

77. Emil Votoček und J. Červený: Über Epifucose.

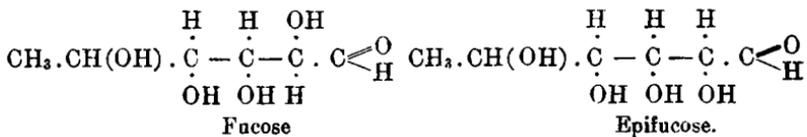
(Eingegangen am 23. März 1915.)

Die vorliegende kleine Untersuchung liefert einen weiteren Beitrag zur Vervollständigung unserer Kenntnisse in der Reihe der Methylpentosen, $C_6H_{12}O_5$. Von den 16 stereochemisch möglichen aldehydischen Isomeren ist bisher noch nicht einmal die Hälfte bekannt geworden, nämlich die folgenden: Rhamnose, Isorhamnose (epimer mit Rhamnose), Chinovose, Fucose, Rhodeose (Antilogon der Fucose), Epirhodeose und Isorhodeose (Antilogon der Isorhamnose). Zu diesen Zuckerarten gesellt sich nunmehr die Epifucose, welche wir im vorigen Sommer durch indirekte Epimerisation der Fucose, d. h. durch Umlagerung der Fuconsäure mittels Pyridins und Reduktion des Lactones der erhaltenen Epifuconsäure mit Natriumamalgam dargestellt haben.

Wir erhielten die Epifucose in Form eines dicken, nur schwach gelblichen, süßen Sirups, der trotz halbjährigen Stehens nicht kristallisierte (ebenso wie dies der Fall war bei der seinerzeit in unserem Laboratorium dargestellten Epirhodeose¹⁾). Der Zucker ist linksdrehend.

Die Kostbarkeit des Materiales erlaubte uns eine eingehende Untersuchung der Epifucose nicht, und wir haben uns nur damit begnügen müssen, daß wir das ungefähre Drehungsvermögen des Zuckers bestimmten und ihn in zwei Osazone, nämlich das Phenyllosazon und das *p*-Bromphenyllosazon, überführten.

Beide Osazone waren identisch mit den entsprechenden Osazonen der Fucose, wie dies vorauszusehen war in Anbetracht dessen, daß es sich nach der Art der Darstellung um epimere Zuckerarten handelt:



Mit alkoholischer α -Naphthol-Lösung und konzentrierter Schwefelsäure lieferte die Epifucose eine fuchsinrote Färbung, mit Aceton und konzentrierter Salzsäure im Wasserbade erwärmt zeigte sie die für die Methylpentosen charakteristische kirschrote Färbung (Reaktion von Rosenthaler). Mit 12-prozentiger Salzsäure destilliert gibt der Zucker Methyl-furol.

¹⁾ Votoček und Krauz, B. 44, 362 [1911].

Experimentelles.

Umlagerung der Fuconsäure in Epifuconsäure.

Sie wurde auf bekannte Art bewerkstelligt: 11.5 g Fuconsäure-lactou, 11.5 g Pyridin und 115 ccm Wasser wurden etwa 3 Stunden im Autoklaven auf 130° erhitzt, dann mittels Ätzbaryts weiter verarbeitet. Das erhaltene Gemenge von fuconsaurem und epifuconsaurem Barium wurde auf Grund der geringeren Löslichkeit des ersteren Salzes durch mehrmals wiederholte Krystallisation aus Wasser resp. Fällung der wäßrigen Lösung mit Alkohol getrennt. Die Trennungsoperationen wurden mikroskopisch verfolgt resp. kontrolliert, da ja die beiden Bariumsalze unter dem Mikroskop ein ganz verschiedenes Bild liefern: Während nämlich das fuconsaure Barium grobe, viereckige Gebilde zeigt, besteht das epifuconsaure Salz aus feinen, langen, büschelartig gruppierten Nadelchen. Die Reinigung wurde so lange fortgeführt, bis das Episalz unterm Mikroskope ausschließlich Nadelchen aufwies.

Das nicht veränderte fuconsaure Salz wurde immer wieder auf Fuconsäure-lacton verarbeitet und von neuem mit Pyridin umgelagert. Es zeigte sich, daß die Epimerisierung besser bei 145—150° (4-stündiges Erhitzen) verläuft.

Aus dem Bariumsalze wurde die freie Epifuconsäure und durch Abdampfen ihr Lacton dargestellt, welches über konzentrierter Schwefelsäure im Exsiccator fest erstarrte. Es wurde direkt zur Darstellung der Epifucose verwendet.

Epifucose.

Das oben erwähnte Lacton wurde nach bekannter Vorschrift mittels Natriumamalgams reduziert. Nach der Entfernung des Natriumsulfates usw. erhielten wir den neuen Zucker als einen zähen Sirup, der im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure recht hart wurde. Die mit dem harten Sirup vorgenommene, freilich nur approximative Bestimmung des Drehvermögens ergab ein $[\alpha]_D =$ etwa -9° , während seinerzeit für die sirupöse Epirhodeose etwa $+12^\circ$ gefunden worden war.

Das durch Erhitzen mit wäßrigem Phenylhydrazin-acetat entstandene Phenylsazon der Epifucose war nach dem Reinigen aus 50-prozentigem Alkohol, Trocknen und Auswaschen mit Benzol hübsch gelb und schmolz — rasch erhitzt, resp. in vorgewärmtes Bad eingetaucht — unter Zersetzung vollständig zwischen 177—178°, also bei derselben Temperatur als das Fucosazon.

Das auf analoge Weise dargestellte und gereinigte *p*-Bromphenylsazon der Epifucose schmolz bei 204°, zeigte also denselben

Schmelzpunkt wie das entsprechende Osazon der Rhodeose und der Fucose¹⁾.

Zum Schlusse noch einige Worte über den von mir eingeführten Begriff der Epimerie für jenes sterische Verhältnis der Zuckerarten resp. Aldonsäuren, das der Glucose und Mannose resp. Gluconsäure und Mannonsäure entspricht. Hr. E. Fischer hat ihn seinerzeit²⁾ als überflüssig bezeichnet und abgelehnt. Dazu kann ich nur erwähnen, daß nicht alle Forscher in dieser Nomenklatur-Frage seiner Meinung sind. H. B. Tollens findet meinen Vorschlag praktisch und gebraucht den Begriff der Epimerie (Privatmitteilung). Die HHrn. P. Jacobson und R. Stelzner sind derselben Ansicht, denn sie sagen ja in dem Meyer-Jacobsonschen großen Lehrbuche der organischen Chemie (zweite Auflage Teil II, S. 912): »Neuerdings ist der zweckmäßige Vorschlag gemacht worden³⁾, jene Konfigurationsbeziehung von Diastereomeren als »Epimerie« zu bezeichnen und in den Namen der einzelnen Verbindungen durch die Vorsilbe »Epi« zum Ausdruck zu bringen«. Die genannten Herren Autoren machen davon in dem in Rede stehenden Lehrbuche ausgiebigen Gebrauch, wie im weiteren Texte (z. B. Seiten 913, 952, 955, 958, 973, 988, 991) zu ersehen ist.

Was endlich meinen angeblichen Versuch, für optische Antipode die Vorsilbe »anti« einzuführen (Antirhamnose, Antirhamnonsäure) betrifft, so kann ich darauf aufmerksam machen, daß nicht ich es war, der diese Vorsilbe im genannten Sinne zum erstenmal gebraucht hatte. Wird doch in den von Tollens verfaßten Nachträgen zum Artikel »Zucker« des Ladenburgschen Handwörterbuches der Chemie (erschienen im Jahre 1895) das Antilogou des gewöhnlichen Fruchtzuckers auch als Antilävulose bezeichnet. In der neueren Literatur findet man anstatt der Vorsilbe »Anti« für inaktive nicht spaltbare Gebilde des Mesoweinsäure-Typus fast nur das Präfix »Meso«, und es wäre zu empfehlen, diese letztere Vorsilbe ausschließlich zu gebrauchen.

Organ. Laborat. der k. k. böhm. Techn. Hochschule zu Prag.

¹⁾ Dies letztere *p*-Bromphenylosazon, das in der Literatur nicht beschrieben ist, stellte ich auf gewöhnliche Weise aus krystallisierter Fucose dar. Es wurde mit Benzol gereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt bei 204°.

²⁾ B. 45, 3761 [1912].

³⁾ Votoček, B. 44, 360 [1911].