

**389. Fritz Micheel und Fritz Suckfüll:
Die Hydrolyse des α -Methyl-galakto-septanosides (III. Mittel. über
Septanose-Derivate¹).**

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat., Göttingen.]

(Eingegangen am 21. November 1933.)

Bekanntlich sind die Lactol-Ringe der Zucker und die Lacton-Ringe der zugehörigen Säuren durch eine verschiedenartige Stabilität ausgezeichnet, je nach ihrer Gliederzahl. Während sich bei den Lactonen die furanoiden (γ -) Verbindungen von den pyranoiden (δ -) Verbindungen durch ihre größere Beständigkeit unterscheiden, ist bei den freien Zuckern selbst der 6-gliedrige Ring der Pyranosen gegenüber dem 5-gliedrigen Ring der Furanosen unbedingt bevorzugt. Dieser Befund ist auf Grund stereochemischer Vorstellungen nicht zu deuten²). Ferner besteht zwischen den Glykosiden der Furanosen und denen der Pyranosen ein charakteristischer Unterschied hinsichtlich ihrer Bildungs- und Spaltungs-Geschwindigkeit. Die Möglichkeit, Furanoside der einfachen aliphatischen Alkohole durch Einwirkung von alkohol. Säure in der Kälte herzustellen, beruht auf ihrer weit größeren Bildungs-Geschwindigkeit gegenüber der der Pyranoside. Ebenso ist die Hydrolysen-Geschwindigkeitskonstante der Furanoside um etwa 2 Zehnerpotenzen größer als die der entsprechenden Pyranoside. Trotzdem ist nicht allein die Spannweite des Ringes für die absolute Stabilität eines Lactolides verantwortlich zu machen, denn auch die Glykoside der 2-Desoxy-zucker werden ungewöhnlich leicht hydrolysiert, obwohl sie zu den Pyranosiden gehören³).

Die Untersuchung des α -Methyl-galakto-septanosids brachte einen weiteren Beitrag zu der Frage des Zusammenhanges zwischen Hydrolysierbarkeit und Ringgliederzahl bzw. Ringspannung. Seine Spaltung mit $n/100$ -Salzsäure auf dem siedenden Wasserbade verlief mit einer Geschwindigkeit, die von der Größenordnung derjenigen der Furanoside ist. Wir fanden für die Reaktions-Geschwindigkeitskonstante im Mittel 2×10^{-2} gegenüber Werten von $3-12 \times 10^{-2}$ für Furanoside und $2-7 \times 10^{-4}$ für Pyranoside unter gleichen Bedingungen⁴).

Der sieben-atomige Septanose-Ring ist, auch wenn der Winkel zwischen den O-Valenzen wesentlich kleiner als 110° sein sollte, ungespannt. Eine bei den Furanosiden unter Annahme eines kleineren Winkels mögliche Ringspannung kann also nicht für die leichte Hydrolysierbarkeit der Glykoside verantwortlich gemacht werden, wie dies z. B. durch Allen und Hibbert²) geschehen ist. Hingegen scheint ein Zusammenhang in der Richtung feststellbar zu sein, daß eine Parallelität zwischen der Instabilität der freien Zucker (Furanosen, Septanosen) und der leichten Hydrolysierbarkeit ihrer Glykoside besteht.

¹) II. Mittel.: A. 507, 138 [1933].

²) Bei der Annahme, daß der Valenzwinkel des Sauerstoffatoms wesentlich kleiner als 110° ist (vergl. Allen u. Hibbert, B. 65, 1362 [1932]; Journ. Amer. chem. Soc. 54, 4115 [1932]; Hare u. Mack, ibid. 54, 4272 [1932]), würde dem 5-gliedrigen Ringe stärkere Spannung als dem 6-gliedrigen zukommen.

³) Bergmann u. Breuers, A. 470, 51 [1929]; Levene u. Mikeska, Journ. biol. Chem. 88, 791 [1930]; über die Hydrolysen-Geschwindigkeit von 2-Desoxy-furanosiden liegen bisher keine Daten vor.

⁴) vergl. die Bestimmungen von Haworth u. Mitarb., Journ. chem. Soc. London 1930, 2625, sowie K. Freudenberg u. Mitarb., B. 61, 1738 [1928], letztere bei 70° mit $n\text{-H}_2\text{SO}_4$.

Entspricht dieser leichten Hydrolysierbarkeit eine ebenso große Bildungs-Tendenz, so sollte man erwarten, daß bei der Glykosidifizierung von Zuckern zu Furanosiden als Nebenprodukte auch Septanoside auftreten; Voraussetzung dazu wäre jedoch, daß im Gleichgewicht der gelösten freien Zucker neben Pyranose auch Septanose vorhanden ist.

Da der Septanose-Ring auch bei der milden alkalischen Verseifung sich als sehr labil erweist⁵⁾, so darf man wohl mit Sicherheit annehmen, daß das von Pringsheim⁶⁾ durch Hydrolyse von Laevoglucosan mit konz. Salzsäure erhaltene, als 1.6-Glucose angesprochene Präparat, keine 1.6-Glucose (Septanose) enthalten hat. Schon Reichel⁷⁾ zeigte, daß im wesentlichen in ihm eine Anhydro-hexose vorhanden zu sein scheint.

Die weitere fraktionierte Krystallisation etwas größerer Mengen der Galakto-septanose-pentacetate hat ergeben, daß das α -Pentacetat (Schmp. 128,5°, $[\alpha]_D = -10,8^\circ$) sich zwar nicht weiter reinigen ließ. Der Drehwert des β -Pentacetates konnte jedoch auf -103° erniedrigt und der Schmelzpunkt auf 112° erhöht werden. Damit beträgt die Differenz ihrer molekularen Drehungen 39500, ähnlich dem Wert für die Pyranose-acetate, und die in der I. Mitteilung geäußerte Vermutung über einen evtl. Zusammenhang zwischen Drehwert und Ringweite ist hinfällig geworden.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ergebenst für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche.

Das α -Methyl-galakto-septanosid wurde durch Verseifung eines reinen, kryst. Tetracetyl- α -methyl-galakto-septanosids (Schmp. 108°, $[\alpha]_D = +17^\circ$) erhalten und zeigte folgende analytische Zusammensetzung: Ber. C 43.30, H 7.20, OCH₃ 15.98; gef. C 43.63, H 7.17, OCH₃ 16.10; $[\alpha]_D = +26^\circ$ (in Wasser).

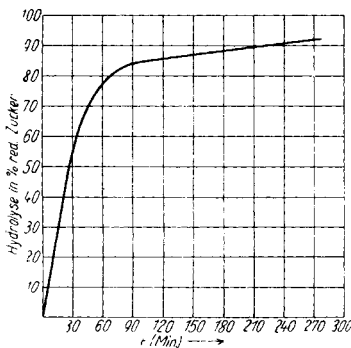


Fig. 1.

Hydrolyse mit $n/100$ -Salzsäure: Eine wäßrige Lösung des Glykosids wurde auf dem siedenden Wasserbade auf etwa 95° erhitzt. Ebenso wurde eine verd. Salzsäure erwärmt. Die Konzentrationen sind so bemessen, daß nach dem Eingießen der salzsäuren Lösung in die Zucker-Lösung die Gesamtlösung etwa 1% Glykosid enthält, und $n/100$ -salzsauer ist. Das Reduktionsvermögen wurde nach Bertrand bestimmt unter Umrechnung der Glykosid-Konzentration auf die entsprechende Zucker-Menge. Den Verlauf der Spaltung gibt die beigefügte Figur wieder. Es berechnet sich eine Halbwertszeit von etwa 28 Min. und eine Reaktions-Geschwindigkeitskonstante von etwa 2×10^{-2} (Zeit in Min., natürl. Logarithmen).

⁵⁾ siehe II. Mitteil. I. c.

⁶⁾ B. 59, 1135, 2241 [1926].

⁷⁾ B. 65, 1618 [1932].