

524. B. Rayman: Zur Constitution der Glykosen.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

In seinem ausgezeichneten Werke: »Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate« (Breslau 1888) hat Hr. Prof. B. Tollens die Alkylenoxydbindung bei den Glykosen für wahrscheinlicher angenommen, als die näher liegende Aldehyd- resp. Acetonformulirung. Gegen die Aldehydnatur der Glykosen spricht nach der Meinung des Hrn. Verfassers der Umstand, »dass die Glykosen (Traubenzucker u. s. w.) sich an der Luft nicht oxydiren, was voraussichtlich der Fall sein würde, wenn diese Körper wahre Aldehyde wären, ferner das Ausbleiben der Schwefligsäure-Fuchsin-Reaction. Diese Anschauung wird wörtlich von anderen Chemikern getheilt. Dagegen lässt sich nun folgendes einwenden: es liegt keineswegs in der Definition der Aldehydfunctio eine Oxydationsfähigkeit an der Luft, ja es sind viele Fälle bekannt, wo die Aldehyde sogar kräftigen Oxydationsmitteln starken Widerstand leisteten.

Es kommen in der Natur viele Aldehyde vor, welche entschieden als Oxydationsproducte (Vanillin) complicirter Verbindungen anzusehen sind, und diese werden da nicht weiter oxydirt. Gechlorte Aldehyde werden nur langsam oxydirt (Judson, Diese Berichte III, 785). Aromatische Hydroxyaldehyde widerstehen selbst kräftig oxydirenden Körpern.

So schreiben die Hrn. Tiemann und Parrisius (Diese Berichte XIII, 2375): Die aromatischen Oxyaldehyde sind in wässriger Lösung nur äusserst schwierig zu oxydiren; und Hr. Hantzsch (Journ. f. prakt. Ch. [2], 22, 470): Oxydationsmitteln gegenüber sind die drei untersuchten Aldehyde (vom Hydrochinon derivirende Aldehyde) ausserordentlich stabil etc. Der Nitrobenzaldehyd ist gegen den Sauerstoff der Luft beständiger als der Benzaldehyd (Bertagnini). Ja selbst bei Acetaldehyd wird bei geeigneter Oxydation eher die beständigere Methylgruppe oxydirt (zu Glyoxal) als die COH-Gruppe.

Aus diesen Beispielen folgt, dass Aldehyde, deren COH-Gruppe mit negativen Radicalen, oder aber mit Radicalen in Verbindung steht, welche mit negativen Elementen versehen sind, weniger oxydationsfähig sind. Die Grenzen dieses Einflusses sind uns nicht bekannt. Die Glykosen, als Aldehyde betrachtet, haben eine COH-Gruppe in Verbindung mit Radicalen, die reichlich mit Sauerstoff beladen sind; es kann also bei ihnen eine geringere Oxydationsfähigkeit vorausgesetzt werden, welche vielleicht auch das Ausbleiben der Schwefligsäure-Fuchsin-Reaction bedingen kann.

Dieser Einfluss von negativeren Radicalen ist bei vielen Reactionen bemerkbar. Man vergleiche nur die Reaction des Aethylenglycols mit

Chlorwasserstoffsäure: die Einwirkung des ersten Moleküls geht ziemlich leicht von statten, ist einmal ein Chloratom im Molekül, so wird die Reaction des Chlorhydrins mit Chlorwasserstoffsäure fast so erschwert, wie die ähnliche Reaction bei den Säuren.

Was nun weiterhin die Alkylenoxydbindung betrifft, so scheint mir eine solche Hypothese bis heute gar nicht nöthig. Die Rhamnose (Isodulirt) ist mit der Dextrose krystallographisch und chemisch sehr analog, ihre Verwandtschaft zu Wasser ist auffallend; nach allen Hypothesen (nach der Aldehyd- und auch nach der Alkylenoxyd-configuration der Hrn. Tollens und Sorokin) muss dem Hydrate am Endkohlenstoffe die Form $\text{CH}(\text{OH})_2$ zugeschrieben werden (dies kann man auch aus den Alkoholaten urtheilen). Beim Uebergange des Hydrates in die wasserlose Form $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ wird eher Wasser aus den zwei an einem Kohlenstoffatome sich befindenden Hydroxylen austreten und die COH-Form bilden, als eine Lactonbindung eingehen.

Herr Sorokin bespricht in seiner schönen Arbeit (Journ. russ. Gesellsch. XX, S. 235 und Journ. für prakt. Chemie 37, 313) die eigenthümliche verschiedene Eigenschaft des einen Glykose-Hydroxyles, welches leichter in gewissem Sinne reagirt als die anderen Hydroxylye. Er sagt: »So lange man die Dextrose als einen Aldehyd betrachtete, konnte man annehmen, dafs die Eigenthümlichkeit dieses Hydroxylyls durch die Nähe der Aldehydgruppe bedingt werde, und wurde eine solche Meinung von Claesson auch ausgesprochen. Allein in der Lävulose sind, wenn man die Ketonformel annimmt, dem Carbonyl zwei Hydroxylye benachbart, man konnte daher glauben, dass sie sich beide von den übrigen unterscheiden würden; doch verhält sich die Lävulose der Dextrose ganz ähnlich und bildet eine der Acetochlorglycose entsprechende Verbindung.« Dagegen kann nur eingewendet werden, das Phosgen hätte zwei Chloratome, entschieden desselben Werthes, und dennoch reagire nur eines mit Alkoholen; das zweite verliere durch den Eintritt des Alkyloxylye an der ursprünglichen Energie. Das Thionylchlorid dagegen reagirt, obzwar dem Phosgen-gase der Formel nach analog, zugleich mit beiden seinen Chloratomen gegen die Alkohole.

Die Aldehyd- und Ketonformel als Formeln erklären die Hauptreactionen der Glykosen, und man ist nicht im Rechte, meiner Meinung nach, um Reactionen, die vielleicht tiefere Gründe haben, zu erklären, gleich die Formeln zu wechseln.