

492. Emil Fischer: Ueber Glucose-Aceton.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. October.)

Traubenzucker, Arabinose und Fructose fixiren nach meinen früheren Versuchen ¹⁾ unter dem Einflusse von verdünnter Salzsäure 2 Moleküle Aceton, Rhamnose gab dagegen eine Verbindung mit 1 Molekül des Ketons. Neuerdings ist es nun auch gelungen, das entsprechende einfache Derivat des Traubenzuckers darzustellen. Dasselbe entsteht als Zwischenproduct bei der Bereitung des Glucose-di-Acetons und hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_6 : C(CH_3)_2$. Obschon seine Bildung derjenigen der Alkoholglucoside entspricht, so unterscheidet es sich von diesen doch durch die Indifferenz gegen Emulsin und die Enzyme der Hefe so auffallend, dass es wahrscheinlich eine andere Structur besitzt. Ich nenne es deshalb nach den Componenten einfach Glucose-Aceton.

Für seine Bereitung verfährt man genau in der früher angegebenen Weise, indem man zunächst den Traubenzucker in der Kälte mit Methylalkohol verbindet und dieses Product mit Aceton, welches $\frac{1}{2}$ pCt. Salzsäure enthält, schüttelt. Statt des reinen Acetons wurde hier das käufliche Präparat (Siedepunkt $56-58^\circ$), welches mit Kaliumcarbonat getrocknet war, benutzt. Anstatt nun die so erhaltene Lösung längere Zeit bei 33° stehen zu lassen, wobei die Addition des zweiten Moleküls Aceton erst erfolgt, wird dieselbe sofort mit Bleicarbonat und zuletzt mit Silbercarbonat von der Salzsäure befreit, durch Schütteln mit reiner Thierkohle geklärt und auf dem Wasserbade verdampft. Beim Abkühlen erstarrt der hierbei bleibende Syrup; um kleine Mengen von Glucose-di-Aceton zu entfernen, kocht man die zerkleinerte Masse mit der 20 fachen Menge Aether längere Zeit am Rückflusskühler, filtrirt und krystallisirt den Rückstand mehrmals aus heissem Essigäther. Dabei resultirt das Glucose-Aceton in farblosen feinen verfilzten Nadeln, welche bei $156-157^\circ$ (corr. $160-161^\circ$) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{16}O_6$.

Procente: C 49.09, H 7.27.

Gef. » » 48.85, » 7.31.

Eine wässrige Lösung, die 9.22 pCt. Substanz enthielt und das spezifische Gewicht 1.024 besass, drehte bei 20° im 2-Decimeterrohr 2.08 nach links, woraus sich berechnet:

$$[\alpha]_D^{20} = -11.0^\circ.$$

Eine zweite Bestimmung ergab genau denselben Werth.

Das Glucose-Aceton schmeckt bitter. Zum Unterschiede von Glucose-di-Aceton löst es sich leicht in Wasser, wird daraus durch

¹⁾ Diese Berichte 28, 1162.

Natronlauge nicht gefällt und sublimirt auch bei 100° noch nicht. In kleiner Menge rasch höher erhitzt, destillirt es dagegen fast unzersetzt. In Alkohol und Aceton ist es ebenfalls leicht löslich. Von heissem Essigester verlangt es ungefähr 20 — 25 Theile. Es verändert die Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht, dagegen wird es von verdünnten Säuren ausserordentlich leicht gespalten. So genügt ein-stündiges Erwärmen mit der 10 fachen Menge Salzsäure von 0.1 pCt. auf 100°, um völlige Hydrolyse zu bewirken.

Die Indifferenz gegen Enzyme wird durch folgende Versuche bewiesen:

1. 1 Theil Glucose-Aceton in 20 Theilen Wasser gelöst und mit 0.2 Theilen frischem Emulsin versetzt, gab nach 20 stündiger Behandlung bei 35° keine nachweisbare Menge von Glucose.

2. 1 Theil Glucose-Aceton in 20 Theilen Wasser gelöst und mit 0.5 Theilen kräftiger Brauereihefe und 0.2 Theilen Toluol zur Vermeidung der Gärung versetzt, war nach 20 stündiger Einwirkung bei 35° ebenfalls unverändert. Bei Anwendung von getrockneter reiner Froberghefe wurde das gleiche Resultat erhalten.

Der letzte Versuch beweist, dass die neue Acetonverbindung weder von der Hefenmaltase noch vom Invertin in merklicher Menge gespalten wird. Man darf daraus vielleicht den Schluss ziehen, dass sie nicht allein von den Glucosiden, sondern auch von dem Rohrzucker in Structur oder Configuration erheblich abweicht.

Nach den Erfahrungen beim Traubenzucker zweifle ich nicht daran, dass aus der Arabinose und Fructose ebenfalls zuerst Monoacetonderivate gebildet werden. Ich habe aber auf ihre Isolirung verzichtet, weil ich der Kenntniss derselben vorläufig kein besonderes Interesse schenken kann.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Rehländer für die mir gewährte Hülfe besten Dank.

493. C. Engler und K. Dorant: Eine Indigobildung unter der Wirkung des Sonnenlichtes.

(Eingegangen am 10. October.)

Beim näheren Studium der Bildung des Indigoblaus aus Ortho-nitroacetophenon¹⁾ haben wir einige Indigobildungen aus Condensationsproducten dieser Nitroverbindung mit Aldehyden beobachtet, deren ein besonderes Interesse dadurch beanspruchen dürfte, dass sie in Folge eines unter der Wirkung des Sonnenlichtes eintretenden

¹⁾ Diese Berichte 3, 885 und 28, 309.