

Die Höhe und der fast gleichbleibende Wert der Drehung des Restsirups zeigen, daß in ihm wesentliche Mengen der beiden β -Pentaacetyl-galaktosen nicht mehr enthalten sind. Er dürfte in der Hauptsache aus der schwer krystallisierenden α -Pentaacetyl-*n*-galaktose, bei den bei höherer Temperatur durchgeführten Versuchen wahrscheinlich auch aus der α -Pentaacetyl-*h*-galaktose bestehen.

234. Hans Heinrich Schlubach und Irene Wolf: Krystallisierte Tetraacetyl- α -glucose.

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

(Eingegangen am 19. April 1929.)

Von H. H. Schlubach und G. A. Schröter¹⁾ ist an dem Beispiel des α -Methyl-fructosids die Verwendbarkeit einer Halogenose der β -Reihe, der β -Aceto-chlor-fructose, für die Synthese eines Glucosids der α -Reihe gezeigt worden. Wir beschreiben jetzt die Gewinnung eines Derivats der α -Reihe, der Tetraacetyl- α -glucose, aus der von dem einen von uns²⁾ entdeckten β' -Aceto-chlor-glucose.

Die stereoisomere Verbindung, die Tetraacetyl- β -glucose, ist zuerst von E. Fischer und K. Delbrück³⁾ durch Umsetzung der α' -Aceto-brom-glucose in ätherischer Lösung mit Silbercarbonat unter Zusatz von wenig Wasser in krystallisiertem Zustande gewonnen worden. Aus Äther läßt sich diese Verbindung unverändert umkrystallisieren, in alkoholischer oder wäßriger Lösung findet jedoch eine rasche Isomerisierung zu einem Gemisch der beiden stereoisomeren Formen der Tetraacetyl-glucose statt, aus dem keine der Komponenten wieder auskrystallisiert.

Wendet man die Arbeitsweise von E. Fischer und K. Delbrück auf die β' -Aceto-chlor-glucose an, so wird unter diesen Bedingungen das Halogen so langsam durch die Hydroxylgruppen ersetzt, daß die primär gebildete Tetraacetyl- α -glucose sich ebenfalls zu einem Gleichgewichts-Gemisch isomerisiert, aus dem kein krystallisiertes Produkt zu erhalten ist.

Diese Isomerisierung findet auch teilweise bei der Umsetzung der α' -Aceto-brom-glucose nach Fischer und Delbrück statt, denn die Ausbeuten an Tetraacetyl- β -glucose erreichen im Höchsthalle nur 24% der Theorie.

Die Isomerisierung läßt sich verringern und die Ausbeute demnach steigern, wenn die Umsetzung beschleunigt wird. Dies ist nach E. Fischer und K. Hess⁴⁾ der Fall, wenn man Aceton anstatt Äther als Lösungsmittel anwendet. Die Ausbeuten werden als sehr gut angegeben. Wir erreichten nach diesem Verfahren 70–80%.

Die Übertragung dieser Ausführungsform auf die β' -Aceto-chlor-glucose ermöglichte es, die Tetraacetyl- α -glucose in krystallisiertem Zustande zu gewinnen. Die Reaktion verläuft jedoch nur dann in dem gewünschten Sinne, wenn sehr sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Aceton, dem eine definierte Wasser-Menge zugesetzt wird, zur Anwendung gelangt.

¹⁾ B. 61, 1216 [1928].

²⁾ B. 59, 840 [1926].

³⁾ B. 42, 2776 [1909].

⁴⁾ B. 45, 914 [1912].

Die in schönen Nadeln krystallisierende Tetraacetyl- α -glucose schmilzt bei 107—108° und zeigt in Chloroform eine Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +138.9^0$ ($c = 0.8964$). In 96-proz. Alkohol sank die Drehung der Lösung von $[\alpha]_D^{20} = +139.4^0$ ($c = 0.746$) innerhalb von 14 Tagen auf $[\alpha]_D^{20} = +83.1^0$, auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak wird dieser Gleichgewichtswert augenblicklich erreicht. Sowohl aus der so isomerisierten alkoholischen Lösung der Tetraacetyl- α -glucose wie aus der in analoger Weise aus der Tetraacetyl- β -glucose hergestellten lassen sich nach Entfernung des Alkohols und längerer Behandlung des sirupösen Rückstandes mit Äther geringe Mengen von Krystallen erhalten, die sich in beiden Fällen als die Tetraacetyl- β -glucose erwiesen. Die α -Verbindung konnte in keinem Falle aus einer einmal weitgehend isomerisierten Lösung gewonnen werden.

Die neue Tetraacetyl-glucose erscheint als ein geeignetes Material für den definierten Aufbau von Polysacchariden der α -Reihe nach Art der Synthesen, wie sie in der β -Reihe von E. Fischer und K. Delbrück, in der gemischten α, β -Reihe von H. Vogel und H. Debowska-Kurnicka⁵⁾ ausgeführt sind.

Beschreibung der Versuche.

Umsetzung der β' -Aceto-chlor-glucose mit Silbercarbonat in feuchtem Äther.

(Nach Versuchen von P. Stadler.)

10 g β' -Aceto-chlor-glucose wurden in 160 ccm Äther gelöst, mit 6 g Silbercarbonat versetzt und auf der Maschine geschüttelt. In Abständen von 30 Min. wurden 5-mal je 0.03 ccm Wasser zugegeben und weiter $3\frac{1}{2}$ Stdn. geschüttelt. Bei der α' -Aceto-brom-glucose war unter diesen Bedingungen nach E. Fischer und K. Delbrück das Halogen fast vollständig entfernt, bei der β' -Aceto-chlor-glucose dagegen nur ein Teil. Die vollständige Abspaltung des Halogens gelang erst durch mehrtägiges Kochen der ätherischen Lösung unter wiederholtem Zusatz von Silberoxyd und Wasser. Unter diesen Bedingungen war aber die gebildete Tetraacetyl- α -glucose vollständig zu dem Gleichgewichtsgemisch mit der β -Form isomerisiert, wie die Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +78.3^0$ zeigte. Der Reduktionswert von 94%, nach Bertrand bestimmt, bewies, daß sich nur die beiden Tetraacetyl-glucosen und höchstens sehr geringe Mengen von Disacchariden gebildet hatten.

Darstellung der 2.3.4.6-Tetraacetyl- α -glucose.

Es kam reinstes Aceton p. A. von Kahlbaum, das monatelang über Chlorcalcium getrocknet und dann destilliert war, zur Verwendung. Je 5 g β' -Aceto-chlor-glucose wurden mit 4 g trockenem Silbercarbonat in dem mit der definierten Menge Wasser versetzten Aceton, in einigen Versuchen unter Äther-Zusatz, um die Isomerisierung zurückzudrängen, bei 0° geschüttelt, bis eine Probe des Filtrats halogen-frei war. Bei Äther-Zusatz blieben immer geringe Reste von Halogen in Lösung nachweisbar. Das Filtrat wurde im Vakuum rasch eingedampft, der zurückbleibende Sirup im Hochvakuum getrocknet, in wenig Äther gelöst und bei 0° stehen gelassen. Nach etwa 10 Stdn. war die Tetraacetyl- α -glucose auskrystallisiert.

⁵⁾ Helv. chim. Acta **11**, 910 [1928].

Über den Einfluß des Verhältnisses von Aceton, Wasser und Äther auf Dauer und Ausbeute bei der Reaktion gibt die nachstehende Tabelle Auskunft:

Aceton, ccm	ca. 9	10	10	10	10
Wasser, ccm	ca. 2	0.5	0.1	0.1	0.1
Äther, ccm.....	0	0	0	10	25
Einwirkungsdauer, Stdn.....	1 ^{1/2}	1	1 ^{1/2}	3	3
Reaktion auf Halogen.....	—	—	—	+	+
$[\alpha]_D^{20}$ des Sirups	+98°	+105°	+110°	+112°	+110°
$[\alpha]_D^{20}$ der rohen Krystalle	+135°	+130°	+110°	+140°	+130°
Rohausbeute, g	0.3	0.5	1.1	0.9	0.9

Mehrfache Umkrystallisation aus Äther führte zu einem reinen Produkt von den eingangs angegebenen Konstanten.

0.187 g Tetraacetyl- α -glucose, in 50 ccm n_{10} -Natronlauge gelöst und 3 Stdn. bei Zimmer-Temperatur verseift, verbrauchten 21.70 ccm n_{10} -Natronlauge. $C_{14}H_{20}O_{10}$. Ber. CO.CH₃ 49.43. Gef. CO.CH₃ 49.93. — 0.0098 g gaben in 0.1085 g Campher eine Depression von 11.0°: Mol.-Gew. ber. 348, gef. 330.

235. Fritz Ephraim und Priyadaranjan Ráy: Über Spektralverschiebung bei Praseodymverbindungen (V.).

(Eingegangen am 18. April 1929.)

Beim Studium des Reflexionsspektrums von Praseodymverbindungen beobachteten F. Ephraim und R. Bloch¹⁾ eine deutliche Verschiebung der Absorptionslinien des Praseodyms bei Wechsel des Anions. So verschob sich in der Reihe der Halogenverbindungen das Spektrum mit steigendem Atomgewicht des Halogens bedeutend zum Rot hin; Belastung der Salze mit Krystallwasser oder Ammoniak bewirkte Verschiebung zum Violett u. a. m. Diese Erscheinungen waren mit einer Deformation des Erdatoms im Sinne von Fajans bzw. Goldschmidt erklärt worden. Unter Zugrundelegung der neueren Valenzvorstellungen, speziell des Kovalenz-Begriffes, läßt sich die Erscheinung, bei der früher der Volumen-Faktor in den Vordergrund geschoben war, auch unter Berücksichtigung der Energie-Verhältnisse der „gemeinsamen (shared) Elektronen“ deuten:

Für den Fall ausgesprochenster Unpolarität nimmt man bekanntlich an, daß gewisse Elektronen mehreren mit ihnen verbundenen Atomen durchaus mit gleicher Kraft angehören. Solche Fälle völliger Gleichmäßigkeit sind aber selten, und die Konkurrenz der Bestandteile des Moleküls um die Elektronen erzeugt Situationen gemäßigter Polarität, derart, daß aller Arten Übergangsglieder vom polaren zum unpolaren Zustand existieren, die sich durch die Intensität unterscheiden, mit der die „gemeinsamen“ Elektronen nach Richtung des einen Kernes verschoben sind. Je stärker ein negatives Atom die Elektronen vom positiven Atom abzieht, um so „positiver“ läßt es letzteres zurück: der elektrische Charakter eines Atoms ist vom Gegenatom beeinflußt und von Verbindung zu Verbindung wechselnd.

¹⁾ B. 59, 2692 [1926], 61, 65, 72, 80 [1928].