

Am Ende der Spaltung werden durch den Tropftrichter 5 ccm 2-n. HCl eingedrückt und der H_2S 30 Min. in der Siedehitze in die Cd-Acetat-Lösung überspült. Nun nimmt man den Kolben aus dem Wasserbade, versetzt noch heiß langsam mit 15 ccm einer *m*-NaHCO₃-Lösung und schüttelt gut um. Dabei geht das ausgeschiedene bläulich gefärbte Öl zum großen Teil wieder in Lösung. Im H_2 -Strom läßt man völlig erkalten. Die Reaktionslösung wird sehr rasch in einen 100 ccm-Meßkolben filtriert (geringe Mengen eines schwach blauen Öles bleiben auf dem Filter zurück) und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Davon werden jeweils 5 ccm zur colorimetrischen Bestimmung der SH-Verbindung benutzt (0.5 cm-Küvette). Bei der Berechnung werden die an reiner Diphenyl-thioglykolsäure gefundenen Zahlen zugrunde gelegt. — Zur Ermittlung des als H_2S abgespaltenen Schwefels titriert man das gebildete CdS in der Vorlage in üblicher Weise jodometrisch. — Die in Tab. 2 verzeichneten Werte sind Mittelwerte aus durchschnittlich 3 Ansätzen. Die Reproduzierbarkeit ist sehr gut.

Tabelle 2.

Spaltungsdauer (Min.)	5	10	15	30
mg H_2S	5.14	6.11	6.8	6.86
% S gef. als H_2S	30.2	35.9	40	40.3
Ek	0.755	0.86	0.94	0.986
mg R.SH	44.2	50.3	55	57.6
% S gef. als R.SH	36.2	41.2	45	47.3
% vom Gesamt-S ermittelt ..	66.4	77.1	85	87.6

212. Hans Vogel: Über die Einwirkung organischer Basen auf Zucker und Zucker-Derivate.

(Aus Leitmeritz a. E. eingegangen am 4. Mai 1937.)

Über Wechselwirkungen zwischen Zuckern und organischen Basen wurde schon des öfteren geschrieben. Reaktionsprodukte zwischen beiden sind in größerer Anzahl bekannt. Die bei heftigerer Einwirkung stattfindende tiefere Zersetzung der Zucker ist ebenfalls bekannt und wird in der Industrie zur Darstellung guter und farbkraftiger Zuckerkaramele benützt.

Neu ist die Beobachtung, daß unter bestimmten Bedingungen eine Enolisierung der Zucker durch organische Basen eintritt, wobei die Enole der gleichen Art sind, wie sie bei der Einwirkung von anorganischen Basen auf Zucker erhalten werden. Diese Enole sind viel reaktionsfähigere Körper, als man bisher geglaubt hat. Es scheint ihnen eine gewisse biologische Wichtigkeit zuzukommen, wie die Beziehungen zur Ascorbinsäure und anderen Körpern zeigen.

In vielen Arbeiten, welche über die Alkali-Einwirkung auf Zucker erschienen sind, wird bemerkt, daß als erste Etappe dieser Einwirkung die Bildung der Enol-Formen der einfachen Zucker erscheint¹⁾. Die Enol-

¹⁾ Nef, A. **357**, 214 [1907]; Evans, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 486, 2267 [1928]; **52**, 4065 [1930]; Euler, Ark. Kemi, Mineral., Geol. (B) **11**, Nr. 8 [1933]; Ohle, Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse, München 1931.

Bildung wird gewöhnlich der Einwirkung des Hydroxyl-Ions zugeschrieben. Der Art des Alkalis wird keine Bedeutung beigelegt. Manche Autoren behaupten, daß die Basen-Natur keine Rolle spiele²⁾.

In einer interessanten Studie über die Einwirkung verschiedener anorganischer Basen auf Glucose und Fructose beobachtete jedoch A. Kusin³⁾ einen beträchtlichen Unterschied in der Einwirkung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder von NaOH auf die einfachen Zucker. Er konnte, je nach der Art der Base, zwei verschiedene Enole feststellen. Organische Basen wurden bei seinen Versuchen nicht verwendet. Zur Umwandlung von Glucohexosen ineinander verwendete erstmalig Danilow⁴⁾ wasserfreies Pyridin oder Chinolin. Bei diesen Umwandlungen sollen die Nebenvalezen tertiärer Basen wirksam sein. Die Umwandlungen sollen über die Enol-Formen der Zucker verlaufen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Einwirkung verschiedener organischer Basen auf die Kohlenhydrate studiert. Dabei wurde in erster Linie die Möglichkeit einer Enol-Bildung ins Auge gefaßt. Bekanntlich sind gewisse organische Farbstoffe ausgezeichnete Reagenzien zum Nachweis solcher Enol-Gruppen. Den Hexosen kommt eine gewisse Reduktionsfähigkeit gegenüber diesen Farbstoffen in schwach alkalischen Lösungen zu. In wirklich neutralen Lösungen sind die Hexosen ohne jede Reduktionskraft, während bei stärkerer Alkalität das Reduktionsvermögen stark ansteigt. In sauren Lösungen erfolgt ebenfalls keine Reduktion. Erst wenn ein Zucker in der Enol-Form vorliegt, zeigt er eine beträchtliche Reduktionskraft in saurer Lösung. Die gebräuchlichsten Farbstoffe sind Methylenblau (MBI) und Dichlor-phenol-indophenol (PhIPh). Ein weiterer Nachweis enolischer Gruppen ist das Verhalten der Zucker in wäßriger Lösung gegen Jodlösung. Die Verhältnisse sind die gleichen wie bei dem Verhalten gegen die erwähnten Farbstoffe. Schließlich kann noch das Auftreten dunkler Färbungen beim Vermischen einer Lösung von Zucker-Enolen mit einer sehr verdünnten wäßrigen Lösung von FeCl_3 zum Nachweis von Enol-Gruppierungen benützt werden.

Vor mehreren Jahren habe ich beobachtet, daß sich beim Erhitzen von reiner Glucose mit reinem, wasserfreiem Piperidin außerordentlich stark reduzierende Stoffe bilden. Über Verbindungen von Glucose oder anderen Zuckern mit Piperidin, die ja in erster Linie in Frage kamen, wurde bereits gearbeitet. Baker⁵⁾ erhielt zwei kristallinische Glucose-piperidin-tetraacetate, Zemplén und Bruckner ein ebenfalls kristallines Hepta-acetyl-cellobiosido-piperidin. Diese *N*-Glykoside sind, wie die anderen bekannten Verbindungen dieser Gattung, sehr empfindlich gegen Laugen und Säuren. Über ein Reduktionsvermögen gegen Farbstofflösungen lagen Angaben nicht vor.

Diese Zucker-piperidin-Verbindungen wurden über die entsprechenden Acetate erhalten. Ich habe versucht, zu den acetylfreien Verbindungen direkt durch Erhitzen der wasserfreien Komponenten zu kommen. Die Produkte waren, wenn ein 10-facher Überschuß von Piperidin angewandt wurde, farblose, klare Sirupe. Die meisten Zucker sind in ganz trockenem

²⁾ Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **14**, 203 [1895]; **16**, 256 [1897]. ³⁾ B. **69**, 1041 [1936].

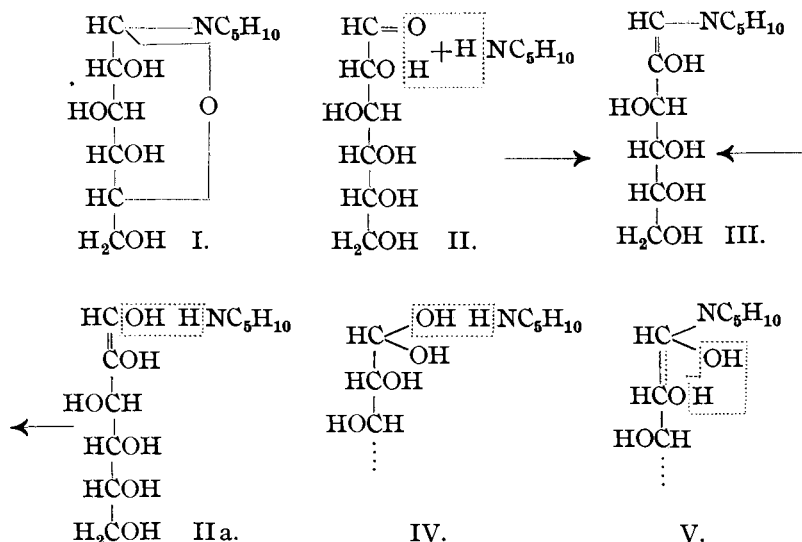
⁴⁾ Danilow, Venus-Danilowa u. Schantaromtsch, B. **63**, 2269 [1930].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **1929**, 1205.

Zustände in wasserfreiem Piperidin in der Wärme gut löslich. Ausnahmen bilden Lactose und Saccharose; letztere ist selbst in siedendem Piperidin fast unlöslich. Der 10-fache Überschuß an Piperidin erwies sich als notwendig, da bei kleinerem Überschuß oder gar bei äquimolekularen Mengen von Zucker und Piperidin tiefgreifende Zersetzung des Zuckers erfolgt.

Das Reaktionsprodukt zeigt eine außerordentliche Reduktionsfähigkeit gegenüber MBl und PhIPh. Wie aus dem Versuchsteil ersichtlich ist, schwindet diese Reduktionskraft beim Ansäuern. Wird der Versuch statt mit Piperidin mit wasserfreiem Pyridin gemacht, so läßt sich keinerlei Reduktion der zugesetzten Farbstofflösung erzielen. Auch Piperidin, dem Versuch entsprechend lange erhitzt, reduziert die Farbstoffe nicht. Es besteht also die Möglichkeit, daß die Glucose eine Veränderung erfahren hat, oder daß eine aktive Verbindung zwischen dem Zucker und dem Piperidin gebildet worden ist. Da aber die Reaktionsprodukte auch nach wiederholtem Ausfällen stets piperidinhaltig sind, muß eine Verbindung von Piperidin mit einer aktiven Glucose-Form angenommen werden.

Zuerst wäre eine einfache Glucosidifizierung denkbar. Eine solche Piperidyl-1-glucose (I) verfügt aber kaum über beweglichen Wasserstoff. Die Formulierung als *N*-Glucosid erklärt zwar die relative Unbeständigkeit der Verbindung, gibt aber keinen Aufschluß über die Gründe der starken Reduktionsfähigkeit gegen MBl und PhIPh. Dagegen kann die organische Base im Sinne der Einwirkung anorganischer Basen auf den Zucker gewirkt haben, indem das Gleichgewicht der möglichen Glucose-Formen zugunsten der freien Aldehyd-Form verschoben wurde. Die Bindung an das Piperidin kann dann entweder sofort unter Enolisierung eintreten (II), oder es wird sich unter der Einwirkung der Base zuerst das Di-enol der Glucose bilden und dieses wird mit dem Piperidin reagieren (III). Es bleibt noch die Möglichkeit, daß sich zuerst das Glucose-hydrat IV bildet, welches mit Piperidin V gibt, aus welcher Verbindung sich leicht das Anhydrid III bilden kann.

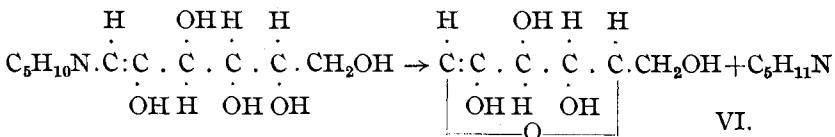


Wenn ein Di-enol vorliegt, so erklärt sich die besondere Reaktionsfähigkeit der Verbindung, besonders die Reduktion der Farbstoffe. Diese wirken dabei als H-Acceptoren, während das Di-enol zu Glucoson dehydriert wird.

Bei längerer Einwirkung hoher Temperaturen wird das 1.2-Di-enol-glucose-1-piperidid zerstört unter Bildung stark gefärbter Substanzen. Beim Ansäuern wird die Bindung zwischen Di-enol und Piperidin sofort unter Rückbildung des normalen Zuckers gesprengt.

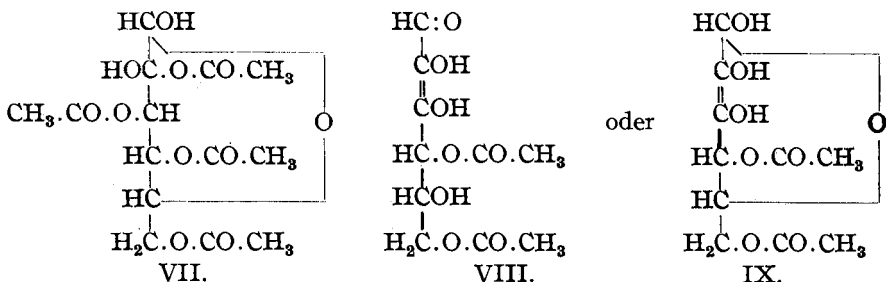
Reduzierende Di-enole mit Piperidin geben: Glucose, Fructose, Mannose, Galaktose, Lactose, Maltose. Indifferent verhalten sich: Saccharose, Raffinose, Stärke, Inulin, Cellulose, Laevoglucosan, α - und β -Methyl-glucosid. Inulin ist, im Gegensatz zu Stärke, in warmem Piperidin ziemlich leicht löslich. Die auffallend geringe Löslichkeit der Saccharose selbst in siedendem Piperidin läßt sich zur Trennung dieses Disaccharids von anderen Zuckern, besonders von Hexosen, benützen.

Während beim Erhitzen der wasserfreien Komponenten eine Bindung des Piperidins an den Zucker erfolgt, die ohne Änderung der aktiven Zucker-Form nicht spaltbar ist, gelingt die Darstellung der freien Di-enole beim Erwärmen der wäßrigen Lösung des Zuckers mit Piperidin. Dabei wird das intermediär gebildete 1.2-Di-enol-glucose-1-piperidid in Piperidin und 1.2-Di-enol-glucose-1.5-anhydrid zerlegt. Die Annahme eines Anhydrids ergibt sich aus der Beständigkeit der wäßrigen Lösung dieses Anhydrids gegen verdünnte Säuren, wie sie A. Kusun⁸⁾ beobachtet hat. Die Reduktionsfähigkeit des Piperidids erklärt sich demnach aus der Tatsache, daß beim Zusatz der wäßrigen Lösung des Farbstoffes die oben geschilderte Spaltung in Piperidin und das Anhydrid VI erfolgt.



Zuckermonocarbonsäuren oder deren Ester geben mit Piperidin keine Enole. Nun wird aber gerade die Ascorbinsäure über Zwischenformen dargestellt, die Ester einer 2-Ketosäure sind. Tatsächlich katalysiert Piperidin die Umlagerung von *d*-Glucosonsäure-methylester in *d*-Glucosaccharosonsäure außerordentlich stark. Um die Bedingungen dieser Umlagerung an einem einfacheren Derivat der Zucker kennen zu lernen, wurde die Umsetzung mit Piperidin an dem Tetraacetyl-glucosonhydrat studiert. Auch hier erfolgt eine sehr starke Aktivierung des Reduktionsvermögens, das auch in saurer Lösung eine gewisse Zeit erhalten bleibt, aber nach längerer Einwirkung der Säure abnimmt und fast ganz aufhört. Dies ist bei den Di-enolen aus den normalen Zuckern nicht der Fall, ganz im Einklang mit der Formulierung eines Di-enol-anhydrids der normalen Zucker. Aus dem Tetraacetyl-glucosonhydrat VII wird also ein 2.3-Di-enol gebildet worden sein, für welches zwei Möglichkeiten bestehen (VIII oder IX). Der neue Körper könnte als *d*-Gluco-ascorbinal bezeichnet werden. Es ist sehr interessant, daß der der *d*-Glucosaccharoson-

säure entsprechende Aldehyd im Grunde genau die gleiche Reduktionsfähigkeit gegenüber PhIPh zeigt, wie die Säure. Leider gelang es bisher nicht, die Substanz in kristalliner Form zu gewinnen.

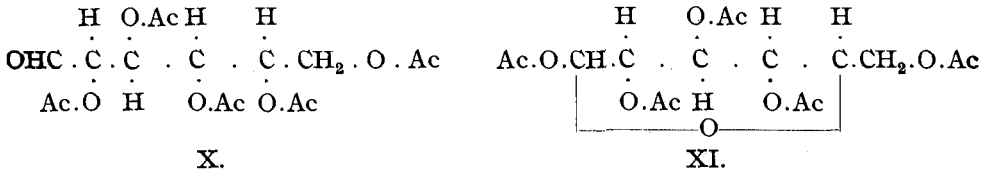


Es lag nahe, andere organische Basen auf ihre Wirkung als Enol-Bildner zu untersuchen. Von den angewandten Basen schieden Pyridin, Betain und Rhodanverbindungen aus. Sie haben keinerlei enolbildende Wirkung. Dagegen geben Verbindungen (Salze) des Guanidins in wässriger Lösung beim Erwärmen ebenfalls stark reduzierende Di-enole, deren Eigenschaften die gleichen sind wie diejenigen der mit Piperidin erhaltenen.

Die Behandlung von Acetyl-Verbindungen der Zucker ergab, daß Piperidin eine teilweise Abspaltung der Acetyl-Gruppen bewirkt, während eine Enolisierung erfolgt. Es kann sich demnach bei Pentaacetyl-Derivaten nur um eine Abspaltung der an den C-Atomen 1 und 2 befindlichen Acetyl-Gruppen handeln, bei Tetraacetyl-Verbindungen mit freiem reduzierenden Hydroxyl um Abspaltung der Acetyl-Gruppe am C-Atom 2.

Bemerkenswert ist die Feststellung, daß Anhydride der Hexosen, welche einen Anhydro-Ring zwischen dem Kohlenstoff-Atom 1 und einem zweiten, beliebigen C-Atom aufweisen, von Piperidin oder Guanidincarbonat nicht in die Enol-Form umgelagert werden. Selbst der doch sehr labile Anhydro-Ring des Briggschen Anhydrids wird durch Piperidin nicht geöffnet, was um so bemerkenswerter ist, als das Glucosan von Pictet als einziges Anhydrid der Glucose von einer wässrigen Piperidin-Lösung leicht aufgespalten wird.

Das Aldehydo-glucose-pentaacetat (X) gibt beim Kochen mit wässriger Piperidin-Lösung keine reduzierenden Stoffe, weder bei alkalischer, noch bei saurer Reaktion. Die Lösung wird braungrün und hellt sich beim Ansäuern etwas auf. Das Verhalten dieser Verbindung ist sonderbar genug, da doch die Acetylgruppen verseift werden müßten. Der Umstand, daß eine veresterte Aldehydo-glucose in piperidin-alkalischer Lösung keine reduzierenden Reaktionsprodukte gibt, eine in der Pyran-Ringform vorhandene Pentaacetyl-glucose (XI) aber leicht die Acetyl-Gruppen am Kohlenstoff 1 und 2 abspaltet und Glucose-dienol-acetat bildet, läßt den Schluß zu, daß die Acetyl-Gruppe am Kohlenstoffatom 2 in der Pentaacetyl-aldehydo-glucose sehr schwer von wässriger Piperidin-Lösung verseift wird, während dies bei dem gewöhnlichen Glucose-pentaacetat leicht geschieht. Die Abspaltung der Acetyl-Gruppe 2 ist aber für die Di-enol-Bildung notwendig. Die Ursache für das verschiedene Verhalten der Acetyl-Gruppen 2 in den beiden Verbindungen dürfte in sterischen Bedingungen zu suchen sein.



Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei der Einwirkung von Piperidin in wäßriger Lösung auf Zucker und Zuckerverbindungen die Zucker Enolisierung erleiden, wobei das Vorliegen der Cyclo-Formen der Zucker oder deren Verbindungen von maßgeblicher Bedeutung ist. Sterische Bedingungen sind die Ursache für diese Abhängigkeit. In diesem Zusammenhange sei auf die von Ohle entwickelten Theorien über die sterischen Verhältnisse an den Kohlenstoff-Atomen 1 und 2 der Zucker hingewiesen.

Auf diesem Gebiet arbeite ich weiter.

Beschreibung der Versuche.

Glucose und Piperidin: 1g Glucose wird mit 10 ccm trockenem Piperidin in der Epruvette rasch zum Sieden erhitzt. Es erfolgt schnell Lösung und die Masse siedet heftig. Nach schneller Abkühlung wird mit Äther-Petroläther ein farbloser Sirup ausgefällt. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Äther-Petroläther riecht der Sirup immer noch nach Piperidin. In kaltem Wasser ist er gut löslich, die wäßrige Lösung zerfällt aber beim Kochen unter tiefgreifender Zersetzung des Zuckers. Die kalte wäßrige Lösung entfärbt außerordentlich schnell und stark eine wäßrige Lösung von PhIPh und von MBl. Diese Entfärbung ist reversibel, da sich beim Schütteln an der Luft die Blaufärbung wieder einstellt, beim Stehenlassen aber wieder verschwindet. Das Spiel läßt sich beliebig lange wiederholen. Die entfärbte Lösung wird nach Zusatz von Säure oder Alkalien sofort wieder blau und läßt sich dann nicht mehr entfärben. Säuert man vor Zugabe der Farbstoff-Lösung an, so erfolgt keine Entfärbung.

Wird reinste Glucose in der 10-fachen Menge Piperidin gekocht, so bleibt die Lösung vollkommen farblos. Wird nach raschem Abkühlen sauer gemacht, so zeigt die Lösung ein sehr starkes Reduktionsvermögen (RV) gegenüber PhIPh und MBl. Wenn man aber nach dem Abkühlen zuerst mit kaltem Wasser verdünnt und dann ansäuert, so ist das RV dieser Lösung 4-mal stärker als das der unverdünnten Lösung.

Erhitzt man äquivalente Mengen von Glucose und Piperidin, so wird die Lösung rasch gelb und braun. Erhitzt man Glucose mit der 2-fachen Menge Piperidin in absol. Alkohol, so erfolgt zwar Lösung und die Lösung bleibt farblos, aber sie zeigt nach dem Ansäuern kein RV.

Fructose und Piperidin: Reine, wasserfreie Fructose wird in der 10-fachen Menge Piperidin in der Wärme gelöst. Im Gegensatz zur Glucose erfolgt sofort nach dem Lösen Gelbfärbung und eine stürmisch verlaufende Reaktion unter Schäumen und Aufbrausen. Beim Ansäuern entsteht eine Trübung, die bei stark saurer Reaktion wieder verschwindet. Die schwach saure Lösung zeigt ein außerordentlich starkes RV. Setzt man zur Lösung einige Tropfen einer verd. Eisenchlorid-Lösung und säuert an, so bildet sich im Augenblick der Neutralisation eine intensive grünviolette Färbung, die

beim Ansäuern sofort in farblos umschlägt. Eine verdünnte Jod-Lösung wird ebenfalls schnell entfärbt. Die Ergebnisse der Einwirkung von reinem Piperidin auf verschiedene Zucker sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Zucker 0.1 g in 1 ccm Piperidin	Reduz. ccm PhIPh	FeCl ₃	Jod	Farbe	Löslich- keit
Glucose	64.0	+++	+	farblos	löslich
Glucose + Alkohol	—	—	—	„	„
Fructose	82.2	+++	+	gelb	„
Fructose + Alkohol	—	—	—	farblos	„
Mannose	57.5	++	+	„	„
Arabinose	26.0	+	+	„	„
Galaktose	60.8	+++	+	„	„
Galaktose + Alkohol	—	—	—	„	„
Maltose	124.0	+++	+	„	„
Lactose	12.0	+	+	„	schwer

In der Tabelle und in den folgenden Versuchen sind immer eine Lösung von 0.5 g Dichlor-phenol-indophenol in 1000 ccm Wasser und eine 0.01-n. Jod-Lösung gemeint.

Einwirkung von wäßriger Piperidin-Lösung auf Zucker.

Wenn nichts anderes angegeben ist, wurden bei den Versuchen 9-proz. Lösungen verwendet. Zu jedem Versuch kamen 50 ccm dieser Lösungen. Die Menge des zugesetzten Piperidins betrug 4 ccm. Die Lösungen wurden nach der Reaktion, falls sie bei höheren Temperaturen dargestellt wurden, sofort abgekühlt. Das Ansäuern erfolgte mit *n*/1-HCl, und zwar ganz vorsichtig bis zum Neutralpunkt, worauf noch drei Tropfen zugegeben wurden. Zur Bestimmung der Jod-Reduktion wurde mit Stärke-Lösung versetzt, angesäuert und mit 0.01-n. Jod titriert. Die Reaktion mit FeCl₃ wurde durchgeführt, indem einige Tropfen der verdünnten Eisenchlorid-Lösung zur Reaktionsflüssigkeit gegeben wurden, worauf sehr vorsichtig neutralisiert wurde, und zwar mit *n*/1-HCl. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Säuert man die mit Piperidin gekochte Lösung von *d*-Glucosamin mit Essigsäure an und gibt Phenylhydrazin zu, so fällt bereits nach kurzer Zeit in der Kälte Glucosazon aus. Schmp. 203°. Misch-Schmp. mit einem bei 204° schmelzenden Glucosazon: 204°.

Wenn man eine mit Piperidin behandelte Zuckerlösung in Wasser mit ganz wenig sehr verdünnter FeCl₃-Lösung versetzt, ansäuert und mit PhIPh-Lösung versetzt, so erfolgt keine Reduktion (Entfärbung) mehr. Eine enolisierte Zuckerlösung, die bereits mit PhIPh versetzt worden ist und sich entfärbt hat, wird bei Zugabe einer Spur FeCl₃ sofort blau und läßt sich dann nicht mehr entfärben. Wird eine enolisierte Zuckerlösung mit Bromwasser versetzt, so erfolgt durch diese Lösung keine Entfärbung mehr.

Alle Lösungen entfärben auch MBI, jedoch unterscheidet sich diese Reaktion von jener mit PhIPh, daß MBI ziehend entfärbt wird, während

Tabelle 2.

Zucker	Dauer der Einwirkung, Temperatur	Farbe vor dem Ansäuern	Reduziert ccm		Mit MBI in alk. Lösung	Mit FeCl ₃ im Neutralpunkt	Reduziert PhIPh 24 Stdn. nach dem Ansäuern
			PhIPh	Jod			
Glucose	1 Min. 100°	gelb	110	29	entf.	grünviolett	99
Glucose	3 Stdn. 20°	gelb	0	0	0	0	0
Glucose	3 Min. 100°	braun	117	26	entf.	grünviolett	122
Glucose	7 Tage 25°	gelb	46	27	0	grünviolett	28
Fructose	1 Min. 90°	gelb	67	31	entf.	grünviolett	22
Maltose	1 Min. 100°	gelb	207	77	entf.	grünviolett	206
Galaktose	1 Min. 100°	gelb	82	25	entf.	grünviolett	80
Glycerinaldehyd	1 Min. 100°	gelb	52	16	entf.	grünviolett	52
<i>d</i> -Glucosonsäure-methylester 0.36 g: 50 ccm Wasser ...	15°, 2 Min.	gelb	125	64	entf.	violett	76
Tetraacetyl-glucoson-hydrat 0.36 g: 50 ccm	40°, sofort gekühlt	gelb	119	69	entf.	braunviolett	4.2
<i>d</i> -Glucosäure	1 Min. 100°	farblos	0	0	0	0	0
<i>d</i> -Glucosäure- δ -lacton	1 Min. 100°	farblos	0	0	0	0	0
<i>d</i> -Glucosamin-HCl	1 Min. 100°	gelb	133	60	entf.	violett	87

dies mit PhIPh rasch und plötzlich geschieht. Die einmal entfärbte MBI-Lösung zeigt die Eigenschaft, beim Schütteln an der Luft wieder blau zu werden, aber bei ruhigem Stehenlassen wird sie wieder entfärbt. Dieses Spiel läßt sich beliebig lange wiederholen. Zusatz einer Spur von FeCl₃ oder von Bromwasser hebt diese Reduktionskraft irreversibel auf.

Interessant ist folgender Versuch, der die Umwandlung von *d*-Glucosonsäure-methylester in *d*-Glucosaccharosonsäure augenfällig zeigt: 1 g *d*-Glucosonsäure-methylester in 20 ccm Wasser wird mit PhIPh-Lösung versetzt. Die ursprünglich blaue Lösung wird wegen der sauren Reaktion des Esters sofort dunkelrot. Entfärbung erfolgt aber nicht. Setzt man zu dieser Lösung einige Tropfen Piperidin, so schlägt die Farbe sofort in tiefes Blau um und in der nächsten Sekunde wird die Lösung farblos. Diese Umlagerung erfolgt bei Zimmertemperatur und sie läßt sich auf die beschriebene Weise deutlich verfolgen. Wird *d*-Glucosonsäure-methylester in einem Gemisch von 9 Tln. absol. Alkohol und 1 Tl. trockenem Piperidin bei etwa 35° gelöst, so erhält man eine vollkommen farblose Lösung. Diese

reduziert sehr stark absolut alkohol. Lösungen von PhIPh und MBl. Wasser ist also zur Umwandlung nicht notwendig. Setzt man aber zu der farblosen Lösung des Esters im Piperidin-Alkohol-Gemisch Wasser zu, so schlägt die Farbe sofort in Dunkelgelb um.

Zucker-acetate und Piperidin: β -*n*-Tetraacetyl-fructose wird in kaltem Wasser gelöst und dann Piperidin zugesetzt. Die Lösung wird beim Erhitzen gelb. Es wird sofort abgekühlt und die gelb gebliebene Lösung reduziert alkalisch sehr stark PhIPh und Jod. Nach dem Ansäuern, das starke Aufhellung der Farbe zur Folge hat, ist das Reduktionsvermögen verschwunden. Die FeCl_3 -Reaktion ist beim Neutralpunkt grün. Beim Ansäuern ist die Farbe lichtgelb.

1 g β -Pentaacetyl-galaktose wird in 6 ccm Piperidin in der Wärme gelöst. Es erfolgt starke Gelbfärbung und nach dem Abkühlen unter dem Wasserstrahl hellt sich die Farbe momentan auf. Erhitzt man wieder, so wird die Lösung von neuem dunkelgelb, um beim Abkühlen wieder aufzuhellen. Dies läßt sich beliebig lange wiederholen. Auch beim Zusatz von Wasser zur abgekühlten Lösung erfolgt eine starke Nachdunkelung.

Wird die Lösung in Piperidin nach dem Abkühlen angesäuert, so zeigt diese Lösung kein RV. Wird aber die abgekühlte Lösung vor dem Ansäuern mit Wasser verdünnt, so zeigt diese dann angesäuerte Lösung ein geringes RV gegen PhIPh. Die Reaktionen mit FeCl_3 sind immer negativ. Beim Ansäuern der wasserfreien Lösung erfolgt starkes Nachdunkeln und ein öliges Niederschlag fällt aus, der sich unter Aufhellen der Farbe bei stärkerem Ansäuern wieder löst. Ein gleiches Verhalten zeigt die β -Pentaacetylglucose.

Andere organische Basen: Wenn man Zuckerlösungen in den obigen Mengenverhältnissen mit Betain oder mit Rhodanverbindungen behandelt, so zeigen die Lösungen weder in alkalischer noch in saurer Lösung ein Reduktionsvermögen gegen Jod oder PhIPh. Es erfolgt auch keine Gelbfärbung unter den Bedingungen, wie sie bei den beschriebenen Versuchen angewandt wurden.

Zucker und Guanidincarbonat: Im Guanidincarbonat habe ich eine organische Base gefunden, welche genau wie Piperidin in wäßriger Lösung die Enolisierung der Zucker bewirkt. Es wurde je 50 ccm einer 9-proz. Zuckerlösung mit 2 g Guanidincarbonat versetzt und 2 Min. gekocht, bis die Farbe rein gelb war. Nach dem Ansäuern erfolgte stets Aufhellung zu fast farblosen Lösungen. Beim Versetzen einer Lösung von *d*-Glucosonsäure-methylester mit Guanidincarbonat wurde CO_2 abgespalten, wenn die Lösung zum Sieden erhitzt wurde. Die Lösung blieb aber vollkommen farblos. Das RV beweist, daß auch hier die Ohlesche Umlagerung in die Glucosaccharosonsäure eingetreten ist. Für alle Versuche gilt, daß eine einmal entfärbte Lösung durch Spuren von FeCl_3 wieder blau wird und dann nicht mehr entfärbt werden kann. Die Ergebnisse zeigt Tab. 3.

Zum Schluß sei noch eine andere Wirkung des Guanidincarbonats erwähnt. Wenn man Fructose mit Essigsäure-anhydrid erhitzt, so erfolgt nur langsame und unvollkommene Lösung des Zuckers und die Acetylierung verläuft sehr ungleichmäßig. Gibt man aber zu dem Reaktionsgemisch etwas Guanidincarbonat, so erfolgt die Lösung und Acetylierung schnell und gut.

Tabelle 3.

Zucker	Reduziert ccm		Reaktion mit FeCl ₃
	PhIPh	Jod	
Glucose	47.5	16.0	positiv
Fructose	120.0	77.5	stark positiv
Tetraacetyl-glucosonhydrat	300.0	182.0	„ „
<i>d</i> -Glucosonsäure-methylester, 0.36 g in 50 ccm Wasser.....	124.0	66.0	„ „
Galaktose	90.0	34.0	positiv
Maltose	301.0	60.0	„
<i>d</i> -Gluconsäure	—	—	—
<i>d</i> -Gluconsäure- δ -lacton	—	—	—
Glycerin-aldehyd	40.0 ¹	18.0	positiv
Saccharose	—	—	—
Lactose	32.0	11.5	positiv

213. D. Vorländer: Über die Polymorphie der kristallinen Flüssigkeiten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 24. April 1937.)

Die Grundlage jeder chemischen Strukturlehre von der Außenwirkung der Molekeln, von der Addition und Assoziation, liegt in der Feststellung der Existenz isomerer Addukte und polymorpher Krystallformen. Die ersten Beispiele für die Isomerie der Addukte aus verschiedenartigen Molekeln fand ich in den Verbindungen des Dibenzal-acetons mit Bromwasserstoff¹). Den damals als stabile, farblose Addukte der Art B gekennzeichneten Verbindungen entsprechen etwa die festen Krystalle und den isomeren lockeren Addukten der Art A die kristallin-flüssigen Phasen, die mit den festen Krystallen aus der gleichen Substanz hervorgehen²). Für die Additions-Isomerie gleicher Molekeln haben wir somit das große Gebiet der Polymorphie fester und flüssiger Krystalle vor uns, von denen das der festen Krystalle längst von allen Seiten durchforscht ist, während das der kristallinen Flüssigkeiten bislang mißtrauisch betrachtet wurde. Jedoch, die Vielgestaltigkeit von Substanzen in kristallin geschmolzenem Zustand ist eine Tatsache, an der man nicht vorbeigehen kann.

Für die Polymorphie im kristallin (kr.) festen Zustand zeigt sich ein Blickpunkt auf Grund der schönen Forschungen von C. Weygand³); die Mannigfaltigkeit ist allerdings übermäßig groß und die Begründung einer chemischen Strukturlehre über das Auftreten einzelner bestimmter

¹) B. **36**, 1470 [1903] (mit Mumme); **36**, 1528 [1903] (Hayakawa); **37**, 1644 [1904] (Tubandt); **37**, 3364 [1904] (Siebert); A. **341**, 1 [1905]; **345**, 155 [1906]; B. **56**, 1150, 1153 [1923] (Eichwald); **56**, 1229 [1923] (Wolferts); **58**, 120 [1925].

²) Ztschr. Kristallogr. [A] **79**, 63 [1931].

³) B. **57**, 413 [1924]; **59**, 2247 [1926]; **60**, 2428 [1927]; **62**, 562, 2603 [1929]; **65**, 694 [1932]; **68**, 227, 1825, 1839 [1935]; A. **469**, 230; **472**, 143 [1929]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 304 [1932]; **224**, 265 [1935]; Ztschr. angew. Chem. **49**, 243 [1936]; Ztschr. ges. Naturwiss. **1937**, 404.