

367. Hans Heinrich Schlubach, Friedrich Trefz und Wolfgang Rauchenberger: Abwandlungen der β -Pentabenzoyl-*h*-glucose.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1928.)

Vor einiger Zeit haben H. H. Schlubach und W. Huntenberg¹⁾ die beiden stereoisomeren Pentabenzoyl-Derivate der *h*-Glucose beschrieben. Dieser Befund ist inzwischen von P. A. Levene und G. M. Meyer²⁾ bestätigt und das α -Derivat in reinerer Form gewonnen worden. Da das β -Derivat nach unserer Vorschrift eine verhältnismäßig leicht zugängliche Substanz geworden ist, haben wir sie zum Ausgangspunkt einer vergleichenden Untersuchung verschiedener Benzoyl-Derivate der *h*- und der *n*-Reihe gemacht.

Die Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff sollte zu den entsprechenden Benzohalogenosen der *h*-Reihe führen. Der Austausch der endständigen Benzoylgruppe mit den Halogenwasserstoffen verläuft rasch, allein die gebildeten Halogenosen verlieren ihr Halogen außerordentlich leicht, indem sie in die Tetrabenzoyl-*h*-glucose übergehen. H. Ohle und Mitarbeiter³⁾ haben die gleiche Beobachtung an der Mehrzahl der von ihnen beschriebenen Brom-Derivate gemischter Acyl-*h*-glucosen gemacht. Diese Labilität der Halogenosen erinnert auch an diejenige der Acetochlor- und Acetobrom-*n*-fructosen⁴⁾, die ebenso leicht zur Tetraacetyl-*n*-fructose hydrolysiert werden. Die Chlorverbindung wird, wie hier, auch in unserem Falle wesentlich schwerer verändert als die Bromverbindung. Soweit es sich bei der Labilität der Verbindungen aus den Drehungswerten erkennen läßt, bildet sich nicht, wie E. Fischer und B. Helferich⁵⁾ dies in der *n*-Reihe festgestellt haben und wie H. Ohle und Mitarbeiter⁶⁾ es für ihre Halogenosen annehmen, vorwiegend die eine der beiden möglichen stereoisomeren Halogenosen, sondern es stellt sich ein Gleichgewicht der beiden Stereoisomeren ein.

Wegen der leichten Hydrolysierbarkeit haben H. Ohle und Mitarbeiter nach einem Verfahren gesucht, das es gestattet, die Einwirkungsprodukte der Halogenwasserstoffe ohne Zuhilfenahme von Wasser aufzuarbeiten. Wir beschreiben eine derartige Methode im Versuchsteil.

Durch vollständige Hydrolyse der Halogenosen, die am einfachsten, durch Schütteln mit Silbercarbonat in feuchtem Aceton durchzuführen ist, erhält man die Tetrabenzoyl-*h*-glucose. Da sie ebensowenig wie die analoge Tribenzoyl-*h*-glucose von E. Fischer und Ch. Rund⁷⁾ zur Kristallisation zu bringen war, wurde ihre Konstitution durch Rückverwandlung in die β -Pentabenzoyl-*h*-glucose sichergestellt und damit gleichzeitig bewiesen, daß während der Operationen, die zur Gewinnung der Tetrabenzoyl-*h*-glucose gedient hatten, keine Ringveränderung eingetreten war.

Durch Methylierung mit Silberoxyd und Jodmethyl wurde aus der Tetrabenzoyl-*h*-glucose ein Tetrabenzoyl-*h*-methyl-glucosid er-

¹⁾ B. **60**, 1487 [1927].

²⁾ Journ. biol. Chem. **76**, 513 [1928].

³⁾ B. **61**, 1870, 1875 [1928].

⁴⁾ D. H. Brauns, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 1846 [1920], **45**, 2388 [1923]; H. H. Schlubach und G. A. Schröter, B. **61**, 1216 [1928].

⁵⁾ A. **388**, 68 [1911].

⁶⁾ l. c.

⁷⁾ B. **49**, 100 [1916].

halten, das nach seiner Drehung als das β -Derivat anzusprechen ist. Es scheint uns bemerkenswert, daß bei dieser Reaktion *n*- und *h*-Reihe sich gleichartig verhalten, denn in den bisher bekannten Fällen führt die Methylierung von Tetraacyl-Derivaten in der *n*-Reihe mit Jodmethyl und Silberoxyd ebenfalls zu Methyl-Derivaten der β -Reihe.

Ganz verschiedenartig verläuft dagegen die Verseifung der beiden Tetrabenzoyl- β -methyl-glucoside. Die von E. Fischer und B. Helfferich für das Derivat der *n*-Reihe angegebene Verseifung mit Natriumalkoholat ist in der *h*-Reihe nicht anwendbar, da anscheinend eine recht beständige Verbindung mit dem Verseifungsmittel gebildet wird. Wir haben daher die Verseifung der beiden Tetrabenzoyl-methyl-glucoside unter den gleichen Bedingungen mit methylalkoholischem Ammoniak durchgeführt. Während sich aus dem Derivat der *n*-Reihe in glatter Reaktion daß β -*n*-Methyl-glucosid erhalten läßt, findet in der *h*-Reihe neben der Verseifung auch eine Isomerisierung des gebildeten Methyl-glucosids statt, denn das erhaltene Produkt zeigte eine Drehung, die weit höher lag, als sie für das β -*h*-Methyl-glucosid zu erwarten war. Einen Anhaltspunkt für diesen Wert gibt das von P. A. Levene und G. M. Meyer⁸⁾ kürzlich dargestellte Tetramethyl- β -*h*-methyl-glucosid, da die Drehungswerte der Pentamethyl-Derivate in der Größenordnung vielfach mit denjenigen der zugehörigen Methyl-glucoside übereinzustimmen pflegen. Die amerikanischen Forscher fanden für ihr Produkt $[\alpha]_D = -64^\circ$ (Methylalkohol), und dementsprechend ist für das β -*h*-Methyl-glucosid ein Wert von etwa -60° zu erwarten. Wir erhielten anstatt dessen Werte, die um -15° lagen.

Um festzustellen, ob das Ansteigen der Drehung nach der Verseifung einer teilweisen Umwandlung in *n*-Methyl-glucosid zuzuschreiben ist, haben wir unser Produkt in der üblichen Weise mit Silberoxyd und Jodmethylpermethyliert und in die reduzierende Tetramethyl-glucose übergeführt. Der erhaltene Gleichgewichtswert von $[\alpha]_D^{20} = -27.5^\circ$ (Chloroform) beweist, daß diese Art von Isomerisation nicht eingetreten ist, und daß unser Methyl-glucosid nur ein Gemisch von α - und β -*h*-Methyl-glucosid ist. Unter dem Einfluß des methylalkoholischen Ammoniaks ist also in der *h*-Reihe eine Isomerisation eingetreten, wie sie in der *n*-Reihe bisher nur bei der Einwirkung von Säuren beobachtet wurde. Zu der schon von E. Fischer⁹⁾ hervorgehobenen großen Empfindlichkeit der *h*-Glucoside gegen H-Ionen tritt die Unbeständigkeit auch gegenüber OH-Ionen.

Für die Frage des Mechanismus derartiger stereoisomerer Umwandlungen scheint uns diese Beobachtung von Bedeutung zu sein. Denn in diesem Falle ist eine zur Deutung des Vorganges angenommene Abspaltung und Wiederanlagerung des Methylalkohols deswegen mit Sicherheit auszuschließen, weil dann infolge der Instabilität der freigelegten *h*-Glucose wenigstens teilweise *n*-Methyl-glucosid gebildet sein sollte. Die stereoisomere Umlagerung muß sich also ohne vorübergehende Ablösung der Methylgruppe vollziehen. Wegen der Bedeutung der Frage für das Problem der Mutarotation der freien Zucker und der von H. H. Schlubach und Mitarbeitern¹⁰⁾ beobachteten Isomerisation von Halogenosen sind wir mit der weiteren Untersuchung der Einwirkung von OH-Ionen auf Glucoside der *h*-Reihe beschäftigt.

⁸⁾ Journ. biol. Chem. **74**, 710 [1928].

⁹⁾ B. **47**, 1980 [1914].

¹⁰⁾ B. **61**, 287 [1928].

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf β -Pentabenzoyl-*h*-glucose.

Über etwa 5 g Substanz wurden in einem starkwandigen Einschlußrohr etwa 15 ccm flüssige, scharf getrocknete Salzsäure kondensiert und 20 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Rohres wurde die Hauptmenge der Salzsäure absieden gelassen, der Rest im Vakuum abgepumpt. Der farblose, sirupöse Rückstand wurde mehrfach in Äther aufgenommen und im Vakuum eingedampft, schließlich längere Zeit im Hochvakuum gelassen.

Die erhaltenen Drehungen schwankten etwas:

$[\alpha]_D^{20} = -10.5^\circ$ (Chloroform, $c = 1.138$). — $[\alpha]_D^{20} = -11.3^\circ$ (Chloroform, $c = 1.060$).

Ebenso waren die Chlorwerte etwas wechselnd:

0.4126 g Subst.: 0.0748 g AgCl. — 0.4193 g Subst.: 0.0679 g AgCl.

$C_{34}H_{27}O_9Cl$ Ber. Cl 5.77. Gef. 4.49, 4.01.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von 1 Mol. abgespaltener Benzoesäure, die bei der gewählten Arbeitsweise nicht entfernt wurde, berechnet sich ein Wert von Cl 4.81.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf β -Pentabenzoyl-glucose.

Der Bromwasserstoff wurde teils analog wie der Chlorwasserstoff in lösungsmittel-freier Form einwirken gelassen und auch ebenso aufgearbeitet, teils als Bromwasserstoff-Eisessig. In letzterem Falle wurden überschüssiger Halogenwasserstoff und Lösungsmittel dadurch entfernt, daß eine auf -78° gekühlte Vorlage vorgelegt, auf Hochvakuum evakuiert und der Kolben in einem Bade auf 25–30° erwärmt wurde. Der Rückstand wurde durch wiederholtes Aufnehmen in trockenem Äther und Verdampfen des letzteren im Hochvakuum von den letzten Resten Bromwasserstoff-Eisessig befreit. Es wurden Produkte erhalten, deren Drehungen zwischen $+11^\circ$ und $+31^\circ$ lagen, und einen viel zu geringen Gehalt an Brom für eine Halogenose zeigten. Lösungen in Bromwasserstoff-Eisessig stellten sich, einerlei ob vom α - oder vom β -Pentaacetat ausgegangen wurde, auf einen Gleichgewichtswert von etwa $+13^\circ$ ein.

Tetrabenzoyl-*h*-glucose.

15 g β -Pentabenzoyl-*h*-glucose wurden in 120 ccm Eisessig heiß gelöst, nach dem Abkühlen auf 15° 100 g Bromwasserstoff-Eisessig zugegeben und 1 Stde. bei 15° stehen gelassen. Dann wurde in 2 l Eiswasser eingegossen, $\frac{1}{2}$ Stde. absitzen gelassen, das ausgefallene, weiße Pulver bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser ausgewaschen und durch Abpressen möglichst vom Wasser befreit. Die Substanz wurde in 200 ccm Aceton gelöst, 12 Stdn. mit 20 g Silbercarbonat geschüttelt, filtriert, zur Trockne eingedampft, in Äther aufgenommen, von geringen Mengen Silbersalz abfiltriert und wieder eingedampft. Es wurden so 11.5 g eines trocknen, weißen Pulvers erhalten.

$[\alpha]_D^{20} = +5.15^\circ \rightarrow +4.96^\circ$ (Chloroform, $c = 1.088$).

$[\alpha]_D^{20} = +11.9^\circ \rightarrow +3.5^\circ$ (Alkohol, 96%, $c = 1.0112$).

Zur Charakterisierung wurde eine Probe mit Benzoylchlorid und Natronlauge perbenzoyliert. Das erhaltene Produkt erwies sich als β -Pentabenzoyl-*h*-glucose.

Tetrabenzoyl- β -*h*-methyl-glucosid.

20 g Tetrabenzoyl-*h*-glucose wurden in wenig Methylalkohol gelöst und 12 Stdn. bei 45° mit Silberoxyd und Jodmethyl behandelt. Nach der Extraktion mit Methylalkohol wurde die Methylierung wiederholt, der wieder extrahierte Sirup bei 50° im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Substanz enthielt 1 Mol. Methylalkohol:

0.3736 g Subst.: 0.2767 g AgJ.

$C_{35}H_{30}O_{10}$, $CH_3.OH$. Ber. OCH_3 9.66. Gef. OCH_3 9.78.

$[\alpha]_D^{20} = -48.6^0$ (Chloroform, $c = 0.9768$).

h-Methyl-glucosid.

6 g Tetrabenzoyl- β -*h*-methyl-glucosid wurden in 200 ccm absol. Methylalkohol gelöst, bei 0° mit Ammoniak gesättigt, 24 Stdn. in einer Druckflasche bei 20° stehen gelassen, der Alkohol im Vakuum verdampft und der Rückstand mit wenig Wasser und Äther aufgenommen. Die abgetrennte wäßrige Lösung wurde bei 50° zur Trockne verdampft und zur Entfernung geringer Mengen Benzamid mit Benzol ausgekocht. Das in fast quantitativer Ausbeute erhaltene *h*-Methyl-glucosid wurde im Hochvakuum destilliert:

$[\alpha]^{20} = -16.4^0$ (Wasser, $c = 1.07$).

0.1223 g Subst.: 0.1712 g AgJ. — $C_7H_{14}O_6$. Ber. OCH_3 15.98. Gef. OCH_3 18.48.

Tetramethyl-*h*-glucose.

3 g *h*-Methyl-glucosid wurden in der üblichen Weise mit Silberoxyd und Jodmethyl zum Tetramethyl-*h*-methyl-glucosid methyliert: Sdp.₁₂ 142—144°, $n_D^{20} = 1.4472$, $[\alpha]_D^{20} = -17^0$. 2.2 g Pentamethyl-*h*-glucose wurden durch 3-stdg. Erhitzen mit 0.3-proz. Salzsäure auf dem Wasserbade hydrolysiert: Sdp._{0,1} 100—110°, $n_D^{20} = 1.4450$, $[\alpha]_D^{20} = -27.5^0$ (Chloroform, $c = 1.052$). Von F. Micheel und K. Hess¹¹⁾ ist gefunden worden: $[\alpha]_D^{19} = -28.8^0$ (Chloroform, $c = 1.180$).

**368. Heinrich Wieland, Otto Hettche und
Toshio Hoshino: Über den roten Chinolin-Farbstoff
von Besthorn.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1928.)

Vor längerer Zeit haben E. Besthorn und J. Ibele¹⁾ im hiesigen Laboratorium gefunden, daß beim Erhitzen von Chinaldinsäure mit Essigsäure-anhydrid sich unter CO_2 -Entwicklung ein roter Farbstoff bildet, der sich durch prächtige Fluoreszenz und große Licht-Empfindlichkeit auszeichnet. Derselbe Farbstoff wurde auch aus Chinaldinsäure-chlorid und Chinolin gewonnen²⁾, eine Reaktion, die gleichzeitig eine gute Dar-

¹¹⁾ A. 450, 29 [1926].

¹⁾ B. 37, 1236 [1904].

²⁾ Besthorn und Ibele, B. 38, 2127 [1905].