

Sirup krystallisiert im Exsiccator über Calciumchlorid und wird aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 130°. Ausbeute 0.8 g.

4.200 mg Sbst.: 7.590 mg CO₂, 2.710 mg H₂O.

C₁₅H₂₄O₁₀ (364.2). Ber. C 49.42, H 6.65. Gef. C 49.29, H 7.22.

$[\alpha]_D^{20}$ in Wasser = $(+0.76^\circ \times 2.0230)/(1.00 \times 0.0756 \times 1.009) = +20.16^\circ$.

Aceto-jodglucose¹¹⁾.

50 g Pentacetyl-glucose werden in 150 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst. Die durch Eiswasser gut gekühlte Lösung wird allmählich, ohne daß Erwärmung eintreten darf, mit 50 g Jodwasserstoffsäure (1.7 spez. Gew.) versetzt, die vorher durch Schütteln mit wenig Quecksilber von etwa vorhandenem Jod befreit wird. Die gelblich gefärbte Lösung bleibt 2 1/2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und wird dann in dünnem Strahl unter gutem Umrühren in 2 l Eiswasser gegossen. Die Aceto-jodglucose scheidet sich in flockig krystalliner und fast farbloser Form ab. Nach kurzem Stehen wird filtriert und in 250 ccm Chloroform gelöst. Die Lösung wird noch einigemale mit wenig Eiswasser ausgeschüttelt, mit wenig Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum zu einem Sirup eingeeengt. Zu dieser konz. Lösung wird allmählich unter Kühlung Petroläther zugegeben. Die Aceto-jodglucose fällt in langen, farblosen Nadeln aus, die nach dem Abfiltrieren mit Petroläther gewaschen werden. Im Exsiccator über Kaliumhydroxyd und Phosphor-5-oxyd aufbewahrt, ist sie wochenlang unzersetzt haltbar. Schmp. 109°. Ausbeute 45 g.

299. Karl Freudenberg und Hellmut Scholz: Cyclische Acetate in der Zucker-Gruppe. 22. Mitteilung über Aceton-Zucker und andere Verbindungen der Kohlehydrate¹⁾.

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

(Eingegangen am 21. Juli 1930.)

Vor einigen Monaten haben W. N. Haworth, E. L. Hirst und E. J. Müller²⁾ versucht, das merkwürdige, alkalibeständige Monoacetat des Methylrhannosids von E. Fischer, M. Bergmann und A. Rabe³⁾ durch die Annahme einer besonderen sterischen Anordnung zu erklären. Durch diesen interessanten Versuch angeregt, legten wir uns die Frage nach einer struktur-chemischen Deutung vor und glaubten eine solche in der Annahme eines cyclischen Acetats der Formel I zu erkennen. Zugleich erinnerten wir uns eines früher beobachteten überzähligen Isomeriefalles in der Chemie der Maltose⁴⁾, der möglicherweise durch die neue Vorstellung erklärt werden konnte.

Neben den beiden Heptacetyl-chlormaltosen von E. Fischer und E. F. Armstrong⁵⁾, R. Förg⁶⁾ sowie R. Behrend und G. Schliephacke⁷⁾,

¹¹⁾ vergl. E. Fischer und H. Fischer, B. 48, 2534 [1910] und K. Freudenberg und G. Uthemann, B. 52, 1512 [1919].

¹⁾ 21. Mitteilung voranstehend.

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 2469.

³⁾ B. 53, 2362 [1920].

⁴⁾ K. Freudenberg u. O. Ivers, B. 55, 929 [1922]; K. Freudenberg, H. v. Hochstetter u. H. Engels, B. 58, 666 [1925]; K. Freudenberg, W. Dürr u. H. v. Hochstetter, B. 61, 1735 [1928].

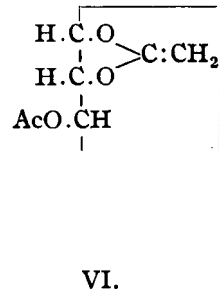
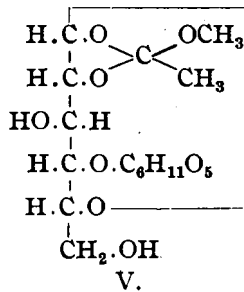
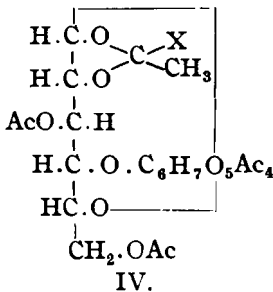
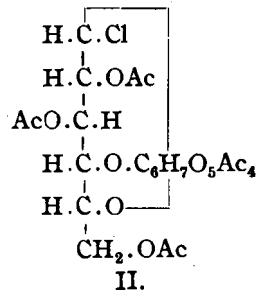
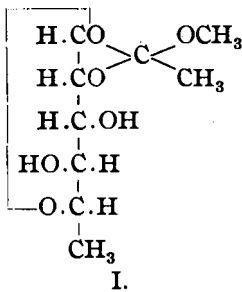
⁵⁾ B. 34, 2895 [1901]; 35, 840 [1902].

⁶⁾ Monatsh. Chem. 23, 44 [1902].

⁷⁾ A. 377, 186 [1910].

denen vermutlich die normalen Formeln II und III zuerkannt werden dürften, hatte sich eine dritte gefunden⁴⁾, die nach der damaligen Vorstellungsweise mit einer „ γ “-Form erklärt wurde. Als später jedoch durch W. N. Haworths Arbeiten die Konstitution der Maltose bekannt wurde, mußten wir diese Vorstellung aufgeben; die normalen Aceto-chlormaltosen konnten zwar pyroiden Systemen angehören, eine furoide „ γ “-Form war jetzt aber ausgeschlossen, weil bekanntlich die 4-Stellung der Maltose besetzt ist. So blieb unsere dritte Aceto-chlormaltose unerklärt.

Sollte die an der Rhamnose gewonnene Vorstellung zutreffen und auf die Maltose anwendbar sein, so wäre dem Chlorid die Formel IV (X = Cl),



dem daraus abgeleiteten Heptacetyl-methylmaltosid die entsprechende Konstitution (IV, X = OCH₃) zuzuweisen^{7a)}, und dem vermeintlichen, aus den genannten Verbindungen gewonnenen „Methylmaltosid“ die Formel V. Letzteres müßte also noch eine, damals übersehene alkali-feste Acetyl-Gruppe enthalten.

Die früher ausgeführte Methoxyl-Bestimmung dieses amorphen „Methylmaltosids“ stimmt tatsächlich besser auf die Formel V: OCH₃ ber. 7.8, gef. 7.8; ein Methylmaltosid verlangt 8.7. Wir hatten wegen der amorphen Natur der Substanz diese Abweichung hingenommen.

Den Beweis für die Richtigkeit der Formeln IV und V können wir jetzt durch die Feststellung erbringen, daß jenes schön krystallisierte Heptacetyl-methylmaltosid (IV, X = OCH₃) ein Acetyl in anderer Bindung besitzt als die anderen 6; wenn es in Alkohol mit stearinsäurem Kalium gekocht

^{7a)} Das amorphe Oktacetat (B. 58, 667 [1925]) hat die entsprechende Formel (IV; X = OCOCH₃).

wird, destillieren nur diese 6 Acetylene als Äthylacetat in die Vorlage, wo sie nach der Verseifung genau nachweisbar sind; das siebente Acetyl wird erst mit Toluolsulfonsäure abgetrennt und in der früher beschriebenen Weise bestimmt⁸⁾. Die ehemals als ein Methylmaltosid angesehene Verbindung V, die aus dem Heptacetat (IV, X = OCH₃) durch Behandlung mit wasserfreiem Ammoniak leicht zu gewinnen ist, enthält noch eine Acetylgruppe, die nach der Verkochung mit Toluolsulfonsäure in Alkohol leicht nachweisbar ist.

Es scheint, daß unser Chlorid (IV, X = Cl) bei längerer Berührung mit Pyridin unter Bildung von Pyridinhydrochlorid in ein Keten-acetal (VI) übergeht. Denn die Mischung, die erst von Permanganat in Aceton nicht angegriffen wird, reduziert dieses, wenn sie einige Tage bei 20° gestanden hat. Wir halten es für möglich, daß die von P. Brigl⁹⁾ beobachtete Umwandlung der β -Pentacetyl-glucose mit Phosphorpentachlorid in 1-Chlor-2-[trichloracetyl]-3,5,6-triacetyl-glucose über solche Zwischenprodukte verläuft. Bei der Einwirkung von Bleitetracetat auf ungesättigte Verbindungen scheinen sich ähnliche Vorgänge abzuspielen¹⁰⁾. Mit cyclischen Acetaten ähnlicher Art wie die hier aufgefundenen hat auch E. Fischer die Acetyl-Wanderung an mehrwertigen Phenolen oder Alkoholen erklärt. Ihre acetal-artige Bindung in den hier angetroffenen cyclischen Acetaten macht die Beständigkeit gegen Alkali verständlich.

Nachdem sich die zuerst an der Rhamnose gewonnenen Vorstellungen an der Maltose bewährt haben, ist kein Zweifel an der Richtigkeit der Formel I für das Monacetyl-methylrhamnosid mehr möglich. Hr. E. Braun hat einen Weg gefunden, die Konstitution dieses Rhamnose-Derivates unmittelbar zu beweisen¹¹⁾. Wir haben diese Ergebnisse vor einigen Monaten in den „Naturwissenschaften“ kurz mitgeteilt¹²⁾.

Inzwischen sind unabhängig von uns die Hrn. H. G. Bott, W. N. Harworth und E. L. Hirst¹³⁾ beim Studium der Mannose zu entsprechenden Ergebnissen gelangt, und sie schreiben dem Monacetyl-methylrhamnosid daraufhin gleichfalls die Formel I zu.

Beschreibung der Versuche.

Bei der Acetyl-Bestimmung⁸⁾ mit alkoholischer Toluolsulfonsäure lassen sich im Heptacetyl-methylmaltosid (Schmp. 163–164°), wie schon früher festgestellt war, alle 7 Acetylene scharf nachweisen.

0.4790 g Sbst.: 26.1 ccm n_{16}° -NaOH.

C₂₇H₃₈O₁₈ (650.3). Ber. 7CH₃.CO 46.31. Gef. CH₃.CO 46.88.

Als jedoch 0.2 g Kaliumstearat als Katalysator verwendet wurden, blieb die Abspaltung nach der 4.–5. Verkochung bei 6 Acetylen stehen:

0.4851 g Sbst.: I (90 + 60 Min. Kochdauer) 20.39 ccm n_{16}° -NaOH = 36.17%. — II (gleiche Kochdauer) 1.06 ccm n_{16}° -NaOH = 38.05%. — III (gleiche Kochdauer) 0.58 ccm n_{16}° -NaOH = 39.08%. — IV (gleiche Kochdauer) 0.35 ccm n_{16}° -NaOH = 39.70%. — V (gleiche Kochdauer) 0.25 ccm n_{16}° -NaOH = 40.14%.

⁸⁾ A. 433, 230 [1923]. Weil das Verfahren häufig angewendet wird, sei auf eine kleine Abänderung (Ztschr. angew. Chem. 38, 280 Anm. 2 [1925]) hingewiesen. — Die hier mitgeteilte abgestufte Acetyl-Bestimmung ist einer unveröffentlichten, mit Hrn. K. Soff ausgeführten Versuchsreihe entnommen.

⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. 116, 20 [1921].

¹⁰⁾ Bemerkung zu einem Vortrag von R. Crieger auf der Tagung südwestdeutscher Chemiedozenten, Karlsruhe, April 1930. ¹¹⁾ Folgende Abhandlung.

¹²⁾ Naturwiss. 18, 393 [1930]. ¹³⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 1395.

Der Verbrauch bei der 4. und 5. Verkochung liegt bereits in der Fehlergrenze. Für 6 Acetylene werden berechnet 39.69%; gefunden 40.14%.

Als jetzt in der üblichen Weise nach Zusatz von 5 g Toluol-sulfonsäure verkocht wurde (10 + 10 Min.), stieg der Verbrauch um 4.68 ccm $n/8$ -Lauge auf 48.44% gesamtes Acetyl; eine weitere Verkochung brachte nur noch einen Verbrauch von 0.17 ccm Lauge, die zu vernachlässigen sind, da ein solcher Betrag (= 0.30%) dem üblichen Fehler gleichkommt. Für 7 Acetylene werden 46.31% verlangt; daß 48.44% gefunden wurden, beruht auf der Addition der Fehler bei den 6 Bestimmungen.

Amorphes Monacetyl-methylmaltosid (V).

Es wurde wie früher aus dem Heptacetat durch wasserfreies Ammoniak bereitet (damals Methylmaltosid genannt). 2 Proben verschiedener Darstellung kamen zur Acetyl-Bestimmung.

0.3471, 0.1642 g Subst.: 3.75, 2.29 ccm $n/8$ -NaOH.

$C_{18}H_{26}O_{12}$ (398.2). Ber. $1CH_3CO$ 10.80. Gef. CH_3CO 9.3, 12.0.

Die starke Streuung ist auf die amorphe Beschaffenheit der Substanz und ihre Zerfließlichkeit zurückzuführen.

300. Emil Braun: Eine neue Isomerie in der Zucker-Gruppe.

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

(Eingegangen am 21. Juli 1930.)

Nachdem W. N. Haworth¹⁾ festgestellt hatte, daß den α -, β - und γ -Triacetyl-methylrhamnosiden von E. Fischer²⁾ die Rhamno-pyranose zugrunde liegt, erhob sich die Frage, wie die Existenz dieser drei Verbindungen zu erklären sei. Die Stereochemie kann nur zwei dieser Rhamnoside (das α - und β -Rhamnosid, I und II) in das bisher bewährte Schema einordnen. Für das γ -Acetyl-methylrhamnosid bleibt nach unseren heutigen Anschauungen kein Platz mehr übrig. W. N. Haworth suchte die Existenz des γ -Triacetyl-methylrhamnosids und die verschiedene Alkalibeständigkeit der darin enthaltenen Acetylgruppen durch sterische Hinderung zu erklären.

Gelegentlich einer Unterhaltung über diese Frage entwickelte Prof. K. Freudenberg im Anfang dieses Jahres eine Anschauung, die eine strukturelle Deutung enthält, und die weiterhin die Frage der Acyl-Wanderung beleuchtet. Danach liegen in dem γ -Triacetyl-methylrhamnosid und in dem daraus hergestellten γ -Monacetyl-methylrhamnosid Derivate der Orthoessigsäure vor, die nach Formel III und IV zu formulieren sind. Ob bereits die Aceto-bromrhamnose als Orthoessigsäure-Derivat III ($X = Br$) geschrieben werden muß, oder ob erst bei der Behandlung dieser Verbindung mit Methylalkohol und Chinolin (um zu dem Rhamnosid zu kommen) eine Umlagerung eintritt, kann nicht entschieden werden. Jedenfalls muß man annehmen, daß in irgend einem Stadium die gewöhnliche Acetylgruppe an Kohlenstoffatom 2 mit Kohlenstoffatom 1 in Wechselwirkung tritt, derart, daß ein Orthoessigsäure-Derivat entsteht. Es ist denkbar, daß weiterhin die Bindung der Orthoessigsäure am Kohlenstoffatom 2 wieder gelöst wird, und

¹⁾ W. N. Haworth, E. L. Hirst, E. I. Miller, Journ. chem. Soc. London 1929, 2469.

²⁾ E. Fischer, M. Bergmann, A. Rabe, B. 53, 2362 [1920].