

186. Heinz Ohle und Erich Euler: Synthesen mit 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose, II. Mitteil.¹⁾: *d*-Glucosyl-(6)-phthalimid²⁾.

Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.

(Eingegangen am 23. März 1936.)

H. Ohle und L. v. Vargha³⁾ hatten früher gezeigt, daß bei der Umsetzung von 6-*p*-Tosyl-monoaceton-glucose bzw. 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose mit methylalkohol. Ammoniak ein Monoaceton-glucosylamin entsteht, dessen Muttersubstanz sie mit der von E. Fischer und Zach⁴⁾ bereiteten 6-Amino-glucose für identisch gehalten haben, weil beide Amino-zucker mit Phenyl-hydrazin in Gegenwart von *p*-Toluol-sulfon-säure das gleiche Salz gaben. Ohle und Lichtenstein⁵⁾ haben jedoch dieser Beobachtung ihre Beweiskraft durch die Feststellung entzogen, daß das vermeintliche toluolsulfonsaure Salz des Phenylsazons der 6-Amino-glucose ein Hydrat des toluolsulfonsauren Phenyl-hydrazins gewesen war.

Auf der Suche nach einer andern Beweis-Möglichkeit für die Konstitution des Additionsproduktes aus 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose und Ammoniak erinnerten wir uns der Beobachtung von S. Gabriel und H. Ohle⁶⁾, daß sich auch Phthalimid an Äthylenoxyde addiert. Reine 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose und reines Phthalimid reagierten jedoch nicht miteinander, selbst wenn man sie ohne Lösungsmittel auf 140—150° erhitzte. Die Reaktion ließ sich aber durch Katalysatoren einleiten, wozu sich besonders Pyridin eignet.

Das Monoaceton-glucosyl-(6)-phthalimid (I) ist eine gut kristallisierte Verbindung und entsteht in ausgezeichneter Ausbeute. Die 6-Stellung der Phthalimid-Gruppe im Glucose-Komplex folgt einerseits aus der Tatsache, daß I bei der weiteren Acetonierung in Iso-diaceton-glucosyl-(6)-phthalimid (II) übergeht, andererseits daraus, daß II auch aus 6-*p*-Tosyl-iso-diaceton-glucose (III) über Iso-diaceton-glucosyl-(6)-amin (IV) gewonnen werden kann. Bei der Umwandlung III → IV sind Komplikationen ausgeschlossen, da die 3.5-ständige Isopropyliden-Gruppe erhalten geblieben ist. Schließlich lieferte II bei vorsichtiger saurer Hydrolyse I wieder zurück.

Um nun den Nachweis zu erbringen, daß das Monoaceton-glucosylamin von Ohle und v. Vargha die Aminogruppe gleichfalls am C-Atom 6 trägt, wurde es in alkalischer Lösung mit Phthalylchlorid umgesetzt. Die Reaktion verlief nicht einheitlich. Auch die OH-Gruppen wurden dabei verestert. Das Reaktionsprodukt war amorph und für Vergleichs-Zwecke ungeeignet. Dagegen ließ es sich durch alkalische Verseifung und Ansäuern in die sehr charakteristische Monoaceton-glucosyl-(6)-phthalaminsäure (V) überführen. Sie war identisch mit einem Präparat, das wir aus I durch alkalische Verseifung erhalten hatten.

Auch das Glucosyl-(6)-phthalimid selbst wurde kristallisiert gewonnen. Bei seinen Umsetzungen störte aber sehr die leicht eintretende

¹⁾ I. Mitteil.: B. **68**, 2176 [1935]. Bei dieser Gelegenheit sei noch darauf hingewiesen, daß über die Reaktion zwischen Äthylenoxyd und Schwefelwasserstoff zuerst von Tschitschibabin u. Bestougew, Compt. rend. Acad. Sciences **200**, 242 [1935], berichtet worden ist.

²⁾ Bezüglich der Bezeichnungsweise vergl. Ohle u. Lichtenstein, B. **63**, 2905 [1930].

³⁾ B. **61**, 1203 [1928].

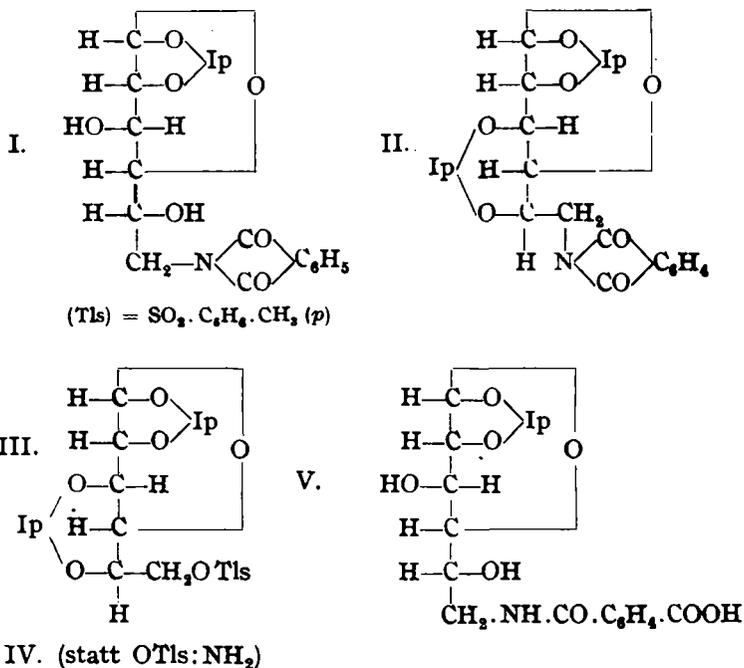
⁴⁾ B. **44**, 132 [1911].

⁵⁾ B. **63**, 2910 [1930].

⁶⁾ B. **50**, 819 [1917].

Öffnung des Phthalimid-Ringes, so daß von seiner weiteren Untersuchung vorläufig Abstand genommen wurde, zumal der Zucker als solcher für unsern Zweck keine Bedeutung hatte.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts danken wir ergebenst für die Gewährung eines Stipendiums, das dem einen von uns die Teilnahme an der Untersuchung ermöglicht hatte, und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung der Mittel für die Durchführung der Arbeit.



Beschreibung der Versuche.

Monoaceton-*d*-glucosyl-(6)-phthalimid (I).

Eine äquimolare Mischung von 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose und Phthalimid wird im Glycerin-Bade geschmolzen und auf 140° gebracht. Tritt infolge von Verunreinigungen die Reaktion schon spontan ein, so steigt die Temperatur der Schmelze bald über die Bad-Temperatur. Andernfalls leitet man die Reaktion durch Einrühren eines Tropfens Pyridin ein. Nachdem sich die Temperatur der Schmelze der Bad-Temperatur wieder angeglichen hat, hält man das Reaktionsgemisch noch 1/2—1 Stde. auf 140°. Die Schmelze erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Zur Reinigung wird aus Alkohol umgelöst. Ausbeute etwa 80% d. Th. Schmp. 174°.

$[\alpha]_D^{19} = +14.38^\circ$ (Aceton; $c = 2.017$).

0.1461 g Sbst.: 0.3123 g CO₂, 0.0699 g H₂O.

C₁₇H₁₉O₇N (349.2). Ber. C 58.42, H 5.48. Gef. C 58.30, H 5.35.

Die Acetylierung und Benzoylierung der Substanz in Pyridin führten zu keinen definierten Verbindungen.

Monoaceton-*d*-glucosyl-(6)-phthalaminsäure (V).

I löst sich beim Kochen mit verd. NaOH rasch auf. Beim Ansäuern der abgekühlten Lösung fällt die Phthalaminsäure V fast quantitativ aus. Sie krystallisiert aus viel Alkohol in mikroskopischen Nadelchen vom Schmp. 183° unter Aufschäumen.

$[\alpha]_D^{20} = +0.5^\circ$ (0.1 g in 3 ccm n_{10} -NaOH + Wasser ad 5 ccm).

0.0825 g Sbst.: 0.1677 g CO₂, 0.0432 g H₂O.

C₁₇H₂₁O₈N (367.2). Ber. C 55.56, H 5.77. Gef. C 55.43, H 5.86.

Auch die Acetylierung der Phthalaminsäure in Pyridin hat zu keinen definierten Substanzen geführt.

Iso-diaceton-*d*-glucosyl-(6)-phthalimid (II).

1) Durch Acetonierung der Monoaceton-Verbindung: Bei Anwendung von wasser-freiem Kupfersulfat als Katalysator fand wohl eine Kondensation mit Aceton statt, aber es gelang nicht, das Gemisch von Mono- und Diaceton-Körper zu trennen. Dagegen erfolgte die Acetonierung glatt, wenn außer CuSO₄ noch etwas H₂SO₄ zugesetzt wurde (1 g Sbst., 2 g CuSO₄, 20 ccm Aceton und 2 Tropfen konz. H₂SO₄). Die filtrierte Aceton-Lösung schied auf Zusatz von viel Wasser II bereits analysen-rein ab. Aus Benzin umkrystallisiert, schmolz es bei 124.5—125.5° und zeigte $[\alpha]_D^{19} = +18.92^\circ$ (Chloroform; $c = 1.48$). Neutralisierte man dagegen die saure Aceton-Lösung mit verd. Lauge gegen Phenol-phthalein, so fiel beim Verdünnen mit Wasser nichts mehr aus infolge Bildung des Alkalisalzes der Iso-diaceton-glucosyl-phthalaminsäure.

2) Aus Iso-diaceton-*d*-glucosyl-(6)-amin (IV): Das aus seinem *p*-toluol-sulfonsauren Salz⁷⁾ mit NaOH in Freiheit gesetzte Amin wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Pottasche getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Eindampfen die Base als schwach gelblichen Sirup, der auch nach der Hochvakuum-Destillation nicht krystallisierte. Sdp._{0.08} 120° (Bad).

$[\alpha]_D^{19} = +39.91^\circ$ (Chloroform; $c = 4.31$).

Beim Erhitzen dieser Base mit der äquimolaren Menge Phthalsäureanhydrid im Vakuum begann bei etwa 95° die Gasentwicklung. Die Schmelze wurde schließlich auf 135° gebracht und solange auf dieser Temperatur gehalten, bis die Wasserdampf-Bildung aufgehört hatte. Der braun gewordene Sirup krystallisierte beim Aufnehmen mit Äthanol. Schmp.: 125°.

$[\alpha]_D^{19} = +18.65^\circ$ (Chloroform; $c = 1.555$).

0.1131 g Sbst.: 0.2556 g CO₂, 0.0623 g H₂O.

C₂₀H₂₃O₇N (389.2). Ber. C 61.67, H 5.96. Gef. C 61.64, H 6.16.

Monoaceton-*d*-glucosyl-(6)-phthalaminsäure aus Monoaceton-*d*-glucosyl-(6)-amin.

Zu einer Lösung von 3.7 g des *p*-toluol-sulfonsauren Salzes des Monoaceton-glucosyl-(6)-amins in 20 ccm Wasser wurden 2 g Phthalylchlorid zugegeben und 30 ccm *n*-NaOH eingetropt, so daß die Lösung immer nahezu neutral blieb. Da eine Probe beim Ansäuern keine Phthalaminsäure ausschied, wurden in gleicher Weise noch 4 g Phthalylchlorid und 60 ccm

⁷⁾ Bezügl. der Darstellung der Verbindung vergl. Ohle u. v. Vargha, B. **62**, 2425 [1929].

n-NaOH zugesetzt. Die von geringen Mengen amorpher Abscheidungen filtrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Äthanol extrahiert und die alkohol. Lösung mit Äther gefällt. Der aus der ätherischen Mutterlauge gewonnene Rückstand enthielt die höheren Phthalsäure-ester, zu deren Verseifung mit 30 ccm *n*-NaOH 1 Stde. gekocht wurde. Beim Ansäuern fiel dann die gleiche Phthalaminsäure aus, die wir aus Monoaceton-glucosyl-(6)-phthalimid gewonnen hatten.

d-Glucosyl-(6)-phthalimid.

Zur Darstellung des freien Zuckers wird die Monoaceton-Verbindung mit der 10-fachen Menge 50-proz. Essigsäure bei 100° hydrolysiert. Nach 5 Min. ist unter wiederholtem Umschwenken das Ausgangsmaterial restlos in Lösung gegangen und nach 2.5 Stdn. die Reaktion beendet, wie die Verfolgung der Drehungs-Änderung zeigt. Schon beim Eindampfen der Lösung im Vakuum scheidet sich der Zucker in Nadelchen ab, die durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt werden. Schmp. 192°. Mutarotation wurde weder in Pyridin noch in 50-proz. Äthanol beobachtet.

$[\alpha]_D^{20} = +105.13^\circ$ (Pyridin; $c = 1.084$); $[\alpha]_D^{20} = +50.0^\circ$ (50-proz. Äthanol; $c = 0.50$).

0.1290 g Subst.: 0.2565 g CO₂, 0.0605 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₇N (309.1). Ber. C 54.35, H 4.89. Gef. C 54.23, H 5.25.

Das Zucker-Derivat rötet fuchsin-schweflige Säure nicht, reduziert aber kräftig heiße Fehlingsche Lösung und gibt bei der Jod-Titration nach Willstätter-Schudel-Göbel annähernd richtige Werte: 0.1546 g Subst. ($\frac{1}{2000}$ Mol) verbrauchen 10.4 ccm n_{10} -J. Kommt die Substanz aber vorher mit freiem Alkali in Berührung, so ist der Jod-Verbrauch erheblich geringer: 0.1546 g Subst. wurden in 10 ccm n_{10} -NaOH gelöst und 1 Stde. bei 20° aufbewahrt. Die neutralisierte Lösung verbrauchte dann nur noch 8.95 ccm n_{10} -Jod. Diese Zahl änderte sich nicht, auch wenn der Zucker mit konzentrierterer NaOH vorbehandelt worden war. Auch auf die spezif. Drehung hat die Alkali-Konzentration keinen erheblichen Einfluß:

$[\alpha]_D^{20} = +32^\circ$ (in der äquivalenten Menge sehr verd. NaOH, $c = 2$); $= +30^\circ$ (*n*-NaOH; $c = 2$).

Mit entwässertem Kupfersulfat als Katalysator ließ sich der Zucker nicht acetonieren. Bei der Acetylierung in Pyridin wurde ein Acetat-Gemisch erhalten, dessen Trennung noch nicht durchgeführt werden konnte.

Verhalten gegen Phenyl-hydrazin: Versetzt man eine wäßrige Lösung des Zuckers bei etwa 20° mit einer Lösung von 1 Mol. Phenyl-hydrazin in der berechneten Menge sehr verdünnter Essigsäure, so entsteht eine gelblichweiße, milchige Flüssigkeit, aus der sich allmählich ein schmieriges Produkt absetzt, welches nicht das Hydrazon ist. Führt man dieselbe Reaktion mit 3 Mol. Phenyl-hydrazin und 3 Mol. Essigsäure bei 100° aus, so tritt zwar zunächst die gleiche milchige Abscheidung auf, aber die Masse wird allmählich gelb und krystallinisch. Sie läßt sich aus Alkohol, worin sie auch in der Hitze sehr schwer löslich ist, zu schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 171° umkrystallisieren. $[\alpha]_D^{20} = +81.66^\circ$ (Pyridin; $c = 1.20$). Die Substanz löst sich nicht in kalter NaOH, wohl aber beim Kochen und fällt dann in

der Kälte auch nach Ansäuern nicht wieder aus. Ihr N-Gehalt weist auf das Phenyl-hydrason des Glucosyl-(6)-phthalimids hin.

2.852 mg Sbst.: 0.254 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{20}H_{21}O_6N_3$ (399.2). Ber. N 10.53. Gef. N 10.33.

Trägt man dagegen 1 Mol. des fein gepulverten Zuckers bei etwa 100° in eine Lösung von 3 Mol. Phenyl-hydrazin in der 20-fachen Menge 25-proz. Essigsäure ein, so scheidet sich innerhalb von 1 Stde. eine 3. Verbindung in rein gelben Nadeln vom Schmp. 177° ab, die eine erheblich größere Löslichkeit in Alkohol zeigt, eine ganz andere Drehung besitzt: $[\alpha]_D^{20} = +8.0^\circ$ (Pyridin; $c = 1.0$), und mehr Stickstoff enthält. Sie löst sich nicht in siedendem verd. Ammoniak und kalter verd. NaOH, aber in kochender NaOH allmählich. Aus dieser Lösung fällt beim Abkühlen ein gelber, schleimiger Niederschlag eines Natriumsalzes. Der N-Gehalt würde für ein „Semiosazon“⁸⁾ sprechen, jedoch bedarf dieser Punkt noch weiterer Prüfung.

0.1219 g Sbst.: 13.64 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{16}H_{42}O_{10}N_8$ (866.4). Ber. N 12.94. Gef. N 12.69.

187. K. Weber: Über das photochemische Ausbleichen des Chlorophylls.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Techn. Fakultät d. Universität in Zagreb.]
(Eingegangen am 28. März 1936.)

Über die Photo-reaktionen des Chlorophylls in vitro bei Anwesenheit von Sauerstoff ist schon viel gearbeitet worden, wobei sich im wesentlichen ergab, daß das Chlorophyll als ein guter Sensibilisator für Photo-oxydationen betrachtet werden kann. Bei Anwesenheit größerer Mengen von sog. Acceptoren, d. h. von Substanzen die Sauerstoff leicht chemisch zu binden vermögen, wird für jedes vom Chlorophyll absorbierte Lichtquant etwa ein Sauerstoffmolekül von der belichteten Lösung chemisch gebunden¹⁾. Zur Verfolgung solcher Reaktionen benützte man gewöhnlich das Ausmaß der Sauerstoff-Aufnahme des reagierenden Systems und schenkte den Veränderungen des Chlorophylls selbst während der Reaktion wenig Aufmerksamkeit, bzw. arbeitete bei solchen Versuchsbedingungen, bei welchen das Chlorophyll unverändert blieb. Chemische Veränderungen während der Belichtung äußern sich darin, daß das Chlorophyll, bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen, durch die Lichteinstrahlung rasch ausgebleicht wird, indem sich gelb bis braun gefärbte Oxydationsprodukte bilden. Diese Reaktion verläuft — wie schon lange bekannt²⁾ — sowohl in reinen Chlorophyll-Lösungen, als auch bei Anwesenheit der Acceptoren — als welche besonders Thiosinamin und Isoamylamin benützt wurden³⁾ —, sie bleibt aber aus, wenn der Luftsauerstoff gründlich aus der zu bestrahlenden Lösung entfernt wird.

¹⁾ vergl. Ohle u. Euler, B. **63**, 1796 [1930].

²⁾ vergl. H. Gaffron, B. **60**, 755, 2229 [1927].

³⁾ vergl. Willstätter u. Stoll, Assimilationsbuch, S. 415.

⁸⁾ H. Gaffron, l. c., sowie Biochem. Ztschr. **264**, 251 [1933].