

Erwärmen. Der beim Ausfällen mit Wasser gebildete Krystallbrei liefert durch Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 153° , die sich im Lichte verfärben.

0.2146 g Subst.: 22.25 ccm N (20° , 756 mm). — $C_{15}H_{14}ON_2$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.93.

7-[α -Furyl]-heptatrienal-(1) (II, n = 3).

Die durch Abkühlen in Eis möglichst vollkommen zum Erstarren gebrachte Fraktion VI bzw. die Fraktion 3 von der Darstellung des Divinylen-furools wird von anhaftendem rotem Öl durch Abpressen auf Ton befreit und getrocknet. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Ligroin, Sdp. $90-110^{\circ}$, unter Zusatz von wenig Tierkohle, liefert goldgelbe Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin lösen. Am Licht ist der Aldehyd wie seine niedrigeren Homologen unter Bildung eines in Alkohol unlöslichen, harzartigen Produktes zersetzlich, in konz. Salzsäure löst er sich mit violettstichig roter Farbe. Die Ausbeute an reiner Substanz, auf Furfurol berechnet, beträgt ca. 0.3% (vergl. die obige Übersicht). Der Schmelzpunkt liegt bei 111° . Die tiefgrüne Farbenreaktion, die der Aldehyd mit den Salzen aromatischer Amine gibt, wird später ausführlicher besprochen werden.

19.785 mg Subst.: 54.70 mg CO_2 , 10.455 mg H_2O .

$C_{11}H_{10}O_2$. Ber. C 75.82, H 5.80. Gef. C 75.43, H 5.91.

Das zugehörige Phenyl-hydraxon, das sich glatt auf dem üblichen Wege erhalten läßt, schießt aus Ligroin in feinen goldgelben Nadeln vom Schmp. 183° an, die im Lichte zersetzlich sind.

3.434 mg Subst.: 0.3313 ccm N (24° , 758 mm). — $C_{17}H_{16}ON_2$. Ber. N 10.60. Gef. N 11.06.

461. Géza Zemplén und Géza Braun:
Reduktionsvermögen der methylierten Zucker.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]
(Eingegangen am 12. Oktober 1925.)

Bei synthetischen Versuchen zur Gewinnung von Disacchariden erhielten wir Fraktionen, die in ihren Eigenschaften als Disaccharid-Derivate anzusehen waren, jedoch war die Menge derselben (einige Gramm Substanz) nicht genügend, um die Konstitutionsermittlung nach der Methode von Irvine und seinen Schülern ausführen zu können. Nach dieser Methode muß man nämlich das vollständig methylierte Disaccharid durch Hydrolyse spalten, und die Spaltungsprodukte in Substanz isolieren. Dies läßt sich mit allzu kleinen Substanzmengen nicht ausführen. Deshalb suchten wir nach einer anderen Methode die Hydrolysenprodukte des methylierten Disaccharids zu erkennen.

Unser Gedankengang war folgender: Es ist nicht wahrscheinlich, daß die verschiedenen Trimethyl-glykosen, die bei der Hydrolyse von verschieden konstituierten reduzierenden Disacchariden entstehen, in ihrer Reduktionskraft gleich sind. Findet man aber genügend große Unterschiede in der Reduktionskraft, so ist dadurch eine Möglichkeit geboten, die Knüpfungsstelle der beiden Glykose-Komponenten zu ermitteln, wozu 0.1 g des vollkommen methylierten Disaccharids genügen.

Unter vollkommen gleichen Bedingungen der Hydrolyse (2.5-proz. Salzsäure und 3-stdg. Kochen) ermittelten wir das Reduktionsvermögen der in Betracht kommenden methylierten Glykosen mit folgendem Resultat:

In der Zusammenstellung ist die Reduktionskraft der Glykose nach Bertrand bestimmt = 100.

Glykose	100
2.3.5-Trimethyl-lävoglykosan nach der Hydrolyse	10.6
2.3.5-Trimethyl-glykose	9.8
2.3.5-Trimethyl-methylglykosid nach der Hydrolyse	9.4
2.3.6-Trimethyl-glykose	27.1
2.3.5.6-Tetramethyl-glykose	13.6
2.3.5.6-Tetramethyl-methylglykosid nach der Hydrolyse .	12.5
Heptamethyl-methylgentiobiosid nach der Hydrolyse	12.1
Heptamethyl-methylcellobiosid nach der Hydrolyse	20.2

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß unsere Vermutungen sich vollkommen bestätigt fanden, indem 2.3.6-Trimethyl-glykose rund 3-mal so stark als 2.3.5-Trimethyl-glykose reduziert. Mit anderen Worten kann man z. B. eine 1-Glykosido-6-glykose von einer 1-Glykosido-5-glykose scharf unterscheiden, da die nach der Hydrolyse der 8-mal methylierten Biose erhältliche Reduktionskraft bei einer 1.5-Verbindung nahezu doppelt so groß ist wie bei der 1.6-Verbindung.

Die praktische Brauchbarkeit der Methode konnte an dem Beispiel des gut krystallisierenden Heptamethyl-methylgentiobiosids (1-Glykosido-6-glykose) und Heptamethyl-methylcellobiosids (1-Glykosido-5-glykose) gezeigt werden.

Beschreibung der Versuche.

Reduktionsvermögen der 2.3.5-Trimethyl-glykose:

A. Ermittlung durch Hydrolyse des 2.3.5-Trimethyl-lävoglykosans.

Das 2.3.5-Trimethyl-lävoglykosan wurde zuerst von Irvine und Oldham¹⁾ durch Einwirkung von Jodmethyl und Silberoxyd in methylalkoholischer Lösung auf Lävoglykosan erhalten. Wir stellten es mit Hilfe von Dimethylsulfat wie folgt dar:

12 g Lävoglykosan werden in 6 ccm Wasser gelöst, und unter starkem Rühren 39 ccm Dimethylsulfat, das mit einigen Tropfen Natronlauge neutralisiert war, zugetropft. Jetzt werden bei Zimmertemperatur ebenfalls unter starkem Rühren 70 ccm einer Natronlauge zugetropft, die durch Lösen von 100 g Ätznatron in 175 ccm Wasser und Filtrieren durch Asbest bereitet war. Die Dauer des Zutropfens beträgt ungefähr 1½ Stdn. Jetzt wird unter Rühren auf einem Wasserbad erwärmt und noch ½ Stde. im kochenden Wasserbad gehalten. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und der Niederschlag mit 50 ccm Chloroform gewaschen. Die Mutterlauge wird in einem Scheidetrichter durchgeschüttelt, die Chloroform-Schicht abgetrennt und die wäßrige Lösung noch 3-mal im ganzen mit 50 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroform-Auszüge werden mit Chlorcalcium getrocknet, unter vermindertem Druck zunächst das Chloroform verdampft, dann das Trimethyl-lävoglykosan aus einem Ölbad abdestilliert, wobei die Substanz bei

¹⁾ James Colquhoun Irvine und John Walter Hyde Oldham, Soc. 119, 1741 (1921).

20 mm aus einem Ölbad von 170–180° übergeht. Das Destillat erstarrt zu einer farblosen Krystallmasse. Erhalten 16.2 g oder 70% d. Th. Nach Umkrystallisieren aus dem 6-fachen Volum Petroläther erhält man das Trimethyl-lävoglykosan vollkommen rein.

Methoxyl-Bestimmung. 0.1402 g Sbst.: 0.4816 g AgJ.

Methoxyl: $C_6H_{16}O_6$ (204.13). Ber. CH_3O 45.58. Gef. CH_3O 45.39.

Optische Bestimmungen. 1.0172 g Sbst.: Gesamtgewicht 16.0448 g, spez. Gew. 1.0696, Drehung bei 17° und Natriumlicht -4.03^0 nach links, mithin

$[\alpha]^{17} = -59.4^0$ (in Wasser),

$[\alpha]^{16} = -(4.07^0 \times 13.077) : (1 \times 0.8718 \times 1.0355) = -58.95^0$ (in absol. Alkohol),

$[\alpha]^{17} = -(3.89^0 \times 23.2334) : (1 \times 1.548 \times 0.9908) = -58.92^0$ (in Chloroform).

Die Substanz schmilzt im Capillarrohr bei 66°, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, sie läßt sich aus Petroläther umkrystallisieren.

Die Ermittlung des Reduktionsvermögens nach der Hydrolyse wurde ermittelt, indem ungefähr 0.1 g Substanz in 25 ccm 2.5-proz. Salzsäure auf einem Babo-Blech verschieden lange Zeit gekocht wurde. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Natronlauge neutralisiert, mit 30 ccm Bertrand-Lösung 3 Min. gekocht usw.

Einwage g	Dauer der Hydro- lyse in Stdn.	Verbrauch an n_{10}^- - $KMnO_4$ in ccm	Verbrauch an n_{10}^- - $KMnO_4$, ber. für 0.1 g
0.0950	1.5	2.1	2.21
0.1044	2	2.86	2.74
0.0982	2.5	2.97	3.02
0.0920	3	2.74	2.98
0.1064	4	3.02	2.84

Aus diesen Zahlen läßt sich das Reduktionsvermögen von 2.3.5-Trimethyl-glykose unter Berücksichtigung, daß aus 204.13 g Trimethyl-lävoglykosan 222.14 g 2.3.5-Trimethyl-glykose entstehen, durch Division mit 1.088 berechnen. Dabei ergibt sich eine Reduktionskraft von 2.78 (auf Grund der 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Hydrolyse), und von 2.74 (3-stdg. Hydrolyse des Lävoglykosans) auf 0.1 g Substanz.

B. Ermittlung der Reduktionskraft von 2.3.5-Trimethyl-glykose durch Hydrolyse des 2.3.5-Trimethyl-methylglykosids.

2.3.5-Trimethyl-methylglykosid wurde nach den Angaben von Irvine und Oldham²⁾ dargestellt. Die Bestimmungen wurden unter Bedingungen der Versuchsreihe A ausgeführt.

Zur Berechnung der Reduktionskraft der 2.3.5-Trimethyl-glykose dienen die Molekulargewichts-Zahlen des 2.3.5-Trimethyl-methylglykosids: 236.16 bzw. der 2.3.5-Trimethyl-glykose: 222.14, wonach 0.1 g Glucosid = 0.9406 g 2.3.5-Trimethyl-glykose.

Einwage in g	Dauer der Hydrolyse in Stdn.	Verbrauch an n_{10}^- - $KMnO_4$ in ccm	Verbrauch an n_{10}^- - $KMnO_4$ für 0.1 g Glykosid	Verbrauch an n_{10}^- - $KMnO_4$ für 2.3.5-Trimethyl- glykose
0.1020	2	2.58	2.54	2.70
0.1024	2.5	2.70	2.64	2.80
0.1054	3	2.75	2.62	2.72

²⁾ James Colquhoun Irvine und John Walter Hyde Oldham, Soc. 119, 1757 [1921].

Die Zahlen der letzten Spalte entsprechen genau den durch Hydrolyse des 2.3.5-Trimethyl-lävoglykosans ermittelten.

Reduktionsvermögen der 2.3.6-Trimethyl-glykose.

2.3.6-Trimethyl-glykose wurde nach der Vorschrift von Karrer³⁾ aus Heptamethyl-methylcellobiosid bereitet. Um dieselben Bedingungen zu reproduzieren, die bei der sauren Hydrolyse eines methylierten Glykosids herrschen, wurden abgewogene Mengen der Substanz zunächst mit 2.5-proz. Salzsäure gekocht, dann weiter, wie bei 2.3.5-Trimethyl-lävoglykosan beschrieben, verfahren.

Einwage in g	Dauer des Kochens mit Salzsäure	Verbrauch an $n/10^{\circ}$ - KMnO ₄ in ccm	Verbrauch an $n/10^{\circ}$ - KMnO ₄ , ber. für 0.1 g
0.1020	2	6.95	6.81
0.1016	2.5	7.35	7.24
0.1030	3	7.80	7.58

Reduktionsvermögen von 2.3.5.6-Tetramethyl-glykose.

A. 2.3.5.6-Tetramethyl-glykose wurde nach Purdie und Irvine⁴⁾ dargestellt. Die Ausführung der Bestimmungen erfolgte, wie bei 2.3.6-Trimethyl-glykose beschrieben.

Einwage in g	Dauer des Kochens mit Salzsäure in Stdn.	Verbrauch an $n/10^{\circ}$ - KMnO ₄ in ccm	Verbrauch an $n/10^{\circ}$ - KMnO ₄ , ber. für 0.1 g
0.1022	2.5	3.58	3.50
0.1014	3	3.67	3.62
0.1020	4	3.79	3.72

Außerdem wurde das Reduktionsvermögen ohne vorheriges Kochen mit 2.5-proz. Salzsäure ermittelt, indem wir die Substanz in 25 ccm Wasser lösten und dann mit alkalischer Kupferlösung usw. behandelten.

B. Ermittlung des Reduktionsvermögens von 2.3.5.6-Tetramethyl-glykose durch Hydrolyse von 2.3.5.6-Tetramethyl-methylglykosid.

2.3.5.6-Tetramethyl-methylglykosid wurde nach W. N. Haworth⁵⁾ bereitet. Die Ausführung der Bestimmungen erfolgte, wie es bei der Hydrolyse von Trimethyl-lävoglykosan beschrieben worden ist.

Bei dem zweiten Versuch, wo die Hydrolysendauer 2 Stdn. betrug, wurde die Flüssigkeit nach der Hydrolyse genau mit Natronlauge neutralisiert, auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volums verdampft und dann die Reduktionskraft ermittelt. Da das Resultat mit dem Versuch ohne Eindampfen identisch ausfiel, so folgt daraus, daß die Gegenwart der geringen Mengen durch Hydrolyse entstehenden Methylalkohols keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmungen ausübt.

³⁾ P. Karrer und Fr. Widmer, *Helv.* **4**, 296 [1921].

⁴⁾ Purdie und Irvine, *Soc.* **83**, 1021, 1037 [1903], **85**, 1049 [1905].

⁵⁾ W. N. Haworth, *Soc.* **113**, 188 [1918].

Einwage in g	Dauer der Hydro- lyse in Stdn.	Verbrauch an n_{10} - KMnO ₄ in ccm	Verbrauch an n_{10} - KMnO ₄ , ber. für 0.1 g
0.0980	0.5	2.05	2.10
0.0986	1	2.50	2.54
0.1032	1.5	2.90	2.82
0.1056	2	3.10	2.92
0.1034	2	2.97	2.87
0.1058	2.5	3.48	3.30
0.1000	3	3.49	3.49
0.1000	4	3.52	3.52

Aus der letzten Spalte der obigen Tabelle läßt sich die Reduktionskraft der 2.3.5.6-Tetramethyl-glykose ermitteln:

Dauer der Hydrolyse in Stdn.	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4
n_{10} -KMnO ₄ -Verbrauch, ber. für 0.1 g 2.3.5.6-Tetramethyl- glykose.	2.22	2.70	2.99	3.12	3.50	3.79	3.81

2.3.5.6-Tetramethyl-methylglykosid = 250.18; 2.3.5.6-Tetramethyl-glykose = 236.16. 0.1 g Glykosid = 0.0944 g Tetramethyl-glykose.

Hydrolyse des Heptamethyl-methylgentiobiosids.

Die Verbindung wurde nach einer früheren Vorschrift des einen von uns⁶⁾ erhalten.

0.1032 g Heptamethyl-methylgentiobiosid werden in 25 ccm 2.5-proz. Salzsäure gelöst und 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, dann wird abgekühlt, mit Natronlauge neutralisiert und, wie oben angegeben, die Reduktionskraft bestimmt. Verbrauch an n_{10} -KMnO₄ 3.49 ccm; berechnet für 0.1 g Substanz: 3.39 ccm. Aus 454.30 g Heptamethyl-methylgentiobiosid entstehen 222.14 g 2.3.5-Trimethyl-glykose und 236.16 g 2.3.5.6-Tetramethyl-glykose. Aus 0.1 g der eingewogenen Substanz müßten entstehen 0.0489 g 2.3.5-Trimethyl-glykose = 1.34 ccm n_{10} -KMnO₄, und 0.0520 g 2.3.5.6-Tetramethyl-glykose = 1.97 ccm n_{10} -KMnO₄. Der Gesamtverbrauch an n_{10} -KMnO₄ müßte demnach 3.31 ccm sein, während wir 3.39 ccm fanden.

Hydrolyse des Heptamethyl-methylcellobiosids.

Heptamethyl-methylcellobiosid stellen wir nach Haworth und Leitch⁷⁾ bzw. P. Karrer⁸⁾ dar. Der Schmelzpunkt unseres Produktes betrug 82.5° (Haworth: 76–78°, Karrer: 86°).

0.1016 g Heptamethyl-methylcellobiosid verbrauchten nach 3-stdg. Hydrolyse mit 2.5-proz. Salzsäure 5.74 ccm n_{10} -KMnO₄, berechnet für 0.1 g 5.65 ccm. Bei der Hydrolyse von 0.1 g Heptamethyl-methylcellobiosid entstehen 0.0489 g 2.3.6-Trimethyl-glykose = 3.70 ccm n_{10} -KMnO₄ + 0.0520 g 2.3.5.6-Tetramethyl-glykose = 1.97 ccm n_{10} -KMnO₄, insgesamt 5.67 ccm.

Ber. 5.67 ccm. Gef. 5.65 ccm.

0.505 g Sbst., gelöst in 125 ccm 2.5-proz. Salzsäure, ergaben nach 3-stdg. Hydrolyse einen Verbrauch von 30.56 ccm n_{10} -KMnO₄, berechnet für 0.5 g 29.4 ccm, während die berechnete Menge 28.35 ccm beträgt.

⁶⁾ Géza Zemplén, B. 57, 700 [1924].

⁷⁾ W. N. Haworth und G. C. Leitch, Soc. 115, 809 [1919].

⁸⁾ P. Karrer und Fr. Widmer, Helv. 4, 296 [1921].