

N, N'-Diacetyl-glycylglycin-äthylester (II).

Dieser Ester wurde durch Krystallisation aus Äther gereinigt und schmolz dann bei 74—76⁰, also sehr viel niedriger als der Monacetyl-ester.

Zur Analyse wurde bei 56⁰ und 0.3 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1132 g Sbst.: 0.2034 g CO₂, 0.0678 g H₂O. — 3.880 mg Sbst.: 0.400 ccm N (22⁰, 746 mm, nach Pregl). — 5.140 mg Sbst.: 5.011 mg AgJ.

C₁₀H₁₆O₅N₂ (244.14). Ber. C 49.15, H 6.61, N 11.48, OC₂H₅ 18.45.

Gef. „ 49.00, „ 6.70, „ 11.71, „ 18.70.

Gegen kochendes Wasser ist der Diacetyl-ester ziemlich resistent; denn nach 1/2-stdg. Kochen wurde zur Neutralisation nur eine Alkalimenge verbraucht, die wenig mehr als 1/4 Mol. entsprach. Um einen Überblick über das Verhalten gegen Alkali zu gewinnen, wurden 51.3 mg Sbst. mit 3 Mol. n/5-Natronlauge 1 1/2 Stdn. aufbewahrt und dann mit n/5-Schwefelsäure zurücktitriert. Es waren 2.05 ccm verbraucht, also genau 2 Mol. (ber. 2.10 ccm). Bei der Destillation unter vermindertem Druck ging Essigsäure über und verbrauchte in der Vorlage 0.47 ccm n/5-Lauge. Die bei der Alkali-Behandlung des Diacetyl-glycylglycin-äthylesters verbrauchten 2 Mol. Alkali sind also nur zu 1/4 auf abgespaltene Essigsäure zurückzuführen. Daneben ist Acetursäure gebildet, die wir in einem zweiten Versuch folgendermaßen isolierten: 0.3 g Diacetyl-glycylglycin-ester wurden mit 0.5 ccm Wasser und 1.35 ccm n-Natronlauge (1 Mol.) gelöst, 1 Stde. aufbewahrt und dann mit 1.35 ccm n-Schwefelsäure versetzt. Jetzt wurde unter geringem Druck verdampft und nacheinander mit Chloroform und mit Alkohol ausgekocht. Aus dem Chloroform-Teil wurden 0.03 g Monacetyl-glycylglycin-äthylester von den weiter oben beschriebenen Eigenschaften gewonnen. Der Alkohol-Teil gab nach starkem Einengen und Versetzen mit Äther 0.1 g Acetursäure⁹⁾, die nach 1-maliger Krystallisation bei 206—207⁰ (unkorr.) schmolz.

Um das Verhalten des Diacetyl-esters gegen Arginin und Alkohol zu studieren, haben wir 0.3 g Ester mit 0.2 g *d*-Arginin in 10 ccm Äthanol geschüttelt. Nach mehreren Tagen wurde filtriert, verdampft, mit Chloroform ausgezogen, der Extrakt eingeengt und mit Äther gefällt. Erhalten 0.17 g Monacetyl-glycylglycin-äthylester vom Schmp. 153⁰ (korr.), entspr. 70% der Theorie.

Die Methanolyse des Diacetyl-dioxo-piperazins verläuft ähnlich wie die Äthanololyse, d. h. ebenfalls unter Bildung von Derivaten des Glycyl-glycins. Wir verzichten deshalb auf die eingehendere Beschreibung unserer Versuche.

307. Karl Josephson: Zur Konfiguration der furoiden γ -Glucose und ihrer Aceton-Derivate (II. Mitteilung über Umlagerungsreaktionen in der Kohlenhydrat-Gruppe¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Stockholm.]

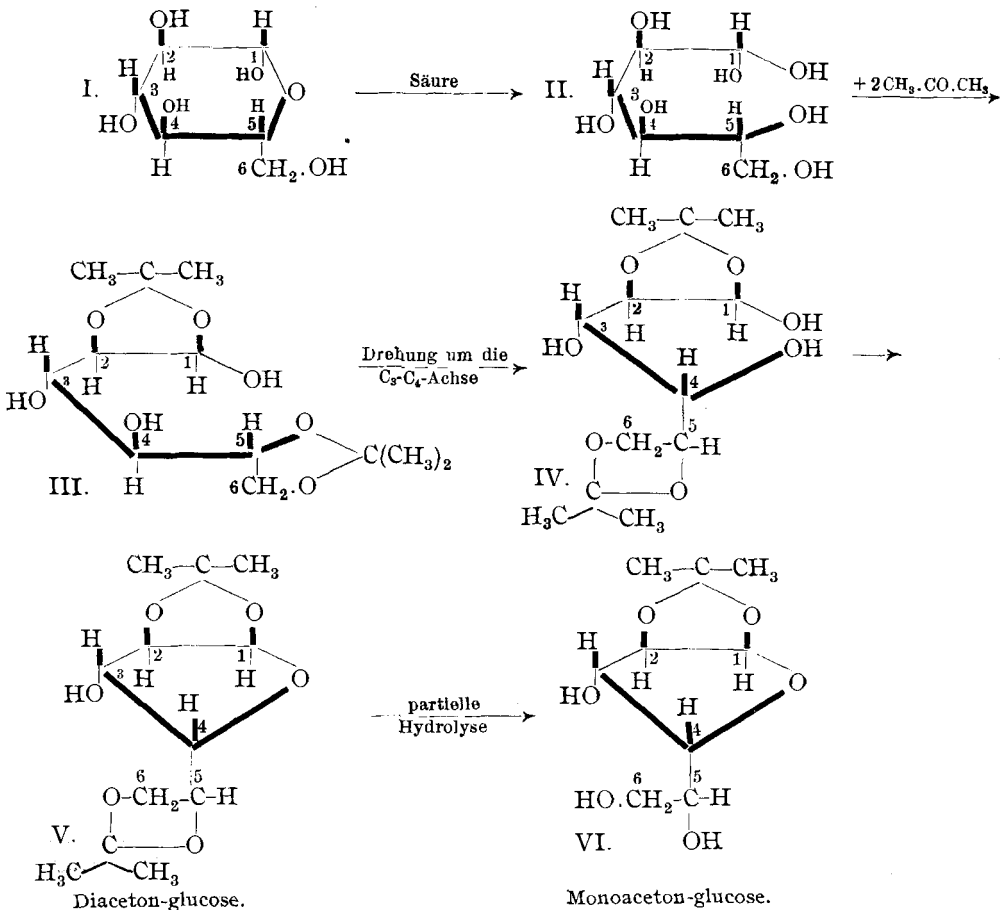
(Eingegangen am 17. Juni 1929.)

Die bei der Acetonisierung der Glucose mit Aceton-Salzsäure oder Aceton-Schwefelsäure eintretende Reaktion schließt eine Umlagerung der β -Glucose(1.5) in γ -Glucose(1.4) in sich. Gehen wir von der, wie

⁹⁾ Ber. N 11.97. Gef. N 12.12.

¹⁾ I. Mitteilung: A. (im Druck).

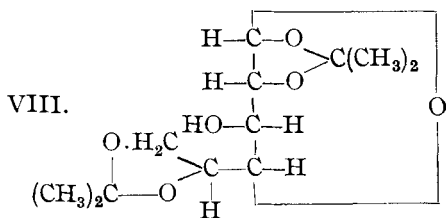
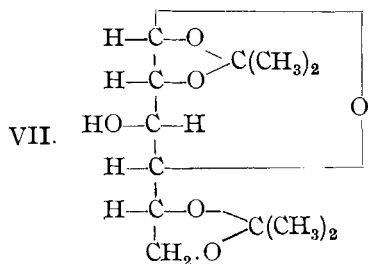
es scheint, wohlbegründeten Haworthschen Raumformel I der β -Glucose-(1.5) aus, so können wir uns das Zustandekommen dieser Umlagerungsreaktion innerhalb des Zucker-Moleküls in folgender Weise vorstellen: Durch Einwirkung des sauren Kondensationsmittels wird die Sauerstoff-Brücke der β -Glucose(1.5) aufgesprengt, und die dadurch freigelegten Hydroxyle am 1- bzw. 5-Kohlenstoffatom kondensieren sich dann mit dem Aceton unter Mitwirkung der benachbarten 2- bzw. 6-Hydroxyle. Bei darauf folgender Ringschließung kann also das noch freie 1-Hydroxyl nur noch mit dem 3- oder 4-Hydroxyl in Reaktion treten, wobei wegen der sterischen Verhältnisse der 4-Hydroxyl bevorzugt wird:



Bei der durch Wiedergabe der beiden Formelbilder III und IV veranschaulichten Drehung um die C_3-C_4 -Achse zur Verlegung des an der neuen Ringbildung teilnehmenden 4-Hydroxyls in die Ringebene tritt eine Änderung in der Lage der Kohlenstoff-Seitenkette und des 4-Wasserstoff-Atoms ein. Die mit der Ringverschiebung und der gleichzeitig erfolgenden Verlängerung der Kohlenstoff-Seitenkette verbundene Änderung der Lage

der letzteren im Raume hat nach den hier entwickelten Vorstellungen keine Änderung in der Richtung dieser Seitenkette im Verhältnis zur Ringebene zur Folge; dies ist so zu verstehen, daß die Seitenkette in der Raumformel der furoiden Glucose wie auch in der Raumformel der pyroiden Glucose nach unten gerichtet werden muß, wenn das 3-Hydroxyl nach unten gerichtet ist. Anders liegen aber die Verhältnisse bei dem 4-Wasserstoff-Atom. Die mit der Ringverschiebung verbundene, oben besprochene Drehung um die C_3-C_4 -Achse bringt es mit sich, daß dieses Wasserstoff-Atom bei der Gluco-furanose eine entgegengesetzte Lage im Raume im Verhältnis zu dessen Lage in der Raumformel der Gluco-pyranose erhält. In den nach den hier entwickelten Vorstellungen wahrscheinlichsten Raumformeln V und VI für Diaceton- bzw. Monoaceton-glucose(I.4) muß der vom Kohlenstoff-Atom 4 zu diesem Wasserstoff-Atom führende „Valenzstrich“ nach oben gerichtet werden, und die beiden Wasserstoff-Atome 3 und 4 müssen somit im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Gluco-pyranose auf dieselbe Seite der Ringebene verlegt werden.

Hiernach scheinen mir die verschiedentlich gebrauchten Projektionsformeln für Diaceton-glucose (VII) und für Monoaceton-glucose, sowie für die freie γ -Glucose(I.4) unzureichend zu sein und müssen verworfen werden, da sie ein ganz falsches Bild über die Lagerung der Atome in den wahrscheinlichsten Raumformeln dieser Verbindungen geben. Die Lage der Atome im Raume läßt sich natürlich bei diesen Verbindungen ebensowenig wie bei anderen ringförmigen Molekülen (einschließlich der pyroiden Glucose²⁾) durch Projektionsformeln mit geraden Kohlenstoffketten wiedergeben. Die unten mitgeteilte Formel VIII für die Diaceton-glucose besitzt aber bestimmte Vorteile gegenüber der alten Formel VII, wenn auch die Formel V noch zweckmäßiger erscheint.

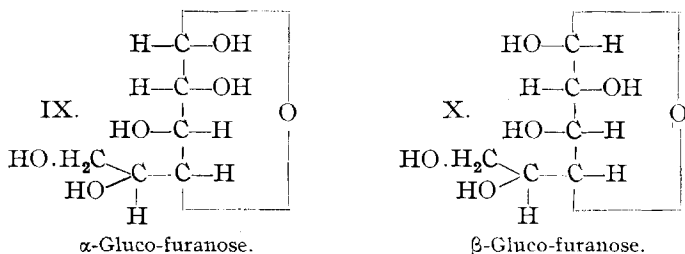


Die durch die Raumformel VI, wie auch durch die entsprechende neue Projektionsformel wiedergegebene gegenseitige Annäherung der beiden 3- und 6-Hydroxyle in der Monoaceton-glucose (wie auch in der Diaceton-glucose und der freien γ -Glucose(I.4)) findet eine experimentelle Bestätigung in der äußerst leicht eintretenden Wanderung des Acetyls in der 3-Acetyl-monoaceton-glucose aus der Stellung 3 zur Stellung 6, wobei also die 6-Acetyl-monoaceton-glucose entsteht, wie in der ersten Mitteilung über Umlagerungsreaktionen in der Kohlenhydratgruppe von mir gezeigt wurde. Eine weitere Stütze für die im voranstehenden entwickelte Ansicht

²⁾ In der Raumformel (I) der pyroiden Glucose stehen die Wasserstoffatome 4 und 5 auf entgegengesetzten Seiten der Ringebene, was durch die gewöhnliche Projektionsformel nicht zum Ausdruck kommt.

ist in der leichten Bildung der Fischerschen Anhydro-glucose 3.6) aus Derivaten der Monoaceton-glucose³⁾ zu erblicken.

Schließlich seien noch die neuen Projektionsformeln IX und X der beiden möglichen mutameren Formen der Gluco-furanose mitgeteilt.



308. O. Lutz: Über die Synthese optisch aktiver substituierter Asparagine (II. Mittel.).

[Aus d. Laborat. für Landwirte u. Mediziner d. Lettländ. Universität zu Riga.]
(Eingegangen am 6. Juni 1929.)

In der vorigen Abhandlung¹⁾ habe ich nachgewiesen, daß bei der Einwirkung von aromatischen Aminen auf das β-Monamid der links-Brom-bernsteinsäure substituierte optisch aktive Asparagine entstehen. Sie zeigen mit starken Säuren Linksdrehung, die mit der Säure-Menge ansteigt, mit Basen Rechtsdrehung, die sich ebenfalls bis zu einer gewissen Grenze mit deren Menge vermehrt.

Wir haben die zweifachen Übergänge: vom gewöhnlichen *l*-Asparagin²⁾ zum *l*-Brom-bernsteinsäure-monamid und von diesem zu Asparaginen, die am asymmetrischen Kohlenstoff einen aromatischen Substituenten enthalten. Die Frage der stereochemischen Art der Übergänge von der *l*-Reihe zur *d*-Reihe soll in dieser Arbeit nicht näher berührt werden, ebenso wenig die, welche der beiden Reaktionen mit solchem Übergang verknüpft ist. Es soll nur konstatiert werden, daß das Ausgangsmaterial der Linksreihe angehört und das Endmaterial der Rechtsreihe, daß also eine optische Umkehrung stattgefunden hat, während bei Übergängen von der freien *l*-Asparaginsäure über die *l*-Brom-bernsteinsäure zu Asparaginsäuren mit aromatischen Substituenten am asymmetrischen Kohlenstoffatom eine solche Umkehrung nicht statthabte.

Konfigurations-Bestimmungen sind seit der Entdeckung der optischen Umkehrung durch P. Walden³⁾ von den verschiedensten Forschern gemacht worden⁴⁾, besonders auch in neuester Zeit, um neugewonnene Produkte oder auch schon bekannte der Rechts- oder Linksreihe zuzuteilen. Hervor-

³⁾ H. Ohle und Dickhäuser, B. 58, 2603 [1925]; H. Ohle, L. v. Vargha und H. Erlbach, B. 61, 1211 [1928]. ¹⁾ B. 62, 1879 [1929].

²⁾ vergl. K. Freudenberg und F. Rhino, B. 57, 1550—1551 [1924].

³⁾ B. 29, 133 [1896].

⁴⁾ vergl. auch E. Fischer, A. 381, 123 [1911]. 386, 374 [1912], 394, 350 [1912]; P. Walden, Journ. Chim. Phys. 9, 160 [1911]; Alex. McKenzie und Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London 93, 811 [1908], 95,777 [1909], 97, 121 [1910], 97, 1355 [1910] usw.