

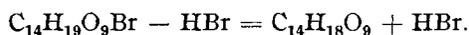
234. Kurt Maurer und Herbert Mahn: Über neue ungesättigte Anhydro-zucker.

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Univ. Jena.]

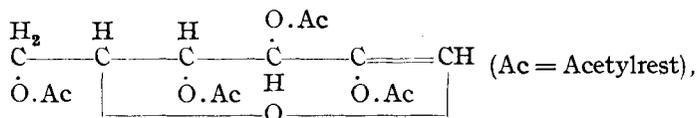
(Eingegangen am 6. Mai 1927.)

Die Aceto-bromglucose gibt beim Umsatz mit Aminen im allgemeinen *N*-Glucoside. Als wir im Anschluß an die Synthese des Tetraacetyl-sarkosinester-glucosides¹⁾ Versuche mit einfachen, sekundären, aliphatischen Aminen unternahmen, machten wir bei Anwendung von Diäthylamin die Beobachtung, daß die Reaktion nicht unter Bildung von Tetraacetyl-diäthylamin-glucosid-Bromhydrat verläuft, sondern daß ein sehr gut krystallisierender Zucker-Abkömmling entsteht, der halogen- und stickstoff-frei ist. Seine Analyse ergab die Formel $C_{14}H_{18}O_9$ (Mol.-Gew. 330.21), die durch Molekulargewichts-Bestimmungen bestätigt werden konnte. Die Bestimmung der vorhandenen Acetylgruppen wurde zuerst durch Verseifung mit Natronlauge und mit Barytwasser durchgeführt, doch lagen die gefundenen Werte stets höher als 4 Acetylgruppen entsprechen würde. Durch Umesterung mit Toluol-*p*-sulfonsäure und Titration der frei gewordenen Essigsäure nach K. Freudenberg und M. Harder²⁾ gelang es, 4 Acetylgruppen auf 1 Mol. Zucker nachzuweisen und damit die oben angegebene Formel zu stützen.

Dieses Resultat ist deshalb so wichtig, weil es die Bildung einer Glucosan-Form — etwa ähnlich der von P. Karrer und A. Smirnoff³⁾ mit Trimethylamin durchgeführten Glucosan-Synthese — und auch eines Glucal-Abkömmlinges ausschließt. Diese beiden können nämlich ihrer Struktur nach nur Triacetate bilden, während bei unserer neuen Substanz 4 Hydroxylgruppen intakt sind. Es liegt also allem Anschein nach eine bisher unbekannte Form eines Anhydro-zuckers vor, die man sich durch Herausnahme eines Moleküls Bromwasserstoff aus der Aceto-bromglucose entstanden denken kann:



Um feststellen zu können, ob intermediär ein *N*-Glucosid gebildet wird, haben wir die Aceto-bromglucose erst mit 2 Mol., dann nur mit 1 Mol. Diäthylamin reagieren lassen. In beiden Fällen war das Resultat das gleiche. Es scheidet sich sofort Diäthylamin-Bromhydrat ab, und die neue Substanz wird in derselben Ausbeute gewonnen, wodurch also die Bildung eines einigermaßen beständigen Glucosides ausgeschlossen scheint. Nimmt man den oben formulierten Reaktionsverlauf an, so muß notwendigerweise eine Äthylen-Bindung entstehen, und tatsächlich addiert die neugewonnene Substanz in Chloroform-Lösung 2 Atome Brom. In Anlehnung an das Glucal könnte man folgende Formel aufstellen:



¹⁾ K. Maurer, B. **59**, 827 [1926].

²⁾ A. **433**, 230 [1923].

³⁾ Helv. chim. Acta **4**, 817 [1922].

deren Richtigkeit aber erst durch Abbaureaktionen bewiesen werden muß. Die Furan-Reaktion mit dem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan, die dem Glucal eigen ist, bleibt aus.

Der Acetyl-zucker reduziert in der Hitze Fehlingsche Lösung und färbt nach 2-stdg. Stehen fuchsin-schweflige Säure rosa an. Erst nach tagelangem Aufbewahren wird die Färbung dunkelrot; wahrscheinlich wird diese Reaktion durch Veränderung der Substanz im sauren Medium bedingt. Gegen Säuren ist die Empfindlichkeit groß, beim Erwärmen mit 20-proz. Salzsäure tritt sofort Braunfärbung ein. Löst man die Substanz in $n/_{10}$ -Salzsäure, was unter leichtem Erwärmen in 1 Stde. zu erreichen ist, so ist eine Drehungsänderung zu beobachten, die von links nach rechts verläuft; aber die Annahme, daß sich durch Addition eines Moleküls Wassers und Abspaltung der Acetylgruppen die Drehung des Traubenzuckers ergeben würde, bestätigte sich nicht. Auch gelang es vorläufig nicht, in Eisessig-Lösung Bromwasserstoff anzulagern, weil sich die Substanz zersetzt. Mit Phenylhydrazin wurde keine Umsetzung beobachtet. Die Addition von Halogen erfolgt leicht und ist stets begleitet von Halogenwasserstoff-Entwicklung. Das Bromprodukt ist wenig haltbar und wird nach einigen Stunden Stehen unter Zersetzung dunkelgrün, während das Chlorprodukt im Exsiccator lange Zeit beständig ist. Mit Wasser zum Sieden erhitzt, geht es in Lösung, wobei die Flüssigkeit stark sauer wird, es scheint also leicht Hydrolyse einzutreten.

Die hohe Empfindlichkeit gegen Hydroxyl-Ionen erschwerte die Verseifung der Acetylverbindung; wir führten sie präparativ mit methylalkoholischem Ammoniak durch, wobei ein amorphes, gelbstichiges Pulver bereitet werden konnte, das Reduktionsvermögen zeigte und Bromwasser sofort entfärbte, dessen Analyse aber nicht genau auf die erwartete Formel $C_6H_{10}O_5$ stimmte. Wie schon die Acetyl-Bestimmung mit Alkali zeigte, die meistens Werte für annähernd 5 Acetylgruppen gab, scheint die Substanz unter Bildung von Säuren abgebaut zu werden. Beim entacetylierten Produkt muß an eine Verschiebung der Doppelbindung und an die Bildung einer Enolform gedacht werden, wie sie beim Zerfall des Zucker-Moleküls in Ketten mit 3 C-Atomen wiederholt diskutiert wurde⁴⁾.

Die Reaktion mit Diäthylamin führte auch bei der Aceto-bromgalaktose zum Erfolg. Es entstand eine sehr gut krystallisierte Verbindung, die ebenfalls halogen- und stickstoff-frei war, Brom addierte und die gleichen Analysenresultate gab, wie das aus Aceto-bromglucose gewonnene Produkt. Die Bedingungen für die Umsetzung der Aceto-bromlactose mit Diäthylamin sind uns bisher unbekannt. Jedenfalls versagt die Methode hier in der Form, in der sie angegeben wird.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Acetylverbindung.

20.5 g Aceto-bromglucose werden mit einem Überschuß von reinem Diäthylamin (6 g) übergossen, 5 ccm Benzol zugefügt und der Brei in einer gut verschlossenen Stöpselflasche im Wasserbade von 60° unter ständigem Umschütteln bis zur Lösung erwärmt. Kaum ist die Auflösung

⁴⁾ A. Wohl und C. Neuberger, B. **33**, 3099 [1900]; A. Wohl, Biochem. Ztschr. **5**, 45 [1907]; C. Neuberger, B. **55**, 3624 [1922].

vollendet, so tritt starke Krystallisation von Diäthylamin-Bromhydrat ein, wobei durch Selbsterwärmen die Reaktion in Gang bleibt. Nach 20—30 Min. klingt die Umsetzung ab, und man läßt bei Raum-Temperatur 36 Stdn. stehen. Hierauf wird die braune Reaktionsmasse 3-mal mit je 50 ccm trockenem Äther kräftig durchgeschüttelt, vom ungelösten Diäthylamin-Bromhydrat abfiltriert, die Äther-Lösung 2-mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum bei 20° eingedampft. Es hinterbleibt ein brauner Sirup, der in möglichst wenig heißem absol. Alkohol gelöst wird und in einer Kältemischung, besonders beim Reiben mit einem Glasstab, nach einiger Zeit erstarrt. Nimmt man zu viel Alkohol, so mißlingt dieser Teil der Operation leicht. Von wenig dunkelbrauner Mutterlauge wird scharf abgesaugt, mit Petroläther nachgewaschen und das gelbe Pulver in etwa 200 ccm siedendem Wasser gelöst. Beim langsamen Abkühlen krystallisiert die Substanz in langen, dünnen Nadeln aus, die sich meist zu Büscheln zusammensetzen. Kühlt man zu rasch ab, so scheidet sich das Produkt ölig ab und muß wieder in Lösung gebracht werden. Ausbeute: 3—3,5 g, also ungefähr 20% d.Th. Aus der wäßrigen Mutterlauge kann nach dem Einengen noch etwas Substanz gewonnen werden. Der Schmelzpunkt ist 61—62° und ändert sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren nicht.

Zur Analyse wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

5.048 mg Sbst.: 9.371 mg CO₂, 2.644 mg H₂O. — 3.704 mg Sbst.: 6.914 mg CO₂, 1.778 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₉ (330.21). Ber. C 50.89, H 5.49. Gef. C 50.63, 50.91, H 5.86, 5.40.

Die Molekulargewichts-Bestimmung wurde in Benzol-Lösung ausgeführt, für die K = 5 angenommen ist. Gewicht des Lösungsmittels = 24.6350 g.

0.5710 g Sbst.: Δ = 0.35°. — 0.5100 g Sbst.: Δ = 0.31°.

Ber. M.-G. 330.21. Gef. M.-G. 331, 334.

Zur optischen Bestimmung diente eine absolut-alkoholische Lösung. 0.2134 g Sbst. in 20 ccm absol. Alkohol, im 2-dcm-Rohr: α = —0.36° bei 18° und Natriumlicht. Mithin $[\alpha]_D^{18} = -16.87^\circ$.

Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich, in Petroläther unlöslich. In heißem Wasser löst sie sich ziemlich gut und fällt beim Erkalten krystallinisch aus. Die heiße, wäßrige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung, doch nicht so stark wie Traubenzucker. Fuchsin-schweflige Säure wird im Laufe von 2 Stdn. schwach rosa angefärbt, doch kann diese Reaktion durch Veränderung der Substanz im sauren Medium bedingt sein.

Einwirkung von Brom: Wie schon erwähnt wurde, nimmt der Acetyl-zucker 2 Atome Brom auf, wie folgende Versuche zeigen:

0.1158 g Sbst. wurden in 5 ccm Benzol gelöst und mit einer Lösung von Brom in Chloroform, die in 1 ccm 0.0077 g Brom enthielt, so lange versetzt, bis eine bleibende Gelbfärbung eintrat. Dazu waren 7 ccm — 0.0539 g Brom — notwendig, während 7.28 ccm — 0.05606 g Brom — berechnet waren. — 0.3301 g Sbst. wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und mit 2.5 ccm einer Brom-Lösung in Chloroform versetzt, die im ccm 0.0635 g Brom enthielt. 2 Stdn. wurde bei Raum-Temperatur im verschlossenen Kolben aufbewahrt, dann überschüssige wäßrige Jodkalium-Lösung zugesetzt und unter gutem Durchschütteln das freie Jod mit n/10-Thio-sulfat zurücktitriert. Gef. 0.1464 g addiertes Brom, ber. 0.1598 g.

Die Brom-Addition war stets begleitet von Bromwasserstoff-Entwicklung. Dieser kann sich natürlich zum Teil auch an die Doppelbindung anlagern,

wodurch die Werte für das addierte Brom immer etwas zu niedrig werden, was durch mehrfache Wiederholung der Versuche bestätigt wurde. Auch beim Einleiten von trockenem Chlor in eine eisgekühlte Chloroform-Lösung des Acetyl-zuckers wurde stets Abgabe von Chlorwasserstoff beobachtet. Beim Eindampfen der mit Halogen behandelten Lösungen erhält man farblose Sirupe, die in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol löslich, in Ligroin und kaltem Wasser unlöslich sind. Der brom-haltige Sirup ist wenig haltbar und zersetzt sich in wenigen Stunden unter Grünfärbung, während das chlorierte Produkt tagelang beständig ist. Erhitzt man es mit Wasser zum Sieden, so tritt anscheinend Hydrolyse ein, denn die Lösung wird stark sauer.

Acetyl-Bestimmung.

I. Mit Natronlauge: 0.1100 g Acetyl-zucker wurden mit 2 ccm n_{10} -Natronlauge und 10 ccm Wasser 1 Stde. auf dem Wasserbade auf 40° erwärmt und dann unter Zusatz von Phenol-phthalein die freie Natronlauge mit n_{10} -Salzsäure zurücktitriert. Verbraucht 0.0652 g Ätznatron, ber. 0.0530 g; der gefundene Wert würde also annähernd 5 Äqu. Natronlauge auf 1 Mol. Acetyl-zucker entsprechen.

II. Mit Bariumhydroxyd: 0.5000 g Subst. wurden mit 45 ccm Baryt-Lösung versetzt, die in 250 ccm Wasser 8 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ enthielt. Nach 1 Stde. war die Substanz gelöst, nach 12 Stdn. wurde das überschüssige Bariumhydroxyd unter Zusatz von Phenol-phthalein mit n_{10} -Salzsäure zurücktitriert. Gef. 63.4, ber. 52.12 % Acetyl. Beide Versuche geben zu hohe Werte, die nur durch einen Abbau des Zucker-Moleküls unter Säure-Bildung erklärt werden können.

III. Durch Umesterung mit Toluol-*p*-sulfonsäure: Es wurde genau nach der von K. Freudenberg²⁾ angegebenen Vorschrift gearbeitet, nachdem eine Probe-Bestimmung mit Glucose-pentaacetat befriedigende Werte gegeben hatte. 1. 0.3220 g Acetyl-zucker verbrauchten 20.36 ccm n_{10} -Natronlauge, entspr. 0.1752 g Acetyl, ber. 0.1677 g. 2. 0.3300 g Acetyl-zucker verbrauchten 20.02 ccm n_{10} -Natronlauge, entspr. 0.1723 g = 52.21 % Acetyl, ber. 0.1720 g Acetyl = 52.12 %.

Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak.

1.5 g Substanz werden in 5 ccm Methanol gelöst, 5 ccm bei 0° gesättigtes, methylalkoholisches Ammoniak hinzugefügt und im Eisschrank 16 Stdn. aufbewahrt; hierauf wird im Vakuum bei 20° eingedampft, noch 2-mal mit Alkohol abgedampft, um das Ammoniak völlig zu entfernen, und der hellgelbe Sirup in möglichst wenig absol. Alkohol gelöst. Mit viel trockenem Äther wird ein blaßgelber, amorpher Niederschlag gefällt, der abgesaugt wird und sofort mit Äther gewaschen werden muß, da er mit wenig Alkohol ölig verläuft. Diese Umfällung wird 3-mal wiederholt, wobei die hellgelbe Farbe der Substanz nicht verschwindet. Nach dem Trocknen im Vakuum bleiben 0.6 g = 81.5 % Ausbeute.

Die Substanz schmilzt unscharf bei 94° und zersetzt sich bei 134° unter Aufschäumen. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther und Ligroin unlöslich. Sie entfärbt wäßrige Brom-Lösung sofort und reduziert in der Hitze Fehlingsche Lösung. Fuchsin-schweflige Säure wird im Verlauf von einigen Stunden schwach angefärbt.

Zur Analyse wurde im Vakuum über Phosphorperoxyd getrocknet.

3.014 mg Subst.: 5.095 mg CO_2 , 1.872 mg H_2O . — 4.816 mg Subst.: 8.047 mg CO_2 , 2.266 mg H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ (162.08). Ber. C 44.42, H 6.21. Gef. C 46.10, 45.57, H 6.95, 5.26.

Diese Analysenwerte stimmen schlecht auf die berechnete Formel; es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß auch durch Ammoniak der Zucker

verändert wird. Das Ergebnis der Reacetylierung spricht ebenfalls dafür, denn es gelang nicht, durch Behandeln mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat den acetylierten Zucker zurückzugewinnen. 0.5 g des amorphen Produktes wurden mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 0.5 g Natriumacetat 90 Min. auf dem Wasserbade erhitzt, dann im Vakuum eingeeengt und die stark konz. Lösung mit Eiswasser versetzt, wobei sich ein braunes Öl abschied, das mit Äther extrahiert wurde. Aus der Äther-Lösung wurde ein ebenfalls braunes Öl erhalten, das zwar in viel kochendem Wasser löslich war, aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Behandlung von Aceto-bromgalaktose mit Diäthylamin.

20.5 g Aceto-bromgalaktose werden mit 6 g Diäthylamin und 5 ccm Benzol in einer gut verschlossenen Stöpselflasche auf 60° erwärmt, wobei nach kurzer Zeit Lösung eintritt. Bald darauf setzt die Krystallisation von Diäthylamin-Bromhydrat ein; nachdem man 36 Stdn. das Gemenge sich selbst überlassen hat, wird es nach derselben Vorschrift, wie sie für die Darstellung des Acetyl-zuckers aus Aceto-bromglucose gegeben wurde, aufgearbeitet. Man gewinnt dabei eine sehr gut krystallisierende, halogen- und stickstoff-freie Substanz vom Schmp. 110°.

Nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd wurden folgende Analysenwerte gefunden:

2.396 mg Sbst.: 4.490 mg CO₂, 1.152 mg H₂O. — 2.554 mg Sbst.: 4.742 mg CO₂, 1.301 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₉ (330.21). Ber. C 50.89, H 5.49. Gef. C 51.11, 50.64, H 5.50, 5.70.

Die Drehung wurde in absol. Alkohol bestimmt: 0.2556 g Sbst. in 20 ccm absol. Alkohol, im 2-dcm-Rohr bei 21° und Natriumlicht: $\alpha = +0.12^\circ$. Mithin $[\alpha]_D^{21} = +4.69^\circ$.

Die Substanz ist in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol leicht löslich, unlöslich in Ligroin, und läßt sich aus heißem Wasser gut umkrystallisieren. Auch beim Eindunsten einer alkohol. Lösung scheidet sich die Substanz in langen, dünnen Nadeln ab. In Chloroform-Lösung wird sofort Brom entfärbt. Fehlingsche Lösung wird in der Hitze reduziert und fuchsin-schweflige Säure im Laufe einer Stunde rosa angefärbt.

Vorliegende Arbeit mußte aus äußeren Gründen vorläufig unterbrochen werden. Hrn. Prof. Dr. W. Schneider, der uns stets mit seiner reichen Erfahrung zur Seite stand und uns jederzeit gern beraten hat, danken wir herzlich.

235. Richard Anschütz: Über die Zersetzung von Fumarsäure- und Zimtsäure-arylestern durch Hitze zu *symm.* Diaryl-äthylenen.

(Eingegangen am 29. April 1927.)

Siegfried Skraup und Erich Beng¹⁾ haben kürzlich in einer Abhandlung über die Zersetzung der Arylester ungesättigter Säuren an eine alte Abhandlung²⁾ von mir erinnert, in der die Umwandlung des Zimtsäure-phenylesters bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck in Stilben und Kohlendioxyd beschrieben ist. Ich weise darauf hin, daß meine Versuche damals von dem Fumarsäure-phenylester ausgingen, der sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Stilben und

¹⁾ B. 60, 942 [1927].

²⁾ B. 18, 1945 [1885].