

388. Max Bergmann, Arthur Miekeley und Fritz Stather:
Über das Anhydrid eines Disaccharids aus 4-Oxy-4-aceto-butylalkohol.

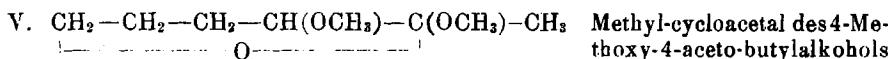
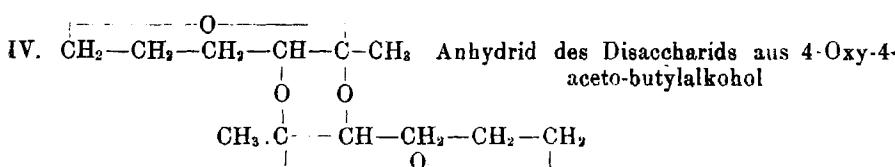
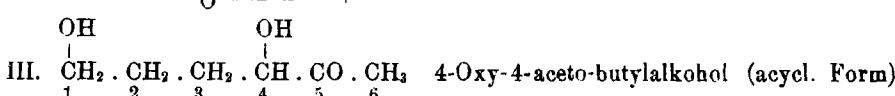
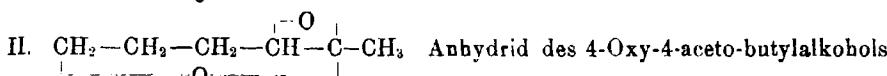
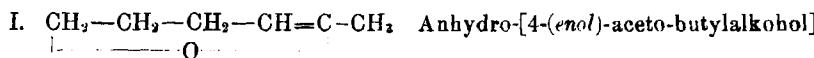
(VII. Mitteilung über die ungesättigten Reduktionsprodukte
der Zuckerarten und ihre Umwandlungen¹.)

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingegangen am 21. Juli 1923.)

In der neueren Kohlehydratchemie spielen Anhydride von Disacchariden als — vorerst noch hypothetische — Bausteine der komplexen Polysaccharide eine große Rolle. Gut charakterisierte Stoffe dieser Art sind bisher synthetisch nicht gewonnen worden. Es ist uns nun gelückt, eine einfache Ketose, den 4-Oxy-4-aceto-butylalkohol, in ein nicht-reduzierendes Disaccharid-anhydrid überzuführen.

Wie wir in der letzten Mitteilung gezeigt haben, läßt sich der Anhydro-[4-(enol)-aceto-butylalkohol] (I) von Lipp mit Benzopersäure in den 4-Oxy-4-aceto-butylalkohol (III) überführen, der manche Ähnlichkeit mit Fructose, und besonders mit Rohrzucker-Fructose, aufweist. Bei seiner Bildung ist das bicyclische Anhydrid II als Zwischenprodukt anzunehmen. Der 4-Oxy-4-aceto-butylalkohol geht nun schon, wenn man ihn in der Mutterlauge seiner Darstellung auf 60° erhitzt, in das innere Anhydrid seines Disaccharids über, dem aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel IV zukommt. Wir geben sie aber vorerst noch unter Vorbehalt.



5 g Anhydro-[4-(enol)-aceto-butylalkohol] (I) wurden in 150 ccm einer ätherischen Benzopersäure-Lösung, die 7.1 g wirksame Persäure neben etwas Benzoesäure enthielt, in mehreren Portionen eingetragen. Durch entsprechende, mäßige Kühlung wurde dafür gesorgt, daß bei der energischen Reaktion die Temperatur den Siedepunkt des Äthers nicht erreichte. Das Oxydationsmittel war sehr schnell verbraucht, und nach 2—3 Min.

¹) V. Mitteilung: B. 56, 1052 [1923]. VI. Mitteilung über 4-Oxy-4-aceto-butylalkohol: A. 432, 319 [1923]. Den dort beschriebenen 3-Oxy-3-aceto-butylalkohol nennen wir jetzt auf Vorschlag der Redaktion der Berichte 4-Oxy-4-aceto-butylalkohol.

konnte schon mit 100 ccm Wasser ausgeschüttelt werden. Die ätherische Lösung, welche dann noch etwas [Oxy-aceto-butylalkohol]-anhydrid (II) enthielt, blieb vorerst unbeachtet. Der wäßrige Teil dagegen, dessen Reduktionsvermögen etwa 375 ccm Fehlingscher Lösung entsprach, gab bei völligem Verdampfen unter 12 mm aus einem Bad von höchstens 30° in reichlicher Menge farblose Krystalle des 4-Oxy-4-aceto-butylalkohols (III) vom Schmp. 69—70°, die naturgemäß auch stark reduzierten.

Es genügte nun, dieses Rohprodukt erneut mit Wasser oder noch besser mit der abdestillierten wäßrigen Flüssigkeit zu versetzen, und jetzt aus einem Bad von 60° unter verminderterem Druck zu verdampfen, um das Reduktionsvermögen weitgehend oder fast gänzlich zum Verschwinden zu bringen und das zuvor erwähnte Disaccharid in sehr schönen, schneeweißen Krystallen zu erhalten. Ausbeute über 2 g. Offenbar ist dem rohen Oxy-aceto-butylalkohol ein Stoff beigemengt, der mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist, und die Umwandlung des Zuckers in das Anhydrid des Disaccharids bewirkt. Denn der reine Zucker bleibt, auf dieselbe Weise mit Wasser abgedampft, ganz unverändert. Das Studium dieser Umwandlung wird uns noch weiter beschäftigen.

Zur Analyse wurde zweimal aus Essigester krystallisiert.

0.1217 g Sbst.: 0.2822 g CO₂, 0.0956 g H₂O. — 0.1153 g Sbst. (and. Präp.): 0.2674 g CO₂, 0.0904 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₄ (228.16). Ber. C 63.11, H 8.83, Mol.-Gew. 228.2.
Gef. » 63.26, 63.27, » 8.79. 8.77, » 227.8, 225.5.

Das Anhydrid des Disaccharids (IV) krystallisiert ohne Wasser und ist darin auch äußerst schwer löslich. Dagegen löst es sich mehr oder weniger beträchtlich in der Hitze in Essigester, Benzol, Eisessig und Pyridin, sehr schwer aber in Alkohol und in Äther. Er schmilzt bei 195° (unkorr.). Das Anhydrid ist sehr beständig. Es kann unter gewöhnlichem Druck bei etwa 268° destilliert werden, ohne sich zu zersetzen, und erstarrt augenblicklich wieder krystallinisch und farblos. Es reduziert ebenso wenig Fehlingsche Lösung wie ammoniakalische Silberlösung. Mit Phenylhydrazin reagiert es unter den üblichen Bedingungen nicht, während das Anhydrid des Monosaccharids ein Hydrazon-anhydrid liefert.

Wenn man sich an die leichte Spaltbarkeit der Cyclomethylacetale vom Aceto-butylalkohol³⁾ und 4-Oxy-4-aceto-butylalkohol⁴⁾ erinnert, sowie an die noch recht erhebliche Zersetzung des Rohrzuckers und des Inulins, so überrascht die Resistenz unseres Disaccharid-anhydrids.

Wir haben Spaltungsversuche mit Salz- und Schwefelsäure bisher nur in wäßriger Lösung ausgeführt. Dabei macht sich allerdings die geringe Löslichkeit des Anhydrids selbst bei Siedetemperatur störend bemerkbar. Dementsprechend ist H_{100} -Salzsäure bei 50° ganz ohne Wirkung und H_{10} -Säure nur von sehr geringer. Selbst n -Säure spaltet bei 50° in 30 Min. nur zu etwa 15%. Zur Erreichung der höchsten Reduktionszahlen war 2-stündiges Erhitzen mit 2- n -Säure auf 100° notwendig. Stärkere Säuren hatten wieder ein Abfallen der Reduktionswerte zur Folge. Im Gegensatz hierzu wird das Methyl-cycloacetal des Aceto-butylalkohols noch von H_{1000} -Säure bei Eistemperatur in kurzer Zeit völlig gespalten.

²⁾ M. Bergmann und A. Mickley, a. a. O.

³⁾ vergl. unsere III. Mitteilung. ⁴⁾ vergl. die VI. Mitteilung.

und Inulin wird durch $^n/_{100}$ -Salzsäure unter ähnlichen Bedingungen bei 100° in 15 Min. schon zu mehr als 60% gespalten.

Wir haben als Maßstab für die Hydrolyse des Disaccharid-anhydrids das Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung gewählt, ohne uns dabei im Unklaren zu sein, daß so nur ein ungefähres Bild zu erhalten ist. Erstens haben wir bisher nicht festgestellt, ob bei der Spaltung in primärer Phase etwa ein nicht-reduzierendes Disaccharid entsteht. Zweitens verläuft die Säurespaltung in ihrem Endergebnis nicht einheitlich. Neben 4-Oxy-4-aceto-butylalkohol entsteht sein monomolekulares Anhydrid (II), das schwächer reduziert⁵⁾. Infolgedessen stieg bei unseren Versuchen das Reduktionsvermögen nicht über 73 ccm Fehlingscher Lösung auf 1 g ursprüngliches Disaccharid-anhydrid.

Zur Untersuchung der Spaltprodukte wurden 5 g Disaccharid-anhydrid mit 250 ccm 2.5-n. Schwefelsäure 2 Stdn. im lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt. Dann neutralisierten wir mit Alkalibicarbonat und zogen im Extraktionsapparat erschöpfend mit Äther aus. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verdampfen gingen bei 14 mm und $54-55^\circ$ 1.5 g [4-Oxy-4-aceto-butylalkohol]-anhydrid über (gef. C 63.43, und H 8.66 statt 63.11 und 8.83). Für Form I des Anhydrids haben wir in der letzten Mitteilung den Sdp. 15 mm zu $55-56^\circ$ gefunden.

Der Rückstand von der Destillation erstarrte bei mehrstündigem Stehen völlig. Etwa 2 g. Nach zweimaliger Krystallisation aus Essigester schmolzen die Krystalle bei $69-70^\circ$ und ebenso das Gemisch mit 4-Oxy-4-aceto-butylalkohol. Die Auffindung des Oxy-aceto-butylalkohols und seines Anhydrids zeigt natürlich noch nicht, daß beide Stoffe primäre Spaltprodukte sind; das Anhydrid könnte auch sekundär unter dem Einfluß der sauren Reaktionsflüssigkeit entstanden sein.

Bei der Spaltung des Disaccharid-anhydrids mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht das Methyl-cycloacetal des 4-Methoxy-4-aceto-butylalkohols (V). In bezug auf den Mechanismus der Methylierung des Kohlenstoffatoms 4 müssen wir der Raumersparnis wegen auf die ausführlichen Darlegungen bei der Methylierung des [4-Oxy-4-aceto-butylalkohol]-anhydrid in unserer vorigen Mitteilung hinweisen.

Als 5 g Disaccharid-anhydrid mit 50 ccm $^n/_{10}$ -methylalkoholischer Salzsäure gekocht waren, ging nach Entchlören mit Silbercarbonat und Verdampfen der Dimethylkörper (4.7 g) unter 14 mm zwischen 70 und 72° und nach noch zweimaliger Destillation unter 15 mm bei 73° über. Er war aber trotz richtigen Siedepunkts, stimmenden Methoxylgehalts (38.55% statt 38.75%) und richtiger Refraktion offenbar nicht völlig rein; denn die Kohlenstoffbestimmung fiel etwas zu niedrig aus.

Die Bildungstendenz des Disaccharid-anhydrids ist so groß, daß man ihm häufig bei Arbeiten mit Oxydationsprodukten des Aceto-butylalkohols begegnet. Wir fanden es z. B. wiederholt bei der Behandlung des Methyl-cycloacetals von 4-Oxy-4-aceto-butylalkohol mit Natriumhypobromit und bei der Einwirkung von Alkalibicarbonat auf das entsprechende Acetal vom 4-Brom-4-aceto-butylalkohol. Im letzten Fall beobachteten wir ein Zwischenprodukt (Sdp. 109° bei 3 mm; gef. C 60.40, H 9.34), das bei mehrtägigem Stehen in das krystallisierte Disaccharid-anhydrid überging.

⁵⁾ In der VI. Mitteilung sind mehrere Formen dieses monomolekularen Anhydrids beschrieben, die sich aber recht ähnlich sind. 1 g von Form I reduziert etwa 58 ccm Fehlingsche Lösung, 1 g Oxy-aceto-butylalkohol etwa 168 ccm.