

oxydiert. Auf Zusatz von 0.2 g festem NaNO_2 keine Veränderung. Wenn man nun vorsichtig mit Eis versetzte, begann bei einer Konzentration der Schwefelsäure von ungefähr 40% eine Entwicklung von NO_2 unter Bildung grüner, sich schnell bräunlich färbender Flocken, während sich die blaue Lösung entfärbte. Die Flocken lösten sich nach dem Abfiltrieren größtenteils in Benzol, welches während des Verdunstens orangefarbene Krystalle, jedenfalls nitrosiertes Diphenyl-benzidin¹⁾ absetzte.

Lausanne, den 26. November 1921, Organ. Lab. d. Universität.

21. Max Bergmann, Herbert Schotte und Wolfgang Lechinsky: Über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten und ihre Umwandlungen, III.: Über 2-Desoxyglucose (Gluco-desose)²⁾.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 26. November 1921.)

Der Wunsch, die Entstehung und Spaltung der natürlichen Polysaccharide zu begreifen, zwingt zu einer Vertiefung unserer mangelhaften Kenntnisse über den Mechanismus der Glucosid-Bildung im allgemeinen. Die Beobachtungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß die Bildung der Glucoside, wenigstens wenn man sie nach den unvollkommenen Methoden des Laboratoriums erzwingen will, erstaunlich verwickelt verläuft, und daß dabei recht verschiedene Anteile des einzelnen Zuckermoleküls zur Beteiligung an der Reaktion veranlaßt werden³⁾. So ergibt sich fast von selbst das Bedürfnis, einzelne Strukturelemente des Zuckermoleküls herauszugreifen und ihren Einfluß auf den Ablauf glucosidischer Reaktionen zu studieren. Dies geschieht vorerst noch am besten so, daß man diese Gruppen aus dem Zuckermolekül entfernt und das Restmolekül dann den üblichen Bedingungen der Glucosidierung und Glucosid-Spaltung unterwirft.

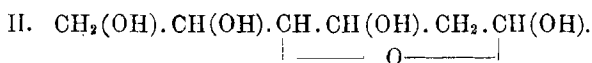
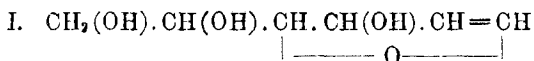
Solche Überlegungen und andere Gründe, von denen weiter unten die Rede sein wird, haben uns veranlaßt, Verfahren zur Darstellung eines Traubenzuckers zu suchen, der dadurch modifiziert ist, daß ihm das am Kohlenstoffatom 2 befindliche Hy-

¹⁾ I. c., S. 2651.

²⁾ Frühere Mitteilungen: B. 54, 440 und 1564 [1921].

³⁾ Das gilt nicht für die kürzlich beschriebene glatte Bildung von Glucosiden aus den Glucal-oxyden. Vorerst ist aber der Anwendungsbereich der Methode noch recht beschränkt; vgl. B. 54, 1564 [1921].

droxyl fortgenommen ist. Den Weg für die Gewinnung dieses Stoffes, der vorerst als 2-Desoxy-glucose bezeichnet werden mag, haben uns unsere Studien am Glucal gewiesen. Es ist bekannt, daß Glucal (I) durch Säuren rasch unter Abscheidung amorpher dunkler Massen zersetzt wird, wie man das auch von anderen Furan-Derivaten kennt. Mäßigt man aber die Einwirkung der Säure, indem man sie verdünnt anwendet und bei niedriger Temperatur arbeitet, so kann man als erstes Produkt ihrer Wirkung ein Hydrat des Glucals in Form der eben erwähnten 2-Desoxy-glucose (II) abfassen:



Ihre Bildung ist eine ganz reichliche. Wir konnten z. B. bei Verwendung von 2-*n*-Schwefelsäure nach einigen Stunden etwa 30% ganz reinen Desoxy-zucker isolieren. Seine Entstehung zeigt, daß die Zersetzung des Glucals durch Säuren nicht, wie man sonst bei Humifizierungen gerne annimmt, mit einer Wasserabspaltung, sondern gerade umgekehrt mit einer Hydratisierung einsetzt.

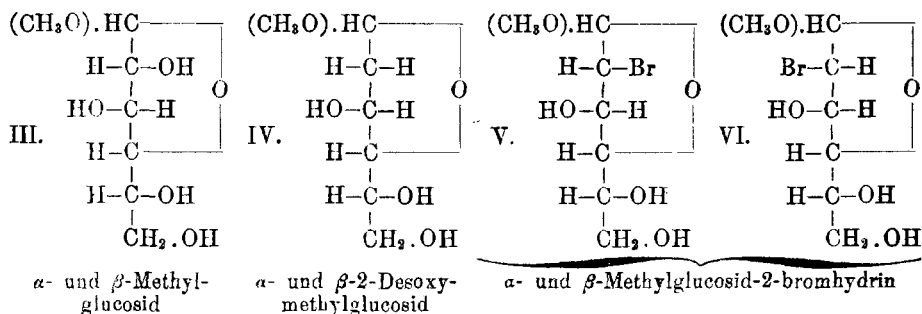
Die leichte Umwandlung des Glucals in Desoxy-glucose macht unsere frühere Beobachtung verständlich, daß Glucal, wenn es nach dem älteren Verfahren¹⁾ durch Baryt-Verseifung seines Triacetats bereitet wird, erhebliche Mengen Desoxy-glucose als Verunreinigung enthalten kann. Allerdings mag es noch fraglich sein, ob unter diesen Umständen der Desoxy-zucker seine Entstehung der komplexen Wirkung des Baryts verdankt oder vielmehr einer Säurewirkung, weil bei der vorgeschriebenen Fällung des Baryts mit Schwefelsäure vorübergehende Acidität des Mediums eintreten kann. Während wir früher bei der Untersuchung des Baryt-Glucals die Desoxy-glucose nur in Form ihres Benzyl-phenylhydrazons nachgewiesen haben, konnten wir sie jetzt unschwer in freiem Zustand gewinnen und außer durch das eben erwähnte Hydrazon noch durch die Verbindungen mit Methyl-phenyl-hydrazin und *p*-Nitrophenyl-hydrazin, sowie ihr Benzoat charakterisieren. Osazone werden, wie es bei der Struktur der Verbindung zu erwarten ist, nicht gebildet.

¹⁾ Emil Fischer, B. 47, 203 [1914]; vgl. M. Bergmann und H. Schotte, B. 54, 440 [1921].

2-Desoxy-glucose schmilzt bei 148°. In wässriger Lösung dreht sie nach rechts; $[\alpha]_D = +46.6^\circ$. Lufttrocken enthält sie kein Krystallwasser. Gegen Fehlingsche Lösung, alkalische Silberlösung, fuchsin-schweflige Säure verhält sich die Verbindung ähnlich wie Traubenzucker. Von Alkalien wird sie in der Wärme unter Gelbfärbung verändert. Bemerkenswert ist aber ihre große Empfindlichkeit gegen Säuren, welche sie, wenn sie nicht zu verdünnt sind, in der Hitze rasch zersetzen unter Abscheidung graugrüner oder dunkler, amorpher Stoffe von eigentümlichem humus-ähnlichem Geruch. Die Reaktion ist so ausgeprägt, daß sie sich zum Nachweis der Desoxy-glucose und zu ihrer Unterscheidung von echten Zuckern eignet. Das Gleiche gilt von einer zweiten Probe, der schönen Grünfärbung von Fichtenholz, welche Lösungen der Desoxy-glucose bei nachträglicher Einwirkung von Chlorwasserstoff-Gas hervorbringen. In diesen Eigentümlichkeiten offenbart sich noch die nahe Verwandtschaft zu den Glucalen und ähnlichen Furan-Derivaten. Man darf voraussetzen, daß es sich dabei nicht um eine Besonderheit der Desoxy-glucose handelt, wird vielmehr dieselbe Säure-Empfindlichkeit und die Fichtenspan-Reaktion auch bei anderen 2-Desoxy-zuckern wiederfinden. Ein Beispiel dafür wird weiter unten noch besonders angeführt werden.

Vor allen bisher darauf untersuchten Zuckern zeichnet sich die Desoxy-glucose durch die Leichtigkeit aus, mit der sie bei Gegenwart von Säuren durch Alkohole in glucosidische Derivate übergeführt wird. Schon die Anwesenheit von kleinen Mengen Essigsäure genügt, um bei 100° in kurzer Zeit Glucosid-Bildung zu bewirken. Arbeitet man mit Methylalkohol, der 0.25—1% Chlorwasserstoff-Gas enthält, so geht die Glucosidierung sogar schon bei Zimmertemperatur in weniger als 15 Min. zu Ende. Man kann dann das Methylderivat in schönen Krystallen gewinnen. Es hat die gleiche Zusammensetzung wie das früher beschriebene 2-Desoxymethylglucosid. ($[\alpha]_D = -48.2^\circ$; Schmp. 122—123°), unterscheidet sich aber von ihm durch den Schmelzpunkt (91—92°) und die starke Rechtsdrehung (+138°). Die Differenz in der Drehung (186°) ist fast gerade so groß, wie zwischen α - und β -Methylglucosid (189°). Wahrscheinlich stehen auch die beiden Desoxy-glucoside in einem ähnlichen Verhältnis und enthalten beide ihre Sauerstoff-Brücke zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4 entsprechend Formel IV. Im Folgenden wird darum das Präparat vom Schmp. 123° und $[\alpha]_D = -48^\circ$ als β -Verbindung bezeichnet, das andere mit Schmp. 92° und $[\alpha]_D = +138^\circ$ als α -Verbindung.

Wir haben bei beiden die Empfindlichkeit gegen saure hydrolytische Mittel bestimmt. Sie ist sehr ähnlich, aber gegenüber α - und β -Methyl-glucosid (III) erheblich gesteigert und ganz dem Verhalten der sogenannten unbeständigen Glucoside vom Typus des γ -Methyl-glucosids von Fischer angenähert. Man kommt damit zu dem Ergebnis, daß das Fehlen des Hydroxyls am Kohlenstoffatom 2 die Glucosid-Spaltung ganz erheblich fördert. Solche Feststellungen machen es wünschenswert, den Ablauf derselben Reaktionen auch bei einfacheren Oxy-aldehyden und Oxy-ketonen quantitativ zu verfolgen.



Bedenkt man andererseits, daß die beiden früher beschriebenen Methyl-glucosid-2-bromhydrine (V und VI) den gleichen Sauerstoff-Ring enthalten und sich nur durch die räumlich verschiedene Stellung des Halogens am Kohlenstoff 2 etwa wie Epimere unterscheiden, so begreift man, daß die Bindungs- und Lösungstendenz glucosidischer Sauerstoff-Brücken außer von der Gliederzahl des Heterocyclus weitgehend von konfigurativen und strukturellen Einflüssen solcher Gruppen abhängen, die nach unseren heutigen Formeln garnicht an der Ringbildung beteiligt zu sein scheinen. Man wird also in den aufgezählten Beobachtungen die eindringliche Warnung erblicken, der mehr oder minder großen Beständigkeit von Sauerstoff-Brücken in Glucosiden, Anhydro-zuckern und wohl auch in Lactonen, eine allzu große Bedeutung für die Entscheidung struktureller Fragen in der Zuckergruppe beizumessen, sofern nicht neben den verglichenen Sauerstoff-Brücken alle anderen strukturellen und räumlichen Momente vollkommen übereinstimmen. Vergleiche solcher cyclischer Hexose- oder Hexonsäure-Derivate mit den entsprechenden sauerstoff-ärmeren Grundtypen scheinen keinen allzu festen Boden unter den Füßen haben.

Nach der üblichen Ansicht, welche die Mutarotation der Zucker mit der Existenz mehrerer cyclischer Halbacetal-Formen in Verbindung bringt, sind bei der Desoxy-glucose alle Vorbedingungen für den Eintritt der Erscheinung gegeben. Dementsprechend wurde ihr Methylderivat, wie erwähnt, in zwei Formen erhalten, und beim Benzoat scheinen ähnliche Verhältnisse zu bestehen. Auch die freie Desoxy-glucose wurde in zwei Formen von ganz verschiedener Drehung erhalten, ohne daß aber in wäßriger Lösung Mutarotation zu beobachten war. Hierüber wird später mehr berichtet werden.

Für die üblichen biologischen Reagenzien, welche zur Untersuchung von Zuckern und Glucosiden gerne herangezogen werden, scheint die geringe strukturelle Differenz des Desoxy-zuckers gegenüber dem Traubenzucker schon ein unüberwindbares Hindernis zu bedeuten. Gewöhnliche Brauerei-Hefe greift 2-Desoxy-glucose nicht an. Vielmehr kann sie unter Verhältnissen, welche beim Traubenzucker rasch völlige Gärung bewirken, auch nach längerem Stehen unverändert zurückgewonnen werden. Ebenso negativ verliefen Versuche mit einer Reihe von Reinzucht-Hefen, deren Rassenamen im Versuchsteil genauer aufgeführt sind. Erinnerung man sich, daß Traubenzucker und Mannose, die sich nur durch die räumliche Anordnung des Hydroxyls am zweiten Kohlenstoffatom unterscheiden, beide leicht vergoren werden und daß sich Fructose genau so verhält, so ergibt sich, daß zwar in diesem Fall die räumliche Anordnung des Hydroxyls in 2 für die Gärbarkeit gleichgültig ist, daß aber die Anwesenheit von Sauerstoff für den Eintritt der Gärung nicht entbehrt werden kann. Das würde verständlich sein, wenn man als erste Phase der Hefe-Gärung eine solche Veränderung der Hexosen annehmen will, an welcher der Sauerstoff am Kohlenstoffatom 2 der Zucker beteiligt ist.

Unser neues 2-Desoxy-methylglucosid wird ebensowenig wie das früher beschriebene Isomere von den Fermenten der Hefe und des Emulsins gespalten. Der negative Ausfall der Versuche kann hier nicht auf das Konto räumlicher Hinderungen gesetzt werden, wie etwa beim Übergang von den Methyl-glucosiden zu Abkömmlingen anderer Hexosen. Denn in unserem Fall gleicht der dem Methylkörper zugrunde liegende Desoxy-zucker, soweit bei ihm räumliche Momente eine Rolle spielen, dem Traubenzucker völlig. Es scheint vielmehr, daß auch den glucosidischen Fermenten ebenso wie den gärungserregenden mit der Entfernung des Hydroxyls

aus Stellung 2 des Traubenzuckers ein wichtiger Angriffspunkt genommen wird.

Schon vor 26 Jahren ist es Kilianis Experimentierkunst gelungen, aus Digitoxin ein zucker-ähnliches Spaltprodukt von der Formel $C_6H_{12}O_4$ zu erhalten, die sogenannte Digitoxose. Sie liefert kein Osazon. Kiliani schreibt ihr mit einem gewissen Vorbehalt die Formel $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$ zu. Von den Eigenschaften der Digitoxose wird als besonders charakteristisch eine sehr schöne Blaufärbung mit eisenhaltiger Schwefelsäure angeführt. Wir verdanken der Güte des Hrn. Kiliani eine Probe seiner Digitoxose und haben festgestellt, daß sie mit unserer Desoxy-glucose die Empfindlichkeit gegen Säuren (schon von Kiliani beobachtet!) und die intensive Fichtenspan-Reaktion teilt¹⁾.

Offenbar gehören beide Stoffe derselben Körperklasse an, und damit ist einwandfrei das natürliche Vorkommen von Verbindungen nachgewiesen, die in naher Beziehung zu den Glucalen stehen. Wir halten es für mehr als wahrscheinlich, daß die Digitoxose nicht etwa die Rolle eines vereinzelt Ausnahmefalles spielt, möchten vielmehr manche Beobachtungen dahin deuten, daß den Desoxy-körpern und ihren Umwandlungsprodukten eine allgemeinere biologische Rolle zukommt. Man wird darum künftig zucker-ähnliche Naturstoffe, die sich bei der Osazonprobe negativ verhalten, zweckmäßig den erwähnten charakteristischen Proben unterwerfen²⁾. In der Reduktion der Zucker zu den Stoffen der Glucal-

1) Wie mir Hr. Kiliani freundlichst mitteilt, ist in der obigen Formel die Stellung des Hydroxyls in 5 nicht sicher erwiesen. Ich bin im Begriff, diese Frage wie auch die konfigurative Natur der Digitoxose gemeinsam mit Hrn. Stefan Ludewig durch Synthese der 2-Desoxy-rhamnose zu prüfen, deren Verwandtschaft mit Digitoxose uns gewiß erscheint; denn die Blaufärbung der Digitoxose bei der Probe von Kiliani wird auch von Rhamnal, dessen Gewinnung ich früher mit Hrn. Schotte beschrieben habe, gegeben und ist auch sonst oft zu beobachten, wenn Rhamnose und ihre Derivate mit starken Säuren in Berührung kommen. Desoxy-glucose gibt unter denselben Versuchsbedingungen keine Blaufärbung. Bergmann.

2) In diesem Zusammenhang darf noch darauf hingewiesen werden, daß auch der von Kiliani durch oxydativen Abbau von Meta- und Para-saccharinsäure erhaltene Trioxy-aldehyd, dem der Entdecker die Formel $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$ zuschreibt, in die Klasse der 2-Desoxy-zucker gehören sollte. Über sein Verhalten gegen Säuren und bei der Fichtenholz-Probe scheint bisher nichts bekannt geworden zu sein.

Gruppe, zu denen die Desoxy-zucker nach ihrem ganzen Verhalten gehören, besitzt der Organismus ein Mittel, um die relativ stabilen Zucker allen jenen weitgehenden Umwandlungen zuzuführen, welche die Glucose in hervorragendem Maße auszeichnen. Wir hoffen, über solche Umwandlungen, die teilweise schon in der letzten Mitteilung angedeutet sind¹⁾, bald mehr berichten zu können.

Man könnte geneigt sein, Stoffe von der Natur der Desoxy-glucose und der Digitoxose noch als Zucker zu bezeichnen, und wir benutzen darum die Gelegenheit zu einer Bemerkung über die Definition der Zuckerarten. Es erscheint uns am zweckmäßigsten, als Grundlage der Begriffsbestimmung — neben den bekannten Reaktionen mit Alkalien, mit Reduktionsmitteln usw. — vor allem die Fähigkeit zur Bildung cyclischer gemischter Acetale (Glucoside) und zur Osazonbildung zu benutzen. Da die neueren Erfahrungen am Glykolaldehyd²⁾ seine Fähigkeit zur Bildung typischer Glucoside erwiesen und damit gezeigt haben, daß er allen eben aufgezählten Forderungen genügt, fassen wir ihn als den einfachsten Zucker auf, und definieren die einfachen Zucker als Aldehyd-alkohole und Keton-alkohole mit offener Kohlenstoffkette und einem oder mehreren Hydroxylen, von denen mindestens eines in direkter Nachbarschaft zum Carbonyl steht. Digitoxose und Desoxy-glucose sind demnach nicht mehr als eigentliche Zucker anzusprechen, und sie teilen diese Rolle mit anderen, noch einfacheren Oxy-aldehyden und Oxy-ketonen, z. B. mit Lipp's δ -Aceto-*n*-butylalkohol³⁾ oder Helferich's γ -Oxy-aldehyden⁴⁾, die zwar auch cyclisch gebaut sind und glucosid-artige Derivate liefern⁵⁾, aber nicht mehr Osazone bilden können. Da in künftigen Arbeiten noch häufiger von den 2-Desoxy-zuckern die Rede sein dürfte, scheint es uns zweckmäßig, ihre langatmige Bezeichnung etwas zu vereinfachen und solche Namen für sie anzuwenden, welche die nahe Beziehung zu den Zuckern noch andeuten. Sie sollen so gebildet werden, daß zwischen dem Stammwort des Zuckers, welcher als sauerstoff-reichere Muttersubstanz angesehen

1) B. 54, 1564 [1921].

2) M. Bergmann, E. Miekeley, B. 54, 2150 [1921].

3) Lipp, B. 18, 3280 [1885]; A. 289, 181 [1896].

4) vgl. z. B. B. 54, 2640 [1921].

5) Über das Methylderivat des Aceto-butylalkohols soll demnächst gemeinsam mit Hrn. Miekeley berichtet werden. Es ist das erste 1,5-Glucosid. Ein zweites haben wir aus dem Anhydrid des Hexandiol-(3,6)-ons-(2) (vgl. B. 54, 2157 [1921]) erhalten. Ihre Untersuchung hat uns weitere Bestätigungen des weiter oben über die wechselnde Stabilität glucosidischer Ringgebilde Gesagten geliefert.

werden kann (z. B. »Gluco«) und die charakteristische Endung aller Zucker (»ose«) die Silbe »des« eingeschoben wird. Das Reduktionsprodukt des Traubenzuckers nennen wir demnach fortan meist nicht mehr 2-Desoxy-glucose sondern lieber »Glucodesose«. Dabei kann ebensowenig wie bei den Bezeichnungen »Glucal« und »Glucosazon« die Tatsache stören, daß die zugrunde liegenden Stoffe ebensogut von der Mannose abgeleitet werden könnten wie vom Traubenzucker.

(Glucodesose (2-Desoxy-glucose) (II)).

Die Verbindung entsteht aus Glucal unter der Einwirkung von verd. Säuren bei Zimmertemperatur. Wesentlich ist dabei die Anwendung von reinem Glucal, das nach der kürzlich gegebenen Vorschrift¹⁾ aus dem Triacetat erhalten werden kann. Man kann dann leicht beobachten, wie die anfangs auf Fehlingsche Lösung wirkungslose Flüssigkeit rasch zunehmendes Reduktionsvermögen bekommt, das nach 8 Stdn. seinen Höhepunkt erreicht, weil jetzt große Mengen Glucodesose vorhanden sind. Für ihre Gewinnung haben wir anfangs den Umweg über das Benzyl-phenyl-hydrazon eingeschlagen, das wir erst reinigten und dann mit Benzaldehyd wieder spalteten. Als wir erst einmal über Krystalle verfügten, konnten wir aber den Desoxy-zucker auch direkt abscheiden, und diese Art zu arbeiten ist am bequemsten.

50 g Triacetyl-glucal werden in der früher²⁾ erwähnten Weise mit methylalkoholischem Ammoniak verseift, nach dem Verdampfen das Acetamid im Hochvakuum größtenteils entfernt und der Rückstand mit 250 ccm 2-n. Schwefelsäure gelöst. Nach 8-stündigem Stehen bei 0° wird aus der graugrün gefärbten Flüssigkeit die Mineralsäure mittels Baryts (die letzten Anteile mit Bariumcarbonat) entfernt und die filtrierte Flüssigkeit im Vakuum zum Sirup eingengt. Beim Impfen erstarrt er langsam zu einem dicken zähen Brei, aus dem sich die krystallisierte Desose durch Verreiben mit einer gleichteiligen Mischung von Alkohol und Äther leicht als schneeweißes Pulver erhalten läßt. Zur Reinigung wird mit wenig Wasser gelöst, unter vermindertem Druck wieder eingedampft, nochmals wie oben mit Alkohol und Äther gewaschen und sofort im Exsiccator von diesen Mitteln befreit.

0.1375 g Sbst. (bei 78° und 0.2 mm über P₂O₅ getrt., wobei kaum Gewichtsverlust eintrat): 0.2227 g CO₂, 0.0927 g H₂O. — 0.1326 g Sbst. (anderes Präparat): 0.2152 g CO₂, 0.0907 g H₂O.

C₆H₁₂O₅ (164.13). Ber. C 43.88, H 7.37.

Gef. » 44.17, 44.22, » 7.54, 7.65.

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+4.97^\circ \times 2.1942}{1 \times 1.028 \times 0.2272} = +46.69^\circ \text{ (in Wasser).}$$

¹⁾ B. 54, 440 [1921].

²⁾ a. a. O.

Dies Präparat war zweimal umkrystallisiert; ein anderes, 3-mal auf dieselbe Weise behandeltes Präparat zeigte:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 4.56^\circ \times 2.2097}{1 \times 1.028 \times 0.2104} = + 46.59^\circ \text{ (in Wasser).}$$

In Pyridin-Lösung dreht die Verbindung ebenfalls nach rechts. Wegen der Schwerlöslichkeit mußte aber in großer Verdünnung gearbeitet werden, und die gefundenen Zahlen sind darum von etwas geringerer Genauigkeit. Wenige Minuten nach der Auflösung war:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0.36^\circ \times 2.5644}{2 \times 0.9770 \times 0.0269} = + 17.56^\circ.$$

Bei einem anderen Präparat wurde nur 15.2° gefunden. Bei kurzem Erhitzen auf 100° stieg dieser Wert bis auf Zahlen von $92-98^\circ$, um bei weiterem Stehen in der Kälte bis $+102.7^\circ$, in einem anderen Fall bis 103° anzuwachsen. Offenbar ist der Endwert bei 20° und bei 100° verschieden.

Gluco-desose schmeckt ganz schwach aber angenehm süß. Sie schmilzt nach geringem Sintern bei 148° (korr.) zu einer trüben Flüssigkeit, die gegen 155° aufschäumt und sich bei weiterem Erhitzen unter Gelbfärbung zersetzt. Sie löst sich leicht in Wasser, und die Flüssigkeit reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme stark. 1 g entspricht in 1-proz. Lösung etwa 200 ccm Fehling-scher Lösung. Das Reduktionsvermögen ist also kaum geringer als bei Traubenzucker. Bei der Titration nach Willstätter und Schudel¹⁾ verbrauchten 0.1770 g Gluco-desose innerhalb 20 Min. 21.6 ccm n_{10} -Jodlösung, also genau die für die Oxydation zur Gluco-desonsäure berechnete Menge. Ammoniakalische Silberlösung gibt in der Wärme einen hübschen Metall-Spiegel. 0.5-proz. fuchsin-schweflige Säure wird beim Stehen nur schwach rosa gefärbt. Bromlösung wird nur langsam verbraucht, wahrscheinlich unter Oxydation der Desose zur Säure.

Als die Lösung von 0.3693 g Desoxy-glucose in 7 ccm Wasser mit 20 ccm einer wäßrigen Bromlösung (1 ccm = 0.0138 g Brom) $\frac{1}{4}$ Stde. aufbewahrt worden war, hatte sie 0.0517 g Halogen verbraucht; nach 1 Stde. 0.0769 g Halogen, nach 2 Stdn. 0.1352 g und nach 3 Stdn. 0.1871 g. In einem andern Versuch mit der gleichen Substanzmenge, aber der doppelten Brommenge waren nach $14\frac{1}{2}$ Stdn. 0.3405 g Halogen verbraucht, entspr. $\frac{9}{10}$ Mol. Temperatur bei allen Versuchen 20° .

Alkali bewirkt in der Wärme Gelb- bis Braunfärbung, wenn auch etwas langsamer als beim Traubenzucker. Ausgeprägt ist die Verschiedenheit gegenüber den echten Zuckern im Verhalten gegen Säuren. Schon *n*-Salzsäure bewirkt in der Siedehitze nach wenigen Minuten Gelb- oder Braunfärbung und Trübung, wobei ein eigentümlicher, würziger Geruch auftritt. Mit heißer 5-*n*. Salzsäure tritt die Zersetzung unter Braunschwarz-Färbung und star-

¹⁾ B. 51, 780 [1918].

ker Abscheidung fast augenblicklich ein. Konz. Schwefelsäure verkohlt die Substanz momentan. Mit eisenhaltiger Eisessig-Schwefelsäure nach Kiliani liefert sie nicht die schöne Blaufärbung der Digitoxose, sondern nur sofort einen braunschwarzen Ring, der im Laufe von einigen Stunden nur an Breite zunimmt, nicht aber seine Farbe ändert. Während Wasser den Desoxyzucker leicht aufnimmt, löst warmer Alkohol schon erheblich schwerer, und recht gering ist die Löslichkeit in trockenem Aceton, Essigäther und Amylacetat. So gut wie gar nicht lösen die anderen üblichen organischen Solvenzien außer Eisessig. Auch Pyridin nimmt in der Kälte nur wenig Desose auf, erheblich mehr in der Wärme, wobei rasch die oben erwähnte Veränderung eintritt.

Da die Acetylverbindungen der Zucker durch verd. Säuren allmählich gespalten werden, lag der Versuch nahe, die besondere Darstellung von freiem Glucal zu vermeiden, vielmehr für die Bereitung der Desose gleich vom Triacetyl-glucal auszugehen und es in einem Schritt mit Säure zum Desoxyzucker umzuwandeln. In der Tat lassen sich so beträchtliche Mengen Desoxy-glucose gewinnen, aber die Ausbeute bleibt doch so weit hinter dem zuerst geschilderten Verfahren zurück, daß wir selbst es vorziehen, für die präparative Bereitung den etwas unbequemen Weg über das freie Glucal einzuschlagen. Im Interesse der Raumersparnis schildern wir hier die Gewinnung aus Triacetyl-glucal nur ganz kurz, um gleichzeitig daran zu zeigen, wie sich das Verfahren unter Benutzung der Abscheidung mittels des Benzyl-phenyl-hydrazons gestaltet; denn künftig wird sich öfters die Notwendigkeit ergeben, für die Isolierung von Desoxyzuckern aus Gemischen das Benzyl-phenyl-hydrazin und ähnliche Basen zu Hilfe zu nehmen.

Werden 20 g möglichst fein gepulvertes Triacetyl-glucal mit 200 ccm 2-n. Schwefelsäure bei 10—15° geschüttelt, so tritt langsam Lösung ein, aber allmählich auch Zersetzung unter Abscheidung amorpher graugrüner Flocken. Nach 2 Tagen entfernt man die Schwefelsäure mit Bariumcarbonat oder Baryt, verdampft im Vakuum, nimmt mit etwas Alkohol auf und versetzt mit freiem Benzyl-phenyl-hydrazin. Nach wenigen Stunden beginnt die Abscheidung des Hydrazons, dessen Menge gewöhnlich aber nicht über 5 g steigt, entsprechend 20% der Theorie. Umkrystallisation aus Alkohol. Schmp. 158—159°.

Ber. C 66.24, H 7.03, N 8.14.

Gef. » 66.09, » 7.18, » 7.91.

$[\alpha]_D^{14}$ der stark verdünnten (0.6-proz.) Methylalkohol-Lösung $+8.7^\circ$, also um ein geringes höher als früher¹⁾ gefunden (7.7° und 8.1°). Die Identität mit dem früher beschriebenen Präparat wurde schließlich noch durch Vergleich der Acetate (Schmp. 117° ; $[\alpha]_D^{26}$ in Acetylen-tetrachlorid $+35.26$; ber. N 5.47, gef. N 5.75) außer jeden Zweifel gerückt.

Die Zerlegung des Benzyl-phenyl-hydrazons zur Gewinnung freier Desose gelingt mit Benzaldehyd allein recht schlecht. Besser aber, wenn man 10% freie Benzoesäure zusetzt und auf folgende Art arbeitet:

5 g Benzyl-phenyl-hydrazin-Verbindung werden mit 50 g Wasser und 4 g Benzaldehyd unter Zugabe von 0.4 g Benzoesäure reichlich 2 Stdn. rückfließend gekocht, nach dem Abkühlen mit Äther ausgeschüttelt, der wäßrige Teil im Vakuum zum Sirup verdampft, mit Alkohol kalt aufgenommen und wieder verdampft. Dann erfolgt bald reichliche Krystallisation der Gluco-desose.

Ausbeute über 70% der Theorie. Reinigung wie zuvor beschrieben.

Methyl-phenyl-hydrazon: 1 g Gluco-desose wurde mit der Lösung von 0.75 g Methyl-phenyl-hydrazin in 3 ccm Alkohol verrieben und allmählich 3 ccm Wasser zugesetzt. Dabei ging sie zunächst in Lösung, aber nach kurzer Zeit begann die Abscheidung feiner, weißer Nadelchen oder Prismen. Ausbeute 1.5 g oder 80% der Theorie. Umkrystallisation aus Essigäther.

0.1388 g Subst. (bei 78° und 0.2 mm über P_2O_5 getrocknet): 12.8 ccm N (17° , 755.5 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{13}H_{20}O_4N_2$ (268.25). Ber. N 10.44, Gef. N 10.66.

Im Capillarrohr schmilzt das Methyl-phenyl-hydrazon bei raschem Erhitzen bei $157\text{--}158^\circ$ (korr.) zu einer klaren Flüssigkeit, die sich gegen 195° unter Braunfärbung zersetzt. In Methyl- und Äthylalkohol, Essigester, Pyridin und Eisessig leicht löslich, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol kaum. Heißes Wasser nimmt gut auf.

Die Verbindung mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin scheidet sich in leuchtend kanariengelben, kleinen Prismen aus, wenn die Komponenten in alkoholischer Lösung zusammengebracht werden. Schmp. $190\text{--}191^\circ$ (korr.) unter Zersetzung.

Verhalten gegen Hefe: 2 g Gluco-desose wurden in 25 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 4 g feuchter gärkräftiger Bierhefe der Berliner Schultheiß-Brauerei 3 Tage bei 34° aufbewahrt. Die Lösung reduzierte jetzt noch genau wie zu Beginn des Versuchs, auf die Gesamtmenge umgerechnet, etwa 400 ccm

¹⁾ B. 54, 453 und 455 [1921].

Fehlingsche Lösung, also war der Desoxy-zucker von der Hefe nicht verändert. Zum Überfluß wurde dies durch Abscheidung der freien Desose in krystallisierter Form, sowie als krystallisiertes Benzyl-phenyl-hydrazon bestätigt.

Hierfür wurde zunächst vom Hauptteil der Hefe filtriert, in etwas Tierkohle aufgekocht und wieder filtriert. Die eine Hälfte des Filtrats gab nach dem Verdampfen in alkalischer Lösung mit Benzyl-phenyl-hydrazin 1.9 g Hydrazon. Beim Verreiben mit kaltem Alkohol ging seine Menge allerdings etwas zurück. Die andere Hälfte gab beim Verdampfen im Vakuum die freie Desose als harte, krystallinische Masse in einer Menge von 0.85 g.

Genau so negativ verliefen Gärungsproben mit einigen Reinzucht-Hefen, nämlich mit *S. Pastorianus* I, II und III, *S. Ludwigii*, *S. ellipsoideus* I und II, *S. Marxianus*, »Brennereihefe« und »Untergäriger Hefe«, die wir allem Institut für Gärungsgewerbe in Berlin verdanken.

α -2-Desoxy-methylglucosid (α -Methyl-glucodesosid).

Die Verbindung der 2-Desoxy-glucose mit Methylalkohol entsteht so leicht, daß schon 4-stündiges Erhitzen auf 100° in Gegenwart von etwas Essigsäure das Reduktionsvermögen fast völlig zum Verschwinden bringt. Bei Anwendung von ganz schwach chlorwasserstoff-haltigem Methylalkohol ist die Reaktion schon bei Siedetemperatur in 2—3 Min. zum größten Teil beendet. Nimmt man mehr Lösungsmittel (z. B. die 50-fache Menge Methylalkohol von 0.25 % HCl-Gehalt) oder geht man mit der Konzentration des Chlorwasserstoffs bis auf 1 % hinauf, so ist derselbe Effekt gar schon bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten erreicht. Für die praktische Darstellung des krystallisierten α -Methyl-Derivates arbeiteten wir folgendermaßen:

10 g reine Desose wurde mit 150 ccm trockenem Methylalkohol, der 0.25 % Chlorwasserstoff-Gas enthielt, übergossen, $\frac{1}{4}$ Stde. am Rückfluß gekocht oder mit der gleichen Menge Methylalkohol von 1 % Chlorwasserstoff-Gehalt ebensolange bei Zimmertemperatur unter anfänglichem Umschütteln aufbewahrt. Dann wurde aus der klaren, farblosen Lösung die Salzsäure durch Schütteln mit Silbercarbonat und nach Filtrieren der Methylalkohol an der Wasserstrahl-Pumpe entfernt. Der rückständige farblose, dicke Sirup erstarrte nach mehrtägigem Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator zu einer harten Masse. Zur Reinigung wurde dieselbe mit warmem trockenem Essigester aufgenommen und durch Abkühlen und langsamen Zusatz von Petroläther wieder zur Krystallisation gebracht. Ausbeute nur 5.8 g oder über 50 % der Theorie. Die Mutterlauge enthielt reichliche Mengen sirupöser Bestandteile, die nach Behandlung mit Säuren reduzierten, aber noch nicht kry-

stallisiert erhalten werden konnten. Vermutlich handelt es sich um Isomere.

0.1334 g (3-mal aus Essigester krystallisiert, bei Zimmertemperatur und 0.5 mm getr.) Sbst.: 0.2301 g CO₂, 0.0944 g H₂O.

C₇H₁₄O₅ (178.2). Ber. C 47.16, H 7.92.

Gef. » 47.06, » 7.91.

Ein 2-mal umgelöstes Präparat zeigte:

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{+13.93^0 \times 2.2507}{1 \times 1.021 \times 0.2231} = +137.9^0 \text{ (in Wasser);}$$

dasselbe Präparat nach abermaliger Krystallisation:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+14.85^0 \times 2.3191}{1 \times 1.024 \times 0.2441} = +137.8^0 \text{ (in Wasser).}$$

Das Methyl-desosid beginnt bei 87° zu sintern und schmilzt bei 91–92° zu einer trüben Flüssigkeit, die beim Weitererhitzen bis gegen 200° keine sichtbare Veränderung zeigt. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reduziert das Glucosid nicht oder nur spurenweise, wohl aber nach vorheriger Behandlung mit verdünnten Säuren. Brom wird in Chloroform-Lösung kaum addiert. Heiße 5-n. Salzsäure zersetzt die Substanz sofort unter Grün- bis Schwarzfärbung und Abscheidung amorpher Flocken. Mit der wäßrigen Lösung befeuchtetes Fichtenholz wird in Chlorwasserstoff-Dampf nur ganz schwach grün gefärbt. In kochendem konz. Alkali löst sich das Glucosid ohne Verfärbung.

Leicht löslich ist es in Wasser, Pyridin, Aceton, warmem Chloroform und warmem Essigester; aus den letzten Mitteln scheidet es sich beim Abkühlen und besonders auf Zusatz von Petroläther in länglichen sechseckigen Tafeln oder schmalen Prismen wieder ab. Heißer Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Amylacetat lösen das Desosid kaum.

Von verdünnten Säuren wird die α-Methyl-Verbindung erheblich rascher gespalten als α- und β-Methyl-glucosid. Ganz ähnlich verhält sich übrigens das früher beschriebene β-Methyl-Derivat der (Glucodesose¹⁾), mit dem wir zum Vergleich auch einige Versuche angestellt haben.

0.3156 g α-Methyl-glucodesosid wurden mit der 20-fachen Menge n₁₀-Salzsäure im lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt. Schon nach 5 Min. entsprach das Reduktionsvermögen der Flüssigkeit 10 ccm Fehlingscher Lösung oder einer Spaltung der Methyl-Verbindung von 95 %. Nach weiteren 5 Min. war die Hydrolyse quantitativ, und späterhin trat dann unter der Einwirkung der Säure auf die Desose Gelbfärbung und nach etwa 1/2 Stde. Abscheidung gelber Flocken ein. Gleichzeitig ging das Reduktionsvermögen wieder allmählich zurück und entsprach nach 3/4 Stdn. 85 %, nach 1 Stde. 80 % der gesamten Desose.

¹⁾ B. 53, 545 [1920].

Die zerstörende Wirkung auch der verdünnten Säure kann natürlich, wenn man das Reduktionsvermögen als Maßstab der Hydrolyse wählt und nur eine Bestimmung ausführt, leicht zu Täuschungen Anlaß geben. — Auch mit n_{100} -Salzsäure war der Verlauf der Hydrolyse noch ein ungewöhnlich rascher, während bei Verwendung von n_{1000} -Salzsäure auch nach 4 Stdn. keine erhebliche Spaltung durch die Reduktionsproben nachzuweisen war.

Als 0.3047 g α -Desosid in 6 ccm n_{100} -Salzsäure $\frac{1}{4}$ Stde. auf 100° erhitzt waren, entsprach das Reduktionsvermögen 7 ccm Fehlingscher Lösung (69 $\frac{0}{10}$ Hydrolyse), nach $\frac{1}{2}$ Stde. 8 ccm (79 $\frac{0}{10}$), nach 1 Stde. 10 ccm (98 $\frac{0}{10}$), blieb noch 1 Stde. bei denselben Werten, um nach im ganzen 3 Stdn. wieder zu sinken, weil auch bei dieser Verdünnung noch eine Zersetzung des Desoxy-zuckers eintrat. Ein zweiter Versuch gab nach $\frac{1}{4}$ Stde. 66 $\frac{0}{10}$, nach $\frac{1}{2}$ Stde. 76 $\frac{0}{10}$ Spaltung.

Fast die gleichen Werte gab die β -Verbindung. Leider stand uns dabei aus den früheren Versuchen nur noch eine sehr geringe Menge zur Verfügung, und die erhaltenen Zahlen sind darum mit einem etwas größeren Fehler behaftet. Trotzdem genügen sie für den vorliegenden Zweck und zeigen eindringlich den Unterschied gegenüber dem gewöhnlichen Methyl-glucosid. Das ist um so wichtiger, als gerade für das β -Desosid mit besonders großer Wahrscheinlichkeit furoide Struktur vorausgesetzt werden darf.

0.1003 g β -Methyl-glucodesosid mit 2 ccm n_{100} -Salzsäure auf 100° erhitzt. Das Reduktionsvermögen entsprach nach $\frac{1}{4}$ Stde. einer 70-proz. Spaltung, nach $\frac{1}{2}$ Stde. einer solchen von 85 $\frac{0}{10}$ und war schon nach $\frac{3}{4}$ Stde. so gut wie quantitativ. α -Methyl-glucosid mit der 30–40-fachen Menge n_{10} -Salzsäure, also einer zehnmal so starken Säure auf 100° erhitzt, zeigt dagegen nach $\frac{1}{2}$ Stde. nur eine Spaltung von kaum 5 $\frac{0}{10}$ ¹⁾, α - und β -Methyl-rhamnosid beim Erhitzen mit n_{100} -Salzsäure nach 1 Stde. 14 $\frac{0}{10}$ und 19 $\frac{0}{10}$ ²⁾.

Verhalten gegen Fermente: Die Lösung von 0.1037 g α -Methyl-glucodesosid in 5 ccm Wasser wurde nach Zusatz von 0.012 g Emulsin und etwas Toluol 52 Stdn. im Brutschrank aufbewahrt. Nach dieser Zeit war noch keinerlei Reduktion zu bemerken, obwohl sich das angewandte Fermentpräparat an Amygdalin als kräftig wirksam erwiesen hatte. Der hydrolytische Versuch ergab, daß noch alles Desosid vorhanden war.

Ebenso negativ verliefen Versuche, das Desosid mit dem Auszug von Bierhefe zu spalten. Auch hier war die Wirksamkeit der Fermentlösung durch besonderen Versuch (an α -Methyl-glucosid) sichergestellt.

1) B. 49, 2818 [1916].

2) B. 53, 2379 und 2384 Anm. [1920].

Tetrabenzoyl-glucodesose.

1 g feingepulverte Glucodesose wurde in 2.9 g wasserfreiem Pyridin (6 Mol.) aufgeschlämmt und unter Eiskühlung in mehreren Anteilen 4.3 g (5 Mol.) Benzoylchlorid und einige ccm Chloroform hinzugefügt. Beim ständigen Schütteln trat bald völlige Lösung ein. Sie wurde nach 24 Stdn. mit Wasser und Äther aufgenommen, der Ätherteil nacheinander mit stark verd. Schwefelsäure, Bicarbonat und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen verdampft. Der bleibende Sirup erstarrte nach mehrfachem Verreiben mit Petroläther. Beim Krystallisieren aus Alkohol wurden glänzende, rechtwinklige Tafeln oder fächerförmig geordnete, breite, kurze Prismen erhalten. Ausbeute nur 1.5 g oder 50% der Theorie.

0.1132 g Subst. (3-mal aus Alkohol-Petroläther krystallisiert, bei 55° und 0.5 mm über P_2O_5 konst. getr.): 0.2909 g CO_2 , 0.0514 g H_2O .

$C_{31}H_{28}O_9$ (580.39). Ber. C 70.32, H 4.86.

Gef. » 70.10, » 5.08.

Trotz der guten Übereinstimmung der Zahlen mit der Theorie erwies sich die Substanz als nicht einheitlich. Darauf deutete schon die unscharfe Schmelztemperatur, die sich von 136—145° hinzog. Das Präparat scheint ein Gemisch von Isomeren zu sein. Es wird weiter untersucht.

22. Riko Majima: Über den Hauptbestandteil des Japan-Lacks, VIII. Mitteilung¹⁾; Stellung der Doppelbindungen in der Seitenkette des Urushiols und Beweisführung, daß das Urushiol eine Mischung ist.

(Eingegangen am 14. November 1921.)

Obwohl durch meine bisherigen Untersuchungen die Konstitution des durch Reduktion von Urushiol gewinnbaren Hydro-urushiols ganz sicher festgestellt worden war²⁾, ist die Stellung der Doppelbindungen in der Seitenkette des Urushiols selbst noch unaufgeklärt. Sie bildet die letzte und gleichzeitig sehr wichtige Frage bei der Untersuchung des Japanlacks. Sie ist natürlich auch schon früher nicht unbeachtet geblieben; so oxydierte ich z. B. bereits im Jahre 1909 unter Prof. Harries an der Kieler Universität Urushiol-dimethyläther mit Ozon³⁾ und erhielt als Zersetzungsprodukte des Ozonids verschiedene, in der Tabelle auf S. 176 angeführte Verbindungen.

¹⁾ Frühere Mitteilungen, B. 40, 4392 [1907]; 42, 1419, 3664 [1909]; 45, 2727 [1912]; 46, 4080 [1913]; 48, 1593, 1606 [1915]; 53, 1907 [1920].

²⁾ B. 48, 1596, 1606 [1915].

³⁾ B. 42, 3664 [1909].