

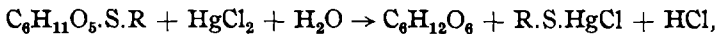
**205. Wilhelm Schneider und Walter Specht: Über Schwefelzucker und ihre Abkömmlinge, XVI.: Waldensche Umkehrung bei der Quecksilberchlorid-Spaltung von  $\alpha$ -Alkyl-glucothiosiden<sup>1)</sup>.**

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

(Eingegangen am 23. März 1931.)

Die Beobachtung des anfänglichen optischen Drehungsvermögens des aus Senfölglycosiden, ebenso wie auch aus der  $\beta$ -Glucothiose durch Silbernitrat bzw. Mercurisalze in Freiheit gesetzten Traubenzuckers hatte ergeben, daß hierbei primär  $\alpha$ -Glucose entsteht<sup>2)</sup>. Wenn die Annahme einer Waldenschen Umkehrung am C<sub>1</sub> des Zuckers bei der Loslösung des Schwefelatoms unter dem Einfluß des Schwermetallsalzes zu Recht besteht, dann war zu erwarten, daß die ganz ähnliche Spaltung der  $\alpha$ -Alkyl-glucothioside durch Quecksilberchlorid<sup>3)</sup>  $\beta$ -Glucose liefert.

Die Versuche wurden mit Proben der seinerzeit von J. Sepp im hiesigen Laboratorium dargestellten drei einfachsten  $\alpha$ -Alkyl-1-thioglycoside durchgeführt. Die Reaktion verläuft in wäßriger Lösung glatt im Sinne der Gleichung:



und zwar bei Raum-Temperatur rasch genug, um die Mutarotation des anfänglich abgespaltenen Zuckers im Polarisationsrohr erkennen zu lassen.

Das Glucosid wurde jeweils mit 3 Mol. Quecksilberchlorid zusammen im 25-ccm-Kölbchen eingewogen, durch Zusatz von Wasser von Raum-Temperatur unter Umschütteln rasch gelöst, der Kolben sodann sofort zur Marke aufgefüllt und erneut kräftig geschüttelt. Bei Vers. 4 war vor dem Aufgießen des Wassers noch ein Überschuß von Bariumcarbonat in den Kolben gegeben worden. Nach etwa 1 Stde. wurde vom zusammengeballten Mercaptid-Niederschlag klar filtriert und, wenn die Lösung lange genug klar blieb, sofort die Drehung  $\alpha_D$  im 2-dm-Rohr abgelesen. Im anderen Falle war die Filtration durch ein und dasselbe Filter hindurch solange zu wiederholen, bis die Ablesung möglich wurde. Nach der ersten Messung mußte zumeist der wieder trüb gewordene Rohrinhalt erneut filtriert werden, wozu er zuvor mit dem im Kölbchen verbliebenen, bis dahin in nächster Nachbarschaft zum Polarisationsrohr aufbewahrten Rest der Reaktionsmischung vereinigt wurde. Hiernach wurde die zweite Drehungsbeobachtung gemacht. Falls auch nach dieser wieder eine Trübung sich störend bemerkbar machte, wurde das Filtrieren wie vorher wiederholt, und das jeweils zwischen den einzelnen Ablesungen, bis die Flüssigkeit dauernd klar blieb und damit der quantitative Ablauf der Spaltung des Glucosids gewährleistet war. Die Ablesungszeiten, vor denen noch Filtrationen vorzunehmen waren, sind in den folgenden Tabellen mit einem Sternchen versehen. Bei Vers. 3 wurde insgesamt 7-mal filtriert, bei den übrigen nur sovielmals, als der Sternchenzahl entspricht<sup>4)</sup>.

Versuch 1.			Versuch 2.		
0.2230 g $\alpha$ -Methyl-glucothiosid			0.3610 g $\alpha$ -Äthyl-glucothiosid		
= 0.1911 g Glucose, c = 0.7644			= 0.2900 g Glucose, c = 1.160		
t	$\alpha_D^{18}$	$[\alpha]_D^{18}$	t	$\alpha_D^{23}$	$[\alpha]_D^{23}$
65*	+1.08 <sup>0</sup>		80*	+1.28 <sup>0</sup>	
150*	+0.90 <sup>0</sup>		110*	+1.14 <sup>0</sup>	
165	+0.74 <sup>0</sup>	+48.4 <sup>0</sup>	140	+1.07 <sup>0</sup>	+46.1 <sup>0</sup>
180	+0.86 <sup>0</sup>		155	+1.19 <sup>0</sup>	
210	+0.85 <sup>0</sup>		200	+1.23 <sup>0</sup>	
$\infty$	+0.85 <sup>0</sup>	+55.6 <sup>0</sup>	$\infty$	+1.23 <sup>0</sup>	+53.0 <sup>0</sup>

<sup>1)</sup> Glucothioside = 1-Thio-glycoside, vergl. B. 61, 1244/45, Fußnote 1 [1928].

<sup>2)</sup> W. Schneider, H. Fischer u. W. Specht, XV. Abhandl., B. 63, 2787 [1930].

<sup>3)</sup> W. Schneider u. J. Sepp, B. 49, 2054 [1916], 51, 220 [1918].

<sup>4)</sup> Die sonstigen Versuchs-Bedingungen waren die gleichen wie in Abhandlung XV, S. 2789 angeben.

Die Werte für  $[\alpha]_D$  sind berechnet unter Zugrundelegung der theoretisch aus den Glucosiden abspaltbaren Menge Traubenzucker. Bei Vers. 4 wurde das Volumen  $V_B$  des Bodensatzes aus Mercaptid + Bariumcarbonat-Überschuß bestimmt und berücksichtigt bei den voraufgehenden Versuchen, wo er nur aus Mercaptid bestand, als unerheblich vernachlässigt.

Versuch 3.			Versuch 4.		
0.1968 g $\alpha$ -Propyl-glucothiosid = 0.1488 g Glucose, c = 0.5952			0.2322 g $\alpha$ -Propyl-glucothiosid = 0.1755 g Glucose, $V_B = 0.4$ ccm, c = 0.7134.		
t	$\alpha_D^{23}$	$[\alpha]_D^{23}$	t	$\alpha_D^{23}$	$[\alpha]_D^{23}$
80*	+0.78°		120*	+0.93°	
125*	+0.61°		225	+0.78°	
140*	+0.54°	+45.4°	300	+0.67°	+46.9°
155*	+0.62°		360	+0.76°	
200	+0.67°		$\infty$	+0.75°	+52.5°
$\infty$	+0.67°	+56.4°			

In allen vier Fällen sehen wir, daß die anfänglich zu beobachtende, noch relativ hohe positive Rotation der Reaktionsflüssigkeit mit dem Fortschreiten der Spaltung der stark rechtsdrehenden Glucoside ( $[\alpha]_D \sim +120^\circ$ ) unverkennbar unter den Wert sinkt, welcher der spezif. Drehung der Gleichgewichts-Glucose von  $+52.5^\circ$  entspricht. Es wird ein Minimum erreicht, von dem ab sich wieder ein Ansteigen der Drehwinkel bemerkbar macht, bis diese in bemerkenswerter Nähe der konstanten Traubenzucker-Rotation stehen bleiben. Daß deren Wert in zwei Fällen (Vers. 1 und 3) nicht unbeträchtlich überschritten wird, dürfte auf eine Konzentrations-Erhöhung der Lösung durch Verdunstung während der wiederholten Filtrationen zurückzuführen sein.

Der Verlauf der Drehungskurven läßt sich nun zwanglos deuten, wenn man annimmt, daß bei der Spaltung der Glucoside ein Zucker von anfänglich niedrigem Drehungsvermögen, d. h. also  $\beta$ -Glucose, auftritt. Die Zersetzung der Alkyl-glucothioside durch Quecksilberchlorid verläuft aber wesentlich langsamer als die der Senfölglicoside bzw. der  $\beta$ -Glucothioside durch Silbernitrat; sie ist nach 1 Stde., in Gegenwart von Bariumcarbonat selbst nach 2 Stdn., wenn schon eine Drehungsmessung möglich ist, noch nicht vollständig abgelaufen, so daß die niedrige Drehung der in Freiheit gesetzten  $\beta$ -Glucose durch die relativ hohe Rotation des noch nicht gespaltenen Anteils an Glucosid zunächst verdeckt wird und erst gegen Ende der Spaltung in dem erwähnten Minimum der Drehungsbeträge zum Ausdruck kommt. Die Geschwindigkeit der Einstellung der Enddrehung entspricht größenordnungsmäßig durchaus jener der Mutarotation des Traubenzuckers. In der neutralisierten Flüssigkeit von Vers. 4 wird die Konstanz erst nach mehr als 6 Stdn. nach Ansatz des Versuches erreicht, während in den anderen Fällen, in denen die im Verlauf der Reaktion frei werdende Säure diese selbst und zugleich die Mutarotation beschleunigt, der Drehwinkel schon nach etwa 3 Stdn. sich nicht mehr merklich ändert.

Die Spaltung der  $\alpha$ -Alkyl-glucothioside durch Quecksilberchlorid ist somit in der Tat von einer Waldenschen Umkehrung der Konfiguration am  $C_1$  des Zuckers begleitet, woraus erhellt, daß der gleiche Vorgang mit Recht zur Deutung auch des bei der analogen Spaltung der Senfölglicoside beobachteten Auftretens von  $\alpha$ -Glucose herangezogen worden ist.