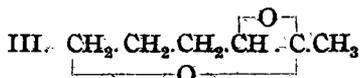




Diese Umwandlung wird, wie wir jetzt festgestellt haben, durch einen Stoff bewirkt, der dem rohen Zucker anhaftet und der schon beim Abdampfen mit der wäßrigen Lösung unter 11 mm mit dem Wasser sich allmählich verflüchtigt. Er ist eine Säure, deren Wirksamkeit schon durch Verestern mit Diazo-methan unterbunden wird. Auch Neutralisation der sauren Gruppe mit Alkali hindert die Entwicklung der glucosidierenden und anhydrierenden Wirkung, die nur bei sofortigem Ansäuern wiederkehrt, weil die wirksame Säure durch Alkali ziemlich rasch zerstört wird. Noch schneller machen Tierkohle und Fasertonerde den Katalysator unwirksam. Die genaue Kenntnis dieser empfindlichen Säure wäre für manche Probleme der Glucosid- und Disaccharid-Chemie wichtig.

Dennoch haben wir unsere Bemühungen, den katalytisch wirkenden Stoff in Substanz zu isolieren, vorerst nicht fortgesetzt. Wir stellten vielmehr fest, daß es sich nicht um eine spezifische Wirkung gerade dieser Säure handelt. Andere Säuren, z. B. Salzsäure, bewirken ebenfalls die Umwandlung des Oxy-aceto-butylalkohols in das Anhydrid des Disaccharids. Es handelt sich dabei um eine Gleichgewichtsreaktion. Da sie unter Wasser-austritt stattfindet, vollzieht sie sich in wäßriger Lösung nicht in praktisch bemerkbarem Umfang<sup>3)</sup>. Man kann die Salzsäure-Lösung des Oxy-aceto-butylalkohols aus einem Bad von 50° ziemlich weit eindampfen, ohne daß die Reduktion der Fehlingschen Lösung abnimmt. Erst wenn das Wasser fast völlig entfernt ist, erfolgt plötzlich die Krystallisation des wasser-unlöslichen Biose-anhydrids, und das Reduktionsvermögen ist dann zum größten Teil verschwunden. In Übereinstimmung damit bleibt der rohe Oxy-aceto-butylalkohol, dem noch die katalytisch wirkenden Stoffe anhaften, in wäßriger Lösung unverändert, dagegen verschwindet er beim Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator schon nach wenigen Tagen, und dafür hat man ein Gemisch des Biose-anhydrids  $C_{12}H_{20}O_4$  und des Oxy-acetobutylalkohol-anhydrids (III).



Die leichte und vollständige Umwandlung des Zuckers in ein Biose-anhydrid durch Säuren ist ein in der Zucker-Chemie bisher einzig dastehender Vorgang. Er verdient um so mehr Beachtung, als unser Oxy-aceto-butylalkohol der Fructose ziemlich nahesteht; denn er kann als *d, l*-1.4.5-Tri-desoxy-fructose aufgefaßt werden.

Die umgekehrte Reaktion, Zersetzung des Disaccharid-anhydrids  $C_{12}H_{20}O_4$  in 2 Mol. Oxy-aceto-butylalkohol,  $C_8H_{16}O_3$ , durch wäßrige Säuren wird etwas durch die Schwerlöslichkeit der Verbindung behindert. Wir haben früher, um diese Störung zu umgehen, mit stärkeren Säuren hydrolysiert. An Stelle des Oxy-aceto-butylalkohols erhielten wir dabei neben Oxy-aceto-butylalkohol in wechselnder Menge sein oben formuliertes Anhydrid<sup>4)</sup>. Dieses ist aber erst sekundär durch die Wirkung der starken Säure auf Oxy-aceto-butylalkohol entstanden. Arbeitet man mit schwächeren Säuren, z. B. mit  $n/100$ -

<sup>3)</sup> Bei komplizierteren Reaktionen kann aber die Bildung des Disaccharid-anhydrids auch in wäßriger Lösung eintreten, z. B. wenn bei Behandlung von Oxy-aceto-butylalkohol mit Dimethylsulfat und wenig Alkali die Reaktion vorübergehend sauer wird; vergl. ferner B. 56, 2257 [1923].

<sup>4)</sup> vergl. B. 56, 2257 [1923].

Salzsäure, so bekommt man den Oxy-alkohol selber mit fast quantitativer Ausbeute. Disaccharid-ähnliche Zwischenprodukte wurden dabei nicht beobachtet. Vielleicht sind sie zu unbeständig.

Wir haben früher gezeigt<sup>5)</sup>, daß Oxy-aceto-butylalkohol durch Destillation mit Benzoesäure in sein Anhydrid  $C_6H_{10}O_2$  übergeht. Wenn wir jetzt sehen, daß stärkere Säuren das Biose-anhydrid  $C_{12}H_{20}O_4$  erzeugen, so läge es nur allzunahe, das erste Anhydrid als Zwischenstufe bei der Bildung des zweiten anzusehen. Wir müssen aber betonen, daß uns die direkte gegenseitige Umwandlung, also z. B. die Polymerisation des ersten Anhydrids zum zweiten, bisher niemals gelungen ist.

### Beschreibung der Versuche.

Bildung und Spaltung des Biose-anhydrids  $C_{12}H_{20}O_4$  aus 4-Oxy-4-aceto-butylalkohol.

Aus der Reihe der hier angestellten Versuche seien nur ganz wenige angeführt, nachdem über die Ergebnisse schon in der Einleitung berichtet wurde.

0.1 g reiner Oxy-aceto-butylalkohol (4-mal aus Essigester krystallisiert, Schmp. 69<sup>0</sup>) wurden in 20 ccm Wasser aufgenommen und die Lösung im Vakuum der Wasserstrahlpumpe aus einem Bad von 60<sup>0</sup> eingedampft, so daß alles Wasser möglichst vertrieben war. Als nun wieder mit 20 ccm Wasser versetzt wurde, ging alles leicht in Lösung.

Das Reduktionsvermögen der Gesamtflüssigkeit entspricht 16—17 ccm Fehling'scher Lösung, ein Beweis, daß der Oxy-aceto-butylalkohol noch vollständig vorhanden war (1 g Oxy-aceto-butylalkohol entspricht etwa 168 ccm Fehlingscher Lösung).

Als man dagegen dieselbe Menge Oxy-aceto-butylalkohol unter ähnlichen Umständen, aber mit  $n_{100}$ -Salzsäure verdampfte, waren die zum Schluß<sup>6)</sup> ausgeschiedenen Krystalle nicht mehr wasserlöslich, und in die wäßrige Flüssigkeit ging nur soviel reduzierende Substanz, als 15% unverändertem Oxy-aceto-butylalkohol oder 2.5 ccm Fehlingscher Lösung entspricht. Bei Anwendung von  $n_{10}$ -Salzsäure hinterblieb überhaupt kein Oxy-aceto-butylalkohol mehr. Von der Natur des Reaktionsproduktes gaben neben dem fehlenden Reduktionsvermögen die äußerst geringe Löslichkeit in Wasser und der Schmp. 197<sup>0</sup> (unkorr.) ein eindeutiges Bild. Der Verlauf der Hydrolyse des Reaktionsproduktes mit schwachen und stärkeren Säuren bestätigt ebenfalls, daß das Biose-anhydrid vorlag.

Bei den Spaltungsversuchen fanden wir die Empfindlichkeit des Biose-anhydrids gegen Säuren erheblich größer als in den früher mitgeteilten Versuchen, weil wir jetzt auf die gute Zerkleinerung des verwendeten Biose-anhydrids und auf stete Bewegung der Hydrolysenflüssigkeit geachtet haben. Trotzdem dürfen die von uns gefundenen Zahlen, da wir durch die geringe Löslichkeit des Biose-anhydrids bei Versuchsbeginn ein inhomogenes System hatten, nur ungefähre und nicht ohne weiteres genau reproduzierbar sein.

1.5 g fein gepulvertes Biose-anhydrid wurden mit 18 ccm  $n_{100}$ -Salzsäure 1 Stde. unter ständigem kräftigen Umschütteln im siedenden Wasserbad erhitzt. Schon nach 35—40 Min. war alles gelöst. Zum Schluß wurde die Säure mit Silbercarbonat entfernt

<sup>5)</sup> A. 432, 334 [1923].

<sup>6)</sup> Naturgemäß ist die Stärke der eingedampften Säure am Schluß erheblich verändert.

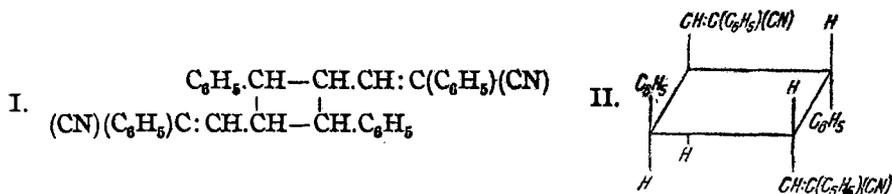
und das klare Filtrat unter geringem Druck aus einem Bad von 30° verdampft. Der bald krystallisierende Rückstand wog nach der Krystallisation aus heißem Äther 1.55 g und schmolz bei 69° wie reiner Oxy-aceto-butylalkohol. Bei derselben Temperatur lag der Misch-Schmelzpunkt. Theoretisch hätten 1.7 g Oxy-aceto-butylalkohol entstehen können. Der Befund bestätigt die früher<sup>7)</sup> ausgesprochene Vermutung, daß das damals bei der Spaltung mit stärkeren Säuren aufgefundene Anhydrid des Oxy-aceto-butylalkohols ein sekundäres Umwandlungsprodukt dieses Oxy-alkohols ist.

**18. Hans Stobbe und Friedrich Kuhrmann: Zwei Photodimere des Cinnamal-benzylcyanids.**

(Eingegangen am 21. November 1924.)

Das gelbe Cinnamal-benzylcyanid,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$  (Schmp. 118°), bildet bei Sonnenbelichtung seiner Benzol- oder Chloroform-Lösungen mit oder ohne Jod ein farbloses Dimeres A (Schmp. 197°), das wegen seiner leichten Oxydierbarkeit zu  $\alpha$ -Truxillsäure und Benzoylcyanid, sowie wegen seiner glatten Umwandlung in ein Tetrabromid als das 1.3-Diphenyl-2.4-bis- $[\beta$ -phenyl- $\beta$ -cyan-vinyl]-cyclobutan (I) erkannt worden ist<sup>1)</sup>. Es ist zwar in siedender Benzol-Lösung beständig, wird aber nach Versuchen von Hrn. Fritz Rau† in Trichlor-essigsäure bei 60–80°, in geschmolzenem Naphtalin bei 100° und durch trocknes Erhitzen auf 100–110° leicht depolymerisiert. Außer diesem Photodimeren A existiert noch ein zweites Dimeres B (Schmp. 215°), das bisher nur als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Brom auf das Dimere A beobachtet worden ist.

Da nun die Bildungsweise und die Konstitution von B nicht genügend geklärt waren, haben wir uns weiter mit den beiden Dimeren beschäftigt. Hierbei hat sich ergeben, daß durch Belichtung des gelösten monomeren Cyanids (in Gegenwart von Spuren Jods) B neben A entsteht, daß A durch mäßiges Erwärmen seines Krystallpulvers, sowie durch Kochen in Eisessig-Lösung zu B isomerisiert wird und daß schließlich B auch bei der Entbromierung des Tetrabromids von A durch Zinkstaub und Eisessig auftritt. B wird ebenso wie A durch Permanganat bei Zimmertemperatur zu  $\alpha$ -Truxillsäure und Benzoylcyanid oxydiert, addiert aber kein Brom, neigt jedoch gleichfalls wie A bei mäßigem Erwärmen zur Depolymerisation. Hier-nach sind die beiden photodimeren Cyanide zwei stereoisomere Verbindungen vom  $\alpha$ -Truxillsäure-Typ (II). Wie die umstehende Figur zeigt, verlaufen



die Lichtabsorptionskurven des monomeren Cyanids und seiner beiden Dimeren nahezu parallel; die Kurve des Dimeren A ist um rund 800, die von B um rund 900 Schwingungseinheiten nach dem kürzerwelligen

<sup>7)</sup> B. 56, 2257 [1923].

<sup>1)</sup> Stobbe und Barbaschinow, B. 45, 3397 [1912].