

382. Richard Schinle: Über die Methyl-glucose von Pacsu.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]

(Eingegangen am 15. August 1931.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ hatten P. Brigl und R. Schinle über das Hydrazon der 2-Methyl-glucose berichtet. Später gelang es ihnen, auf anderem Wege²⁾ die dazugehörige 2-Methyl-glucose in krystallisierter Form zu fassen. Die 2-Stellung der Methoxylgruppe war einerseits auf Grund der Bildungsweise der Methyl-glucose aus 3.4.6-Triacetyl-glucose (die in das Triacetyl-glucal von Fischer überführbar ist³⁾), festgelegt, andererseits dadurch bewiesen, daß das methylierte Hydrazon bei weiterer Einwirkung von Phenyl-hydrazin sein Methoxyl verlor und in Glucosazon überging.

Diese 2-Methyl-glucose zeigte mit einer von Pacsu⁴⁾ dargestellten „4-Methyl-glucose“ in ihren physikalischen Eigenschaften so weitgehende Übereinstimmung, daß es geboten erschien, diese beiden Methyl-zucker einem genaueren Vergleich zu unterziehen. Die Methyl-glucose war von Pacsu erhalten worden durch Methylierung der Natriumverbindungen der 1.1-Di-benzylmercaptal-diaceton-*al*-glucose mit Jodmethyl und nachträgliche Abspaltung der Aceton- und Benzylmercaptan-Reste. Daneben erhielt Pacsu aus dem entsprechenden Mono-aceton-Derivat auf die gleiche Weise eine Trimethyl-glucose, die in Form ihres Osazons gefaßt wurde. Auch die Untersuchung dieser Trimethyl-glucose wurde in Angriff genommen. Dabei haben sich gegenüber den Befunden von Pacsu Unstimmigkeiten ergeben. Als vorläufiges Ergebnis möchte ich nur kurz erwähnen, daß im Osazon, das nach Pacsu ein Trimethyl-osazon sein sollte, nur ein Methoxyl nach Zeisel bestimmbar ist, und die Mikro-Stickstoff-Bestimmung nach Dumas ebenfalls Werte ergab, die sich für ein Osazon einer Monomethyl-glucose berechnen. Pacsu hat seine Methode auch auf Mannose⁵⁾ und Galaktose⁶⁾ ausgedehnt. Auch die notwendige Nachprüfung dieser Ergebnisse mußte in Angriff genommen werden.

Inzwischen ist von Levene⁷⁾ und Mitarbeitern eine kurze Mitteilung erschienen, in der die Identität der Methyl-glucose von Pacsu mit der 2-Methyl-glucose von Brigl und Schinle festgestellt wird, allerdings ohne nähere experimentelle Angaben. Dadurch sehe ich mich genötigt, meine bisherigen Ergebnisse, die übrigens mit den Befunden von Levene übereinstimmen, hier bekannt zu geben, und über die weiteren Untersuchungen, die noch im Gang sind, später zu berichten.

Beschreibung der Versuche.**Methyl-glucose von Pacsu.**

Das Dibenzylmercaptal der *al*-Glucose und die daraus zu gewinnenden Aceton-Verbindungen wurden nach den Angaben von Pacsu⁸⁾ hergestellt. Zur Überführung der Aceton-Verbindungen in deren Na-Verbindungen erwies es sich als vorteilhafter, die ätherische Lösung mit Na-Staub nach Brühl⁹⁾, statt mit dünnen Na-Platten zur Reaktion zu bringen. Die Na-Verbindungen bilden sich leichter und vollständiger. Bei der Methylierung mit Jodmethyl

¹⁾ B. 62, 1716 [1929]. ²⁾ B. 63, 2884 [1930].³⁾ P. Brigl, Ztschr. physiol. Chem. 116, 1 [1921].⁴⁾ B. 58, 1455 [1925].⁵⁾ B. 62, 2811 [1929].⁶⁾ B. 62, 3104 [1929].⁷⁾ Science 73, 291 [1931].⁸⁾ B. 57, 849 [1924].⁹⁾ B. 35, 3516 Anm. [1902].

und der folgenden Abspaltung des Acetons wurden die von Pacsu gegebenen Vorschriften eingehalten. Zur Mercaptan-Abspaltung erwies sich jedoch die schon beim 2-Methyl-glucose-diäthylmercaptopal von uns angewandte Methode¹⁰⁾, die Abspaltung in wäßriger Suspension mittels Quecksilberchlorids, als zweckmäßiger gegenüber der von Pacsu bevorzugten Abspaltung in Alkohol. Man kürzt die Reaktionsdauer ab und erhält gleich die freie Methyl-glucose, während nach der anderen Methode noch die Spaltung des gebildeten Glucosids zu erfolgen hat.

5 g Monomethyl-glucose-dibenzylmercaptopal wurden in 100 ccm kochendem Wasser suspendiert und dazu eine heiße Lösung von 10 g HgCl₂ in wenig Wasser zufließen gelassen. Nach 20 Min. Kochen ist die Abspaltung beendet. Nach Abfiltrieren vom Hg-Niederschlag wurde das überschüssige HgCl₂ mittels Schwefelwasserstoffs entfernt, die gebildete Salzsäure mit Bariumcarbonat neutralisiert und das farblose Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Trockenrückstand wurde mit absol. Alkohol extrahiert, die Alkohol-Lösung konzentriert und im Eisschrank zur Krystallisation gebracht.

Die so dargestellte Methyl-glucose krystallisiert leichter und vollständiger als die von mir sicherheitshalber auch über das Glucosid hergestellte Verbindung. Die Methyl-glucose hat die von Pacsu angegebenen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt ist 157°, nach geringem Sintern von 150° an.

6.210 mg Sbst.: 7.529 mg AgJ. — OCH₃. Ber. 15.98. Gef. OCH₃ 16.02.

Drehung: 0.2001 g Sbst., zu 10 ccm in Wasser gelöst, drehen im 2-dm-Rohr nach 5 Min. +0.92°, nach 24 Stdn. +2.57°. $[\alpha]_D^{20} = +23.0^\circ \rightarrow +64.3^\circ$.

Mit diesem Körper wurde eine gleiche Menge der nach Brigl und Schinle hergestellten 2-Methyl-glucose gemischt. Der Schmelzpunkt war ohne Depression. Die Bestimmung der Drehung der 2-Methyl-glucose von Brigl und Schinle wurde wiederholt und ergab:

0.2014 g, zu 10 ccm in Wasser gelöst, drehen im 2-dm-Rohr nach 5 Min. = +0.95°, nach 24 Stdn. = +2.63°. $[\alpha]_D^{20} = +23.5^\circ \rightarrow [\alpha]_D^{20} = +65.3^\circ$,

also völlige Übereinstimmung mit den von Pacsu für seine Methyl-glucose angegebenen Daten.

Hydrazon der Methyl-glucose von Pacsu: 1 g der Methyl-glucose wurde in 10 ccm Wasser gelöst, dazu 1 ccm Eisessig und 1 ccm Phenylhydrazin zugefügt und das Gemisch 12 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden einmal aus Alkohol umgelöst. Schmp. 177°.

7.803 mg Sbst.: 6.529 mg AgJ. — C₁₃H₂₀O₅N₂. Ber. OCH₃ 10.91. Gef. OCH₃ 11.05.

Der Misch-Schmelzpunkt mit 2-Methyl-glucose-Phenylhydrazon ergab keine Depression. Das Hydrazon ist identisch mit dem 2-Methyl-glucose-Phenylhydrazon nach Brigl und Schinle.

Osazon der Methyl-glucose von Pacsu: Das Osazon, das sowohl aus der Methyl-glucose direkt, wie über das isolierte Hydrazon hergestellt wurde, schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei raschem Erhitzen bei 205°.

4.195 mg Sbst.: 9.21 mg CO₂, 2.20 mg H₂O. — 5.423 mg Sbst.: 11.93 mg CO₂, 2.86 mg H₂O. — 4.087, 4.480 mg Sbst.: 0.586, 0.642 ccm N (22°, 732 mm).

C₁₈H₃₂O₄N₄ (Glucosazon 358). Ber. C 60.3, H 6.1, N 15.6.
Gef. ,, 59.88, 60.00, ,, 5.9, 5.9, ,, 15.9, 15.9.

Ein Methoxylgehalt war nach Zeisel nicht nachweisbar.

¹⁰⁾ B. 68, 2884 [1930].

Ein Misch-Schmelzpunkt mit Glucosazon ergab keine Depression. Das Osazon ist also Glucosazon und nicht das Osazon einer methylierten Glucose.

Durch diese Befunde ist festgestellt, daß die Methyl-glucose von Pacsu identisch ist mit der 2-Methyl-glucose von Brigl und Schinle, also ihr Methoxyl ebenfalls in 2-Stellung trägt. Die „4-Methyl-glucose“ ist aus der Literatur zu streichen. Die Diaceton-Verbindung von Pacsu trägt demnach die beiden Acetonreste in 3,4- und 5,6-Stellung.

383. W. Krestinski und Nina Perssianzewa¹⁾: Über die Lichtbrechung der Lösungen einiger Verbindungen mit vielen Acetylen-Bindungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Forsttechn. Akademie zu Leningrad.]

(Eingegangen am 1. August 1931.)

Die Beobachtungen über die Molekularrefraktion der Acetylen-Verbindungen, welche seinerzeit von Ch. Moureu²⁾ und etwas später von Z. Jozitsch³⁾ mit ihren Schülern veröffentlicht worden sind, veranlaßten uns, zwecks weiterer Entwicklung unserer Arbeiten über dieselbe Frage⁴⁾ einige Verbindungen mit zwei, drei und vier Phenyl-acetylen-Resten ausführlich zu untersuchen.

Wie aus den Arbeiten der erwähnten Autoren zu ersehen ist, ruft die Gegenwart der genannten Gruppen stets eine besonders große Prävalenz der beobachteten Werte der Molekularrefraktion über die berechneten, falls in den letzteren die entsprechenden allgemein angenommenen Inkremente für doppelte und dreifache Bindungen in Betracht gezogen werden, hervor. So zeigt Diphenyl-diacetylen, $C_6H_5.C \equiv C.C \equiv C.C_6H_5$, nach Moureus Angaben einen Überwert $EM_x = 10.00$ und $EM_D = 12.86$; die Bestimmungen sind in Benzol angestellt worden.

Die Phenyl-propionsäure, $C_6H_5.C \equiv C.COOH$, zeigte in verschiedenen Lösungsmitteln folgende Überwerte:

	EM_x	EM_D
Äthylester der Phenyl-propionsäure ..	2.84	2.97
In Alkohol	3.59	4.68
In Aceton	4.99	5.20

Methyl-bis-[phenyl-acetylenyl]-carbinol, $(C_6H_5.C \equiv C)_2C(CH_3).OH$ zeigte nach den Angaben von Jozitsch in Benzol-Lösung $EM_D = 5.21$ und Bis-[phenyl-acetylenyl]-carbinol, $(C_6H_5.C \equiv C)_2CH.OH$, in ungenanntem Lösungsmittel $EM_D = 5.2$. Aus diesen Beispielen geht hervor, daß die Phenyl-acetylen-Gruppierung ihr besonderes Inkrement vielleicht auf Kosten der Konjugation der Acetylen-Bindung mit dem Benzolring besitzt. Ist dieselbe ihrerseits mit der Äthylen-Bindung, wie z. B. in der Phenyl-propionsäure und deren Estern, oder mit einer anderen, ihr ähnlichen Bindung, wie im Diphenyl-diacetylen, konjugiert, so steigt die Exaltation noch mehr.

¹⁾ Von E. Fritzmann ins Deutsche übertragen.

²⁾ Ch. Moureu, Ann. Chim. [8] 7, 536—567.

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 38, 1041, 39, 655—657, 40, 1135, 42, 373, 1490 bis 1495, 43, 681—684.

⁴⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 61, 2073—2088; B. 63, 180—191 [1930].