

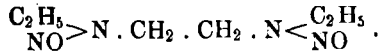
grüne Oel wurde nicht fest, zeigte eigenthümlichen, scharfen Geruch und war in Wasser wenig, leichter in Aether und Alkohol löslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Gasentwicklung und Bräunung.

Analyse: Ber. für $C_6H_{14}N_2(NO)_2$.

Procente: C 41.37, H 8.05.

Gef. » » 41.23, » 8.29.

Es hat mithin die Formel des Diäthyläthylendinitrosamins:



595. C. A. Lobry de Bruyn und W. Alberda van Ehenstein: Einwirkung von Alkalien auf Kohlehydrate.

Wechselseitige Umwandlung von Glucose, Fructose und Mannose in einander.

(Eingeg. am 30. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Beim Studium des Verhaltens von Glucose, Fructose und Invertzucker den Alkalisalzen einiger schwachen Säuren gegenüber (mit dem Zweck, zu prüfen, ob vielleicht so der Rohrzucker synthetisch aus den zwei Hexosen sich bilden würde), und ebenfalls bei Versuchen mit wässrigem Ammoniak (um zu prüfen, ob die Ammoniakderivate davon sich auch bildeten), hat der Eine von uns wahrgenommen, dass verdünnte Alkalien, selbst in sehr geringen Quantitäten und nur durch ihre Anwesenheit, das Drehungsvermögen mehrerer Kohlehydrate besonders stark ändern. Solches weist hin auf eine gewisse Umsetzung. So geben Glucose und Fructose fast inactive Syrupe, Galactose einen mit $[\alpha]_D$ von ungefähr $+30^\circ$, indem die $[\alpha]_D$ resp. sind $+53^\circ$, -91° und $+81^\circ$.

Eine grosse Zahl von vorgenommenen Versuchen¹⁾ bei verschiedenen Temperaturen hat es nun ausser Zweifel gesetzt, dass diese Erscheinung von einer reciproken Umsetzung verschiedener Zucker in einander herrührt, und zwar haben wir solches in erster Linie für Glucose, Fructose und Mannose bewiesen. Jeder dieser Zucker geht unter dem Einflusse der Hydroxylionen (Alkalien, Erdalkalien, Natriumacetat, Ammoniak u. s. w.) über in die zwei anderen. Die Mannose lässt sich quantitativ als Phenylhydrazon abscheiden; sie wurde durch ihre Umsetzung in krystallisirtes Methylmannosid identificirt. Die Bildung der Glucose wurde bewiesen durch Umwandlung

¹⁾ Bezüglich der Einzelheiten sei verwiesen auf Recueil 14, 156 und 203. S. auch 14, 103.

in Methylglucosid, in Zuckersäure und in Benzhydrazid¹⁾; aus dieser letzten Verbindung wurde die Hexose selbst krystallisiert erhalten. Die Fructose wurde durch Ausziehen mit verschiedenen Lösungsmitteln concentrirt, dann als Calciumfructosat von der noch anwesenden Glucose getrennt und als solche nachgewiesen.

Es giebt hier also eine Gleichgewichtsreaction, jedenfalls was die gebildeten Substanzen betrifft. Ein eigentliches Gleichgewicht tritt aber niemals auf, weil gleichzeitig noch eine Umsetzung in eine oder mehrere Säuren stattfindet, welche störend wirkt. Die relativen Quantitäten der drei Zucker sind in den drei Fällen auch verschieden; es bildet sich weniger Mannose aus Glucose und Fructose als umgekehrt. Dies kann davon herrühren, dass die Fructose, welche nach der hierunter folgenden Erklärungsweise ein intermediäres Product sein soll,²⁾ sich leichter in Glucose und Säuren umsetzt, als in Mannose. So enthielten bei einer gleichzeitig ausgeführten Versuchsreihe, worin 25 pCt. der Hexosen schon in Säuren umgewandelt waren, die Reactionsproducte aus Glucose, Fructose und Mannose, resp. 44, 33 und 25 pCt. Glucose, 25, 36 und 27 pCt. Fructose und 6, 7 und 25 pCt. Mannose.

Der Mechanismus dieser Umsetzungen scheint uns durch eine intramolekulare Umsetzung näher erklärt werden zu müssen; diese kommt durch Hydroxylionen zu Stande und wird übrigens auch vielfach bei anderen Substanzen wiedergefunden. Die Glucose .CHOH.CO₂H (es handelt sich nur um die Kohlenstoffatome 1 und 2) geht durch Aufnahme und Abspaltung von Wasser über in

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{OH} \end{array}$. C₁ ist dann asymmetrisch geworden; dieser Complex

(vielleicht eine oder beide Modificationen von Glucose, welche Tanret unlängst entdeckt hat²⁾) geht durch Atomverschiebung über in .CO.CH₂OH, das heisst in Fructose. Die zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome verschwinden gleichzeitig. Die Fructose kann durch eine umgekehrte Atomverschiebung wieder übergehen in denselben

$\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ Complex, welcher dann in 2 stereoisomer ist mit dem

aus Glucose entstandenen und wovon ebenfalls durch die Asymmetrie von 1 zwei Stereoisomere bestehen können. Dieser letzte Complex geht nun durch Aufnahme und Abspaltung von Wasser in Mannose über, welche Hexose bekanntlich nur durch das Zeichen von C₂ von der Glucose verschieden ist. (Man kann ebenso gut annehmen, dass

¹⁾ Wolff, diese Berichte 28, 160. Wir haben den Schmelzpunkt bei 186—187° gefunden; Hr. Wolff giebt 172—173° an.

²⁾ Compt. rend. Mai 1895.

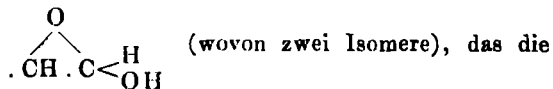
die Fructose übergeht in $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ und dann in Mannose.) Diese

Umsetzungen sind also umkehrbar; doch wird das Auftreten eines wirklichen Gleichgewichts verhindert durch die Bildung von Säuren; man kann diese ebenfalls leicht durch Atomverschiebung erklären,

indem man annimmt, es gehe der Complex $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{CHOH} \end{array}$ ausser in Fructose, $\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, ebenfalls über in $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$; diese Säure muss dann wieder ein Zwischenproduct sein bei der Bildung der Saccharinsäure (jedenfalls mit Kalk).

Es ist also die Fructose das Zwischenglied. Dass dies wirklich so ist, wird durch die Thatsache, dass die Mannose, welche nur ein $[\alpha] = +14^0$ besitzt, mit verdünnten Alkalien erst ziemlich stark linksdrehend wird, um sich später, sobald die Quantität der Glucose zunimmt, wieder dem Nullpunkt zu nähern, fast zur Gewissheit gemacht.

Auch dünken uns die behandelten Umsetzungen als ein Beweis für das von Franchimont¹⁾ und Marchlewski²⁾ für die Glucose angenommene Schema



Isomerien bei den Pentacetaten und Methylglucosiden erklären kann. E. Fischer nimmt an, es sei der Sauerstoff zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4 gebunden. In diesem letzten Falle hätte, falls die von uns gegebene Erklärung angenommen wird, auch Galactose aus Glucose entstehen müssen; besondere Versuche haben bewiesen, dass dies nicht der Fall ist.

Man kann sich die hier besprochenen reciproken Umsetzungen vorstellen durch die Formel $\text{Gl} \rightleftharpoons \text{Fr} \rightleftharpoons \text{M}$. Sie geben ein neues Beispiel von den katalytischen Wirkungen der Hydroxyionen und kommen also überein mit der bekannten von Will und Bredig eingehend studirten Umsetzung von Hyosecyamin in Atropin³⁾ und den reciproken Umsetzungen von mehreren Säuren der Zuckergruppe in Isomere durch Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin, besonders von E. Fischer nachgewiesen.

Die sicher festgestellte Bildung von Mannit aus Glucose und Fructose durch Natriumamalgam und die darauf gestützte, wie wir

¹⁾ Rec. trav. chim. 12, 310.

²⁾ Diese Berichte 26, 2928; 28, 1622. Tollens im Handwörterbuch, Artikel Zucker, S. 632 u. f.

³⁾ Diese Berichte 21, 2777; Will, *ibid.* 1717.

wissen, irrthümliche Annahme, dass Mannit der Alkohol dieser Hexosen sei, ist jetzt erklärt.

Auch ist es deutlich, dass die reciproke Umsetzung der drei Zucker in den chemischen Processen, welche im Pflanzengewebe stattfinden, eine Rolle spielen kann. Falls die Glucose das erste Assimilationsproduct ist, können Fructose und Mannose schon durch die Anwesenheit von basischen Körpern entstehen. Die Bildung des Rohrzuckers kann aus der Glucose allein vor sich gehen, und sobald die bis jetzt so oft vergeblich versuchte Synthese der Saccharose aus ihren zwei Componenten verwirklicht sein wird, muss es auch möglich sein, Cellulose und Stärke in Rohrzucker umzuwandeln.

Noch einige weitere Schlüsse sind in den ausführlicheren Abhandlungen angegeben. Die Untersuchung ist schon auf andere Zucker ausgedehnt worden und zwar mit positiven Resultaten. Hierüber wird im »Recueil« näher berichtet werden.

Nachtrag. Man kann aus dem Vorhergehenden eine einigermaßen wahrscheinliche Vorstellung gewinnen über die Erscheinung der Multirotation. Bekanntlich liegen schon viele Versuche zur Erklärung dieser Erscheinung vor. Ich erlaube mir die folgende hinzuzufügen, hierbei mich stützend auf die grosse Wahrscheinlichkeit, dass die behandelten reciproken Umsetzungen als Atomverschiebungen aufgefasst werden müssen. In diesem Falle hat die Glucose von

O

[α]_D = 53° die Formel $\cdot\text{CH}-\text{CHOH}$ (welche der beiden möglichen bleibt dahingestellt), das feste gewöhnliche Hydrat und Anhydrid sind dann $\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}(\text{OH})_2$ und $\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHO}$; diese geben beide, wie bekannt, gleich nach dem Lösen ein [α]_D von 106°; langsam durch Wasser (Spuren von Wasserstoff- und Hydroxylionen), schneller durch Säuren (Wasserstoffionen), augenblicklich durch Alkalien (Hydroxylionen¹⁾) gehen sie bei gewöhnlicher Temperatur über in die Oxydmodification; die Drehungsänderung rührt nun eben daher, dass ein nicht asymmetrisches Kohlenstoffatom in ein asymmetrisches übergeht, was an und für sich wahrscheinlicher ist als die Annahme, dass z. B. nur Wasserabspaltung oder Addition diese Aenderung herbeiführt. Diese sind hier nur in sofern von Interesse, als sie das Auftreten oder das Verschwinden eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms hervorrufen können. Abgesehen von dem Umstande, dass, nach den neuen Auffassungen, die Discussion über die Frage, ob die Hydrate

¹⁾ Man sehe auch Levy, Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 301, und Trey, Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 193. Trey befürwortet ebenfalls eine Configurationsänderung.

oder nicht in Lösung vorkommen, eigentlich gegenstandlos ist, sei in diesem Falle eben speciell darauf hingewiesen, dass die als feste krystallinische Körper bekannten Glucosehydrat und -anhydrid nun eben dieselbe Anfangsdrehung ($[\alpha]_D = +106^\circ$) aufweisen ¹⁾. Weshalb die eine Oxydmodification in Wasser leicht entsteht, auch aus der anderen (der zweiten der neuen Modificationen Tanret's mit im Anfang einem $[\alpha]_D$ von $+22.5^\circ$) wissen wir ebenso wenig, als wir die Ursache kennen, weshalb zwei der drei Pentacetate durch Spuren Zinkchlorid in das dritte übergehen, eines der Methylglucoside leicht in das andere umgesetzt werden kann u. s. w.

Auf eines sei hier noch hingewiesen. Ich habe geprüft, ob während der Krystallisation einer sehr concentrirten Glucose (und Maltose-)lösung auch Drehungsänderung auftrat. Wie a priori zu vermuthen war, ist solches nicht der Fall. Es krystallisirt also aus einer Lösung mit $[\alpha]_D = +53$ ein Körper (als Anhydrid oder Hydrat) mit in Lösung einem $[\alpha]_D = +106^\circ$, also, und dies bietet ein mehr allgemeines Interesse, es krystallisirt ein Körper aus einer Lösung, von dem wir mit Gewissheit sagen können, dass sie diesen Körper nicht als solchen enthält.

Amsterdam, November 1895.

596. C. A. Lobry de Bruyn: Ueber die Ammoniakderivate der Kohlehydrate.

(Eingegangen am 30. November, mitgetheilt von Hrn. A. Wohl.)

Die directe Bildung eines krystallisirten Ammoniakderivats aus Glucose ist zum ersten Male von Franchimont und mir, bei der Behandlung der Pentacetate der Glucose mit alkoholischem Ammoniak, wahrgenommen; wir haben dann ebenfalls festgestellt, dass auch einige andere Zucker in methylalkoholischem Ammoniak gelöst krystallisirte Derivate liefern ²⁾. Das nähere Studium dieser Körper ist dann, grösstentheils gemeinschaftlich mit Hrn. van Weent ³⁾ von mir weitergeführt worden.

Aus den ausführlicheren Publicationen ⁴⁾ sei Folgendes referirt.

¹⁾ Der sogen. Schmelzpunkt des Hydrats von 78° ist kein Schmelzpunkt, sondern ein Uebergangspunkt zwischen Hydrat, Lösung und Anhydrid.

²⁾ Recueil, 12, 286, 313; 13, 218.

³⁾ S. dessen Dissert. a. d. Univers. Basel: Untersuchungen über Milchsucker, Maltose und Galactose und ihre Ammoniakderivate, Haag 1894, Mouton & Co.

⁴⁾ Recueil, 14, 98 u. 134.