

gefärbtes Chlorid und mit Ammoniak die gut krystallisierende Sulfamid-benzoësäure vom Schmp. 151—152° (152—153°). Wie später festgestellt wurde, geschieht die Umsetzung der *o*-Brom-benzoësäure auch schon beim Kochen am Rückflußkühler.

4. *m*-Sulfo-benzoësäure aus *m*-Brom-benzoësäure.

Der Versuch verlief wie der vorbeschriebene bei 170—180°. Die Charakterisierung der Verbindung geschah ebenfalls als Chlorid und Amid.

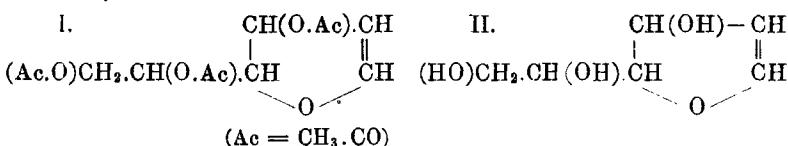
53. Max Bergmann und Herbert Schotte¹⁾: Über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten und ihre Umwandlungen, I.: Über das Glucal-Problem.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin und dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 18. November 1920.)

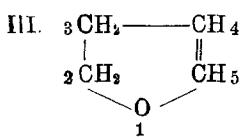
Für die strukturelle Erschließung der Cellulose und anderer komplexer Kohlehydrate erwartet man Förderungen aus dem Studium der niedermolekularen Umwandlungsprodukte der einfachen Zuckerarten. Wir haben eine Reihe neuer Substanzen dieser Art bereitet, über die bald berichtet werden soll, und dabei ein brauchbares Ausgangsmaterial in den ungesättigten Reduktionsprodukten der Zucker vom Typus des Fischer'schen Glucals gefunden. Zugleich machten wir aber am Glucal Beobachtungen, welche eine erhebliche Verschiebung seines chemischen Charakterbildes zur Folge hatten. Hiervon handelt die vorliegende Mitteilung.

Nachdem kürzlich für das Triacetyl-glucal die Strukturformel I sichergestellt wurde²⁾, lag es nahe, dem freien Glucal, das daraus durch Baryt-Verseifung erhalten werden kann, die analoge Formel II zuzuschreiben und es damit als Abkömmling des noch unbekannten 2,3-Dihydro-furans (III.) aufzufassen.



¹⁾ Für die Teilnahme an einigen Versuchen sind wir Hrn. Dr. Artur Rabe zu Dank verpflichtet.

²⁾ E. Fischer, M. Bergmann und H. Schotte, B. 53, 509 [1920].



Wir waren nun der Meinung, daß die Dihydro-furan-Formel nur schwer in Einklang zu bringen ist mit den ausgesprochenen Aldehyd-Eigenschaften (Reduktionsvermögen, Hydrazon-Bildung usw.), welchen das

Glucal bekanntlich seinen Namen verdankt. Es schien uns nun der Mühe wert, einige Versuche zur Klärung dieser Sachlage zu unternehmen, denn die Frage, inwieweit ungesättigte Furanderivate der oben formulierten Art die für Aldehyde charakteristischen Reaktionen geben können, hat ein über das engere Zuckergebiet hinausreichendes Interesse.

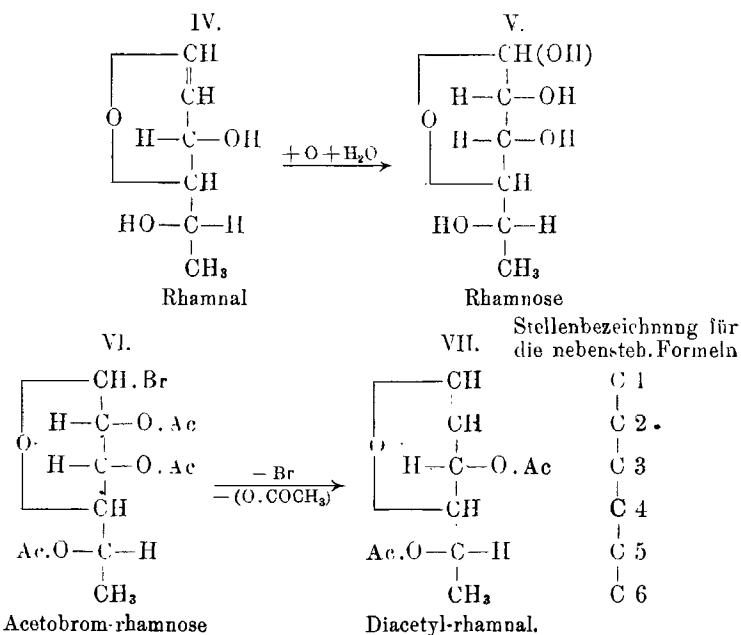
Da das Glucal bisher nur als mangelhaft definierter Sirup erhalten werden konnte, haben wir zunächst nach einem geeigneteren Untersuchungsmaterial gesucht und es im hübsch krystallisierten Reduktionsprodukt der Rhamnose gefunden. Es entsteht aus der jüngst beschriebenen *Acetobrom-rhamnose*¹⁾, $C_6H_9O(O.COCH_3)_2Br$, bei der Behandlung mit Zink in essigsaurer Lösung unter Abspaltung von Brom und einem Acetoxy-Rest, wenn man das zunächst gebildete Diacetat, $C_{10}H_{14}O_5$, mit Baryt oder Ammoniak versetzt. Seine Formel ist $C_6H_{10}O_5$, entspricht also mutatis mutandis der Zusammensetzung, welche man dem Glucal zuschreibt. Wir bezeichnen das Reduktionsprodukt der Rhamnose deshalb als Rhamnal²⁾.

Rhamnal ist ungesättigt; es addiert 2 Atome Halogen. Seine Empfindlichkeit gegen starke Säuren und die intensive, schön grüne Faroreaktion mit Fichtenholz lassen es als Furan-Abkömmling erscheinen. Das folgende einfache Experiment ermöglichte uns die Vervollständigung des Strukturbildes.

Oxydiert man Rhamnal ($C_6H_{10}O_5$) in Essigester-Lösung mit Benzopersäure, so entsteht mit ziemlich guter Ausbeute gewöhnliche Rhamnose ($C_6H_{12}O_5$). Die Doppelbindung verschwindet, an ihre Stelle treten zwei Hydroxylgruppen und lassen die reduzierende Atomgruppierung des Zuckers entstehen. Es kann hiernach kein Zweifel sein, daß die Äthylenbindung sowohl, wie die Haftstelle der furoiden Sauerstoffbrücke an das Kohlenstoffatom 1 zu legen sind, d. h. an das Ende der Kohlenstoffkette, welches nach der Oxydation zu Rhamnose die typischen Zuckerfunktionen übernimmt. Man gelangt also zu folgender Formel IV für das Rhamnal:

¹⁾ E. Fischer, M. Bergmann und A. Rabe, B. 53, 2362 [1920].

²⁾ Wegen des Namens vergl. die Anmerkung auf S. 443.



Vergleicht man sie mit dem danebenstehenden Schema der Rhamnose (V.), so erkennt man, wie durchsichtig nach dieser Formulierung die Oxydation des Rhamnals zum Zucker wird. Für Diacetyl rhamnal folgt ohne weiteres die Formel VII. Seine Entstehung aus Acetobrom-rhamnose wird verständlich, wenn man dem halogenierten Zuckerabkömmling das Strukturbild VI zuweist. Analoge Formeln werden schon lange für die Acetohalogen-glucosen benutzt, und man darf sie trotz der Einwände Nefs¹⁾ noch heute als die beste Interpretation der genetischen Beziehungen betrachten, welche die Acetohalogen-glucosen mit den Pentacetaten des Traubenzuckers und den Alkyl-glucosiden verknüpfen. Ihnen allen schreibt man ja Hydro-furan-Struktur zu. Trotzdem wird man es begrüßen, daß man jetzt in der Umwandlung verschiedener Acetohalogen-zucker in echte Furan-Abkömmlinge, nämlich von Acetobrom-glucose in Glucal und von Acetobrom-rhamnose in Rhamnal, eine gesicherte experimentelle Unterlage dafür hat, daß sie selbst schon die 1.4-Sauerstoffbrücke enthalten. Da die Acetobrom-rhamnose, wie wir jüngst²⁾ berichtet haben, leicht in verschiedene, nicht furoid gebaute Rhamnoside übergeführt werden kann, war hier dieser Nachweis besonders erwünscht.

Mit der Feststellung der Struktur IV war das Rhamnal für uns zum einwandfreien Material geworden, um die Eigenschaften der 2.3-

¹⁾ A. 403, 331 ff. [1913].

²⁾ B. 53, 274 [1920].

Dihydro-furane zu studieren. Das wichtigste Ergebnis unserer Untersuchung ist nun die Tatsache, daß Rhamnal die meisten typischen Aldehyd-Eigenschaften nicht zeigt. Es ist gegen Alkalien recht beständig. Silberlösung wird nicht reduziert, ebenso wenig Fehlingsche Lösung. Damit ist erwiesen, daß die strukturelle Deutung des Glucals als Abkömmling des 2,3-Dihydro-furans nicht ausreicht, um das aldehyd-ähnliche Verhalten der bisher beschriebenen Glucal-Präparate zu erklären.

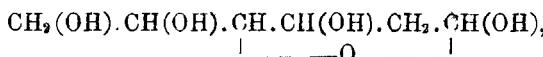
Hiernach erhob sich für uns nur umso klarer die Frage, ob denn Glucal überhaupt die Struktur eines Dihydro-furans (II.) besitzt oder ob, falls dies zutrifft, Gründe besonderer Art die von Fischer festgestellten Aldehyd-Eigenschaften verursacht haben. Unsere weiteren Versuche gaben uns eine unerwartete Antwort; denn es stellte sich bald heraus, daß reines Glucal weder Silberlösung, noch Fehlingsche Lösung reduziert, daß es von Alkalien nicht gebräunt oder verharzt wird und sich bei der Hydrazonprobe negativ verhält¹⁾. Das für diese Versuche verwendete Glucal haben wir uns aus dem krySTALLisierten Triacetat durch Abspaltung der Acetyle mit absolut-methylalkoholischem Ammoniak bereitet, wobei das nebenher gebildete Acetamid nachträglich unter 0,1 mm Druck wegsublimiert wurde. Daß derart hergestelltes Glucal viel reiner als die früher beschriebenen Präparate war, ging schon aus seiner hohen Bromzahl und der guten Ausbeute bei der Rückverwandlung in Triacetylglucal hervor. Aber in jüngster Zeit ist es uns sogar gelungen, unser Glucal zu krySTALLisieren und damit den wichtigsten Vertreter dieser interessanten Körperklasse in analysenfähigen Zustand zu bringen. Wir haben mit dem krySTALLisierten Präparat die zuvor besprochenen Reaktionen wiederholt und dabei unsern Befund bestätigt erhalten, daß Glucal sich wie ein ungesättigtes Furanderivat, nicht aber wie ein Zucker oder Aldehyd verhält.

Wenn im Gegensatz dazu Glucal-Präparate, die aus dem Triacetat nach der ursprünglichen Vorschrift durch Baryt-Verseifung²⁾ herge-

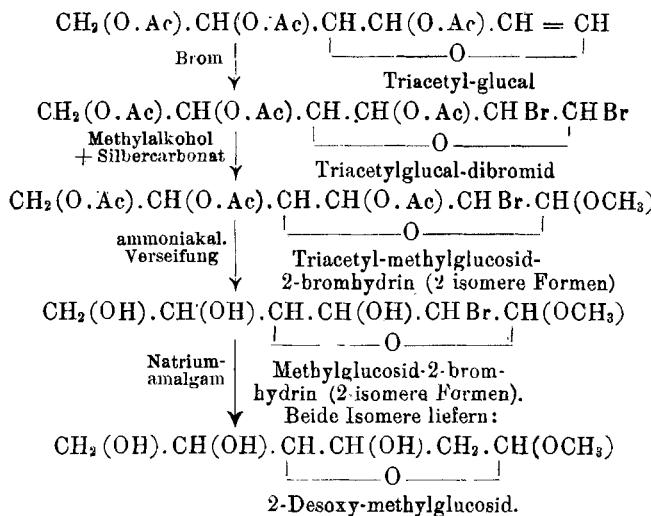
¹⁾ Damit entschwinden die sachlichen Unterlagen, welche bei der Namengebung des Glucals bestimmend waren. Man könnte deshalb daran denken, Bezeichnungen wie Glucal, Lactal, Cellobial aufzugeben, die falsche Vorstellungen über die chemische Natur der zugrundeliegenden Stoffe erwecken könnten. Weil aber eine Änderung der bereits in Hand- und Lehrbücher übergegangenen Bezeichnungen eine erhebliche Verwirrung mit sich bringen müßte, behalten wir dennoch die alten Namen bei und haben sogar noch das zuvor besprochene Reduktionsprodukt der Rhamnose nach demselben Prinzip Rhamnal benannt.

²⁾ Emil Fischer, B. 47, 203 [1914].

stellt sind, auf alle Aldehydproben positiv antworten, so hängt das mit ihrer geringen Reinheit zusammen. Sie enthalten nämlich in erheblicher Quantität Beimengungen reduzierender Stoffe. Es ist uns gelückt, einen von diesen Begleitstoffen abzutrennen und seiner Natur nach aufzuklären. Bei der Untersuchung einer Probe Baryt-Glucal¹⁾ — eines Originalpräparates von den früheren Glucal-Arbeiten — erhielten wir in ansehnlicher Menge ein schön krystallisiertes Benzyl-phenyl-hydrazon. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{13}H_{24}O_4N_2$. Ihm liegt eine Verbindung $C_6H_{12}O_5$ zugrunde, also ein Stoff, der sich vom Traubenzucker durch den Mindergehalt von 1 Atom Sauerstoff unterscheidet. Es ist die 2-Desoxy-glucose (= 2-Desoxy-mannose),



deren Methylderivat wir jüngst auf folgende Weise aus Triacetyl-glucal bereitet hatten:

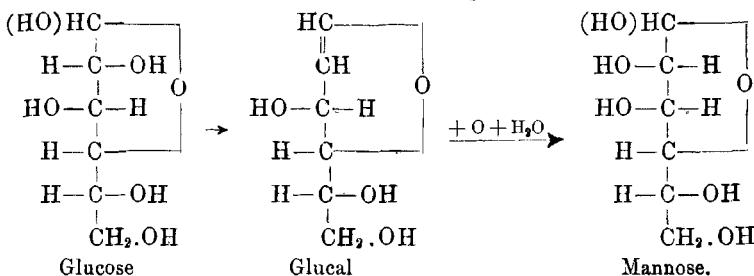


Aus dieser letzten glucosid-artigen Verbindung haben wir jetzt durch milde Hydrolyse mit Salzsäure das Methyl entfernt und die entstandene freie 2-Desoxy-glucose in das Benzyl-phenyl-hydrazen verwandelt. Es stimmt in Krystallform, Schmelzpunkt, Löslichkeit, Drehung völlig überein mit dem eben besprochenen Hydrazen aus

¹⁾ So möchten wir im folgenden der Einfachheit wegen die Glucal-Präparate nennen, welche nach der früheren Vorschrift durch Barytverseifung hergestellt sind.

Baryt-Glucal, ebenso die Acetate beider Hydrazone. Im Baryt-Glucal findet sich demnach 2-Desoxy-glucose¹⁾. Sie verdankt ihre Entstehung einer Umwandlung des Glucal-Komplexes, die während der Baryt-Verseifung des Triacetats eingeleitet wird und letzten Endes auf eine Wasseranlagerung hinauskommt. Wir hoffen, bald näheres über den interessanten Vorgang mitteilen zu können, und verzichten darum vorerst auf seine theoretische Besprechung.

Nach allem Bisherigen konnte kaum mehr ein Zweifel an der Struktur des Glucals sein. Völlige Sicherheit konnte aber auch hier nur die Oxydation geben, die wir in anderm Zusammenhang ausgeführt haben, deren Ergebnis aber schon hier mitgeteilt werden möge. Behandelt man Glucal genau so, wie es zuvor beim Rhamnal geschildert wurde, mit Benzopersäure, so entsteht Mannose. Der Prozeß verläuft so glatt, daß wir mehr als 80 % des theoretisch möglichen Betrages an dem charakteristischen *d*-Mannose-phenylhydrazon isolieren konnten. Die reichliche Entstehung des Zuckers bedeutet nicht nur den endgültigen Beweis für die Richtigkeit der Dihydrofuran-Formel des Glucals, sondern vermittelt auch einen neuen gangbaren Weg vom Traubenzucker zur epimeren Mannose:

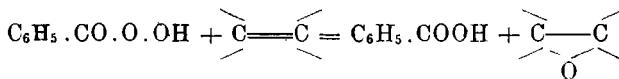


Das Glucal bildet dabei die Zwischenstufe, welcher die konfigurative Verschiedenheit von Glucose und Mannose fehlt. Wenn dann bei der Oxydation die Asymmetrie des Kohlenstoffatoms 2 wiedergeschaffen wird, so ist damit die Gelegenheit zur gleichzeitigen Bildung von Glucose und Mannose geboten. Die überwiegende Entstehung der letzteren zeigt aber, daß die eine der beiden räumlichen Möglichkeiten stark bevorzugt wird.

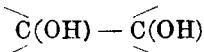
Die Einwirkung der Benzopersäure auf Äthylen-Abkömmlinge vollzieht sich gewöhnlich so, daß die Doppelbindung durch eine

¹⁾ Der Nachweis der Desoxy-glucose ist bisher nur an älteren Glucal-Präparaten geführt worden. Sie haben wahrscheinlich außer Desoxy-glucose noch andere reduzierende Stoffe enthalten, und das dürfte in noch erheblicherem Maße bei frisch bereitetem Baryt-Glucal der Fall sein.

Sauerstoffbrücke zwischen den beiden beteiligten Kohlenstoffatomen ersetzt wird. Es entstehen also nach dem Schema:

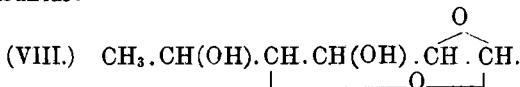


äthylenoxyd-artige Körper, die durch Wasser in 1.2-Glykole

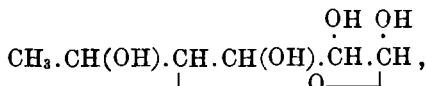


verwandelt werden können¹⁾.

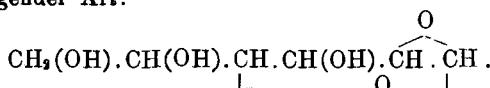
Dementsprechend entsteht aus dem Rhamnal zunächst ein Stoff folgender Struktur:



Ein solches Gebilde mit zwei Sauerstoffbrücken am gleichen Kohlenstoffatom ist offenbar wenig stabil und nimmt noch erheblich leichter als Äthylenoxyd Wasser auf: der Anhydrozucker (VIII.) geht in Rhamnose,



über. Ebenso führt die Oxydation des Glucals über eine Anhydromannose folgender Art:



Nach den neuesten Ansichten Pictets²⁾ müßte sie raumisomer, aber strukturidentisch mit seinem Glucosan sein.

Versuche.

Diacetyl-rhamnal (VII.).

Für die Gewinnung der Acetobrom-rhamnose diente Rhamnose, die wir wiederum der Güte des Hrn. Dr. R. Geigy in Basel verdanken.

Die Reduktion der Acetobrom-rhamnose mit Zink und Essigsäure unterscheidet sich dadurch von der Darstellung des Triacetyl-glucals,

¹⁾ Nikolaus Prileschajew, B. 42, 4811 [1909]. Die Oxydation solcher Äthylenderivate, welche an einem der ungesättigten Kohlenstoffatome sauerstoff- oder stickstoff-haltige Gruppen tragen, mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd-Abkömmlingen scheint bisher noch nicht untersucht worden zu sein. Wir wollen sie darum auch an einfacheren Beispielen erproben.

²⁾ A. Pictet und B. Castan, Helv. Chim. Acta 3, 645 [1920].

daß hier der Erfolg sehr stark von der Reaktionstemperatur abhängt. Bei 20° erhält man gewöhnlich so gut wie gar kein Rhamnal-Derivat. Aber schon, wenn man bei 0° arbeitet, ist der Verlauf befriedigender. Wir verfahren meist folgendermaßen:

Zur eisgekühlten Lösung von 50 g Acetobrom-rhamnose in 500 ccm 50-proz. Essigsäure fügt man 100 g Zinkstaub auf einmal und schüttelt 2½,—3 Stdn. bei —10 bis —15°, bis alles Halogen abgespalten ist. Dann wird filtriert, mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und mit insgesamt 500 ccm Chloroform viermal ausgeschüttelt. Die gesammelten Chloroform-Auszüge werden erst mit Bicarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen und, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand ist ein Gemisch, das zum Teil krystallisiert. Um daraus das Rhamnal-diacetat abzuscheiden, unterwirft man das Ganze der Destillation im Hochvakuum. Bei 0.3—0.5 mm und einer Badtemperatur von 100—120° geht das Diacetat als farblose Flüssigkeit von der Konsistenz des Olivenöls über. Ausbeute gewöhnlich 16—18 g, entspr. 54—55 % der Theorie. Im Destillierkolben verbleibt dabei ein beträchtlicher Rückstand, der in der Hauptsache aus β -Triacetyl-rhamnose¹⁾ besteht.

Für die Analyse wurde das Diacetyl-rhamnal noch mehrmals im Hochvakuum destilliert.

0.1443 g Sbst.: 0.2947 g CO₂, 0.0876 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₅ (214.16). Ber. C 56.06, H 6.59.

Gef. » 56.21, » 6.79.

Ein dreimal destilliertes Präparat zeigte bei der optischen Untersuchung:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+10.38^\circ \times 3.5563}{1 \times 1.526 \times 0.3824} = +63.25^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Nach fünfmaliger Destillation war:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+10.48^\circ \times 2.8526}{1 \times 1.526 \times 0.3090} = +63.4^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Bei der Titration mit Brom verbrauchten 1.1156 g Diacetat 20.43 ccm einer Chloroformlösung, die im ccm 0.0402 g Brom enthielt, während 20.72 berechnet waren, d. h. es wurden 0.8212 g Brom addiert, statt 0.8329 g.

In dem entstandenen Dibromid war ein Teil des Halogens sehr reaktionsfähig und ließ sich bei der Behandlung mit Silbercarbonat und Methylalkohol durch Methoxyl ersetzen. Das vermutlich entstandene Diacetat des Methyl-rhamnosid-2-bromhydrins C₄H₈O₉.CHBr.CH(OCH₃) konnte unschwer in schön ausgebildeten

¹⁾ E. Fischer, M. Bergmann und A. Rabe, B. 53, 2362 [1920].

Krystallen erhalten werden. Wir haben aber vorerst auf seine genauere Untersuchung verzichtet.

Diacetyl-rhamnal löst sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, selbst in Petroläther leicht auf. Von Wasser wird es nur wenig aufgenommen. Sein Geschmack ist widerlich bitter. Es addiert Brom und Chlor, dagegen nicht Jod. Nach alkalischer Verseifung reduziert es Fehlingsche Lösung. Gegen Säuren ist es sehr empfindlich und wird davon rasch unter Dunkelfärbung zersetzt. Ein mit dem Diacetat getränkter Fichtenspan färbt sich in Salzsäuredämpfen sofort tief dunkelgrün. Beim Kochen mit Wasser wird eine Acetylgruppe abgespalten:

0.7473 g wurden mit der 20-fachen Wassermenge 20 Min. zum Kochen erhitzt. Zur Neutralisation waren jetzt 34.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge erforderlich, während sich für ein Mol. Essigsäure 34.88 ccm berechnen.

Die Abspaltung des Acetys ist aber von einer tiefergehenden Veränderung des Restmoleküls begleitet.

Rhamnal (IV.).

Werden 10 g Diacetyl-rhamnal mit der Lösung von 20 g reinem krystallisierten Baryt (fast 6 Mol.) in 100 ccm Wasser geschüttelt, so verschwindet das ölige Acetat schon nach kurzer Zeit, aber währenddessen beginnt sich die Flüssigkeit auch schon gelb zu färben. Man bewahrt noch 15 Stdn. bei $5-10^\circ$ auf, sättigt dann die jetzt dunkelbraune Lösung mit Kohlensäure und filtriert nach Erwärmen auf 60° . Das klare Filtrat wird unter verminderter Druck verdampft und dreimal mit je 100 ccm warmem Alkohol ausgelaugt. Die vereinigten Auszüge enthalten das Rhamnal, das nach Verdampfen des Lösungsmittels als von Öl durchsetzte Krystallmasse zurückbleibt. Es läßt sich durch Destillation von 1—2 mm Druck aus einem Bad von $120-140^\circ$ als farblose Krystallmasse erhalten. Dabei muß man aber durch passende Kühlung dafür sorgen, daß nicht durch Sublimation Verluste entstehen. Da dem destillierten Präparat meist noch ein schwacher, brenzlicher Geruch anhaftet, krystallisiert man zweckmäßig noch aus der 3—4-fachen Menge Benzol um. Die Ausbeute an ganz reinem Präparat beträgt 55—65 % der Theorie.

0.1502 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 getrocknet): 0.3052 g CO_2 , 0.1059 g H_2O .

$C_6H_{10}O_3$ (130.11). Ber. C 55.36, H 7.75.
Gef. » 55.42, » 7.89.

Das Analysenpräparat diente für die optische Untersuchung:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+4.67^\circ \times 1.9038}{1 \times 1.016 \times 0.1922} = +45.5^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Noch zweimal aus Benzol krystallisiert, zeigte es:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+4.69^\circ \times 1.8866}{1 \times 1.016 \times 0.1921} = +45.3^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Rhamnal bildet millimeterlange, schneeweisse, spießige Nadeln, die zu Konglomeraten verwachsen sind, oder auch flache Prismen. Es schmilzt bei 74—75°, nachdem schon bei 71° schwaches Sintern eingetreten ist. Die Schmelze krystallisiert beim Erkalten wieder. Rhamnal löst sich leicht in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol, Pyridin und Essigester, etwas schwerer in Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther. Es schmeckt kühlend und bitter.

Gegen Alkalien scheint Rhamnal ziemlich beständig und färbt sich erst beim Kochen schwach gelb. Viel empfindlicher ist es gegen stärkere Säuren, von denen es unter Abscheidung eines orange gefärbten ätherlöslichen Öles von eigenartigem Geruch zersetzt wird. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180—190° tritt keine bemerkbare Veränderung ein, erst bei 200° erfolgt Zersetzung. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert, Fuchsin-schweflige Säure nur recht langsam gerötet. Ein mit Rhamnal-Lösung befeuchteter Fichtenspahn färbt sich in Salzsäuredämpfen sofort dunkelgrün. Chlor, Brom und selbst Jod werden addiert.

Wir haben den Versuch mit Brom quantitativ durchgeführt mit folgendem Ergebnis:

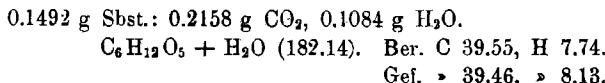
0.4371 g Rhamnal verbrauchten 0.5265 g Br (als Chloroform-Lösung mit 0.04 g Halogen. im ccm angewandt), während 0.5370 g berechnet sind.

Verwandlung von Rhamnal in Rhamnose.

Während Diacetyl-rhamnal von Benzopersäure bei 0° kaum angegriffen wird, lässt sich Rhamnal damit leicht oxydieren. Die Persäure kam in Form einer Essigester-Lösung von bekanntem Gehalt zur Anwendung.

Die auf 0° abgekühlte Lösung des Rhamnals in etwas Essigester wird mit einem kleinen Überschuss der Benzopersäure-Lösung (auf 1 Mol. Rhamnal etwas über 1 Mol. Persäure), die ebenfalls gekühlt ist, versetzt und das Ganze unter weiterer Eiskühlung aufbewahrt. Schon nach wenigen Minuten tritt Entmischung durch Abscheidung einer farblosen, ölichen Flüssigkeit ein. Sie enthält die gebildete Rhamnose, welche sich alsbald in glasglänzenden Krystallen abscheidet, wenn man impft. Andernfalls tritt die Krystallisation nach mehrstündigem Stehen bei 0° ein. Man saugt dann ab und wäscht mit Aceton. Aus 3.5 g Rhamnal erhält man 3.7 g Rhamnose-Hydrat, das entspricht etwa 75 % der Menge, die bei quantitativer Umwandlung des Rhamnals hätte entstehen können.

Vor der Analyse wurde kurze Zeit bei 1 mm über Schwefelsäure aufbewahrt.



Die wäßrige Lösung zeigte sehr starke Mutarotation. 12 Min. nach der Auflösung war:

$$[a]_D^{20} = \frac{+ 0.10^\circ \times 1.7376}{1 \times 1.001 \times 0.1795} = + 0.95^\circ.$$

Der Endwert lag bei:

$$[a]_D^{20} = + 7.94^\circ.$$

Das entspricht ganz den bekannten Zahlen für das Monohydrat der Rhamnose und zeigt, daß schon das Rohprodukt der Oxydation recht rein ist. Auch die anderen Eigenschaften — die unscharfe, bei 85—92° liegende Schmelztemperatur, die reduzierende Wirkung auf Fehlingsche Lösung, das Verhalten gegen Alkalien, die Löslichkeit — ließen keinen Zweifel an der Natur unseres Präparates.

Krystallisiertes Glucal (II.).

Für die Gewinnung von reinem Glucal ist die Abspaltung der Acetyle aus dem Triacetat mittels Ammoniak der Baryt-Verseifung vorzuziehen. Nicht nur weil sie in der Ausführung bequemer ist, sondern weil sie mit quantitativer Ausbeute ein reines Produkt liefert, das frei ist von reduzierenden Beimengungen¹⁾. Läßt man nämlich die Base in absoluter Methylalkohol-Lösung auf Glucal-triacetat einwirken, so wird die Essigsäure nicht als solche, sondern in Form von Acetamid abgespalten. Es genügt dann, die Base und das Lösungsmittel zu verdampfen und das Acetamid im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur weg zu sublimieren, um als Rückstand ein Glucal-Präparat zu behalten, das unschwer krystallisiert.

5 g Triacetyl-glucal werden mit der 10-fachen Menge wasserfreiem Methylalkohol übergossen, der zuvor bei 0° mit trocknem Ammoniakgas gesättigt ist. Sofort erfolgt völlige Lösung. Man bewahrt sie über Nacht bei Zimmertemperatur auf, verdampft unter verminderter Druck das Lösungsmittel und erhitzt den zurückbleibenden farblosen Sirup bei 0.1—0.3 mm 4—6 Stdn. in einem Bad von 100—105°. Der hinterbleibende glasklare, zähe Rückstand soll dann frei von Stickstoff sein. Beim Reiben mit dem Glasstab beginnt er bald zu krystallisieren, besonders wenn man Impfkrystalle einträgt. Bei

¹⁾ Die Bildung reduzierender Nebenprodukte scheint auch auszubleiben, wenn man statt mit wäßrigen mit alkoholischen Alkalien arbeitet.

gut verlaufener Operation und wenn man sorgfältig Feuchtigkeit ausschließt, erstarrt schließlich alles krystallinisch. An der Luft zieht das krystallinische Glucal rasch Wasser an und zerfließt. Ebenso zerfließt es in den meisten Lösungsmitteln, besonders wenn sie Wasser enthalten. Am besten eignet sich zur Umkrystallisierung noch Chlor-
esigsäure-äthylester, aber auch hier mißlang die Operation häufig.

Übrigens ist schon das Rohprodukt recht rein, wie folgende Analyse zeigt, für welche längere Zeit im Hochvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet war.

0.1547 g Sbst.: 0.2796 g CO₂, 0.0935 g H₂O.
C₆H₁₀O₄ (146.11). Ber. C 49.30, H 6.90.
Gef. ▶ 49.31, ▶ 7.13.

Für die Bestimmung der Bremzahl wurde in etwas trocknem Methylalkohol gelöst, mit überschüssiger Bromlösung in Chloroform von bekanntem Gehalt (1 ccm = 0.04 g Br) versetzt und der Überschuß des Halogens nach 10 Min. zurücktitriert. 0.5760 g krystallisiertes Präparat verbrauchten so 0.6378 g Halogen, statt der berechneten 0.6302 g.

Zur Untersuchung des Drehungsvermögens diente die wäßrige Lösung der Analysensubstanz:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-0.74^0 \times 2.1111}{1 \times 1.027 \times 0.2128} = -7.2^0 \text{ (in Wasser).}$$

Wir bemerken aber ausdrücklich, daß die Bestimmung mit einem nicht umkrystallisierten Glucalpräparat ausgeführt wurde.

Das getrocknete Analysenpräparat schmolz gegen 60° zu einem von Blättchen durchsetzten farblosen Sirup, der häufig beim Erkalten freiwillig wieder erstarrte. Glucal krystallisiert in Nadeln oder bildet auch derbere, vielseitige Gebilde. Es schmeckt schwach kühlend bitter. Löst sich leicht in Wasser, Methyl-, Äthyl-, Amyl- und Propylalkohol, Pyridin, Aceton, warmem Phenol, Eisessig und Aceton, Acetaldehyd, dagegen sehr schwer in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Von warmem Chlor-essigester wird es reichlich aufgenommen und fällt beim Erkalten je nach dem Gehalt der Lösung erst ölig oder allmählich krystallinisch aus. Fehlingsche Lösung wird höchstens in Spuren reduziert, ammoniakalische Silberlösung in der Wärme kaum gefärbt. Brom wird, wie schon erwähnt, rasch addiert. Beim Erwärmen mit Alkali tritt höchstens eine geringe gelbe Färbung ein. Ein mit Glucalösung befeuchteter Fichtenspan färbt sich, genau so wie es bei Baryt-Glucal beschrieben ist, lebhaft grün, wenn man ihn in Salzsäuredämpfe bringt. Auch bezüglich des Verhaltens gegen Säuren ist den Beobachtungen am Baryt-Glucal kaum etwas hinzuzufügen; reines Glucal ist ebenfalls sehr empfindlich gegen Säuren und wird davon rasch unter Abscheidung grüngrauer Flocken zersetzt. Gleichzeitig tritt ein eigen-

artiger Geruch auf. Ist die Glucallösung verdünnt, so bemerkt man nur eine starke dunkle Färbung. Bewahrt man Glucal mit sehr verdünnter Salzsäure einige Zeit auf, so tritt allmählich zunehmendes Reduktionsvermögen für Fehlingsche Lösung auf. Bei der Behandlung mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid wird das Triacetat in einer Ausbeute von mehr als 80 % zurückhalten, während sie bei Baryt-Glucal naturgemäß recht gering ist.

Umwandlung von Glucal in Mannose.

Wie schon in der Einleitung mitgeteilt, geht Glucal bei der Oxydation mit Benzopersäure in Mannose über. Wir haben den Zucker der Einfachheit wegen durch sein Phenylhydrazon identifiziert und der Menge nach annähernd bestimmt, und konnten uns um so eher damit begnügen, als die Entstehung und Eigenschaften des Hydrazons so charakteristisch sind, daß eine Verwechslung mit anderen Zuckern nicht in Frage kommen kann.

Wir haben den Versuch zuerst mit Baryt-Glucal ausgeführt. Eine etwa 10-proz. wäßrige Lösung, deren Gehalt an Glucal durch Brom-Titration ermittelt war, wurde mit einem mäßigen Überschuß einer Lösung von Benzopersäure in Essigester 3 Stdn. bei 0° geschüttelt und dann der wäßrige Teil mit einer Lösung von Phenylhydrazin in 50-proz. Essigsäure versetzt. Schon nach wenigen Minuten begann das Mannose-phenylhydrazon sich als stark gelbrot gefärbter Niederschlag abzuscheiden. Er wurde nach 2 Stdn. abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und aus der 70-fachen Menge heißem Wasser umkristallisiert. Aus 0.72 g Glucal wurden so 0.9 g Hydrazon erhalten, entspr. 68 % der theoretisch möglichen Menge.

Ein viel reineres Produkt in noch etwas besserer Ausbeute erhielten wir aus einem Glucal-Präparat, das aus dem Triacetat mit Ammoniak bereitet war. Und der Versuch gestaltete sich besonders einfach, als wir auf die Trennung des freien Glucals von dem nebenher gebildeten Acetamid verzichteten und folgendermaßen arbeiteten:

Die Lösung von 3 g Glucal-triacetat in 40 ccm Methylalkohol wurde bei 0° mit Ammoniakgas gesättigt und 24 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Der jetzt beim Verdampfen unter verminderterem Druck erhaltene farblose Sirup wurde ohne weiteres mit Persäurelösung behandelt. Als nach Beendigung der Reaktion zur wäßrigen Schicht eine Lösung von 2 g Phenylhydrazin in 10 ccm Essigsäure von 50 % gesetzt wurde, fiel das Hydrazon bald als ganz farbloser Niederschlag aus, dessen Menge nach 2 Stdn. 2.4 g betrug, entspr. 81 % der Menge, die aus dem Triacetyl-glucal bei quantitativer Umsetzung und Abscheidung hätte erhalten werden können.

Das Rohprodukt war schon recht rein und zeigte den richtigen Schmp. 197—201°, der sich nicht änderte, als unser Produkt mit einem aus Mannose¹⁾ erhaltenen Vergleichspräparat gemischt wurde.

¹⁾ aus Steinnuß.

Für die Analyse wurde aus Wasser krystallisiert.

0.1643 g Sbst.: 15.0 ccm N (21°, 764 mm üb. 33-proz. KOH.)

Für Mannose-phenylhydrazon $C_{12}H_{18}O_5N_2$ (270.22)

Ber. N 10.37. Gef. 10.50.

Für die optische Untersuchung diente eine etwa $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung in trocknem Pyridin:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+0.28^0 \times 9.8828}{2 \times 0.9792 \times 0.0518} = +27.3^0.$$

Behrend und Hofmann¹⁾ fanden für Mannose-phenylhydrazon im gleichen Lösungsmittel $+26.66^0$ und $+28.02^0$.

2-Desoxyglucose-benzylphenylhydrazon aus Baryt-Glucal.

Fischer hat angegeben, daß Glucal mit Phenyl-hydrazin, Brom-phenyl-hydrazin und Benzyl-phenyl-hydrazin in der Wärme ölige hydrazoneartige Verbindungen gibt.²⁾. Wir haben unschwer ein schön krystallisiertes Benzylphenyl-hydrazon erhalten, als wir die Hydrazinbase bei gewöhnlicher Temperatur auf ein Glucal-Präparat einwirken ließen, das uns von früheren Versuchen noch zur Verfügung stand und durch Barytverseifung bereitet war.

3 g eines sirupösen Glucal-Präparates, das nach der ursprünglichen Vorschrift³⁾ hergestellt und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt war und bis auf eine geringe Gelbbraunfärbung alle dort angegebenen Eigenschaften zeigte, wurde in 15 ccm Alkohol von 80 % gelöst, 4 g frisch destilliertes *asymm.* Benzyl-phenyl-hydrazin zugefügt und das Gemisch 12 Stdn. bei 15—20° aufbewahrt. Während dieser Zeit hatten sich millimeterlange, lanzettförmige, zentrisch angeordnete Nadeln in beträchtlicher Menge abgeschieden. Eine zweite Portion konnte aus der Mutterlauge bei längerem Stehen in offener Schale erhalten werden, so daß die Gesamtausbeute 1.7 g betrug. Nach einmaliger Krystallisation aus etwa der 50-fachen Menge Essigester war das Präparat ganz rein.

0.1395 g Sbst. (bei 100° und 11 mm getr., : 0.3398 g CO_2 , 0.0905 g H_2O . — 0.1624 g Sbst.: 11.35 ccm N (16°, 763 mm, üb. 33-proz. KOH).

$C_{19}H_{24}O_4N_2$ (344.3) Ber. C 66.25, H 7.03, N 8.14.

Gef. \blacktriangleright 66.46, \blacktriangleright 7.26, \blacktriangleright 8.19.

Für die optische Untersuchung diente die Lösung in Methylalkohol. Da dieselbe wegen der geringen Löslichkeit des Hydrazons sehr verdünnt war, ist die Genauigkeit natürlich eine begrenzte.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+0.08^0 \times 8.0562}{2 \times 0.7970 \times 0.0526} = +7.7^0 \text{ (in Methylalkohol).}$$

¹⁾ A. 366, 286 [1909].

²⁾ Emil Fischer, B. 47, 197, 204 [1914]. ³⁾ ebenda.

Das Hydrazon schmilzt bei ziemlich raschem Erhitzen von 157—158° (unkorr.) unter anfangs geringer Gelbfärbung und Gasentwicklung. Es zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln aus. Methyl- und Äthylalkohol lösen aber in der Wärme ziemlich reichlich, und von heißem Essigester ist etwa die 50-fache Menge erforderlich.

Um noch einen weiteren Vergleichspunkt mit dem auf anderem Wege gewonnenen Präparat zu haben, verwandelten wir noch eine Probe des Hydrazons mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin in das Tetracetat. Es wurde durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser mit quantitativer Ausbeute abgeschieden und das krystallinische Rohprodukt durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther gereinigt.

0.1777 g Sbst.: 8.3 ccm N (22°, 763 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{27}H_{39}O_8N_2$ (512.41). Ber. N 5.47. Gef. 5.36.

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{+4.18^\circ \times 1.6983}{1 \times 1.536 \times 0.1307} = +35.35^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Das acetylierte Hydrazon bildet meist farblose, harte Krystalle von derben, flächenreichen Formen. Es schmilzt bei 113—114° (unkorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei etwas höherer Temperatur verkohlt. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Benzol, Chloroform, sehr schwer in Petroläther und besonders in Wasser.

2-Desoxyglucose-benzylphenylhydrazon aus 2-Desoxy-methylglucosid-triacetat.

Um die für die Hydrazonbereitung erforderliche 2-Desoxy-glucose zu erlangen, haben wir aus dem 2-Desoxy-methylglucosid-acetat die drei Acetyle und das Methyl in einer Operation durch Erhitzen mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure abgespalten. Und zwar haben wir fürs erste darauf verzichtet, den Desoxy-zucker in Substanz zu isolieren, haben vielmehr das sirupöse Rohprodukt direkt mit Benzyl-phenylhydrazin behandelt.

1.7 g Acetyl-glucosid wurden mit 25 ccm wäßriger $\frac{1}{10}$ -Salzsäure im siedenden Wasserbad erhitzt. Das Acetat schmolz dabei sofort, und es war nötig, durch dauerndes Schütteln dafür zu sorgen, daß das Öl gut in der Flüssigkeit verteilt blieb, bis es ganz gelöst war. Das war nach etwa 20 Min. der Fall, und die Lösung wurde noch ebensolange weiter erhitzt. Sie war dann goldgelb gefärbt, weil sich schon ein geringer Teil der sehr empfindlichen Desoxy-glucose unter dem Einfluß der Säure zersetzt hatte. Jetzt wurde auf 0° abgekühlt, mit Silbercarbonat geschüttelt, filtriert und mit Schwefelwasserstoff das gelöste Silber gefällt. Nach erneuter Filtration wurde unter stark

vermindertem Druck möglichst weit verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgelaugt und diese Lösung wieder verdampft. Es hinterblieb ein kaum gefärbter Sirup, der Fehlingsche Lösung stark reduzierte.

Für die Umwandlung ins Benzyl-phenyl-hydrazon wurde der Sirup in der 10-fachen Menge Alkohol gelöst und mit etwa der berechneten Menge *asymm.* Benzyl-phenyl hydrazin versetzt. Nach einiger Zeit trat eine ölige Trübung auf und bei längerem Stehen schieden sich kleine, kugelige, aber krystallinische Gebilde ab. Nach 24 Stdn. betrug ihre Menge 0.75 g. Zur Reinigung diente auch hier die Krystallisation aus Essigester.

0.1222 g Sbst.: 8.6 ccm N (17°, 767 mm, üb. 33-proz. KOH).
 $C_{19}H_{24}O_4N_2$ (344.3). Ber. N 8.14. Gef. N 8.26.

Der Schmp. (157—158°), der sich nicht änderte beim Mischen des Hydrazons mit dem Vergleichspräparat, und die Löslichkeiten entsprachen genau den Eigenschaften des Hydrazons aus Baryt-Glucal. Dieselbe Übereinstimmung zeigte sich auch im optischen Verhalten, soweit man das bei der starken Verdünnung der benutzten methylalkoholischen Lösung erwarten konnte; denn es ergab sich:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+0.09^\circ \times 3.0472}{2 \times 0.7980 \times 0.0558} = +8.1^\circ \text{ (in Methylalkohol)},$$

gegen den zuvor mitgeteilten Wert von +7.7°.

Das mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin erhaltene Tetraacetat gab folgende Werte:

0.1854 g Sbst. (bei 60° und 0.3 mm über P_2O_5 getr.): 8.8 ccm N (24°, 760 mm, üb. 33-proz. KOH).

$C_{27}H_{32}O_8N_2$ (512.41). Ber. N 5.47. Gef. N 5.34.

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{+3.92^\circ \times 1.7109}{1 \times 1536 \times 0.1241} = +35.2^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid)},$$

während beim Vergleichspräparat 35.35° gefunden war. Der Schmp. 113—114° und die Löslichkeiten des Tetracetats vervollständigten das Bild der Identität mit dem Präparat aus Baryt-Glucal.