

642. Wilhelm Koenigs und Eduard Knorr:
 Ueber Heptacetyl-Maltose-Nitrat (Acetonitro-Maltose) und
 Heptacetyl- β -Methyl-Maltosid.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der k. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. December 1901.)

Vor Kurzem¹⁾ haben wir gezeigt, dass die nach dem Liebermann'schen Verfahren dargestellten höchsten Acetylierungstufen des Traubenzuckers und der Galactose bei Behandlung mit einem kalten Gemisch von rauchender Salpetersäure und von Chloroform sehr glatt eine Acetoxygruppe gegen den Salpetersäurerest $O.NO_2$ austauschen, und dass sich in den so entstehenden »Acetonitrosen« durch Erwärmen mit Methylalkohol oder Aethylalkohol bei Gegenwart von Baryumcarbonat oder von Pyridin die Gruppe $(O.NO_2)$ leicht durch Methoxyl resp. Aethoxyl vertreten lässt. Auf diesem Wege erhielten wir die vollständig acetylierten β -Alkylglucoside und aus diesen durch kalte Verseifung mit Natronlauge oder Barytwasser die sonst ziemlich schwierig zngänglichen β -Alkylglucoside.

Die damals schon angedeutete (l. c. 961) Absicht, diese Reaction auch auf den Octacetyl-Milchzucker und die Octacetyl-Maltose auszudehnen, um so zu den damals noch nicht bekannten Methylglucosiden dieser Disaccharide zu gelangen, haben wir bei der letzteren Verbindung ausgeführt.

E. Fischer und Armstrong²⁾, sowie Skrap³⁾ und seine Schüler haben nun neue und elegante Methoden zur Darstellung der krystallisirten Acetohalogenderivate der Glucosen und auch einiger Disaccharide gefunden, die mit ähnlicher Leichtigkeit wie die Acetonitrosen und wie die von uns entdeckte Acetobromglucose⁴⁾ ihren Salpetersäurerest, resp. ihr Halogen gegen Methoxyl auszutauschen vermögen. E. Fischer und Armstrong haben aus β -Acetochlor-maltose β Heptacetylmethylmaltosid und β -Methylmaltosid erhalten und beschrieben (l. c.); Foerg hat, einem Auszug in der Chemiker-Zeitung zufolge, aus Acetochlor-Milchzucker und Acetochlor-Maltose ebenfalls die völlig acetylierten Methylglucoside dieser beiden Disaccharide dargestellt. Wir beschränken uns daher auf eine kurze Angabe der von uns erhaltenen Resultate, speciell auf die Beschreibung der Acetonitro-Maltose und des Heptacetyl- β -Methylmaltosids.

¹⁾ Koenigs und Knorr, diese Berichte 34, 957 [1901].

²⁾ E. Fischer und Armstrong, ib. 34, 2885 [1901].

³⁾ von Arlt, Wiener Monatshefte 22, 144; Skrap und Kremann, ib. 22, 375; Foerg, Chemiker-Zeitung 1901, 1039.

⁴⁾ Sitzungsbericht der k. bayerischen Academie der Wissenschaften, März 1900 (Bd. 30, 103).

Acetonitromaltose oder Heptacetylmaltosenitrat,
 $C_{12}H_{14}O_3(O.C_2H_5O)_7.O.NO_2$

Die von Herzfeld¹⁾ entdeckte Octacetylmaltose stellten wir dar durch ein- bis zwei-stündiges Erwärmen von 10 g Maltose mit 5 g wasserfreiem Natriumacetat und 30 ccm Essigsäureanhydrid. Das Reactionsproduct wurde in kaltes Wasser gegossen, mit demselben 12—18 Stunden stehen gelassen, wiederholt mit frischem Wasser durchgeknetet, abgesaugt und zwei Mal aus 90-procentigem Weingeist umkrystallisirt. Die so erhaltene Octacetylmaltose schmolz bei 156—157°.

Die Ueberführung derselben in die zugehörige Acetonitrose erfolgte genau in derselben Weise, wie wir es bei der Darstellung der Acetonitroglucose aus der bei 131° schmelzenden Pentacetylglucose beschrieben haben (diese Berichte 34, 974 [1901]).

Je 2 g der Octacetylmaltose blieben 1½ Stunden der Einwirkung der eiskalten Mischung von Chloroform und rauchender Salpetersäure ausgesetzt. Das in guter Ausbeute gebildete Heptacetylmaltosenitrat wurde durch Umkrystallisiren aus reinem Aether gereinigt. Farblose, derbe, grosse Prismen vom Schmelzp. 93—95° (ohne Zersetzung).

Für die Analyse wurde die Substanz im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.2817 g Sbst.: 5.1 ccm N (17.5°, 726.5 mm). — 0.1802 g Sbst.: 0.8009 g CO₂. 0.0863 H₂O.

$C_{26}H_{35}O_{20}N$. Ber. C 45.81, H 5.14, N 2.04.

Gef. » 45.54, » 5.32, » 2.03.

Die Acetonitromaltose ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol und Essigester, weniger leicht in Aether. Wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser reducirt sie kochende Fehling'sche Lösung erst nach einigen Minuten. Sie ist rechtsdrehend. Eine Lösung von 1.00 g Substanz in 19.0 g Chloroform besass das spec. Gewicht 1.478 bei 19°. Diese Lösung drehte im 1-dcm-Rohr 11° 2' nach rechts.

$[\alpha]_D^{19} = +149^{\circ} 18'$.

Zur Ueberführung in das

Heptacetyl-Methylmaltosid, $C_{12}H_{14}O_3(O.C_2H_5O)_7.OCH_3$,

wurden 5 g Acetonitromaltose in der 30-fachen Menge Methylalkohol gelöst und mit der vierfachen Menge reinem Baryumcarbonat unter Zusatz²⁾ von einigen Tropfen Pyridin am Rückflusskühler erwärmt, bis eine filtrirte und eingedampfte Probe, mit Eisessig und Brucin

¹⁾ Herzfeld, Ann. d. Chem. 220, 215.

²⁾ Der Zusatz von etwas Pyridin hat sich auch bei der Ueberführung der Acetonitroglucose und Acetonitrogalactose in ihre Tetracetylmethylglucoside durch Kochen mit Methylalkohol und Baryumcarbonat als sehr zweckmässig erwiesen.

erwärmt, nur mehr schwache Gelbfärbung gab. Dann wurde filtrirt, das Filtrat zur Trockne gedampft und der Trockenrückstand, sowie die auf dem Filter gebliebenen Baryumsalze mit reinem Aether ausgezogen, das ätherische Extract nach einander mit verdünnter Salzsäure, Soda und Wasser geschüttelt und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Aus dem ätherischen Filtrat krystallisirten beim Eindampfen 3.7 g Heptacetyl-Methylmaltosid, welches aber Fehling'sche Lösung noch schwach reducirte. Dieses Reductionsvermögen verschwand völlig nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Es wurden so 2.95 g feine, seideglänzende Nadeln erhalten, welche Fehling'sche Lösung auch bei mehrere Minuten dauerndem Kochen nicht mehr reducirten, und welche, in Eisessig mit Brucin erwärmt, völlig farblos blieben. Dieselben stellen, wie die Analyse bestätigt, das Heptacetyl-Methylmaltosid dar.

0.1661 g Subst.: 0.3036 g CO₂, 0.0907 g H₂O.

C₃₇H₃₈O₁₈. Ber. C 49.85, H 5.85.
Gef. » 49.85, » 6.07.

Den Schmelzpunkt unseres Heptacetyl-Methylmaltosids fanden wir etwa 8° höher als ihn E. Fischer und Armstrong (diese Berichte 34, 2896 [1901]) angaben. Wir beobachteten denselben bei 128°—129° (uncorr.). Unser Präparat erwies sich als rechtsdrehend. Die Lösung von 1.000 g Subst. in 19.00 g Benzol hatte bei 20° das spezifische Gewicht 0.894. Diese frisch dargestellte Lösung drehte im 1-dcm-Rohr 2° 43' nach rechts; die Drehung hatte sich nach eintägigem Stehen der Lösung nicht geändert.

$$[\alpha]_D^{20} = + 60^\circ 46'.$$

Ueber das Drehungsvermögen ihres aus Acetochlormaltose dargestellten Heptacetyl-Methylmaltosids geben die HHrn. Fischer und Armstrong nichts an. Durch Verseifung dieser Verbindung mit kaltem Barytwasser erhielten sie ein amorphes Methylmaltosid, welches gegen 90° unter Aufschäumen schmolz, Fehling'sche Lösung beim Kochen nicht reducirte und ein spezifisches Drehungsvermögen von ungefähr + 70° zeigte. Beim Erwärmen mit Emulsin und Wasser lieferte dasselbe Maltose, durch die Hefen-Enzyme wurde es in Traubenzucker und in β -Methylglucosid gespalten; dasselbe muss daher als β -Methylmaltosid angesehen werden. Die Acetochlormaltose und das Heptacetyl-Methylmaltosid, aus welchem das bisher unbekannte β -Methylmaltosid gewonnen wurde, werden daher von Fischer und Armstrong ebenfalls der β -Reihe zugezählt.

Da nun die allerdings nicht bedeutende Differenz zwischen den Schmelzpunkten der beiden Heptacetyl-Methylmaltoside möglicherweise daher rühren konnte, dass unser Präparat der stereoisomeren α -Reihe angehörte, so haben wir dasselbe nach Fischer's Vorschrift der Verseifung durch kaltes Barytwasser unterworfen.

Die durch Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreite Lösung wurde unter vermindertem Druck stark eingeeengt und durch Ein-giessen in Alkohol vom Baryumacetat nahezu befreit. Durch noch-maliges Wiederholen dieser Procedur erhielten wir beim Verdunsten der alkoholischen Lösung im Vacuum-Exsiccator farblose Krystalle, welche bei 92—94° schmolzen, aber noch Spuren von Baryum-salzen enthielten. Eine etwa sechsprocentige wässrige Lösung dieser Krystalle drehte im 1-dcm-Rohr 3° 47' nach rechts, die Drehung än-derte sich auch nach eintägigem Stehen nicht.

0.35 g dieser krystallinischen Substanz wurde nach E. Fischer und Armstrong mit wässrigem Hefeauszug (aus untergähriger Hefe), dessen Wirksamkeit wir durch die Spaltung von α -Methylglucosid ge-prüft hatten, unter Zusatz von etwas Toluol zwei Tage im Brut-schrank auf etwa 35° erwärmt und zur Isolirung des gebildeten Me-thylglucosids verfahren, wie dort angegeben ist. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus kochendem Essigester krystallisirte eine kleine Menge einer in Wasser leicht löslichen Verbindung aus, welche Feh-ling'sche Lösung beim Kochen nicht reducirte und lufttrocken bei 109—110° schmolz, während der Schmelzpunkt nach vorherigem zwei-stündigem Erhitzen im Dampftrockenschrank auf 105—106° sank. Hiernach darf man die Substanz wohl in der That als β -Methyl-glucosid ansprechen. Der Rückstand, der in kochendem Essigester unlöslich war, reducirte energisch kochende Fehling'sche Lösung. Eine andere Probe unseres Methylmaltosids hatte nach 24-tägigem Erwärmen mit Wasser, Emulsin und etwas Toluol starkes Reductions-vermögen für Fehling'sche Lösung angenommen, welche sie vorher nicht im mindesten besass.

Das β -Methylmaltosid konnten wir durch Lösen in wenig Methyl-alkohol und Zusatz von etwas reinem Aether ganz frei von Baryum-salzen erhalten, welche zuerst ausgefällt werden. Versetzt man dann das Filtrat von diesem Niederschlag mit mehr Aether, so fällt das reine β -Methylmaltosid in farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln aus, welche bei 93—95° schmelzen; gegen 100° findet Aufschäumen statt. Leider reichte die Menge dieses reinen Präparats zu einer Ver-brennung oder zu einer genaueren optischen Bestimmung nicht mehr aus.

Da unser Heptacetyl-Methylmaltosid ebenfalls ein Methylmaltosid liefert, welches durch die Hefenenzyme gespalten wird in Trauben-zucker und in β -Methylglucosid, so dürften diese beiden Verbindungen identisch sein mit den von E. Fischer und Armstrong aus Aceto-chlormaltose erhaltenen Derivaten, und sind dieselben daher ebenfalls der β -Reihe zuzuzählen, welcher dann natürlich auch ihre Mutter-substanzen, die Octacetyl- und die Acetonitro-Maltose, angehören müssen.

Es sei uns gestattet, einige Versehen in unserer neulichen Mittheilung in diesen Berichten 34 [1901] zu berichtigen. Auf S. 957 fehlt das Chlor in der Formel für Acetochlorhydrose (zweite Zeile von oben). Ferner ist auf S. 965 in der fünften Textzeile, von unten gerechnet, nach den Worten: »Als aber eine Probe der Verbindung dreiviertel Stunden« aus Versehen der Passus fortgeblieben: »mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure«.

Schliesslich möge noch eine kurze Bemerkung über den

Octacetyl-Rohrzucker

hier Platz finden. Diese Verbindung ist 1887 von Herzfeld und Niederschlag¹⁾ dargestellt und als eine bei 67° schmelzende krystallisirende Verbindung beschrieben worden. Die Verbrennung hatte Zahlen ergeben, welche nahezu auf die berechnete Formel $C_{28}H_{38}O_{19}$ stimmen. Ueber die Bestimmung der Zahl der Acetylgruppen durch Verseifung sind indessen unseres Wissens keine analytischen Daten publicirt worden. Und doch erscheint uns diese Bestimmung wünschenswerth, weil erst dadurch und durch die Verbrennung die Anwesenheit von 8 Hydroxylen im Rohrzucker definitiv bewiesen wird, und weil uns kein anderes krystallisiertes Derivat des Rohrzuckers bekannt ist, welches diesen Nachweis erbringt. Denn das Octouitrat von Will und Lenze ist amorph, und wenn dasselbe auch sehr annähernd den berechneten Stickstoffgehalt bei der Analyse ergab, so ist es doch immerhin auffallend²⁾, dass dasselbe Fehling'sche Lösung beim Erwärmen reducirte, was weder der Rohrzucker selbst (bei kurzem Kochen), noch die von Herzfeld und Niederschlag dargestellte Acetylverbindung thut.

Wir haben daher nach dem einen der von den letztgenannten Forschern angegebenen Verfahren die Octacetylverbindung dargestellt, indem wir 1 Theil Rohrzucker in ein heisses Gemisch von 4 Theilen Essigsäureanhydrid und 2 Theilen wasserfreiem Natriumacetat allmählich eintrugen und noch kurze Zeit kochten. Durch Waschen mit Wasser und Kochen des Rückstandes mit Alkohol gelingt es leicht, die krystallisirte Acetylverbindung mit dem Schmp. 67° und den von Herzfeld angegebenen sonstigen Eigenschaften zu erhalten.

0.1588 g Sbst.: 0.289 CO_2 , 0.080 g H_2O .

$C_{28}H_{38}O_{19}$. Ber. C 49.56, H 5.6.
Gef. » 49.63, » 5.6.

¹⁾ Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie 37, 422.

²⁾ Vignon und Gerin haben neuerdings beobachtet, dass auch die Salpetersäureester einiger mehratomiger Alkohole, z. B. Hexa- und Pentanitrosomannit und Hexanitrosodulcitol energisch Fehling'sche Lösung reduciren, vielleicht in Folge der Oxydation einer Alkohol- zur Aldehyd-Gruppe. Chem. Centralbl. 1901 [II], 1044 und 1150.

Versuche, diese Acetylverbindung durch Kochen mit $\frac{1}{20}$ -Normal-Schwefelsäure zu verseifen, ergaben unbefriedigende Resultate. Bei 2–5-stündigem Kochen war noch nicht vollständige Verseifung eingetreten, bei 7-stündigem Kochen wurde auch der Rohrzucker zum Theil schon unter Bildung organischer Säuren (wahrscheinlich von Lävulinsäure und Ameisensäure) zersetzt.

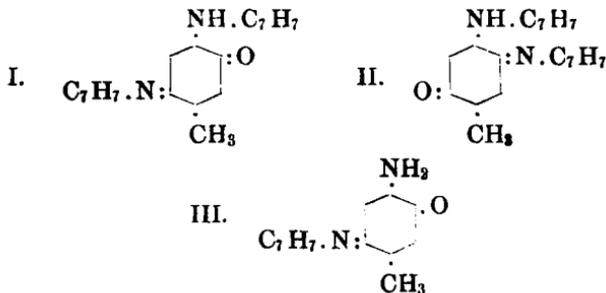
Dagegen gelang die quantitative Verseifung durch wässrig-methylalkoholische Natronlauge in der Kälte, wodurch Rohrzucker unter denselben Bedingungen, wie wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugten, nicht angegriffen wird.

0.1655 g Acetylrohrzucker, mit 50 ccm reinem Methylalkohol und 50 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge über Nacht stehen gelassen, verbrauchten zur Neutralisation unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator 30.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure. Daraus berechnen sich 70.69 pCt. Essigsäure, während die Theorie 70.79 pCt. verlangen würde. Es liegt also in der That der Octacetyl-Rohrzucker vor.

643. E. Börnstein: Ueber einen besonderen Fall von sterischer Hinderung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einigen Monaten¹⁾ beschrieb ich als ein Derivat der durch Oxydation des *p*-Toluidins zu erhaltenden »Perkin'schen Base« (*p*-Tolylamidoditolyl-*p*-toluchinondiimid) das durch Einwirkung von verdünnter alkoholischer Schwefelsäure unter Ersatz eines Toluidinrestes durch Sauerstoff aus demselben sich bildende *p*-Tolylamido-*p*-toluchinonmonotolyimid der Formel $(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{NH})(\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{N})\text{C}_6\text{H}_2(\text{O})$. Dabei liess ich die Frage nach der Constitution dieser Verbindung, insofern es sich um die Entscheidung handelte, welche der Formeln I und II ihr zukomme, noch offen,



¹⁾ Diese Berichte 34, 1274 [1901].