

nach 44 Stdn.:

$$[\alpha]_D = + (0.72^0 \times 10) : (2 \times 0.1820) = + 19.8^0 \text{ (Chloroform, alkohol-haltig),}$$

anfängs $[\alpha]_D = + (0.52^0 \times 10) : (2 \times 0.3327) = + 7.8^0 \text{ (Alkohol),}$

nach 44 Stdn.:

$$[\alpha]_D = + (1.32^0 \times 10) : (2 \times 0.3327) = + 19.8^0 \text{ (Alkohol).}$$

Das Benzoat dreht also nach links, die Inversion der Drehung in Alkohol und in käuflichem, alkohol-haltigem Chloroform nach der angegebenen Zeit erklärt sich wohl durch Bildung eines Äthylhalbacetals des Aldehyds.

0.3411, 0.1884 g Sbst. in je 8.82 g Benzol: $\Delta_1 = 0.655^0$, $\Delta_2 = 0.368^0$.

Ber. M = 298. Gef. M₁ = 301, M₂ = 296 (kryoskop.).

0.1326 g Sbst.: 0.3336 g CO₂, 0.0553 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₅ (298.11). Ber. C 68.43, H 4.73. Gef. C 68.61, H 4.67.

Semicarbazon: Die alkohol. Lösung des Aldehyds wird mit einem Überschuss von Semicarbazid-Chlorhydrat in konz. wäßriger Lösung und einer dieser entsprechenden konz. alkohol. Lösung von Kaliumacetat vermischt; durch Zugabe von Wasser und Alkohol wird eine klare Lösung erreicht. Sie bleibt 30 Stdn. stehen; das Reaktionsprodukt wird durch Eingießen der Lösung in viel Wasser in Form dünner Nadeln ausgeschieden. Umkrystallisation aus etwa 40-proz. Methanol. Schmp. 133⁰, nach leichtem Sintern bei 131⁰.

$$[\alpha]_D = + (1.35^0 \times 10) : (2 \times 0.1813) = + 37.2^0 \text{ (Alkohol).}$$

1.950, 2.121 mg Sbst.: 0.212, 0.235 ccm N (t = 20⁰, 22⁰, b = 733 mm Hg).

C₁₈H₁₇O₅N₃ (355.16). Ber. N 11.83. Gef. N 12.2, 12.36.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

195. Percy Brigl und Willi Zerrweck: Kohlenhydrate, XVII. Mitteil.¹⁾: Über die Einwirkung von Essig- säure-anhydrid auf Aceton-glucose in Gegenwart von Chlorzink.

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

(Eingegangen am 7. Juni 1933.)

Brigl und Grüner²⁾ beobachteten, daß bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Chlorzink auf Benzal-glucose und deren Derivate der Benzalrest durch 2 Acetylene ersetzt wird. Um die gleiche Zeit hatten wir eine Untersuchung im Gange, bei der der Aceton-Rest auf möglichst milde Art aus Derivaten der Aceton-glucose entfernt werden sollte. Es lag nahe, für diesen Zweck das bei den Benzalverbindungen bewährte Reagens zu benutzen. Diaceton-glucose, Monoaceton-glucose, sowie deren Acetylprodukte liefern bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Chlorzink bei niedriger Temperatur ein und dieselbe prächtig krystallisierende Substanz vom Schmp. 141⁰. Für ihre Darstellung eignet sich am besten als Ausgangsmaterial Triacetyl-monoaceton-glucose.

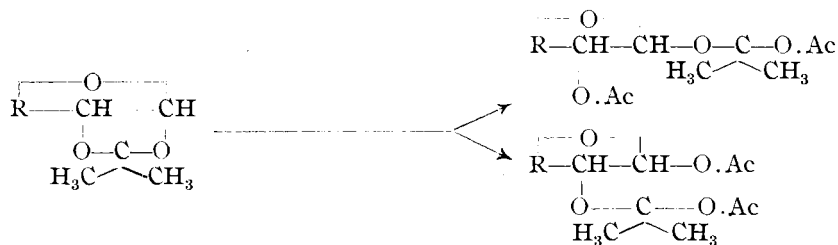
¹⁾ XVI. Mitteil.: Brigl u. Grüner, B. 66, 931 [1933].

²⁾ Brigl u. Grüner, B. 65, 1428 [1932].

War die Reaktion analog wie bei den Benzalverbindungen verlaufen, so war eine Pentacetyl-glucose zu erwarten. Hierzu schien auch zu stimmen, daß aus der nicht reduzierenden Acetonverbindung eine Fehlingsche Lösung leicht reduzierende Substanz entstanden war. Das Material war jedoch nach Drehung und Schmelzpunkt einwandfrei verschieden von den beiden bekannten Acetaten der Gluco-Pyranose, auch das Acetat der *al*-Glucose³⁾ kam nicht in Frage. Unsere ursprüngliche Vermutung, es mit einem der noch unbekannteren Acetate der Gluco-furanose zu tun zu haben, bestätigte sich jedoch nicht. Das Material enthielt noch den Aceton-Rest. Die Verbrennung ebenso wie Aceton- und Acetyl-Bestimmung ergaben übereinstimmend, daß das neue Produkt entstanden war durch Anlagerung von 1 Mol. Essigsäure-anhydrid an die Triacetyl-monoaceton-glucose. Der Körper wird vorläufig als Pentacetyl-monoaceton-glucose bezeichnet. Wenn die Diaceton-glucose und deren Acetylprodukt dieselbe Substanz liefern wie die Monoaceton-glucose und deren Acetat, so muß notwendigerweise 1 Acetonrest in den Derivaten der Diaceton-glucose durch 2 Acetylene ersetzt sein. Es darf wohl mit Sicherheit angenommen werden, daß es der in 5.6-Stellung befindliche Aceton-Rest ist, da nicht angenommen zu werden braucht, daß bei der Behandlung der Triacetyl-monoaceton-glucose die vorhandenen Acetylene sich verlagert haben.

Auf die Frage, wo das Mol. Essigsäure-anhydrid angelagert worden ist, ist bisher eine eindeutige Antwort noch nicht zu geben. Gegen saure Verseifungsmittel ist das neue Produkt recht beständig und reagiert erst unter gewaltsamen Bedingungen, die keine einheitlichen Reaktionsprodukte mehr zu fassen gestatten. Bei alkalischer Verseifung werden unerwarteterweise nicht nur die Acetylreste, sondern auch das Aceton abgelöst, und man bekommt nur Produkte, die auch aus Pentacetyl-glucose erhältlich sind. Es sind ja aber auch sonst gelegentlich Aceton-Derivate beschrieben worden⁴⁾, die alkalische Einwirkung nicht aushalten.

Für die Anlagerung des Essigsäure-anhydrids kommen 2 Möglichkeiten in Frage, bei denen jedesmal ein sauerstoff-haltiger Ring unter Bildung zweier Acetylgruppen aufgespalten ist. Aufspaltung des Ringes, in dem das Aceton verankert ist, etwa im Sinne folgender Formelbilder:



ist wenig wahrscheinlich. Es wäre doch wohl anzunehmen, daß, wenn im Aceton-Ring der Angriff stattfindet, er völlig abgelöst würde, wie der in 5.6-Stellung befindliche Aceton-Rest der Diaceton-glucose. Wahrscheinlicher

³⁾ Wolfrom, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2188 [1929].

⁴⁾ Freudenberg, Toepffer, Andersen, B. **61**, 1750 [1928].

man dann 1 Tag im Eisschrank stehen. Schließlich zersetzt man es durch Zugabe von Eiswasser, wobei Pentacetyl-monoaceton-glucose auskrystallisiert. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man ein Produkt vom Schmp. 141°. Ausbeute 5 g.

0.1576 g Sbst.: 0.2946 g CO₂, 0.0904 g H₂O.

C₁₉H₂₈O₁₂ (448.3). Ber. C 50.88, H 6.29. Gef. C 50.97, H 6.41.

[α]_D = (3.64 × 10) : (2 × 0.3008) = +60.5° (Chloroform).

Aceton-Bestimmung nach Elsner⁵⁾: 0.1156 g Sbst. verbrauch. 15.7 ccm n₁₀-Jodlsg. Ber. % Aceton 12.9, gef. 13.1. — Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg⁶⁾: 0.4520 g Sbst. verbrauch. 25.3 ccm n₅-NaOH. — Ber. 5C₂H₃O 47.99, gef. 48.08.

Das Produkt reduziert Fehlingsche Lösung, ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, Äther, in der Wärme in Alkohol, Methylalkohol, schwer löslich in Ligroin, Petroläther.

Dieselbe Substanz erhält man auch durch Behandlung von Diaceton-glucose, Acetyl-diaceton-glucose, Monoaceton-glucose mit Essigsäure-anhydrid und Chlorzink, nur in schlechterer Ausbeute.

Behandlung von 6-Benzoyl-monoaceton-glucose mit Essigsäure-anhydrid-Chlorzink.

2 g Chlorzink werden zu einer gekühlten Suspension von 6.5 g 6-Benzoyl-monoaceton-glucose in 20 ccm Essigsäure-anhydrid gegeben. Nach 1-tägigem Stehen im Eisschrank versetzt man das Reaktionsgemisch mit Eiswasser. Es fällt hierbei ein sirupöses Produkt aus, das beim Verreiben mit Alkohol durchkrystallisiert. Das anfallende Material (2.6 g) erweist sich als nicht einheitlich. Durch wiederholt fraktioniertes Krystallisieren aus Alkohol werden zwei Substanzen erhalten: eine schwerer lösliche, in Nadelchen krystallisierende (I) vom Schmp. 138° und eine leichter lösliche, ebenfalls in Nadelchen krystallisierende (II) vom Schmp. 96°. Ausbeute: Substanz I: 0.6 g, II: 2 g.

0.1138 g Sbst. I: 0.2359 g CO₂, 0.0580 g H₂O.

C₂₄H₃₀O₁₂ (510.3). Ber. C 56.45, H 5.92. Gef. C 56.54, H 5.73.

[α]_D = (−0.95 × 10) : (2 × 0.2320) = −20.47° (Chloroform).

Aceton-Bestimmung nach Elsner: 0.1302 g Sbst. verbrauch. 15.15 ccm n₁₀-Jodlsg. Ber. % Aceton 11.37, gef. 11.2.

Fehlingsche Lösung wird reduziert. Die Substanz ist löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, Äther, in der Wärme in Alkohol, Methylalkohol, fast unlöslich in Ligroin, Petroläther.

0.1700 g Sbst. II: 0.3512 g CO₂, 0.0870 g H₂O.

C₂₄H₃₀O₁₂ (510.3). Ber. C 56.45, H 5.92. Gef. C 56.34, H 5.73.

[α]_D = (2.63 × 10) : (2 × 0.2072) = +63.4° (Chloroform).

Aceton-Bestimmung nach Elsner: 0.0672 g Sbst. verbrauch. 8.00 ccm n₁₀-Jodlsg. Ber. % Aceton 11.37, gef. 11.5.

Fehlingsche Lösung wird ebenfalls reduziert. Die Löslichkeit ist eine ähnliche wie bei Substanz I.

Die beiden Produkte sind stereoisomer, was sich sehr leicht zeigen läßt. Behandelt man nämlich die Körper mit Essigsäureanhydrid-Chlorzink, so gehen sie teilweise ineinander über:

⁵⁾ B. 61, 2364 [1928].

⁶⁾ A. 433, 230 [1923].

1.0 g Substanz I werden in 5 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst. Nach Zusatz von 0.5 g Chlorzink läßt man im Eisschrank 2 Tage stehen. Zersetzt man dann das Reaktionsgemisch durch Eiswasser, so fällt ein sirupöses Produkt aus, das beim Verreiben mit Alkohol durchkrystallisiert. Fraktioniertes Krystallisieren liefert: 0.2 g Sbst. I: Schmp. 138°, 0.5 g Sbst. II: Schmp. 96°.

Derselbe Versuch wird mit den gleichen Mengen-Verhältnissen mit Substanz II durchgeführt. Hierbei wird ebenfalls ein Gemisch erhalten. Durch fraktioniertes Krystallisieren erhält man: 0.15 g Sbst. I: Schmp. 138°, 0.60 g Sbst. II: Schmp. 96°.

Verseifung von Pentacetyl-monoaceton-glucose:

a) mit methylalkohol. Ammoniak: 4.5 g Substanz werden mit 45 ccm methylalkohol. Ammoniak übergossen. Die Lösung läßt man 1 Tag bei Zimmer-Temperatur stehen, dampft hierauf im Vakuum ein und verreibt den zurückbleibenden Sirup mit Essigester zwecks Entfernung des gebildeten Acetamids. Alle Versuche, den Sirup zur Krystallisation zu bringen, schlugen fehl. Der Sirup ist stickstoff-haltig, ziemlich hygroskopisch, reduziert Fehlingsche Lösung und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, schwerer in Aceton.

Krystallisiert ist nur ein Acetat erhältlich. Der Sirup wird mit einem Acetylierungsgemisch von 5 ccm Pyridin und 5 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen und 1 Tag bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wird schließlich mit Wasser zersetzt, wobei das Acetylierungsprodukt ausfällt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Nadelchen vom Schmp. 208°. Das Produkt erweist sich als identisch mit dem α -Okt-acetyl-diglucosylamin von Brigl und Keppler⁷⁾. Misch-Schmp. keine Depression. Es ist also bei der ammoniakalischen Verseifung die entstandene Glucose teilweise in das sogenannte Glucosimin verwandelt worden.

b) mit *n*-Methylat: 2 g Pentacetyl-monoaceton-glucose werden in 5 ccm Chloroform aufgenommen. Zu der gut gekühlten Lösung gibt man eine ebenfalls gut gekühlte Lösung von 6 ccm *n*-Methylat. Nach einiger Zeit beginnt Abscheidung der Methylat-Verbindung. Nach weiteren 5 Min. zersetzt man dann das Gemisch durch allmähliche Zugabe von Eiswasser, neutralisiert mit Eisessig und trennt die wäßrige Lösung von der Chloroform-Schicht. Die wäßrige Lösung dampft man im Vakuum ein. Nach gutem Trocknen des Rückstandes acetyliert man sofort durch Zugabe von 5 ccm Pyridin und 5 ccm Essigsäure-anhydrid. Nach 1-tägigem Stehen des Reaktionsgemisches in der Wärme wird in der üblichen Weise aufgearbeitet. Dabei erhaltene Acetat erweist sich als β -Pentacetyl-glucose vom Schmp. 132°. Arbeitet man bei der Acetylierung bei Zimmer-Temperatur, so erhält man ein Gemisch von α - und β -Pentacetyl-glucose.

Die entsprechende Verseifung der beiden 6-Benzoyl-tetracetyl-monoaceton-glucosen liefert dieselben Produkte.

⁷⁾ Ztschr. physiol. Chem. **180**, 38 [1929].