

Der Nachweis des Vorkommens des eben erwähnten Körpers in Echeveria ist auch vom biochemischen Standpunkt aus von einigem Interesse. Bei der Zusammenlagerung von 2 Mol. Äpfelsäure zu 1 Mol. Malyl-äpfelsäure-anhydrid verschwinden zwei Carboxyle. Eine Äpfelsäure-Lösung wird also bei der Bildung des Anhydrides um die Hälfte weniger sauer, vorausgesetzt, daß die Dissoziationskonstante beider Säuren gleich groß ist; dadurch ist der Pflanze ein Mittel an die Hand gegeben, sich zu entsäuern, ohne dafür Basen zu benötigen. Soll die Äpfelsäure dann wieder mobilisiert werden, vielleicht für Atmungszwecke, so ist lediglich eine fermentative Aufspaltung des Anhydrides notwendig.

Das Malyl-äpfelsäure-anhydrid bedingt nun die geringe Kry stallisationsfähigkeit der aus Echeveria gewonnenen Äpfelsäure. Setzt man einer wäßrigen Äpfelsäure-Lösung eine kleine Menge Äpfelsäure-anhydride, wie sie durch Erhitzen von Äpfelsäure auf höhere Temperatur gewonnen werden können, hinzu und dunstet das Gemisch im Vakuum-Exsiccator ein, so erhält man einen klaren, nicht krystallisierenden Sirup von den Eigenschaften der Crassulaceen-Äpfelsäure. Die Säure läßt sich also auf künstlichem Wege leicht gewinnen.

Es dürfte jetzt sicher sein, daß es eine besondere Crassulaceen-Äpfelsäure nicht gibt. Die an die Existenz einer dritten, aus der stereochemischen Theorie nicht ableitbaren, optisch-aktiven Äpfelsäure geknüpften Erörterungen sind hinfällig, und damit ist eine der Grundlagen der Stereochemie, die Annahme der freien Drehbarkeit der einfach gebundenen Kohlenstoffatome, wieder ohne Ausnahme gültig.

**328. Hans Pringsheim und Karl Schmalz:
Über Tetralävoglucosan und Tetraglucosan.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. August 1922.)

Die aus Stärke und Glykogen durch Vergärung mit dem Bacillus macerans gewinnbaren polymeren Anhydro-zucker, welche unter dem Namen »Polyamylosen« zusammengefaßt wurden, zeichnen sich unter anderem durch zwei charakteristische Eigenschaften aus: Sie werden beim Acetylieren mit Essigsäure-anhydrid und Chlorzink zu den Acetylprodukten ihrer Grundkörper

depolymerisiert¹⁾), und beim Methylieren nehmen sie selbst unter den energischsten Versuchsbedingungen wie Stärke auf jeden Glucose-Rest nur zwei Methylgruppen auf. Ein Hydroxyl bleibt unbesetzt²⁾.

Für die Entscheidung der Frage, ob diese beiden Eigenschaften auch für andere polymere Anhydro-zucker charakteristisch sind, kamen die von Pictet³⁾ durch Polymerisation aus einfachen Anhydro-zuckern gewonnenen Polymerisationsprodukte, das Tetralävoglucosan und das Tetraglucosan, in Betracht. Beim Kochen dieser Substanzen mit Essigsäure-anhydrid und entwässertem Natriumacetat gelangte Pictet zu einem Octacetat; hier wurde also beim Acetylieren eine Hydroxylgruppe in jedem Traubenzucker-Rest freigelassen, was eine gewisse Analogie zu den Methylo-polyamylosen darbot. Wir fanden diese Angaben und das Molekulargewicht bestätigt.

Die Darstellung des Tetralävoglucosans geschah nach den Angaben von Pictet. Einige geringfügige Abweichungen beschreiben wir im experimentellen Teil. Die Acetylierung mit Chlorzink hat uns bei beiden Körpern im Gegensatz zu den Versuchen mit Natriumacetat völlig acetylierte Derivate geliefert; eine Depolymerisation ist dabei nicht eingetreten, wir erhielten das Dodekaacetyl-tetralävo- und -tetraglucosan. Auch der Methylierungsversuch verlief nicht in Analogie zu dem der Polyamylosen. Schon nach einmaliger Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge gewannen wir beim Tetralävoglucosan ein fast völlig methyliertes Derivat; nach zwei Methylierungen mit diesem Reagens war die Besetzung aller freien Hydroxylgruppen durch den Methylrest vollendet. Die Nachmethylierung mit Jodmethyl und Silberoxyd war hier also unnötig. Genau so verlief die Methylierung beim Tetraglucosan. Die Tatsache, daß andere polymere Anhydro-zucker sich verschieden verhalten, beweist von neuem die Eigenart der Polyamylosen, wodurch sie ihrem Ausgangsstoff, der Stärke, näher gerückt werden.

Die leichte Methylierbarkeit des Tetralävo- und Tetraglucosans legte den Gedanken nahe, ihre Konstitution durch die Aufspaltung ihrer Methylabkömmlinge zu erforschen. Aus den Spaltungsprodukten des Dodekamethyl-tetralävoglucosans erhielten wir die Tetramethyl-glucose in Gestalt ihres krystal-

¹⁾ B. 45, 2533 [1912].

²⁾ B. 54, 3162 [1921]; 55, 1428 [1922].

³⁾ Helv. chim. acta 1, 226 [1918]; A. und J. Pictet, ebenda 4, 788 [1921].

linischen Anilides, im Filtrat dieses behielten wir eine Dimethyl-glucose zurück. Da es uns gelungen ist, den Nachweis zu führen, daß im Hydrolysat des Methyo-tetralävoglucosans auf 1 Tl. Dimethyl-glucose 1 Tl. Tetramethyl-glucose vorhanden ist, so kommt für den Aufbau des Tetralävoglucosans vor allem eine depolymerische Glucosido-anhydroglucose in Frage. Solange jedoch die Depolymerisation des Tetra!ävoglucosans zum Dilävoglucosan nicht durchgeführt ist, kann die Möglichkeit eines Ringsystems, bestehend aus zwei Glucoseresten, in die je eine Glucosidogruppe eingreift, oder eines unsymmetrischen Gebildes, nicht von der Hand gewiesen werden. Einst steht jedenfalls jetzt schon fest, daß in 2 von den 4 Molekülen Lävoglucosan die 1.6-Sauerstoff-Brücke¹⁾ sich aufgerichtet und beim Polymerisationsvorgang die Hydroxylgruppe in 6-Stellung freigegeben hat.

Der Spaltungsversuch des methylierten Tetraglucosans hat uns etwa $\frac{1}{3}$ des Moleküls an Tetramethyl-glucose neben zwei anderen undefinierbaren Spaltungsstücken geliefert. Das Tetraglucosan dürfte also unsymmetrisch zusammengesetzt sein, doch muß man bei einem Körper von so stark labilen Eigenschaften, der in der Wärme schon beträchtlich Fehling'sche Lösung reduziert, mit den Schlußfolgerungen zurückhaltend sein.

Beschreibung der Versuche.

Da uns die Darstellung des Lävoglucosans und des Tetralävoglucosans zuerst Schwierigkeiten machte, beschreiben wir kurz unsere Versuchsanordnung, die wir durch Anwendung von Äthylalkohol an Stelle von Methylalkohol verbilligt haben.

In einem Jenaer Destillierkolben von 2 l Inhalt werden 100 g stark angefeuchtete Stärke der Destillation unter verminderterem Druck bei einer Temperatur von 200–300° unterworfen. Man arbeitet am besten im Luftbad unter Anwendung von 2 Wasserstrahl-Pumpen, um während der ganzen Destillationsdauer (etwa 1–1½ Std.) einen konstanten Druck von 11–13 mm zu erhalten. Im übrigen wurden die von Pictet gegebenen Vorschriften beobachtet. Der in der ersten Vorlage befindliche zähe Sirup wird in wenig absol. Alkohol aufgenommen, etwa mitgerissene Stärke abfiltriert und in einer Eis-Kochsalz-Mischung zur Krystallisation gebracht.

Das so als bräunliches, krystallinisches Pulver (35 g) erhaltene Lävoglucosan wird noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert und ist dann nur noch schwach gelblich gefärbt, was durch Aufkochen mit Tierkohle beseitigt werden kann. Ausbeute an reinem Produkt 16 g.

¹⁾ Pictet und Cramer, Helv. chim. acta 3, 640 [1920]; Irvine und Oldham, Soc. 120, 1744 [1921]; Karrer und Smirnoff, Helv. chim. acta 5, 124 [1922].

Zur Darstellung des Tetralävoglucosans werden 10 g Lävoglucosan mit 0.1—0.2 g Chlorzink im Ölbad auf 160° erhitzt; der Zucker schmilzt, worauf die Polymerisation von den Stellen, die mit dem Chlorzink in Berührung kommen, ausgeht, bis die ganze Masse erstarrt ist. Es gelang uns nicht, die Operation in kurzer Zeit durchzuführen; sie dauerte im Gegenteil je nach der Menge des angewandten Chlorzinks 1—2 Stdn. Das schwach bräunliche Reaktionsprodukt wird in wenig Wasser gelöst, der Hauptteil der Verunreinigungen mit dem gleichen Volumen absol. Alkohols gefällt und die mit Tierkohle entfärbte Lösung unter Umrühren in 300—400 ccm absol. Alkohol eingefiltert. Jedenfalls vermeidet man ein Arbeiten in der Wärme, da die dem Chlorzink entstammende Salzsäure das Polysaccharid spaltet.

Das Tetralävoglucosan fällt als körnige, weiße, amorphe Masse aus, die sich leicht filtrieren lässt; nach dem ersten Ausfällen zeigt der Körper noch schwach reduzierende Eigenschaften und eine niedrige Drehung. Durch Umfällen aus wäßriger Lösung mit Alkohol verschwindet der reduzierende Anteil, und die Drehung steigt; doch sind wir nicht zu den von Pictet angegebenen über + 100° liegenden Werten gelangt, was möglicherweise mit der längeren Erhitzungsdauer zusammenhängt. Wir kamen bis zu + 85° und erhielten dabei 8.5 g.

Dodekaacetyl-tetralävoglucosan.

2 g Tetralävoglucosan wurden mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid und einem erbsengroßen Stück Chlorzink auf dem Wasserbade erwärmt. Nach wenigen Minuten trat die Umsetzung unter leichtem Aufbrausen ein, worauf die schwach bräunlich gefärbte Lösung in Wasser gegossen wurde. Nachdem das ölig ausgefällte Produkt fest geworden war, wurde es abfiltriert und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Der Körper war leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther; er zeigte keine Neigung zur Krystallisation und wurde deshalb aus seiner benzolischen Lösung durch Petroläther gefällt. Das Acetat beginnt bei 108—109° zu erweichen und ist bei 125° klar geschmolzen; es ist hygroskopisch.

0.1537 g Sbst.: 0.2828 g CO₂, 0.0828 g H₂O. — 0.2118 g Sbst. verbrauchten 22.5 ccm NaOH . — 0.2555 g Sbst. verbrauchten 27.4 ccm NaOH .

C₄₈H₆₄O₃₂ (1152.75). Ber. C 49.99, H 5.60, C₂H₃O 44.80.

Gef. » 50.20, » 6.03, » 45.71, 46.15.

0.3856 g Sbst., 15 g Benzol: Gefrierp.-Erniedrig. 0.115°. — 0.6084 g Sbst., 15 g Benzol: Gefrierp.-Erniedrig. 0.175°.

Gef. Mol.-Gew. 1140, 1182.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+1.43^\circ \times 5.0773}{1 \times 1.0515 \times 0.1010} = +68.37^\circ \text{ (in Eisessig).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+1.55^\circ \times 5.1962}{1 \times 1.0521 \times 0.1100} = +69.59^\circ \text{ (in Eisessig).}$$

Dodekamethyl-tetralävoglucosan.

4 g Tetralävoglucosan wurden in 5 ccm Wasser gelöst und die Lösung durch Zusatz von 2.2 g festem Natronhydrat auf 30-proz. Natronlauge gebracht. Dann wurden im Verlauf von 4 Stdn. 23.3 g Dimethylsulfat und 49.4 g 30-proz. Natronlauge unter Turbinieren bei 70° eingetropft. Nach Beendigung der Operation schwamm der methylierte Körper in schleimiger Beschaffenheit in der alkalischen Flüssigkeit. Nach dem Neutralisieren mit Essigsäure wurde der Körper in Chloroform aufgenommen, das Chloroform mit Chlorcalcium getrocknet und abgedampft. Es hinterblieb ein schwach gelb gefärbter Sirup, der Fehlingsche Lösung nicht reduzierte. Nach mehrtägigem Trocknen im Vakuum-Exsiccator zeigte der Körper folgende Analysenwerte:

0.1815 g Sbst. (nach Zeisel): 0.5698 g AgJ.

$[C_6H_7O_2(OCH_3)_3]_4$. Ber. OCH₃ 45.59. Gef. OCH₃ 41.49.

Daraufhin wurde die Substanz noch einmal in denselben Mengenverhältnissen methyliert. Der vollständig methylierte Körper zeigte keine Reduktion gegen Fehlingsche Lösung und war außer in Petroläther in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Roh-Ausbeute 4 g. Selbst nach mehrtägigem Trocknen bei 100° und 12 mm ließ sich die Substanz nur durch Einwiegen in Stanniol zur Analyse bringen.

0.3076 g Sbst.: 0.5940 g CO₂, 0.2234 g H₂O. — 0.0730 g Sbst. (nach Zeisel): 0.2485 g AgJ.

$C_{36}H_{64}O_{20}$ (816.69). Ber. C 52.92, H 7.90, OCH₃ 45.59.

Gef. » 52.68, » 8.13, » 44.99.

Säure-Spaltung des Dodekamethyl-tetralävoglucosans.

4 g methyliertes Tetralävoglucosan wurden mit 50 ccm 5-proz. Schwefelsäure 1 Stde. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach quantitativer Entfernung der Schwefelsäure mit Baryt hinterblieb beim Eindampfen ein sirupöser Rückstand, der mit der gleichen Menge Anilin und absol. Alkohol 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht wurde. Nach dem Erkalten schied sich reichlich ein in langen, farblosen Nadeln krystallisierender Körper aus; er wurde abgenutscht und zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol den Schmp. 136—137°. Roh-Ausbeute 2.5 g.

Tetramethylglucose-anilid.

0.1733 g Sbst.: 7.1 ccm N (21°, 763 mm, über 33-proz. Kalilauge).

$C_{16}H_{27}O_6N$ (329.31). Ber. N 4.26. Gef. N 4.69.

Das Anilin wurde mit Wasserdampf abgeblasen und die Reste an Tetramethylglucose-anilid ausgeäthert. Da der nach dem Abdampfen des Wassers hinterbleibende Rückstand aus keinem Lösungsmittel Neigung zur Krystallisation zeigte, wurde das Anilin durch Erwärmen mit 20 ccm 5-proz. Schwefelsäure abgespalten. Der nach Entfernung der Schwefelsäure mit Baryt und Abdampfen des Wassers zurückbleibende Sirup stellte eine nicht krystallisierende Dimethyl-glucose dar. Ausbeute 2g. Sie gab kein Osazon.

Dimethyl-glucose.

0.2075 g Sbst.: 0.3597 g CO₂, 0.1428 g H₂O. — 0.1877 g Sbst. (nach Zeisel): 0.4330 g AgJ.

C₈H₁₆O₆ (208.17). Ber. C 46.14, H 7.75, OCH₃ 29.81.
Gef. » 47.29, » 7.70, » 30.19.

Tetraglucosan.

Die Polymerisation der Glucose oder des Glucosans verläuft so, wie Pictet sie beschrieben hat. Man verfährt, wie beim Tetralävoglucosan angegeben, doch bestand der überwiegende Teil des Reaktionsgemisches aus Oxydations- und Zersetzungspprodukten, so daß die Ausbeute im Höchstfalle 10% betrug. In der Hitze wurde Fehlingsche Lösung immer etwas reduziert, doch konnte keine Osazonbildung bemerkt werden. Die Drehung war den von Pictet gefundenen Werten angenähert.

Dodekaacetyl-tetraglucosan.

Die Darstellung und Eigenschaften entsprechen dem Acetat des Tetralävoglucosans. Auch der Schmelzpunkt war derselbe. Der Körper ist hygroskopisch.

0.1483 g Sbst.: 0.2717 g CO₂, 0.0783 g H₂O. — 0.2660 g Sbst. verbrauchten 27.4 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH. — 0.2854 g Sbst. verbrauchten 29.6 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.

C₄₈H₆₄O₃₂ (1152.75). Ber. C 49.99, H 5.60, C₂H₅O 44.80.
Gef. » 49.98, » 5.90, » 44.32, 44.63.

0.2317 g Sbst., 10.78 g Naphthalin: Gefrierp.-Erniedrig. 0.13°. — 0.4970 g Sbst., 10.78 g Naphthalin: Gefrierp.-Erniedrig. 0.27°.
Gef. Mol.-Gew. 1111, 1178.

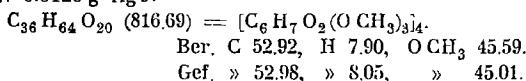
$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+1.20^\circ \times 5.0644}{1 \times 1.0490 \times 0.0818} = +70.82^\circ \text{ (in Eisessig).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+1.22^\circ \times 4.9818}{1 \times 1.0320 \times 0.0840} = +70.11^\circ \text{ (in Eisessig).}$$

Dodekamethyl-tetraglucosan.

Die Darstellung geschah wie beim Tetralävoglucosan bei zweimaliger Methylierung.

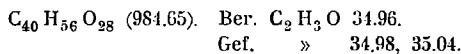
0.1708 g Sbst.: 0.3317 g CO₂. 0.1228 g H₂O. — 0.1505 g Sbst. (nach Zeisel): 0.5126 g AgJ.



Auch die Säure-Spaltung geschah wie beim Tetralävoglucosan. Als Spaltprodukte traten auf: 1. zu 1/8 des Moleküls Tetramethyl-glucose (nachgewiesen als Anilid vom Schmp. 137°), 2. ein in absolut. Äther löslicher Körper zur Hälfte, und 3. ein in Aceton löslicher Rückstand, ca. 1/4 der angewandten Menge.

Octacetyl-tetraglucosan.

Die Verbindung wird nach den Angaben von Pictet durch Kochen von Tetraglucosan mit Essigsäure-anhydrid und entwässertem Natriumacetat hergestellt. Nach dem Eingießen in Wasser wurde das ausfallende Produkt in Benzol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und mit Petroläther ausgefällt. Da Pictet nur die Elementaranalyse angibt, teilen wir die Daten für den Acetylgehalt und das Molekulargewicht mit. Der Schmp. wurde ebenfalls zu 84—86° gefunden.



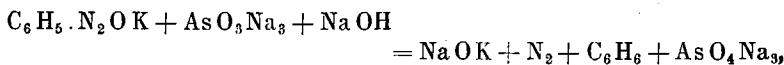
0.3014 g Sbst. verbrauchten 24.5 ccm $n/10$ -NaOH. — 0.2100 g Sbst. verbrauchten 17.1 ccm $n/10$ -NaOH.

0.2104 g Sbst., 12.5 g Benzol: Gefrierp.-Erniedrig. 0.09°. — 0.6005 g Sbst., 12.5 g Benzol: Gefrierp.-Erniedrig. 0.24°.
Gef. Mol.-Gew. 954, 1021.

329. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Stickoxyd- und Hydroxylamin-Verbindungen auf tert. Natriumarsenit.

(Eingegangen am 21. August 1922.)

Vor 10 Jahren habe ich in diesen Berichten¹⁾ die Mitteilung gebracht, daß norm. Diazobenzolkalium Natriumarsenit glatt zu Arsenat oxydieren vermag, wobei unter Entstehung von Benzol Stickstoff entweicht nach:



während iso-Diazobenzolkalium ohne Einwirkung ist.

¹⁾ B. 45, 821 [1912] und 48, 59 [1915].