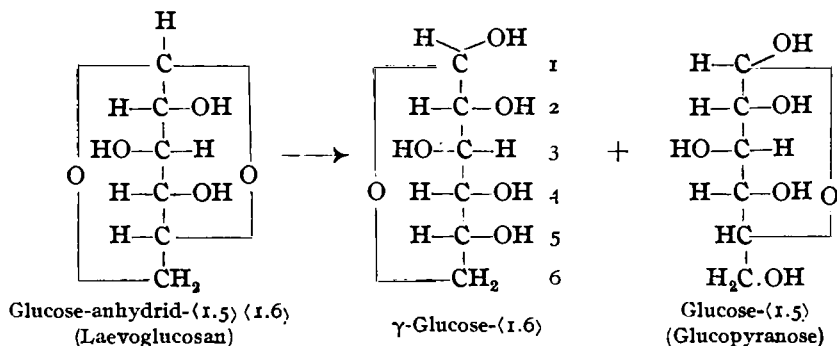


315. Ludwig Reichel und Georg Erdős: Über eine neue Anhydro-glucose¹⁾ (Vorläufig. Mitteil.).

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 6. September 1932.)

Nach H. Pringsheim und Mitarbeitern²⁾ entsteht aus dem Glucose-anhydrid-(1.5)-(1.6) (Laevoglucosan) unter dem Einfluß konz., kalter Salzsäure, neben normaler Glucose (Glucopyranose), ein nicht gärfähiger Körper, welchem auf Grund der Analyse und der Molekulargewichts-Bestimmung die Bruttoformel $C_6H_{12}O_6$ zukommt. Diese Substanz, die nach Entfernung der Glucose durch Gärung verbleibt, wird als γ -Glucose-(1.6) angesprochen. Den Vorgang der Abwandlung des Laevoglucosans unter dem Einfluß der konz. Salzsäure erläutern die Autoren durch die Formeln:



Den Konstitutions-Beweis für diese γ -Glucose führen sie folgendermaßen: Die γ -Glucose wird beim Kochen mit verd. Salzsäure leicht in Glucose umgewandelt. Sonach ist dieser Verbindung die der normalen Glucose eigentümliche Kohlenstoffkette und Konfiguration zuzuschreiben. Bei der Acetylierung bildet sich ein Pentaacetat, welches von der Pentaacetyl-glucose verschieden ist. Damit ist der Beweis von der Anwesenheit der 5 Hydroxylgruppen geliefert. Die Methylierung führt zu einer Trimethyl- γ -glucose, die beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in die bekannte 2.3.4-Trimethyl-glucose-(1.5) mit entsprechendem Drehwert übergeht. Durch die Verschiebung der Sauerstoff-Brücke bei der Umwandlung der Trimethyl- γ -glucose in die 2.3.4-Trimethyl-glucose-(1.5) von 6 nach 5 ist bewiesen, daß die fünfte Stellung durch ein nicht methyliertes Hydroxyl besetzt war. Aus diesen Untersuchungen ist zu folgern, daß die 5 freien Hydroxylgruppen der γ -Glucose auf die Kohlenstoffatome 1–5 verteilt sind und demnach die Sauerstoff-Brücke von 1 nach 6 gespannt sein muß.

Als wir die γ -Glucose nach der Pringsheimschen Vorschrift darzustellen versuchten, erhielten wir ständig nur Produkte, die einen Aschen-Gehalt von 6–12% aufwiesen, herrührend von der Hefe durch die Gärung. Wir haben deshalb die Methode verbessert und kamen schließlich zu Produkten, die nur noch 0.5–1% Asche enthielten. Vollständig asche-freie Produkte konnten wir zunächst nicht erzielen. Analysen und Molekulargewichts-

¹⁾ Auszug aus der Diplomarbeit G. Erdős, Karlsruhe 1932.

²⁾ B. 59, 1136, 2241 [1926].

Bestimmungen unserer Produkte lieferten auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ stimmende Zahlen.

Aus diesem Ergebnis geht eindeutig hervor, daß das aus Laevoglucosan und konz. Salzsäure erhaltene Produkt keine γ -Glucose sein kann, sondern daß vielmehr ein monomerer Anhydro-zucker vorliegen muß. Die Pringsheimschen Werte für $C_6H_{12}O_6$ sind durch die beigemengten Verunreinigungen zustande gekommen. Die Acetyl-Bestimmungen, die für die Anwesenheit von 5 freien Hydroxylgruppen in der sog. γ -Glucose sprachen, ließ Pringsheim mit Natronlauge ausführen, wobei man aber um 10% zu hohe Werte erhält³⁾.

Der Anhydro-zucker stellt ein weißes, amorphes, schwach hygroskopisches Pulver dar. Sein spezif. Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D^{20}$ (Wasser) = $+96^0 - 97^0$. Er zeigt keine Mutarotation. Der Anhydro-zucker reduziert Fehlingsche Lösung, ammoniakalische Silbernitrat-Lösung, Quecksilber(I)-salz-Lösungen. Mit Phenyl-hydrazin und substituierten Phenyl-hydrazinen liefert er kein Osazon. Beständig ist der Anhydro-zucker gegen Essigsäure und Eisessig, während er von 2-n. Salzsäure quantitativ zu Glucose hydrolysiert wird. Die bei der Aufspaltung gebildete Glucose haben wir quantitativ als Glucosazon bestimmt und den Verlauf der Hydrolyse durch das spez. Drehungsvermögen verfolgt. Bei der Hydrolyse mit 2-n. Salzsäure wurde als Endwert der Drehung erreicht: nach 2 Stdn. in der Wärme mit $\alpha = +0.23^0$, entspr. $[\alpha]_D^{18} = +52.6^0$, nach 20 Stdn. in der Kälte mit $\alpha = +0.35^0$, entspr. $[\alpha]_D^{18} = +52.2^0$ (s. Versuchs-Teil). Diese Endwerte entsprechen der Drehung der Glucose in wäßriger Lösung nach Einstellung des Gleichgewichts-Zustandes ($+52.5^0$). Damit ist der Beweis erbracht, daß eine Anhydro-glucose vorliegt. Da dieselbe mit keiner der bekannten Anhydro-glucosen identisch ist, handelt es sich um eine neue Anhydro-glucose.

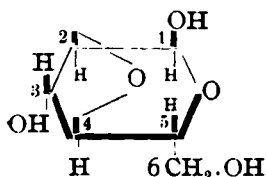
Zur Ermittlung der optimalen Bildungs-Bedingungen dieser neuen Anhydro-glucose haben wir zunächst systematisch untersucht, welchen Einfluß die Zeitdauer der Salzsäure-Wirkung und die Konzentration der Säure auf gleiche und verschiedene Laevoglucosan-Mengen bei einer Temperatur von $16 - 18^0$ ausübt. Dabei ergab sich, daß die optimale Bedingung für die Bildung der Anhydro-glucose bei dieser Temperatur die Einwirkung von 10 ccm konz. Salzsäure ($d = 1.19$) auf 20 g Laevoglucosan während 120 Stdn. ist. Beim Acetylieren der Anhydro-glucose mit Essigsäure-anhydrid in absol. Pyridin haben wir ein weißes, amorphes, bei 118^0 schmelzendes Triacetat erhalten. Sein spezif. Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D^{20}$ (Benzol) = $+90.8^0$. Das Triacetat zeugt für ein Vorhandensein von 3 freien Hydroxylgruppen in der Anhydro-glucose.

Durch Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig bei Zimmer-Temperatur auf die Triacetyl-anhydro-glucose entsteht eine Aceto-brom-anhydro-glucose als weißes, amorphes, zersetzliches Pulver vom Schmp. 100^0 und dem spezif. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$ (Benzol) = $+135^0$. Da in der Aceto-brom-anhydro-glucose das Bromatom 1-ständig ist, folgt, daß in der Anhydro-glucose selbst die Hydroxylgruppe am ersten Kohlenstoffatom frei sein muß. Dieser Befund ist von besonderer Bedeutung für die Lage der Anhydro-Sauerstoff-Brücke, die demnach nicht vom Kohlenstoffatom I aus-

³⁾ K. Maurer, B. 60, 1316 [1927].

gehen kann. Die Anwesenheit eines freien 1-ständigen Hydroxyls geht übrigens auch aus der Methylierung der Anhydro-glucose hervor. Nach Untersuchungen von Haworth⁴⁾ findet bei der Methylierung von Zuckern mit Dimethylsulfat und Natronlauge bei einer Temperatur von 60–70° keine Glucosid-Bildung statt. In der Tat ging bei der Methylierung unter diesen Bedingungen auch nur eine Dimethyl-anhydro-glucose hervor, der, wie der Anhydro-glucose selbst, Reduktionsvermögen zukommt. Damit ist festgelegt, daß neben der freien glucosidischen Hydroxylgruppe sich noch 2 weitere freie Hydroxylgruppen in der Anhydro-glucose vorfinden. Das Dimethylprodukt stellt ein weißes, amorphes Pulver vom Schmp. 90° und dem spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$ (Wasser) = +82.8° dar.

Aus dem hier vorliegenden Versuchsmaterial ergibt sich zunächst folgendes Bild über die Konstitution der Anhydro-glucose: In der Anhydro-glucose ist das 1-ständige Hydroxyl frei, wie aus dem Reduktionsvermögen, aus der Bildung eines Aceto-brom-produktes und aus der Methylierung hervorgeht. Die Anhydro-glucose liefert kein Osazon, es muß demnach das 2-ständige Hydroxyl besetzt sein. Das besagt aber nichts anderes als, daß die Anhydro-Sauerstoff-Brücke vom zweiten Kohlenstoffatom ausgeht. Da bei den Zuckern im allgemeinen ein Ringschluß nur dann möglich ist, wenn die Hydroxylgruppen sich in *cis*-Stellung befinden, so ergibt sich für die neue Anhydro-glucose, deren Anhydro-Sauerstoff-Brücke vom zweiten Kohlenstoffatom aus gespannt ist, mit großer Wahrscheinlichkeit, daß eine Anhydro-glucose-(2.4) (1.5), in der Haworthschen Schreibweise von nebenstehender Formel, vorliegt.



Es sind bereits weitere Versuche im Gange, um die Konstitution der vorliegenden Anhydro-glucose festzulegen.

Über den Bildungs-Mechanismus der Anhydro-glucose läßt sich aussagen, daß sich die β (1.6)-Anhydro-Brücke des Laevoglucosans unter dem Einfluß der konz. Salzsäure öffnet, wobei Glucose entsteht. Diese wird dann durch die Einwirkung der Säure anhydriert⁵⁾.

Hrn. Prof. St. Goldschmidt sei für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, aufrichtigst gedankt, ebenso der Karlsruher Hochschul-Vereinigung für gewährte Mittel zur Durchführung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

Anhydro-glucose.

15 g Laevoglucosan, aus Stärke (Maizena) durch Vakuum-Destillation nach der Methode von H. Pringsheim und S. Kolodny⁶⁾ hergestellt, werden in einer Krystallisierschale mit 7.5 ccm reiner konz. Salzsäure ($d = 1.19$) gut vermischt und das Gemenge über Kalihydrat im Vakuum (12 mm Hg) 120–140 Stdn. stehen gelassen. Hierauf wird der dunkelbraune

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **107**, 8 [1915], **113**, 188 [1918].

⁵⁾ Von L. Reichel wurde in der Zwischenzeit dieselbe Anhydro-glucose direkt aus Glucose dargestellt.

⁶⁾ Houben-Weyl, Arbeitsmethoden d. organ. Chemie (III. Aufl.) **3**, 294.

Sirup in 100—150 ccm destilliertem Wasser gelöst und mit 12 g Bleicarbonat neutralisiert. Zur völligen Entfernung der Salzsäure behandelt man noch mit 2 g Silbercarbonat. Blei und Silber werden dann mit Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Der Sirup wird nun portionsweise unter kräftigem Rühren in absol. Alkohol eingetragen, wobei die Anhydro-glucose in Form eines weißen Pulvers ausfällt. Dieses wird mit absol. Alkohol dekantiert, filtriert und über Phosphorpentoxyd im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 12—14 g.

Geringe Mengen Glucose (1—2%), die diesem Produkt noch beigegeben sind, werden durch Vergären entfernt. Dabei werden 15 g Zucker mit 1—3 g untergäriger Reinzucht-Brauerihefe versetzt und die Gärung (gewöhnliche Temp.) nach 4—5 Tagen abgebrochen. Hierauf wird zur Entfernung von Eiweiß das Gährungsgut über ein 2 cm dickes Kieselgur-Filter filtriert und aus dem Filtrat nach dem Einengen mit absol. Alkohol portionsweise die Anhydro-glucose gefällt. Ausbeute 9—11 g. Die auf diese Weise gewonnene Anhydro-glucose enthält noch Asche. Zur Entfernung derselben kocht man 1 g des Zuckers kurz mit 20—30 ccm Eisessig auf, wobei dieser bis auf einen kleinen Rest in Lösung geht und filtriert dann heiß. Nach dem Erkalten fällt man die Anhydro-glucose mit absol. Alkohol aus, wobei man zu Produkten kommt, die nur noch einen Gehalt von 0.5—1 % Asche aufweisen. Ausbeute 0.2—0.3 g.

Die Anhydro-glucose stellt ein amorphes, weißes, wenig hygroskopisches Pulver vom Zers.-Pkt. bei 135—140° dar; sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol und Eisessig, sehr schwer löslich in absol. Alkohol, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Die Anhydro-glucose reduziert in der Hitze Fehlingsche Lösung, ammoniakal. Silbernitrat-Lösung, Quecksilber(I)-salz-Lösungen. Sie liefert mit Phenyl-hydrazinen kein Osazon und ist nicht gärfähig.

Zur Analyse wurde bei 60° und 1 mm Hg 24 Stdn. über P₂O₅ getrocknet.

3.917 mg Sbst.: 6.33 mg CO₂, 2.56 mg H₂O⁷⁾ (Produkt mit 1—2 % Glucose ohne Asche). — 3.924 mg Sbst.: 6.22 mg CO₂, 2.32 mg H₂O (Prod. mit 0.5 % Asche). — 0.0323 g Sbst. in 9.70 g H₂O; Δ = 0.037°. — 0.0388 g Sbst. in 9.30 g H₂O; Δ = 0.041°.

C₆H₁₀O₅. Ber. C 44.42, H 6.22, Molgew. 162.

Gef. „ 44.18, 43.50, „ 7.33, 6.65, „ 167.2, 165.2.

$[\alpha]_D^{20} = (+0.45^\circ \times 4) : (0.087 \times 0.22) = +96.90^\circ$ (in Wasser).

Hydrolyse der Anhydro-glucose durch 2-n. Salzsäure zu Glucose.

A. In der Wärme: 62.5 mg Anhydro-glucose werden in 2.5 ccm Wasser und 1 ccm 2-n. Salzsäure gelöst, filtriert und 2 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach dem Erkalten wurden die Drehwinkel bis zur Konstanz festgestellt. α = +0.23°, +0.22°, +0.23°, +0.23°, +0.24°, +0.23°. Diese Ablesungen erfolgten in 12 Stdn., der Endwinkel war also schon nach 2-stdg. Verseifen erreicht.

$[\alpha]_D^{18} = (+0.23^\circ \times 3.5) : (0.0694 \times 0.22) = +52.6^\circ$ (in Wasser).

B. In der Kälte: 60.4 mg des Anhydro-Zuckers werden in 10 ccm 2-n. Salzsäure gelöst, filtriert und die Drehwinkel bis zur Konstanz beobachtet.

Der Endwert der Drehung war nach 20 Stdn. erreicht.

$[\alpha]_D^{18} = (+0.35^\circ \times 10) : (0.0670 \times 1) = +52.2^\circ$ (in Wasser).

⁷⁾ Die Mikro-analysen wurden dankenswerterweise von Hrn. Dr. W. v. Füner, Karlsruhe, ausgeführt.

C. Quantitative Bestimmung der entstehenden Glucose als Glucosazon: 500 mg Anhydro-glucose werden mit 10 ccm 2-n. Salzsäure 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, darauf mit 2 g Natriumacetat und 1.5 g Phenyl-hydrazin weitere 2 Stdn. erwärmt und über Nacht langsam abkühlen lassen. Das ausgefallene Glucosazon wird filtriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 205–210°. Ausbeute an Glucosazon: 800, 780 mg, entspr. etwa 400 mg Glucose.

Triacetyl-anhydro-glucose.

1.5 g Anhydro-glucose werden mit 10 ccm absol. Pyridin und 7 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt und 3 Tage in Eis bei 0° unter Wasser-Ausschluß stehen gelassen. Sodann wird die Lösung in 250 ccm Eiswasser gegossen, der ausgefallene Niederschlag nach 2 Stdn. abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 2.5 g. Zur Reinigung wird das Rohprodukt 2-mal aus Benzol mit Petroläther umgefällt. Das Acetylprodukt stellt ein schneeweißes, amorphes Pulver vom Schmp. 118° dar.

4.925 mg Sbst.: 9.05 mg CO₂, 2.50 mg H₂O. — 9.13 mg Sbst. verbr. 4.74 ccm n/50-Ba(OH)₂-Lösg., entspr. 4.07 mg Acetyl.

C₈H₈O₅(CO.CH₃)₃. Ber. C 50.00, H 5.60, CO.CH₃ 44.78.

Gef. „ 50.11, „ 5.68, „ 44.59⁸⁾.

$[\alpha]_D^{20} = (+1.08^\circ \times 5) : (0.0550 \times 1.08) = +90.8^\circ$ (in Benzol).

Aceto-brom-anhydro-glucose.

700 mg Acetylprodukt wurden mit 4 ccm einer gesättigten Eisessig-Bromwasserstoff-Lösung versetzt und 3 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Die Lösung wurde darauf in 200 ccm Eiswasser gegossen, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Ausbeute 600 mg. Die Reinigung erfolgte durch 2-maliges Umfällen aus Benzol mit Petroläther. Das Produkt wurde dann über Natronkalk im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Das Aceto-bromprodukt ist ein weißes, amorphes, zersetzliches Pulver, das nach vorheriger Sinterung bei 100° schmilzt.

5.712 mg Sbst.: 2.98 mg AgBr.

C₈H₆O₅(CO.CH₃)₂Br. Ber. Br 24.20. Gef. Br 22.20.

$[\alpha]_D^{25} = (+1.15^\circ \times 4) : (0.0315 \times 1.08) = +135^\circ$ (in Benzol).

Dimethyl-anhydro-glucose.

7 g Anhydro-glucose werden in einem Becherglas von 250 ccm Inhalt mit 2–3 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbade auf 60–70° erwärmt. Unter kräftigem Rühren läßt man aus einem Tropftrichter 40 ccm Dimethylsulfat und aus einem zweiten Tropftrichter 40 ccm 35-proz. Natronlauge so zutropfen, daß die Lösung immer schwach alkalische Reaktion zeigt. Nachdem man das Dimethylsulfat innerhalb 1½ Stdn. zugegeben hat, erwärmt man die Lösung noch 2–3 Stdn. auf dem Wasserbade bei 80–90°, wobei man darauf achten muß, daß dieselbe schwach alkalisch bleibt. Die abgekühlte Lösung wurde 3-mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroform-Auszug wurde mit Wasser gewaschen, nach dem Trocknen mit wasser-

⁸⁾ Die Acetyl-Bestimmungen sind ausgeführt nach der Methode von L. Reichel und G. Erdős, noch unveröffentlicht.

freiem Natriumsulfat im Vakuum eingeengt und mit Petroläther gefällt. Ausbeute 4 g. Das Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Benzol bzw. Chloroform mit Petroläther gereinigt. Das Methylprodukt stellt ein weißes, amorphes Pulver vom Schmp. 90° dar. Es kommt ihm dasselbe Reduktionsvermögen wie der Anhydro-glucose selbst zu.

4.523 mg Sbst.: 8.33 mg CO_2 , 3.09 mg H_2O . — 3.910 mg Sbst.: 10.75 mg AgJ.
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5(\text{OCH}_3)_2$. Ber. C 50.48, H 7.42, OCH_3 32.63. Gef. C 50.23, H 7.65, OCH_3 35.62.
 $[\alpha]_D^{20} = (+1.40^{\circ} \times 5) : (0.0766 \times 1.08) = +82.8^{\circ}$ (in Wasser).

316. Ilie Matei: Reduktions- und Autoxydationsprodukte von 7.7-Bis-[dialkylamino-phenyl]-acenaphthenonen: Verbindungen mit Radikal-Natur, Farbstoffe.

(Eingegangen am 10. August 1932.)

Bei Versuchen, das von Zsuffa¹⁾ dargestellte 7.7-Bis-[dimethyl-amino-4'-phenyl]-acenaphthenon mit Zinkstaub in Eisessig zu reduzieren, wurde ich vom Auftreten einer grünblauen Färbung überrascht, deren Intensität in dem Maße wuchs, wie die Reduktion sich verlangsamte. Bei völligem Aufhören der Reduktion färbte sich die Lösung in wenigen Minuten stark blau. Bei weiterem Zusatz von Zinkstaub und Erhitzen zwecks lebhafter Wasserstoff-Entwicklung trat wieder Entfärbung ein. Die Färbung erschien auch sofort wieder beim Dekantieren und Durchschütteln. Beim Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Ammoniak oder Alkalilauge fiel ein weißer Niederschlag aus, der in alkal. Lösung unverändert blieb, beim Absaugen von der Lösung jedoch vergrünte. Ich habe dann die Reduktion auch unter Durchleiten eines lebhaften Kohlensäure-Stromes ausgeführt, wobei die Flüssigkeit während der Reduktion und auch nach tagelangem Aufbewahren hellgelb blieb. Drang jedoch Luft in den Kolben ein, so wurde die Lösung in kurzer Zeit blau.

Ursache der Färbung ist mithin der Sauerstoff, wie auch durch Messungen der O-Absorption im Verlauf der Arbeit gezeigt werden wird; man hat es hier also mit einem interessanten Fall von Autoxydation zu tun, die zu farbigen und färbenden Produkten führt.

Durch Ausfällen der hellgelben Reduktionslösung mit einem Überschuß von 10-proz. Ammoniak, Extrahieren des Niederschlages mit Äther, Eindampfen der Lösung, Auflösen in Alkohol, Ausfällen mit Wasser, Absaugen und Trocknen im Vakuum erhält man ein amorphes, rötlichgelbes Produkt, das sein Aussehen behält, falls die Atmosphäre frei von Säuren und Feuchtigkeit ist²⁾.

Obwohl das Produkt bei der Analyse dieselben Zahlen ergibt wie der Ausgangskörper, sind seine Eigenschaften doch vollkommen andere: es löst sich z. B. sofort in Äther und Ligroin, ferner in kalter Essigsäure. Letztere Lösung ist zunächst hellgelb und wird dann durch Autoxydation blau.

Bei der Reduktion von 7.7-Bis-[diäthylamino-4'-phenyl]-acenaphthenon erhält man ein ganz ähnliches Produkt mit fast gleichen Eigen-

¹⁾ B. 43, 2915 [1910].

²⁾ Auch diese Operationen müssen in einem lebhaften Kohlensäure-Strom ausgeführt werden.