

methylen-1.5-diquecksilberdichlorid. Schmp. 184° (unkorr.). Mischprobe keine Erniedrigung.

0.3245 g Sbst.: 0.2774 g HgS.

$C_5H_{10}Hg_2Cl_2$ (541). Ber. Hg 73.94. Gef. Hg 73.76.

Bromid: 2 g Öl in 10 ccm Benzol + 3 g Quecksilberbromid in kaltem Äther. Ausbeute 4 g Pentamethylen-1.5-diquecksilberdibromid. Schmp. 150° (unkorr.). Mischprobe keine Erniedrigung.

0.4178 g Sbst.: 0.3066 g HgS.

$C_5H_{10}Hg_2Br_2$ (629.8). Ber. Hg 63.57. Gef. Hg 63.23.

Jodid: 2 g Öl in 10 ccm Benzol + 3.6 g Quecksilberjodid in Alkohol. Ausbeute 4.5 g Pentamethylen-diquecksilberdijodid. Schmp. 117° (unkorr.). Mischprobe keine Erniedrigung.

0.4092 g Sbst.: 0.2616 g HgS.

$C_5H_{10}Hg_2I_2$ (723.8). Ber. Hg 55.25. Gef. Hg 55.09.

30. Emil Fischer: Über neue Reduktionsprodukte des Traubenzuckers: Glucal und Hydro-glucal¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1913.)

Nach der allgemein angenommenen Strukturformel der Acetobromglucose sollte man erwarten, daß beim Ersatz des Halogens durch Wasserstoff ein Tetraacetyl-Derivat des Sorbits entstehe. Nun wird das Brom durch Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur und sogar schon bei 0° rasch abgelöst, aber der Prozeß verläuft in ganz anderem Sinne, als obiger Erwartung entsprechen würde. Es entsteht in reichlicher Menge ein gut kristallisierender Körper, der nach der Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und dem Resultat der Hydrolyse die Formel $C_{12}H_{16}O_7$ hat. Seine Entstehung aus der Aceto-bromglucose läßt sich also durch folgende empirische Gleichung ausdrücken:

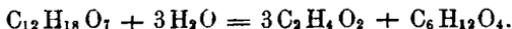


¹⁾ Die vorliegende Abhandlung bildet eine wesentliche Erweiterung der Publikation von E. Fischer und K. Zach »Reduktion der Aceto-bromglucose und ähnlicher Stoffe« in den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften zu Berlin 16, 311 [1913], vergl. auch C. 1913, I, 1668. An Stelle des Hrn. Zach, der in die Industrie übergetreten ist, hat mich Hr. Dr. Ernst Pfähler bei den neuen Versuchen, die besonders das Hydroglucal und seine Verwandlungen betreffen und eine veränderte Auffassung des Glucals zur Folge hatten, unterstützt, und ich sage ihm dafür auch hier herzlichen Dank.

Das neue Produkt addiert in Chloroformlösung sofort 2 Atome Brom, scheint mithin eine Äthylen-Bindung zu enthalten. Durch Alkalien oder Barytwasser wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur verseift. Dabei entsteht Essigsäure, und zwar entspricht ihre Menge 3 Molekülen. Das zweite Produkt ist ein in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslicher, dicker Sirup, der bisher nicht krystallisierte. Er zeigt die Reaktionen der Aldehyde, denn er färbt die fuchsin-schweflige Säure, reduziert Silberoxyd und Fehlingsche Lösung in der Wärme und wird durch warme Alkalien rasch gelb bis braun gefärbt. Mit Phenylhydrazin, Benzyl-phenyl-hydrazin und Brom-phenyl-hydrazin gibt er ölige Derivate, die den Hydrazonen, aber nicht den Osazonen gleichen. Von den gewöhnlichen Zuckern unterscheidet er sich ferner durch das Verhalten gegen Brom, das er in wäßriger Lösung sofort entfärbt, wie auch gegen Mineralsäuren, von denen er außerordentlich schnell in eine dunkle, amorphe Masse verwandelt wird. Endlich gibt er bei Gegenwart von Salzsäure eine intensive grüne Fichtenspan-Reaktion.

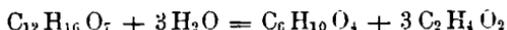
Die direkte Feststellung der Zusammensetzung war bei den Eigenschaften des Produktes und seiner Derivate nicht möglich. Früher haben Zach und ich versucht, das Präparat im Hochvakuum zu destillieren, und erhielten dabei in ziemlich schlechter Ausbeute einen dicken Sirup, dessen Analyse annähernd auf die Formel $C_6H_8O_3$ stimmte. Die neueren Beobachtungen haben indessen gezeigt, daß bei der Destillation eine erhebliche Zersetzung unter Aufschäumen stattfindet, und daß dabei keineswegs immer ein Destillat von obiger Zusammensetzung entsteht.

Mehr geeignet zur Aufklärung der Formel ist deshalb die Reduktion mit katalytisch erregtem Wasserstoff. In wäßriger Lösung fixiert der Sirup bei Gegenwart von Platin zwei Atome Wasserstoff, und es entsteht ein krystallisierter Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_4$. Zu demselben Resultat führte die Reduktion des Acetyl-körpers. Er nimmt in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Platin ebenfalls zwei Atome Wasserstoff auf. Das Produkt wurde zwar nicht krystallisiert erhalten, ließ sich aber im Hochvakuum destillieren, und die Analysen stimmen leidlich auf die Formel $C_{12}H_{18}O_7$. Bei der Verseifung mit Baryt wird dieses Produkt in Essigsäure und den oben erwähnten krystallisierten Stoff $C_6H_{12}O_4$ gespalten nach der Gleichung:



Ich schließe aus diesen Beobachtungen, daß der zuckerartige Sirup nicht die Formel $C_6H_8O_3$ sondern $C_6H_{10}O_4$ hat und mithin

aus der krystallisierten Acetylverbindung nach der Gleichung



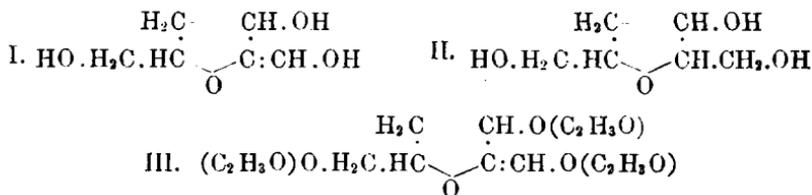
entsteht.

Er ist der Repräsentant einer bisher unbekanntenen Klasse von Substanzen und mit Rücksicht auf seine aldehydartige Natur und die Abstammung vom Traubenzucker nenne ich ihn Glucal. Die krystallisierte Acetyl-Verbindung ist sein Triacetyl-Derivat. Bemerkenswert ist ihre Zersetzung durch kurzes Kochen mit Wasser. Dabei wird nur ein Molekül Essigsäure abgespalten, und es entsteht ein Körper, der stark die fuchsin-schwellige Säure färbt und die Zusammensetzung eines Diacetyl-glucals hat. Ob er aber wirklich ein Derivat des Glucals oder einer isomeren Verbindung ist, kann ich zur Zeit noch nicht entscheiden. Das durch Reduktion des Glucals entstehende krystallisierte Produkt nenne ich Hydro-glucal. Es zeigt nicht mehr die Reaktionen der Aldehyde bzw. Zuckerarten, addiert auch kein Brom mehr. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nimmt es wieder drei Acetylgruppen auf und liefert einen Sirup, der wahrscheinlich mit dem aus dem Triacetyl-glucal entstehenden Reduktionsprodukt identisch ist. Man darf aus diesen Beobachtungen schließen, daß sowohl Hydroglucal wie Glucal drei Alkoholgruppen enthalten. Der vierte Sauerstoff scheint als Äthergruppe vorhanden zu sein.

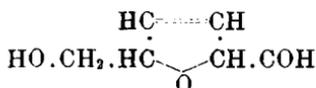
Das Hydroglucal wurde noch mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium bei 100° reduziert in der Erwartung, dabei Hexyljodid zu erhalten. In Wirklichkeit entstand aber ein Dijodhexan, dessen Struktur noch nicht sicher festgestellt wurde.

Aus den vorliegenden Daten scheint mir hervorzugehen, daß das Hydroglucal das Anhydrid eines fünfwertigen Alkohols der Hexan-Reihe ist, und mit Rücksicht auf die angewandten milden Reaktionen darf man wohl annehmen, daß die normale Kohlenstoffkette des Traubenzuckers noch darin enthalten ist.

Sehr merkwürdig ist nun sein Verhältnis zum Glucal, das einerseits die Reaktionen der Aldehyde und andererseits das Verhalten der Äthylen-Körper zeigt. Alle diese Eigenschaften verschwinden mit der Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen. Das hat mich auf den Gedanken gebracht, daß im Glucal eine Oxymethylen-Gruppe vorhanden sei. Und die sehr charakteristische Fichtenspan-Reaktion hat dann weiter zu der Vermutung geführt, daß es sich um ein Derivat des Hydro-furans handelt. In der Tat würden folgende Formeln für das Glucal (I), sein Triacetylderivat (III) und das Hydroglucal (II):



allen bisher studierten Umwandlungen und Eigenschaften entsprechen. Ich betone aber ausdrücklich, daß sie nur als ein vorläufiger Versuch, die Erscheinungen strukturell zu deuten, betrachtet werden dürfen, und ich würde sie gar nicht angeführt haben, wenn sie nicht zu neuen Versuchen Anregung geben könnten. Jedenfalls ist die schnelle Abänderung, welche die in der ersten Abhandlung vermutungsweise gegebene Strukturformel des Glucals



erfahren hat, eine Warnung, diesen Spekulationen zu großen Wert beizulegen.

Man mag übrigens die Erscheinungen deuten, wie man will, auf alle Fälle glaube ich sagen zu dürfen, daß die Bildung des Triacetylglucals aus der Aceto-bromglucose, vom Standpunkt der Strukturchemie betrachtet, einer der merkwürdigsten Vorgänge ist, die man bisher in der Zuckergruppe kennen gelernt hat. Sie beweist von neuem, welch wunderbarer Stoff der Traubenzucker ist.

Die Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wurde auch auf die Aceto-bromgalaktose und die Aceto-bromlactose übertragen, aber die Produkte sind hier weniger schön. Aus dem Galaktose-Derivat entstand ein dickflüssiges Öl; auch der Körper aus Aceto-bromlactose wurde bisher nicht krystallisiert erhalten, aber er bildet eine feste, farblose, amorphe Masse, deren Analyse sich gut ausführen ließ. Sie zeigt, daß das Produkt dem Triacetylglucal entsprechend zusammengesetzt ist, und ich bezeichne es deshalb als Aceto-lactal.

Triacetyl-glucal, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$.

10 g Aceto-bromglucose werden mit 100 ccm abgekühlter 50-prozentiger Essigsäure übergossen und nach Zusatz von 20 g Zinkstaub 1 1/2 Stunde auf der Maschine bei Zimmertemperatur kräftig geschüttelt. Dabei geht die Aceto-bromglucose allmählich in Lösung. Die Reduktion kann auch bei 0° ausgeführt werden; da aber die Ausbeute dadurch nicht besser wird, so hat diese Abänderung keinen Zweck. Schließlich wird die klare Essigsäure-Lösung vom Zinkstaub abgesaugt

und bei 10–20 mm Druck bis zur Abscheidung von Zinksalzen eingedampft. Man verdünnt jetzt mit 100 ccm Wasser, extrahiert das gefällte Öl mit Äther und wäscht die ätherische Lösung erst sorgfältig mit Natriumbicarbonat-Lösung und dann mit Wasser. Beim Verdampfen des Äthers bleibt der Acetylkörper als farbloses Öl, das beim Impfen sehr rasch krystallisiert. Ausbeute 5.5 g oder 83% der Theorie. Ohne Impfung braucht das Öl Tage oder Wochen, bevor es spontan erstarrt. Zur Reinigung kann man aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren, noch schönere Krystalle erhält man durch Lösen in absolutem Alkohol und Versetzen mit Petroläther bis zur Trübung.

0.1704 g Sbst. (im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet): 0.3300 g CO₂, 0.0906 g H₂O. — 0.1490 g Sbst.: 0.2889 g CO₂, 0.0792 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₇ (272.13). Ber. C 52.91, H 5.93.

Gef. » 52.82, 52.88, » 5.95, 5.95.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Bromoform-Lösung ausgeführt, für die K = 143 angenommen ist. Gewicht des Lösungsmittels 49.14 g.

I. 0.2878 g Substanz *d* = 0.308°. Mithin M = 271.9. II. 0.5980 g Substanz *d* = 0.658°. Mithin M = 264.5. III. 0.9019 g Substanz *d* = 0.999°. Mithin M = 262.7.

Der Mittelwert aus diesen Bestimmungen ist 266.4, während 272.1 berechnet ist.

Ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren genügte, um ein Präparat von obiger Zusammensetzung, Molekulargewicht und dem Schmelzpunkt 54–55° zu erhalten, aber bei der optischen Untersuchung zeigte sich, daß das Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung nur $[\alpha]_D = -13.02^\circ$ betrug, und daß dieses beim erneuten Umkrystallisieren aus Alkohol und Petroläther allmählich stieg. Das Maximum $[\alpha]_D^{22} = -15.76^\circ$ war nach 7-maligem Umlösen erreicht und blieb dann bis zum 12-maligen Umlösen konstant. Es scheint demnach das ursprüngliche Triacetyl-glucal ein Gemisch von zwei Isomeren zu sein.

0.1836 g Substanz (7-mal umkrystallisiert). Gesamtgewicht der absolut alkoholischen Lösung 1.7596 g. $d^{20} = 0.815$. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 22° und Natriumlicht 1.34° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{22} = -15.76^\circ$.

0.1709 g Substanz (12 mal umkrystallisiert.) Gesamtgewicht der absolut alkoholischen Lösung 1.7321 g. $d^{22} = 0.812$. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 1.26° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{19} = -15.73^\circ$.

Die optisch reine Substanz schmilzt bei 55° und läßt sich in kleiner Menge sogar bei gewöhnlichem Druck destillieren. Sie löst sich leicht in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer Petroläther und Ligroin, von denen sie nur in der Wärme leicht aufgenommen wird. In heißem Wasser löst sie sich auch ziemlich gut und fällt beim Erkalten ölig aus. Sie reduziert Fehlingsche Lösung in der

Wärme stark, aber doch erheblich schwächer als Traubenzucker. Die in der Wärme bereitete und rasch abgekühlte wäßrige Lösung färbt fuchsin-schwellige Säure, die in der üblichen Weise durch Lösen von 0.5 g Fuchsin in 100 ccm Wasser, Sättigen mit gasförmigem Schwefeldioxyd bereitet, und nach der Entfärbung durch Evakuieren von dem überschüssigen SO_2 befreit ist, nach einigen Minuten nur ganz schwach rosa. Die Färbung wird im Lauf von 1—2 Stunden ganz deutlich, bleibt aber sehr viel schwächer als bei dem Glucal selbst. Die Acetylverbindung scheint also keine freie Aldehydgruppe zu besitzen, und die schwache Reaktion mit fuchsin-schwelliger Säure ist wohl durch eine vorhergehende geringe Zersetzung, d. h. Abspaltung von Acetylgruppen, hervorgerufen.

Einwirkung von Brom. Wie schon erwähnt, nimmt das Triacetylglucal leicht 2 Atome Brom auf, wie folgender Versuch zeigt:

1 g wurde in 10 ccm reinem Chloroform gelöst, mit Eis abgekühlt und mit einer Lösung von Brom in Chloroform, die im Kubikzentimeter 0.05115 g Brom enthielt, solange versetzt, bis eben eine bleibende Gelbfärbung eintrat. Dazu waren 11.2 ccm Bromlösung nötig. Die Menge des addierten Broms betrug also 0.573 g, während 0.587 g nach der Gleichung $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7 + 2\text{Br} = \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{Br}_2$ berechnet sind. Eine zweite Bestimmung mit 1 g Substanz gab 0.583 g addiertes Brom.

Beim Verdunsten der Chloroformlösung blieb das Additionsprodukt als dickes, farbloses Öl zurück, das bisher nicht krystallisierte. Darüber braucht man sich nicht zu wundern, da bei Addition von Brom an die Äthylengruppe eines asymmetrischen Moleküls 4 verschiedene stereoisomere Körper entstehen können. Der Bromkörper ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, wird aber beim Kochen allmählich in leicht lösliche Produkte verwandelt. Er reduziert sehr stark Fehlingsche Lösung.

Bestimmung der Acetylgruppen. Nachdem festgestellt war, daß das Triacetylglucal schon durch verdünntes Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur völlig verseift wird, wurde 1 g gepulvertes reines Präparat mit 100 ccm $\frac{1}{5}$ -Baryt-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auf der Maschine geschüttelt. Schon nach 1 Stunde war der größte Teil gelöst. Nach 15-stündigem Schütteln wurde das unverbrauchte Bariumhydroxyd durch *n*-Salzsäure mit Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Dazu waren nötig beim ersten Versuch 8.95 ccm und beim zweiten, ganz unabhängig davon ausgeführten Versuch 9 ccm *n*-Salzsäure. Mithin waren verbraucht zur Neutralisation der Essigsäure 55.25 bzw. 55.0 ccm $\frac{1}{5}$ -Barytwasser, während für 3 Moleküle Essigsäure 55.12 ccm berechnet sind.

Diacetyl-glucal (?).

Wird Triacetylglucal mit der 20-fachen Menge Wasser erbitzt, so schmilzt es erst und löst sich dann auf, und nach 15 Minuten

langem Kochen ist die Zersetzung beendet. Wird die Flüssigkeit jetzt unter stark vermindertem Druck verdampft, so bleibt ein farbloses Öl, das mit Äther aufgenommen wird. Man wäscht die ätherische Lösung zur Entfernung von etwas Essigsäure erst mit einer Lösung von Bicarbonat, dann mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, verdampft den Äther und destilliert den Rückstand im Hochvakuum. Unter 0.4 mm ging das Produkt bei einer Badtemperatur von 165° als farbloses Öl über und im Kolben blieb nur ein geringer Rückstand.

0.1560 g Sbst.: 0.2969 g CO₂, 0.0845 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₆ (230.11). Ber. C 52.15, H 6.13.

Gef. » 51.92, » 6.06.

Die Verbindung entsteht also aus dem Triacetyl-glucal nach der Gleichung:



Dem entspricht auch die Menge der in Freiheit gesetzten Essigsäure.

1 g Triacetyl-glucal wurde mit 20 ccm Wasser 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Zur Neutralisation der erkalteten Lösung waren bei Anwendung von Phenolphthalein 36.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge nötig, während für 1 Mol. Essigsäure 36.7 ccm berechnet sind.

Im Einklang damit steht die Bestimmung der Acetyl-Gruppen im Diacetyl-glucal. 0.8960 g destilliertes Präparat wurden mit 100 ccm $\frac{1}{5}$ -Barytwasser 15 Minuten geschüttelt, bis Lösung eingetreten war. Nach 20-stündigem Aufbewahren der schwachgelben Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur waren 11.9 ccm *n*-Salzsäure zur Neutralisation nötig. Mithin verbraucht zur Bindung der Essigsäure 40.5 ccm $\frac{1}{5}$ -Barytlösung, während für 2 Acetylgruppen 38.94 ccm berechnet sind.

Obschon die empirische Formel der Substanz sicher zu sein scheint, so ist mir doch ihre Einheitlichkeit zweifelhaft, denn die optischen Bestimmungen in ungefähr 10-prozentiger alkoholischer Lösung gaben bei verschiedenen Präparaten stark abweichende Werte ($[\alpha]_D + 39.8^\circ$, $+ 51.68^\circ$, $+ 63.04^\circ$), und bei der amorphen Beschaffenheit ist auch keine sonstige Garantie für die Homogenität gegeben.

Die Substanz schmeckt stark bitter, sie löst sich leicht in Alkohol und Äther und ziemlich leicht in Wasser. Mit fuchsinschweflicher Säure gibt sie rasch eine stark rotviolette Färbung. Sie reduziert in der Wärme kräftig die Fehlingsche Lösung. Charakteristisch ist das Verhalten gegen rauchende Salzsäure (d 1.19), sie gibt damit sofort in der Kälte eine sehr starke violette Farbe, die aber nach kurzer Zeit in schmutziges Dunkel übergeht, während gleichzeitig in geringer Menge eine dunkle Masse ausfällt. Beim Erwärmen wird diese Abscheidung viel stärker.

Sie addiert ebenso wie das Triacetyl-glucal 2 Atome Brom. Der Versuch wurde hier in wäßriger Lösung ausgeführt:

0.8764 g destilliertes Präparat wurde in 10 ccm Wasser gelöst und dazu eine wäßrige Bromlösung, die im ccm 0.0107 g Brom enthielt, gegeben. Das Brom verschwand anfangs rasch, später langsamer. Es wurde deshalb ein Überschuß der Bromlösung zugefügt, 20 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt und dann in der Hälfte der Flüssigkeit das unverbrauchte Brom mit Jodkalium und Thiosulfat zurücktitriert. Es ergab sich, daß 0.6194 g Brom verbraucht waren, während 0.6088 g berechnet sind.

Bei einer zweiten Bestimmung mit destilliertem Diacetyl-glucal nahmen 0.2434 g Substanz 0.1718 g Brom auf, während die Theorie 0.1691 g verlangt.

Die Lösung des gebromten Produktes reduzierte noch Fehling'sche Lösung stark, gab aber zum Unterschied von Glucal und seinen Acetylverbindungen beim Kochen mit Salzsäure keine Dunkelfärbung.

Aus dem destillierten Diacetyl-glucal konnte durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kein krystallisiertes Triacetyl-glucal zurückgewonnen werden.

Glucal.

Die Verseifung der Acetylverbindung geschieht am besten mit Bariumhydroxyd, von dem anfangs ein großer Überschuß, später aber nur $\frac{1}{3}$ der berechneten Menge angewandt wurden. Dem entspricht folgende Vorschrift:

15 g reines Triacetyl-glucal wurden mit einer Lösung von 35 g reinem krystallisiertem wasserhaltigem Bariumhydroxyd in 400 ccm Wasser kurze Zeit bis zur Lösung geschüttelt und dann 15 Stunden bei 37° aufbewahrt. Nachdem nun der Baryt genau mit Schwefelsäure gefällt war, wurde die filtrierte Flüssigkeit bei 10—15 mm Druck eingedampft. Wenn man jeden Überschuß von Schwefelsäure vermieden hat, bleibt das Glucal als farbloser Sirup zurück. Anfänglich glaubten wir, es durch Destillation im Hochvakuum reinigen zu können. Unter 0.2 mm ging nämlich bei der Ölbadtemperatur 170—185° ein farbloser Sirup über, während im Destillationsgefäß eine dunkle Masse zurückblieb. Das Destillat gab Zahlen, welche annähernd für die Formel $C_6H_8O_3$ passen. Aber bei zahlreichen späteren Wiederholungen des Versuchs stellte sich doch heraus, daß die Destillation bei der hohen Temperatur mit einer tiefergehenden Zersetzung der Substanz verbunden ist. Darauf deutete schon die geringe Ausbeute an Destillat und die große Menge nichtflüchtiger dunkler Produkte hin, und auch die Analysen des Destillats haben später sehr schwankende Resultate ergeben (gef. C 53.9, 50.52, 50.00, H 6.6, 6.85, 6.64). Die Destillation ist also zur Reinigung des Präparates offenbar nicht geeignet.

Das nicht destillierte Glucal ist ein dicker farbloser Sirup, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther schwer löslich. Der Geschmack ist im ersten Moment schwach süß und dann ziemlich stark bitter. Das Präparat reduziert in der Wärme stark die Fehlingsche Lösung. Beim Erwärmen mit Alkalien färbt es sich erst gelb und dann braun. Besonders empfindlich ist es gegen Mineralsäuren. Übergießt man es z. B. mit kalter, rauchender Salzsäure, so färbt es sich sofort dunkel und verwandelt sich in ein dunkles Harz. Mit 5-n. Salzsäure geht die Veränderung langsamer vonstatten und das Harz hat eine schmutzigrüne Farbe. Die Harzbildung findet auch beim Erhitzen mit sehr verdünnter Salzsäure statt.

Mit fuchsin-schwefliger Säure gibt es schon nach einigen Minuten eine starke rotviolette Färbung. Bringt man einen Fichtenspan erst in eine wäßrige Lösung des Glucals und dann in Salzsäure-Dampf oder in konzentrierte wäßrige Salzsäure, so färbt er sich intensiv grün.

Erhitzt man 1 Tl. Glucal mit 2 Tln. salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Tln. Natriumacetat (wasserhaltig) und 15 Tln. Wasser 1 Stunde auf dem Wasserbad, so färbt sich die Lösung gelb und scheidet in der Kälte ein gelbrotes Öl ab, das in heißem Wasser ziemlich leicht löslich ist und bisher nicht krystallisiert erhalten wurde. Ähnliche Produkte liefern Bromphenylhydrazin und Benzyl-phenylhydrazin.

Die wäßrige Lösung des Glucals entfärbt sofort Bromwasser.

Rückverwandlung des Glucals in die Triacetyl-Verbindung.

2 g möglichst trocknes, aber nicht destilliertes Glucal wurden mit 20 cem Essigsäureanhydrid und 2 g trockenem Natriumacetat 1½ Stunden auf 100° erhitzt, dann die schwach gefärbte Lösung unter stark vermindertem Druck verdampft und der Rückstand noch mehrmals mit Alkohol abgedampft, um alles Essigsäureanhydrid zu entfernen. Schließlich wurde mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Öl ausgeäthert, der ätherische Auszug mit Bicarbonat und Wasser gewaschen, filtriert und verdampft. Das zurückbleibende Öl erstarrte beim Impfen bald und zum größeren Teil. Anhaftendes Öl wurde durch scharfes Pressen zwischen Fließpapier entfernt und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1.1 g. Das Präparat zeigte den Schmelzpunkt und die Zusammensetzung der ursprünglichen Acetverbindung.

0.1524 g Sbst.: 0.2959 g CO₂, 0.0796 g H₂O.

C₁₂H₁₆O; (272.13). Ber. C 52.91, H 5.93.

Gef. » 52.95, » 5.85.

0.1100 g Substanz. Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung 1.1756 g. $d_{20}^{20} = 0.816$. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.99° nach links. Mitlin $[\alpha]_D^{20} = -12.97^\circ$, was mit dem Drehungsvermögen des einmal krystallisierten Triacetylglucals übereinstimmt.

Triacetyl-hydroglucal, $C_6H_9O_4(C_2H_5O)_3$.

Die Reduktion des Triacetyl-glucals durch Wasserstoff läßt sich sowohl mit Palladiumchlorür und Gummi arabicum in alkoholischer Lösung, wie mit Platinmohr in essigaurer Lösung bewerkstelligen. Da im ersten Fall der Katalysator nach ziemlich kurzer Zeit versagt, während er im zweiten Fall beim Gebrauch sogar wirksamer wird, so ist dieses Verfahren vorzuziehen.

30 g Triacetyl-glucal werden in 40 ccm Eisessig oder 50-prozentiger Essigsäure mit 2.5 g Platin, das nach Löw-Willstätter¹⁾ dargestellt ist, in einer Wasserstoffatmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis ungefähr $2\frac{1}{2}$ l Wasserstoff verschwunden sind und keine Absorption mehr stattfindet. Je nach der Qualität des Katalysators erreicht man das in $1\frac{1}{2}$ —6 Stunden. Man läßt nun das Platin absitzen, dekantiert die klare farblose Lösung und verdampft bei 10—20 mm Druck. Das zurückbleibende Öl wird mit Äther aufgenommen, diese Lösung mit einer Lösung von Bicarbonat und dann mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat verdampft. Dabei bleibt ein farbloses Öl zurück. Dieses läßt sich unter 0.5 mm Druck aus dem Ölbad destillieren, wobei die Hauptmenge bei einer Badtemperatur von 160—165° übergeht. Die Ausbeute beträgt bei raschem Destillieren 27 g, und im Siedegefäß bleiben nur einige Gramm eines schwach gelb gefärbten Sirups, der in der Kälte glasig hart wird. Wird dagegen die Destillation langsam ausgeführt, so steigt die Menge des Rückstandes, offenbar weil bei der hohen Temperatur eine langsame Zersetzung des ursprünglichen Produkts eintritt.

0.1634 g Sbst.: 0.3159 g CO_2 , 0.1034 g H_2O . — 0.1345 g Sbst.: 0.2618 g CO_2 , 0.0828 g H_2O . — 0.1385 g Sbst.: 0.2698 g CO_2 , 0.0811 g H_2O .

$C_{12}H_{18}O_7$ (274.14). Ber. C 52.53, H 6.62.
Gef. » 52.73, 53.09, 53.13, » 7.08, 6.89, 6.55.

Die Übereinstimmung von Theorie und Versuch läßt zu wünschen übrig, aber bei der amorphen Natur des Produktes und der zuvor erwähnten partiellen Zersetzung bei der Destillation war nichts Besseres zu erwarten. Auch die optischen Bestimmungen zeigten ähnliche Abweichungen:

0.1549 g Substanz. Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung 1.6057 g. $d_{20}^{20} = 0.8157$. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 17° und Natriumlicht + 2.67°. Mithin $[\alpha]_D^{17} = + 33.93^\circ$.

0.1718 g Substanz. Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung 1.8366 g. $d_{20}^{20} = 0.815$. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 17° und Natriumlicht + 2.71°. Mithin $[\alpha]_D^{17} = + 35.55^\circ$.

¹⁾ B. 23, 289 [1890]; 45, 1472 [1912].

Das Triacetyl-hydroglucal ist in Wasser ziemlich leicht löslich und wird durch Chlornatrium wieder als Öl gefällt. Es reduziert die Fehlingsche Lösung kaum, färbt sich nicht beim Kochen mit Alkalien und Säuren und addiert in Chloroform-Lösung kein Brom mehr.

Bestimmung der Acetylgruppen. Daß die Substanz 3 Acetylgruppen enthält, wie nach der Bildung zu erwarten war, zeigt folgender Versuch: 1.080 g wurden mit 100 ccm $\frac{1}{5}$ -Bariumhydroxydlösung bis zur Lösung geschüttelt und 14 Stunden bei 37° aufbewahrt. Zur Neutralisation der Flüssigkeit mit Phenolphthalein als Indikator waren jetzt 8.2 ccm *n*-Salzsäure nötig. Mithin wurden zur Bindung der Essigsäure 59.0 ccm Barytlösung verbraucht, während für 3 Acetylgruppen 59.1 ccm berechnet sind.

Hydro-glucal, $C_6H_{12}O_4$.

Es wird am bequemsten durch Verseifung des Triacetyl-Derivats mit Baryt dargestellt, und man verwendet dafür am besten die nicht destillierte Acetylverbindung.

30 g der letzteren werden mit einer Lösung von 75 g reinem, krystallisiertem Bariumhydroxyd in 800 ccm Wasser bis zur Lösung geschüttelt und etwa 10 Stunden im Brutraum aufbewahrt. Zum Schluß erwärmt man noch etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade und leitet in der Hitze Kohlensäure bis zur völligen Fällung des überschüssigen Baryts ein. Schließlich wird die heiße Flüssigkeit filtriert, unter stark vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand wiederholt mit je 100 ccm absolutem Alkohol ausgekocht, wobei das Bariumacetat zurückbleibt. Man verdampft die alkoholische Lösung und nimmt den Rückstand nochmals mit 20 ccm absolutem Alkohol auf. Versetzt man diese Lösung mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung und fügt einige Impfkryställchen zu, so beginnt sehr bald die Abscheidung des Hydroglucals in farblosen 6-seitigen Prismen oder Plättchen, die manchmal einige Millimeter Durchmesser haben. Die Mutterlauge gibt eine zweite Krystallisation. Die Gesamtausbeute betrug in der Regel 12 g oder 74% der Theorie. Zur Reinigung wurde mehrmals in derselben Weise umkrystallisiert und für die Analyse bei 56° und 10 mm Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1374 g Sbst.: 0.2419 g CO_2 , 0.1019 g H_2O . — 0.1246 g Sbst.: 0.2205 g CO_2 , 0.0926 g H_2O .

$C_6H_{12}O_4$ (148.1). Ber. C 48.62, H 8.17.

Gef. » 48.02, 48.26, » 8.30, 8.32.

Zur optischen Bestimmung diente die wäßrige Lösung:

0.1337 g Substanz (4 Stunden unter 1 mm Druck über Phosphorperoxyd bei 56° getrocknet). Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 1.3492 g.

$d^{20} = 1.021$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.65° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +16.31^{\circ}$.

0.1540 g Substanz (über Phosphorpentoxyd bei 56° und 1 mm Druck getrocknet). Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 1.5523 g. $d^{20} = 1.022$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 1.66° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{19} = +16.37^{\circ}$.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Eisessig ausgeführt. Gewicht des Lösungsmittels 23.18 g.

I. 0.3150 g Substanz $d = 0.332^{\circ}$. Mithin $M = 159.6$. — II. 0.5245 g Substanz $d = 0.533^{\circ}$. Mithin $M = 165.6$.

Der Mittelwert ist 162.6, während 148.1 berechnet ist.

Das Hydroglucal schmilzt bei $86-87^{\circ}$. Es schmeckt schwach süß und ist so hygroskopisch, daß es an der Luft rasch zerfließt. Es löst sich leicht in Wasser, Methyl-, Äthylalkohol, Eisessig und Aceton, dagegen schwer in Essigäther, Benzol, Petroläther, Ligroin, Chloroform und Äther. Bei 1 mm Druck destilliert es größtenteils unverändert und geht bei einer Badtemperatur von $195-205^{\circ}$ über. Das Destillat erstarrt bei eintägigem Stehen krystallinisch. Es reduziert die Fehlingsche Lösung auch beim Kochen nicht und wird ebenso wenig durch heiße Alkalien gefärbt, dagegen reduziert es eine möglichst neutrale ammoniakalische Silberlösung beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbade unter Bildung eines Silber spiegels. Die Erscheinung tritt aber langsamer ein als beim Mannit. Es färbt die fuchsin-schweflige Säure nicht. Ebenso wenig entfärbt es wäßrige Bromlösung.

Aus allen diesen Reaktionen geht hervor, daß der ungesättigte Charakter und die Aldehyd-Funktion des Glucals durch die Reduktion ganz verschwunden sind.

Direkte Reduktion des Glucals zu Hydro-glucal.

2 g sirupöses, nicht destilliertes Glucal wurden in 30 ccm Wasser gelöst, mit 0.3 g Platinmohr versetzt und in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Im Laufe von 2 Stdn. wurden 325 ccm Gas aufgenommen, dann hörte die Absorption auf. Als die vom Platin abgeessene Lösung im Vakuum verdampft wurde, erstarrte der Rückstand beim Impfen krystallinisch, und das Präparat zeigte sowohl Schmp. ($86-87^{\circ}$) wie Drehungsvermögen ($[\alpha]_D^{17} = +16.33^{\circ}$) des Hydro-glucals.

Der Vollständigkeit halber wurde noch das Diacetyl-glucal in derselben Weise reduziert. Dabei trat aber eine kompliziertere Reaktion ein; denn die Menge des absorbierten Wasserstoffs betrug das Doppelte der für 2 Atome berechneten. Trotzdem zeigte das Produkt noch starke Färbung mit fuchsin-schwefliger Säure und reduzierte auch

noch die Fehlingsche Lösung, entfärbte allerdings nicht mehr wäßrige Bromlösung. Hier handelt es sich also offenbar um einen verwickelteren Vorgang, dessen weiteres Studium einstweilen aufgeschoben wurde.

Verhalten des Hydro-glucals gegen Wasser und Salzsäure.

Wie zuvor auseinandergesetzt wurde, scheint das Hydroglucal das Anhydrid eines fünfwertigen Alkohols zu sein. Nach dem Muster der verschiedenen Mannitane konnte man also erwarten, daß es leicht 1 Mol. Wasser aufnehmen werde. Das ist aber nicht der Fall.

Nach 5-stündigem Erhitzen mit der 10-fachen Menge Wasser auf 130° war es gar nicht verändert. Die Flüssigkeit zeigte keine Färbung und hinterließ beim Verdampfen reines Hydroglucal, das durch den Schmelzpunkt und die optische Bestimmung (gefunden $[\alpha]_D^{19} = +16.57^\circ$) identifiziert wurde.

Als Hydroglucal mit der 10-fachen Menge 2-prozentiger Salzsäure 5 Stunden auf 150° erhitzt war, besaß die Lösung zwar gelbe Farbe und hatte auch eine geringe Menge brauner Flocken abgeschieden, aber beim Verdampfen blieb ein gelbbräuner Rückstand, der beim Impfen krystallinisch erstarrte, und aus dem ohne Schwierigkeit reines Hydroglucal vom Schmp. 86—87° gewonnen wurde.

Endlich wurde Hydroglucal mit der 10-fachen Menge konzentrierter Salzsäure unter Rückfluß 4½ Stunden gekocht. Auch hier war die Flüssigkeit braun gefärbt und hatte einige Flocken abgeschieden, aber trotzdem war der größte Teil des Hydroglucals unverändert (Schmp. 86—87°).

Acetylierung des Hydro-glucals.

Obschon das Hydroglucal aus der Triacetylverbindung erhalten wurde, so war doch die Möglichkeit vorhanden, daß es bei der Acetylierung mehr Säurereste aufnehme. Der Versuch hat aber das Gegenteil ergeben.

1 g Hydroglucal wurde mit 1 g geschmolzenem Natriumacetat und 10 ccm Essigsäureanhydrid 1½ Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei färbte sich die Flüssigkeit kaum. Sie wurde nun unter 15 mm Druck verdampft, mehrmals mit absolutem Alkohol aufgenommen und wiederum im Vakuum verdampft, um das Anhydrid möglichst zu entfernen. Schließlich wurde mit Wasser behandelt, das Öl mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung erst mit einer wäßrigen Lösung von Bicarbonat, dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers blieb ein schwach gelbes Öl, das von den letzten Resten des Lösungsmittels durch halbstündiges Erwärmen auf 65° unter 0.5 mm Druck befreit wurde. Dieses Präparat diente für den folgenden Verseifungsversuch:

0.9234 g Substanz wurden mit 100 ccm $\frac{1}{5}$ -Barytwasser bis zur Lösung geschüttelt und 40 Stunden im Brutraum aufbewahrt. Zur Neutralisation waren schließlich 9.45 ccm *n.*-Salzsäure nötig, mithin verbraucht zur Verseifung 52.75 ccm Barytlösung, während 50.50 berechnet sind.

Reduktion des Hydro-glucals mit Jodwasserstoffsäure.

5 g Hydro-glucal wurden mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1.96$) und 7.5 g zerkleinertem Jodphosphonium im geschlossenen Rohr $3\frac{1}{2}$ Stunden bei 100° geschüttelt. Dabei schied sich ein farbloses Öl aus, dessen Menge beim Verdünnen mit Wasser noch zunahm. Es wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit wäßrigem Bicarbonat, dann mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers im Hochvakuum destilliert. Bei 0.4 mm und der Badtemperatur von $90-95^\circ$ ging es vollständig und gleichmäßig über. Das wasserklare Destillat blieb auch bei längerem Aufbewahren farblos und besaß ziemlich genau die Zusammensetzung eines Dijod-hexans, $C_6H_{12}I_2$. Allerdings sind die Werte für Dijod-hexamethylen, $C_6H_{10}I_2$, auch nicht weit entfernt (ber. C 21.43, H 3.00, I 75.57 %).

0.2012 g Sbst.: 0.1544 g CO_2 , 0.0613 g H_2O — 0.2006 g Sbst.: 0.2791 g AgI.

$C_6H_{12}I_2$ (337.94). Ber. C 21.31, H 3.58, I 75.11.

Gef. » 20.93, » 3.41, » 75.20.

$d^{15} = 2.031$.

Dasselbe Produkt entsteht, wenn die Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium unter denselben Bedingungen 5 Stunden bei 150° ausgeführt wird (gef. 75.43 % Jod und $d^{18} = 2.020$). Das Dijodid ist ein farbloses, in Wasser sehr schwer lösliches, optisch inaktives Öl. Es hat einen starken und anhaltenden, an ätherische Öle erinnernden Geruch und erstarrt nicht in einer Kältemischung. Bei 33 mm siedet es konstant bei 160° (korr.); es ist also verschieden von dem 1.6-Dijod-hexan, das unter demselben Druck bei 175° siedet und bei $+7^\circ$ schmilzt. Dagegen gleicht es im Siedepunkt dem von Dionneau¹⁾ beschriebenen Präparat, dessen Struktur unbekannt ist.

Der Siedepunkt bei 12 mm konnte wegen Materialmangel nicht mehr genau festgestellt werden. Er lag zwischen 128° und 131° . Das entspricht ungefähr dem Siedepunkt des von Wurtz entdeckten und von Griner²⁾ genau untersuchten 2.5-Dijod-hexan, dessen flüssige Modifikation unter 15 mm bei $132-133^\circ$ kocht. Ob das aus Hydro-glucal gewonnene Produkt damit identisch ist, kann aber erst ein genauerer Vergleich entscheiden.

Aceto-lactal.

Die Reduktion der Aceto-bromlactose verläuft genau so wie bei der Aceto-bromglucose. 5 g reine Aceto-bromlactose, die aus Octa-

¹⁾ Bl. [4] 7, 330 [1910].

²⁾ A. ch. [6] 26, 330 [1892].

acetyl-lactose durch Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung hergestellt war¹⁾, wurden mit 50 ccm Essigsäure und 10 g Zinkstaub 1 Stunde bei Zimmertemperatur geschüttelt, dann die Lösung filtriert, mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert und das abgeschiedene Öl ausgeäthert. Als der mit Wasser sorgfältig gewaschene Äther verdampft wurde, blieb eine farblose, blättrige, aber amorphe Masse zurück, die nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator direkt zur Analyse diente.

0.1417 g Sbst.: 0.2667 g CO₂, 0.0753 g H₂O.

C₂₄H₃₂O₁₅ (560.26). Ber. C 51.40, H 5.76.

Gef. » 51.33, » 5.95.

Die Bildung des Aceto-lactals erfolgt also nach der Gleichung:



Abgesehen von der geringeren Neigung zur Krystallisation, gleicht es dem Aceto-glucal nicht allein in den Löslichkeitsverhältnissen, sondern auch in dem Verhalten gegen Brom in Chloroformlösung, Verseifung durch Alkalien usw.

Für die Bestimmung der Acetylgruppen wurden 0.5353 g mit 50 ccm Barytwasser, von dem 3.9 ccm 1 ccm n-HCl entsprachen, eine Stunde bis zur Lösung geschüttelt und die Flüssigkeit 20 Stunden bei 37° aufbewahrt. Die Titration mit Salzsäure ergab dann, daß 23.63 ccm der betreffenden Barytlösung verbraucht waren, während für 6 Acetylgruppen im Aceto-lactal 22.4 ccm berechnet sind.

Die Übereinstimmung ist zwar nicht so scharf wie beim krystallisierten Triacetyl-glucal, aber das Resultat kann doch als Stütze für obige Formel des Aceto-lactals gelten.

31. Emil Fischer und Burckhardt Helferich: Synthetische Glucoside der Purine.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. Januar 1914.)

Glucosid-artige Derivate der Purinbasen sind im Tier- und Pflanzenreiche wiederholt beobachtet worden. Am längsten bekannt ist das Guanosin oder Vernin, das von E. Schulze und seinen Schülern²⁾ als Pflanzenstoff entdeckt, später als Spaltprodukt der Nucleinsäuren zu so großer Wichtigkeit gelangt ist, und dessen Charakterisierung als Guanin-d-ribosid wir den schönen Arbeiten von P. A. Levene und W. A. Jacobs verdanken³⁾.

¹⁾ E. Fischer und H. Fischer, B. **43**, 2530 [1910].

²⁾ H. **10**, 80, 326 [1886]; **41**, 455 [1904]; **70**, 143 [1910].

³⁾ B. **42**, 2102, 2469, 2474, 3247 [1909]; **43**, 3147, 3150 [1910].