

Phenyl-hydrazin (1 Mol) lieferte in der Kälte nach langem Stehen im Eisschrank das aus Ligroin umkrystallisierte  $\beta$ -Phenyl-hydrazon<sup>6)</sup>, Schmp. 102°. Durch Einwirkung von 2 Molen Phenyl-hydrazin bei Gegenwart von Essigsäure in der Hitze schieden sich dunkelrote Krystalle des von Auwers<sup>6)</sup>, Knorr<sup>7)</sup> und Bouveault<sup>8)</sup> beschriebenen Phenyl-methylketo-pyrazolon-Phenyl-hydrazons ab. Aus Petroläther-Äther: rotgelbe Nadeln, Schmp. 155°.

2.480 mg Subst.: 0.454 ccm N (19°, 719 mm).

$C_{16}H_{14}N_4O$ . Ber. N 20.15. Gef. N 20.25.

Ein sekundäres Entstehen von Methyl-glyoxal aus dem Acetessigester, wie es in Analogie zur Oxydation der Methylgruppe beim Aceton zu Methyl-glyoxal möglich wäre, konnte auch mit dem empfindlichen 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin-Reagens nicht beobachtet werden.

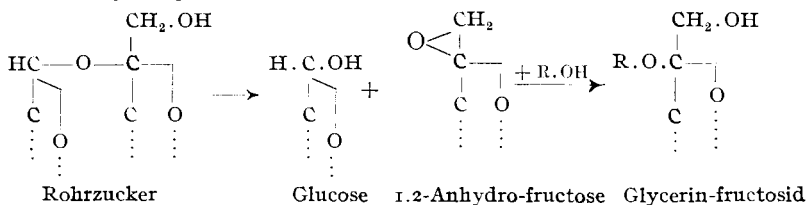
### 341. H. Vogel: Über die Glycerolyse des Rohrzuckers.

(Eingegangen am 5. Oktober 1933.)

In einer Reihe schöner Arbeiten konnte E. Berner<sup>1)</sup> zeigen, daß Inulin durch Einwirkung von Glycerin in der Hitze abgebaut wird zu einem Glycerin-fructosid, dessen furoide Struktur der des Fructose-Restes im Inulin analog ist. Ich habe vor mehreren Jahren mit A. Pictet<sup>2)</sup> in einer Arbeit über die Depolymerisation des Inulins ebenfalls ein Glycerin-fructosid erhalten. Diese Beobachtung hat E. Berner zum Ausgangspunkt seiner Arbeit über den alkoholytischen Abbau von Inulin gemacht.

Derselbe Autor hat jüngst auch den Rohrzucker einem methylalkoholytischen Abbau unterzogen und  $\alpha$ -Methyl-fructofuranosid erhalten<sup>3)</sup>. Ich möchte nicht versäumen, die Ergebnisse einer bisher unveröffentlichten Arbeit über einen Glycerin-Abbau des Rohrzuckers bekanntzugeben, da sich die Resultate mit jenen der Bernerschen Arbeit über Inulin decken. Ich habe die Versuche seinerzeit gleichzeitig mit jenen über Inulin (mit A. Pictet) ausgeführt, um die in der erwähnten Arbeit<sup>2)</sup> erhaltene Fructose-Glycerin-Verbindung in reinem Zustande darzustellen. Obzwar es nicht gelang, krystallisierte und absolut einheitliche Körper zu erhalten, lassen die Resultate doch gewisse Schlüsse auf ein positives Ergebnis des Abbaues zu. Gleichzeitig möchte ich auf den Umstand verweisen, daß in der zitierten Arbeit mit A. Pictet wir erstmalig auf die Struktur des Fructose-Restes im Inulin als 1.2-Anhydro-fructose hingewiesen haben, was später von Haworth und seiner Schule präziser bewiesen wurde.

Ich habe für das Zustandekommen des Abbaues einen Reaktions-Mechanismus wie folgt angenommen:



<sup>6)</sup> K. Auwers, A. **378**, 239 [1910].

<sup>7)</sup> L. Knorr, A. **238**, 197 [1887].

<sup>8)</sup> L. Bouveault, A. Wahl, C. **1904**, II 588.

<sup>1)</sup> B. **63**, 1356 [1930], **64**, 842 [1931]; A. **500**, 52 [1932], **505**, 58 [1933].

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta **11**, 215 [1928].

<sup>3)</sup> B. **66**, 1076 [1933].

Die intermediäre Bildung eines Fructose-anhydrides halte ich für sehr wahrscheinlich, da die labile Anhydro-Sauerstoff-Brücke besser mit dem Hydroxyl des Glycerins reagiert als zwei freie Hydroxylgruppen, und weil andererseits das Eintreten des Glycerins in das Rohrzucker-Molekül an der glucosidischen Bindung ohne Annahme der Bildung von labilen Anhydriden nicht befriedigen kann. Die leichte Reaktionsfähigkeit labiler Anhydro-Sauerstoff-Brücken geht ja auch aus mehreren Beobachtungen hervor, unter denen besonders die Bildung von Glycerin-glucosid aus  $\alpha$ -Glucosan<sup>4)</sup> und Glycerin erwähnenswert ist. Ein analoges Derivat gibt das Laevulosan<sup>2)</sup>. Ich habe weiter konstatiert, daß  $\alpha$ -Glucosan durch Kochen mit Methylalkohol in guter Ausbeute  $\alpha$ -Methyl-glucosid gibt, während Laevoglucosan, dessen 1.6-Anhydro-Brücke ziemlich stabil ist, selbst nach langem Kochen mit Methylalkohol unverändert bleibt. A. Pictet und P. Castan<sup>5)</sup> beschrieben die Darstellung von  $\alpha$ -Methyl-glucosid aus  $\alpha$ -Glucosan und methylalkohol. Salzsäure. Das von denselben Autoren durch Umlösen aus Methylalkohol erhaltene kristallisierte  $\alpha$ -Glucosan dürfte durch die oben erwähnte Umsetzung entstandenes, unreines  $\alpha$ -Methyl-glucosid gewesen sein. Auch andere Hexosane geben durch einfaches Erhitzen mit Methylalkohol resp. durch längeres Erhitzen mit wasser-freiem Glycerin die entsprechenden Glykoside. In Bezug auf die jüngsten Arbeiten von E. Berner (l. c.) möchte ich hinzufügen, daß wohl auch die (allgemein anerkannten) langen Ketten der Poly-hexosane unter fortschreitendem Zerfall der Kette in Hexosane (resp. Hexoside) und Kettenreste schließlich zu einfachen Hexosiden führen. Ob dabei der Abbau an den Enden der Kette oder unter primärer Bildung größerer Bruchstücke einsetzt, bleibt fraglich. Bei Annahme eines symmetrischen Baues des Poly-hexosan-Moleküles dürfte wohl der erste Vorgang stattfinden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Rohrzucker und Glycerin.

5 g feinst pulverisierter Rohrzucker wurden mit 30 g wasser-freiem Glycerin im Vakuum (12 mm) 1½ Stde. auf 130° erhitzt. Die anfangs farblose Schmelze wird zum Ende der Reaktionszeit dunkel, bleibt aber klar. Das Produkt schmeckt intensiv bitter. Fehlingsche Lösung wird beim Kochen lebhaft reduziert, ebenso eine kalte, wäßrige Permanganat-Lösung. Durch Abdestillieren im Hochvakuum wurde der größte Teil des Glycerins entfernt, der Rest (7 g) wurde mit absol. Alkohol, der 10% Äther enthielt, gut durchgerührt. Es fiel ein zäher Sirup aus, von dem abdekantiert wurde.

Sirup: Beim Verreiben mit absol. Alkohol wurde ein körniges Pulver erhalten. Die wäßrige Lösung schmeckte süß. Die Substanz reduzierte stark warme Fehlingsche Lösung. Reduktionsvermögen = 98% (reine Glucose = 100). Mit salzsaurem Phenyl-hydrazin am Wasserbade gekocht, gab das Produkt in guter Ausbeute Phenylglucosazon, Schmp. 204°. Mischprobe mit einem bei 206° schmelzenden Glucosazon ergab keine Depression.

$$[\alpha]_D^{20} = (+0.96 \times 100) : (1.85 \times 1) = +52.01^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

Mit Essigsäure-anhydrid und Na-Acetat gekocht, gab das Produkt ein Acetat, welches aus Alkohol in Nadeln kristallisierte; Schmp. 132°. Ein

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta **10**, 277 [1927].

<sup>5)</sup> Helv. chim. Acta **3**, 645 [1920].

Glucose- $\beta$ -pentaacetat, welches bei 134<sup>0</sup> schmolz, gab bei der Mischprobe keine Depression.

Die ätherisch-alkoholische Lösung wurde im Vakuum bei niedriger Temperatur zum Sirup eingedampft, mit absol. Alkohol aufgenommen und mit viel Äther gefällt. Beim mehrtägigen Stehen im Eisschrank hatte sich ein hellgelber, sehr dicker Sirup abgesetzt, der nach dem Abgießen der Lösung über Chlorcalcium im Vakuum möglichst vom Lösungsmittel befreit wurde.

Glycerin-fructosid: Der Sirup war nicht zum Krystallisieren zu bringen. Schmeckt bitter. Beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat tritt heftiger Acrolein-Geruch auf. Der Sirup reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Beim Kochen mit Phenyl-hydrazin und Wasser wird nach und nach Glucosazon gebildet (Schmp. 203<sup>0</sup>).

$$[\alpha]_D^{20} = (+0.55^{\circ} \times 100) : (2.08 \times 1) = +26.44^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

$\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen in mit HCl angesäuertem Wasser ließ das Drehungsvermögen auf -79.5<sup>0</sup> fallen.

Das Drehungsvermögen ist wesentlich verschieden von dem des Mono-fructosans, resp. dessen Glycerin-Verbindung, wie ich sie mit A. Pictet (l. c.) beschrieben habe (+12.5<sup>0</sup>). Es ist ebenso verschieden von dem des Glycerin-fructosids aus Laevulosan (+12.9<sup>0</sup>). Die Verschiedenheit der Drehungsvermögen dürfte aber auf Verunreinigungen der beiden erwähnten Körper mit niedrig-drehenden Substanzen zurückzuführen sein (Inulin-Abbauprodukte, Fructose).

#### Hexosane und Glycerin.

$\alpha$ -Galaktosan<sup>6)</sup> wird mit der äquivalenten Menge wasser-freiem Glycerin im Vakuum (12 mm) 3 Stdn. auf 120<sup>0</sup> erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Alkohol gelöst, mit Äther gefällt und im Vakuum über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Sirup. Bitter. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung.

Ähnliche, nicht näher untersuchte Körper geben Rhamnosan und Arabinosan.

#### Hexosane und Methylalkohol.

$\alpha$ -Glucosan wird in der 10-fachen Menge wasser-freiem Methylalkohol in der Druckflasche 1 Stde. auf 120<sup>0</sup> erhitzt. Durch Abdampfen des Alkohols im Vakuum erhält man einen Sirup, der, aus Äthylalkohol umgelöst, große Krystalle vom Schmp. 165<sup>0</sup> gibt. Eine Mischprobe mit einem  $\alpha$ -Methylglucosid (Schmp. 165—166<sup>0</sup>) ergab keine Depression.

$\alpha$ -Galaktosan gibt unter den gleichen Bedingungen aus 95-proz. Alkohol wasser-freie Krystalle, die bei 113<sup>0</sup> schmelzen. Eine Mischprobe mit einem bei 114<sup>0</sup> schmelzenden, wasser-freien  $\alpha$ -Methyl-galaktosid ergab keine Erniedrigung.

Schreckenstein a. Elbe.

<sup>6)</sup> Pictet u. Vernet, Helv. chim. Acta 5, 444 [1922].