Aber wir können aus den oben errechneten Drehungen von α - und β -Glucofuranose, die Mengen Verhältnis beider Isomeren berechnen: $61(1-x) - 32x = 22.4$, $x = 0.41$. Also etwa 41% β -Glucofuranose muss man darin annehmen. Dies steht im Widerspruch mit der am Anfang sehr rasch aufsteigenden Mutarotation.

(5) *J. Chem. Soc.*, **1929**, 2796.

(6) *loc. cit.*

Die Mutarotation des Ca-salzes läuft anfangs sehr rasch ab wie man aus der Zeit- $\log(\alpha - \alpha_\infty)$ Kurve sieht. Deshalb wird die Extrapolation des Anfangsdrehung sehr ungenau, aber ungefähr kommt der Wert von $\log(\alpha - \alpha_\infty)$ für die Zeit Null zwischen 1.4 und 1.6. Wenn der Zuckerteil des Ca-salzes α -Glucopyranose ($+113^\circ$) wäre, so wird seine Anfangsdrehung folgenderweise berechnet:

$$\frac{\alpha \times 650}{180 \times 2} = +113, \quad \alpha = +62.6^\circ \text{ oder } [\alpha]_{5461} = 62.6 \times 1.181 = 74^\circ,$$

daher $\log(74-38) = 1.556$. Also ist es wieder wahrscheinlich dass der Zuckerteil des Ca-salzes die α -Glucopyranose sei.

Die Enddrehung der Glucosemono-schwefelsäure ist im Mittel 41.75° . Daraus berechnet man $[\alpha]_D$ vom Glucose-teil:

$$\frac{41.75 \times 260}{180} = 60.02.$$

Nun hat Haworth⁽⁷⁾ Glucofuranose-5,6-mono-carbonat rein dargestellt und $[\alpha]_{5780} =$ zwischen $+15^\circ$ und $+18^\circ$ als Gleichgewichtswert angegeben. Daraus berechnet man: $[\alpha]_{5780}$ von Glucofuranose $16.5 \times 206 : 180 = +18.9^\circ$ ($[\alpha]_D$ Wert soll noch kleiner sein).

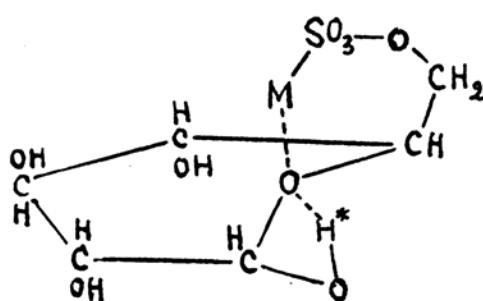
Also nehmen wir an dass Glucose-mono-schwefelsäure beim unsren experimentellen Bedingungen immer als Glucopyranose fungieren, so gehört das K-salz zum β -Glucopyranose-typ und Na-, Ca- und Ba-salz zum α -Glucopyranose-typ.

Wie soll diese eigenartliche Einflüsse der Metalle erklärt werden? Es ist wohl bekannt dass Glucose mit den Metallsalzen Molekularverbindungen bildet, zwar solche Verbindungen mit NaCl , CaCl_2 , BaCl_2 aber merkwürdigerweise ist keine einzige Molekularverbindung mit KCl bisher beschrieben worden. Nach Matsuura⁽⁸⁾ bildet KCl keine Molekularverbindung mit Glucose. Daher liegt es die Annahme nahe dass K im Gegensatz zur anderen Metalle (Na, Ca, Ba) nur wenige Affinität gegen Glucose habe. Die Haftstelle des Metalles im Glucosemolekül soll hauptsächlich das Ring-O sein, weil hier die Nebenvalenz am stärksten ausgeprägt ist. Beim Erstarren des Metallsalzes von Glucose-mono-schwefelsäure, würden alle Metallatome um diese Restaffinität mit dem "beweglichen H-Atom"⁽⁹⁾ konkurrieren. Dies setzt die Gelegenheit des

(7) *J. Chem. Soc.*, **1929**, 2805.

(8) *Ber. d. Tech. Hochschule zu Hiroshima, Japan.* **1** (1929), Nr. 4, 217.

(9) Vgl. nachstehende Mitteilung: Eine Anschauung über die Umwandlungsmechanismus von α - und β -Formen der reduzierenden Zuckerarten. In folgender Abbildung ist das bewegliche H-Atom mit * bezeichnet.



beweglichen H-Atoms in β -Bindung überzugehen herab und veranlasst die Bildung von α -Modifikation. Dabei möge noch die abstossende Kraft von Metall mitspielen. Außerdem wirken noch folgende Kräfte auf dem beweglichen H-Atom: Nebenvalenzkraft, elektrisches Moment von OH des C(2), und besonders sehr starke Anziehungs-

kraft von SO_3^- . Es ist denkbar dass diese Anziehungskraft von SO_3^- sehr enorm sein würde, besonders wenn das Metall nach dem Ring-O angezogen und damit auch SO_3^- näher herangerückt wird. Bei solchem Falle wird diese Anziehungskraft alle andere α -Modifikationen begünstigende Einflüsse überwiegen, und das Gleichgewicht nach β verschieben, falls das Metall nicht zu stark am Ring-O verbunden ist. Deswegen erstarrt das K-salz stets in β -Isomer.⁽¹⁰⁾ Dagegen ist es beim Na, Ca oder Ba-salz anderes, da diese Metalle, wie oben schon erwähnt ist, sehr fest am Ring-O verbinden können, wird der Übergang des beweglichen H-Atom am Ring-O gesperrt und α -Isomer resultiert. Die Stärke der am Ring-O bindende Kraft von diesen Metallen sind wohl nicht gleich: z.B. die Mutarotation des Ba-salzes ist viel schwächer als die des Ca-salzes. Wahrscheinlich ist entweder im Ba-salz mehr β -Isomer beigemengt als im Ca-salz, oder die Mutarotation des Ba-salzes verläuft unmessbar schnell. Es scheint also als ob die Metallvalenz bei SO_3^- -Ba- SO_3^- viel vollkommener gesättigt sei als bei SO_3^- -Ca- SO_3^- , und demgemäß ist die Bildung von β -Isomer beim Ba-salz weniger verhindert als beim Ca-salz. Dies hat wohl irgend einen Bezug auf dem Alkoholgehalt bei diesen Salzen: Ba-salz enthält 1 Mol. Alkohol, während Ca-salz 2 mol.; bemerkenswert ist dass das K-salz kein Lösungsmittel bei sich hat.

An dieser Stelle sei es erwähnt dass Ca- oder Ba-Glucose-6-phosphorsäure⁽¹¹⁾ auch eine kleine absteigende Mutarotation zeigt. Dies könnte man wohl ähnlicher Weise wie bei Ca- oder Ba-Glucose-6-schwefelsäure erklären.

(10) Während diese Mitteilung im Druck war, habe ich eine kleine Menge von Mg-salz erhalten. Es zeigte die aufsteigende Mutarotation: $[\alpha]_{D}^{13} = +23.2 \rightarrow 46.5^\circ$ (0.1075 gr. in 10 ccm. Wasser). Seinem S-Gehalt nach muss das Salz der Formel $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{SO}_3)_2\text{Mg}$ entsprechen. Anal.: Subst.=53.7; BaSO_4 =44.3 mg. Gef.: S=11.3%; Ber.: S=11.8%. Es enthält weder Wasser noch Alkohol wie beim K-salz, und ist nicht hygroskopisch. Die Molekularverbindung zwischen Glucose und MgCl_2 scheint auch unbekannt zu sein.

(11) Komatsu and Nodzu, *Mem. coll. sci. Kyoto Imp. Univ.*, 7 (1924), 277.

Das Brucinsalz von Glucose - mono - schwefelsäure zeigt auch eine absteigende Mutarotation:

| Min. | $[\alpha]_D$ | $\alpha - \alpha_\infty$ | $\log (\alpha - \alpha_\infty)$ |
|----------|--------------|--------------------------|---------------------------------|
| 10 | -0.75 | 4.90 | 0.690 |
| 15 | 1.57 | 4.08 | 0.611 |
| 20 | 2.53 | 3.21 | 0.494 |
| 45 | 2.98 | 2.67 | 0.426 |
| 65 | 3.40 | 2.25 | 0.352 |
| 90 | 3.62 | 2.03 | 0.307 |
| 140 | 3.96 | 1.69 | 0.228 |
| 150 | 4.30 | 1.36 | 0.130 |
| ∞ | -5.65 | | |

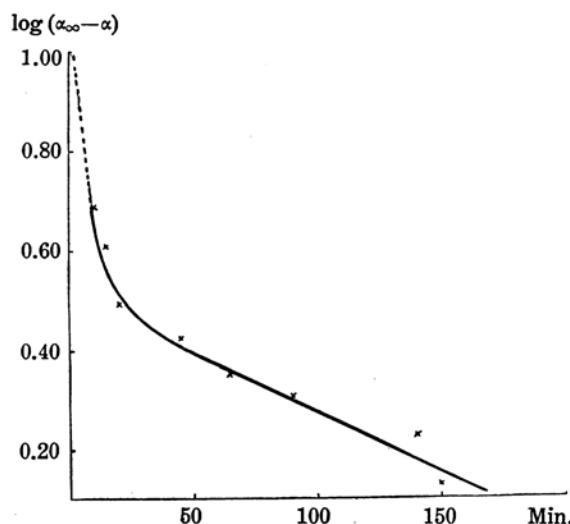


Abb. 4. Brucin-Glucose schwefelsäure.

Die Zeit- $\log (\alpha - \alpha_\infty)$ Kurve zeigt also keine gerade Linie, d.h. diese Reaktion ist nicht monomolekular wie beim Ca-salz. Das Strychninsalz im Gegenteil zeigt nach Ohle⁽¹²⁾ eine aufsteigende Mutarotation ($[\alpha]_D = -6.72^\circ \rightarrow -0.72^\circ$). Er hat daraus geschlossen dass Zuckerkomplex vom Brucinsalz zu α -Glucose und vom Strychninsalz zu β -Glucose sei. Hier begegnen wir wieder einem merkwürdigen Einfluss der Basen auf der α - und β -Konfiguration der Zucker. Könnte man auf diesem Falle die analoge Erklärung wie beim Ca- oder K-salz anwenden? Die chemische

(12) *Biochem. Z.*, **136** (1923), 446.

Konstitution der beiden Alkaloide ist sehr kompliziert und ist noch nicht klar gestellt; so weit ist es doch bekannt dass die beiden Alkaloide sehr nahe verwandten Konstitution haben sollen und nur mit der Anwesenheit von zwei Methoxylgruppen bei Brucin sich gegeneinander unterscheiden lassen. Sicherlich hat Methoxylgruppen mehr oder weniger Affinität gegen Ring-O. Deshalb könnte man annehmen dass Brucin mehr Affinität gegen Ring-O als Strychnin habe. Ob die Affinität des Brucins und des Strychnins vergleichbar mit der Affinität des Ca und K sein würde, ist nicht klar. Aber wenn der Fall wäre, dann würde man ganz einfach, analoger Weise wie beim Metallsalze, den merkwürdigen Unterschied der Mutarotation zwischen Brucinsalz und Strychninsalz verstehen.

*Chemisches Institut, Wissenschaftliche Fakultät,
Kaiserliche Universität zu Tokio.*
