

Über die Constitution des Traubenzuckers

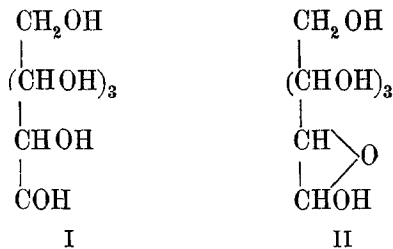
von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 9. Mai 1889.)

Die Dextrose wird in der Regel als fünfsäuriger Aldehydalkohol betrachtet; ausser dieser Ansicht besteht noch eine zweite, nach welcher der Traubenzucker ein inneres Anhydrid des siebensäurigen Alkohols wäre, welche Vorstellung meines Wissens zuerst von Fittig aufgestellt in neuerer Zeit besonders von Follens befürwortet worden ist.



Unter der Voraussetzung, dass dieses Anhydrid unter Umständen Wasser aufnehmen und in den siebensäurigen Alkohol übergehen, dieser dann aber unter neuerlichem Wasserverlust in einen Aldehyd der Formel I verwandelt werden könne, lassen sich die Reactionen des Traubenzuckers, bei welchen er als Aldehyd functionirt, auch auf Grund der Formel II erklären und desshalb kann auch das Verhalten der Dextrose gegen Phenylhydrazin streng genommen keinen Beweis für die Formel I abgeben.

Die erwähnte Umlagerung ist selbstverständlich nur möglich, wenn die am Endkohlenstoff angenommene Hydroxylgruppe leicht

reactionsfähig ist. Damit ist aber ein Anhaltspunkt gewonnen, zwischen den strittigen Formeln der Dextrose zu entscheiden. Das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Pentabenzoylderivat der Dextrose kann, wenn es analog der Formel I constituirt ist, alle Functionen des Aldehyds üben, es kann in eine pentabenzoylirte Gluconsäure, in die fünffachbenzoylirte Dextrose-Phenylhydrazinverbindung übergehen. Dieselben Reactionen sind auf Grund der Formel II nicht denkbar, die Entstehung einer Hydrazinverbindung oder einer Carbonsäure sind nur unter Abspaltung von Benzoyl möglich; es musste also die Einwirkung von Phenylhydrazin, sowie die Oxydation entscheiden können, welche Constitution dem vollständig benzoylirten Traubenzucker und darum auch dem Traubenzucker selbst zukommt.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Der in Alkohol gelöste oder in Äther suspendirte Traubenzuckerester wird von Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur selbst bei wochenlangem Stehen so gut wie nicht verändert. Rasch erfolgt Reaction in Benzollösung. Das in der eben nothwendigen Menge warmen Benzols gelöste Benzoat mit dem halben Gewicht Phenylhydrazin versetzt, fällt beim Erkalten nicht mehr aus, dafür scheiden sich allmählig hübsche dünne Prismen ab, die nach einigen Tagen sich nicht mehr vermehren und dann regelmässig den vierten Theil des angewendeten Esters wiegen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden sie vollständig farblos und schmelzen dann bei 169° . Sie sind zweifellos das schon von E. Fischer¹ dargestellte Benzoylphenylhydrazin, wie, abgesehen von ihren Eigenschaften, ihre Zusammensetzung zeigt.

0·2195 g gaben 27 cm³ N bei 22° und 721 mm.

0·1650 g gaben 0·4421 g CO₂ und 0·0929 g H₂O.

	Gefunden	Berechnet für (C ₇ H ₅ O)N ₂ H ₂ Ch ₅
C	— 73·07	73·58
H	— 6·25	5·65
N	13·19 —	13·20

¹ Liebig's Annalen 190, 126.

Die von den Krystallen getrennte Benzollösung schied beim langsamen Eindunsten noch klein wenig der beschriebenen Benzoylverbindung ab, und trocknete dann zu einem gelben Syrup ein, der in Benzol, Alkohol, Äther sehr leicht, nicht in Ligroin löslich war, und der allen Versuchen, Krystallisation zu erreichen Widerstand leistete.

Beim Erwärmen einer Eisessiglösung von Benzoyltraubenzucker und Phenylhydrazin im Wasserbade tritt bald Gelb-, dann Dunkelfärbung ein und nach einstündigem Erhitzen ist ein dünner Syrup entstanden, der, durch Abdestilliren concentrirt, reichliche Mengen von unverändertem (wiedergebildetem?) Benzoësäureester abscheidet, dann wiederum ein Harz, das nach Ansehen und Löslichkeitsverhältnissen identisch mit jenem ist, das in der Benzollösung entstanden ist. Der wiedergewonnene Ester hatte den richtigen Schmelzpunkt und wurde analysirt.

Wird der erwähnte dünne Syrup mit Wasser verdünnt, fallen reichliche Mengen eines mit dem früheren gleich aussehenden Harzes aus. Um wenigstens eine annähernde Vorstellung von der Natur desselben zu erhalten, wurde es mit Äther extrahirt und dann aus benzolischer Lösung durch Ligroin in zwei Fractionen ausgefällt und diese nach dem Trocknen im Vacuum analysirt. Da das Harz in Alkohol und Äther sehr leicht löslich war, konnte es erhebliche Mengen unveränderter Substanz nicht enthalten.

0·1406 g gaben 0·3566 g CO₂ und 0·0645 g H₂O.

0·2058 g gaben 2·8 cm³ N bei 20° und 728 mm.

0·1294 g gaben 0·3304 g CO₂ und 0·0573 g H₂O.

	Gefunden		
C	69·16	—	69·63
H	5·09	—	4·98
N	—	1·55	—

Diese Zahlen sprechen zweifellos dafür, dass ein normales Phenylhydrazinderivat nicht vorliegt noch weniger ein Phenylbenzoylglucosazon. Dass diess gefundene Percentverhältniss annähernd jenem gleichkommt, dass sich für eine Substanz berechnet, die aus 2 Mol. des Esters unter Abspaltung von 2 Benzoyl mit 1 Mol. Phenylhydrazin entstehen könnte, sei nur nebenher erwähnt.

Schliesslich wurde die Einwirkung in Benzollösung in der Art abgeändert, dass die zur genauen Neutralisation des Phenylhydrazins nothwendige Menge Eisessig zukam und dann etwa 1 Stunde im Wasserbade erwärmt wurde. Die wiederum dunkelrothgelb gefärbte Masse schied beim Verdunsten und diesmal sehr beträchtliche Mengen von Benzoylhydrazin, erhebliche Mengen des gelben Harzes und ausserdem noch sehr kleine Quantitäten eines in Alkohol sehr leicht löslichen Körpers ab, der bei 120° schmilzt, die aber zur genaueren Untersuchung nicht hinreichten.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin hat demnach keinerlei Anhaltspunkt dafür gegeben, dass das Glucosepentabenzooat als fünffach benzoylirter Aldehyd reagirt.

Oxydation des Pentabenzooats. Die Eisessiglösung des Esters wird von oxydirenden Agentien in der Kälte sehr schwierig, in der Hitze etwas leichter angegriffen, ganz auffallend träger als eine Lösung von Traubenzucker. Als annähernd äquivalente Mengen von Dextrose und dem Benzoësäureäther in Essigsäure von 70 Percent gelöst und Essigsäure allein mit Kaliumpermanganat vermischt wurden, entfärbte die Ätherlösung nur eben merklich rascher wie die Essigsäure, während Dextrose rasch reducirte.

4 g Traubenzuckerpentabenzooat in 100 Eisessig gelöst und mit so viel einer fünfprocentigen Chamäleonlösung vermischt, als zur Bildung einer Carbonsäure nöthig ist, zeigten nach 24stündigem Stehen keine Farbenänderung, und erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 60° war Entfärbung eingetreten. Wasser fällte über 3 g einer krystallinischen Masse, die unveränderter Ester war, das Filtrat von dieser wurde mit Äther wiederholt ausgeschüttelt, der Äther mit Sodalösung geschüttelt, und hierauf abdestillirt, wodurch neue Mengen unveränderten Esters gewonnen wurden. Die Sodalösung angesäuert und mit Äther extrahirt, lieferte nur kleine Mengen einer Säure, die Benzoësäure war. Die Entstehung einer pentabenzoylirten Gluconsäure konnte also nicht constatirt werden.

Mit demselben Misserfolg ist die Oxydation mit Chromsäure und Salpetersäure in Eisessiglösung beim Kochen versucht worden, mit dem einzigen Unterschiede, dass dabei sehr erhebliche Mengen

von Benzoësäure entstanden, und die bedeutenden Mengen der ätherlöslichen neutralen Substanzen nicht unverändertes Pentabenzoat, sondern, wie leichtere Löslichkeit in Äther und Alkohol, niedrigerer Schmelzpunkt und die Analyse zeigten, sauerstoffreichere Verbindungen waren. Auch hier war alles Suchen nach einem Körper von den voraussichtlichen Eigenschaften der Pentabenzoylgluconsäure vergeblich.

Die beschriebenen Thatsachen machen es sehr unwahrscheinlich, dass die pentabenzoylirte Dextrose ein Aldehyd ist; diess zugegeben ist auch die Aldehydnatur der Dextrose zum mindesten für jene Verhältnisse, unter welchen sie benzoylirt worden ist, zweifelhaft, und die von Tollens befürwortete Formel wahrscheinlicher geworden, da die Ketonformel, an die noch zu denken wäre, aus vielen Gründen nicht annehmbar ist.

Nachdem aber doch nicht bestritten werden kann, dass die Dextrose in manchen ihrer Reactionen sich als Aldehyd verhält, ist die Annahme eines Überganges der zwei Formen in einer oder der anderen Richtung unabwendbar.

Es sei daran erinnert, dass für Umlagerungen der Dextrose übrigens auch die eigenthümliche optische Eigenschaft der Birotation spricht, und schon vor langer Zeit das Birotiren durch die Annahme eines Überganges von krystallisirter Dextrose in eine amorphe Modification erklärt worden ist, eine Interpretation, die insolange nichts besagt, so lange nicht ausgesprochen ist, was die amorphe Modification sein soll.

Bei derartigen Betrachtungen scheint es nothwendig zu erinnern, dass die sogenannte krystallwasserhaltige Dextrose $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ genau die Zusammensetzung des siebensäurigen Alkohols besitzt und es nichts weniger wie ausgemacht ist, dass sie eine Krystallwasserverbindung sein müsse. Im Gegentheil macht die Beobachtung von Soxhlet, von deren Richtigkeit ich mich überzeugen konnte, dass wasserfreier Traubenzucker in Wasser gelöst bei raschem Verdunsten wieder krystallwasserfrei auskrystallisirt, die Existenz von Krystallwasser in dem sogenannten Hydrat der Dextrose recht zweifelhaft. Die hier niedergelegten Betrachtungen mussten an Berechtigung gewinnen, wenn es gelang, die Dextrose mit ein und demselben Agens unter verschiedenen Verhältnissen verschieden in Reaction zu setzen. Zu

diesem Behufe sind krystallwasserhältige, sowie krystallwasserfreie Dextrose in der verschiedensten Richtung untersucht worden, doch waren die meisten Versuche ganz ohne Erfolg, so dass es zwecklos wäre, sie auch nur zu erwähnen. In einer Richtung konnte aber mit aller Bestimmtheit ein differentes Verhalten des Zuckers constatirt werden.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dextrose.

E. Fischer¹ hat die schon bekannte Phenylhydrazinverbindung der Dextrose durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine heiss bereitete, dann wieder kalt gewordene Lösung von Traubenzucker gewonnen. Ich habe versucht, ob nicht kalt bereitete Auflösungen der wasserfreien und der wasserhältigen, ob weiter die nicht aufgelösten, sondern blos in Wasser suspendirten zwei Arten der Dextrose mit Phenylhydrazin in verschiedener Art in Reaction zu treten vermögen. Eine grosse Zahl von Einzelversuchen, bei denen alle erdenklichen Abänderungen vorgenommen wurden, haben zwar eine Regelmässigkeit des Reactionsverlaufes nicht erkennen lassen, aber gezeigt, dass zwei isomere Dextrosephenylhydrazinverbindungen existiren, von denen jene, die schon Fischer beschrieben hat, merkwürdiger Weise seltener entsteht, als die zweite bisher nicht bekannte. Bei allen Versuchen kamen auf zwei Theile Dextrose ein Theil Wasser und zwei Theile Phenylhydrazin. Es zeigte sich, dass die Reaction unmittelbar nach dem Vermischen erfolgt, da suspendirter Zucker weit rascher aufgelöst wird, als von derselben Wassermenge allein. Das Erstarren der Lösung hängt hauptsächlich von der Concentration ab, es tritt in geschlossenen Gefässen langsamer ein als in offenen, an freier Luft langsamer als über Schwefelsäure. Unter 20 Versuchen erstarrte schliesslich blos einmal der Syrup gelatinös, sonst stets krystallinisch.

Nach dem sehr sorgfältigen Verreiben mit Äther wurde filtrirt, dann auf poröse Platten gestrichen und erst die trockene Masse aus Alkohol umkrystallisirt.

In der weitaus grössten Mehrzahl der Fälle schied sich beim Erkalten der Alkohollösung eine gelatinöse Masse ab, die aus

¹ Berl. Ber. 20. 824.

ei- bis kugelrunden amorphen Gebilden bestand, und in derselben Form bei wiederholtem Umkrystallisiren aus wenig absolutem Alkohol immer wieder ausfiel. Aus viel verdünnterer Lösung scheiden sich aber weise glänzende Nadeln von oft beträchtlicher Länge ab, die mit der amorphen Substanz in Berührung gebracht letztere in ein dichtes Haufwerk von Krystallen umwandeln, wozu aber in der Regel tagelange Einwirkung nothwendig ist.

Sowohl die amorphe, wie die krystallisirte Substanz haben über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung des Dextrosephenylhydrazins.

1. 0·1251 g amorphe Substanz gaben 0·2440 g CO₂ und 0·0720 g H₂O
2. 0·1935 g amorphe Substanz gaben 18·2 cm³ feuchte N bei 19° und 729 mm.
3. 0·1632 krystallisirte Substanz gaben 0·3187 g CO₂ und 0·0999 g H₂O

	Gefunden			Berechnet für C ₆ H ₁₂ O ₅ N ₂ HCbH ₅
	1	2	3	
C	53·17	—	53·25	53·33
H	6·39	—	6·80	6·67
N	—	10·43	—	10·37.

Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht, ebenso in heissem schwieriger in kalten Alkohol, nicht in Äther löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Äther gefällt, es fallen dabei regelmässig amorphe Kügelchen aus. Ganz reine wiederholt umkrystallisirte Substanz kann tagelang dem Lichte ausgesetzt werden, ohne sich zu verändern, während unreine sehr bald gelb bis braun wird und verharzt. Mit eisessigsäurem Phenylhydrazin in wässriger Lösung erwärmt scheiden sich alsbald die charakteristischen Nadelchen des Phenylglucasazons aus, dessen Schmelzpunkt bei 206° beobachtet wurde, in concentrirter kalter Salzsäure löst sich reine Substanz nahezu farblos aus, nach kurzer Zeit scheidet sich dann salzsaures Phenylhydrazin ab, kurz die Eigenschaften stimmen völlig mit der Beschreibung von E. Fischer. Dagegen liegt der Schmelzpunkt viel niedrigerer. Fischer gibt ihn mit 144—145° an, ich fand ihn in der Regel bei 115—116°, häufig auch etwas niedriger, in einigen Fällen auch etwas höher bei 117—118°, darüber hinaus aber niemals.

Unter diesen Umständen wäre es gewagt gewesen, diese Phenylverbindung von der Fischer'schen zu unterscheiden, der

Differenz im Schmelzpunkt hätte ja auch ein Druckfehler zu Grunde liegen können, wenn ich nicht einige Male und zum Glück auch beim allerersten Versuch eine zweite Verbindung beobachtet hätte, die nicht nur im Schmelzpunkt, sondern auch sonst erheblich verschiedene Eigenschaften zeigte. Bei jenem schieden sich schon beim ersten Umkrystallisiren neben amorphen grossen Kugeln, zarte Krystallaggregate ab, die nach nochmaligem Umlösen vollständig homogen aussahen, und bei 144—146° sich verflüssigten. Dieselben sehr charakteristischen Krystallisationen vermochte ich dann zwei- bis dreimal aus den alkoholischen Mutterlaugen der früher beschriebenen Modification abzusecheiden, alle Versuche, sie durch Abänderung der Bildungsverhältnisse in grösserer Menge oder gar als Hauptproduct zu gewinnen, blieben aber ohne Erfolg. Da aus der Beschreibung von Fischer nicht sicher hervorgeht, ob die von ihm erwähnten „zarten Krystalle“ analysirt wurden, habe ich die Verbindung verbrannt und dieselben Zahlen erhalten, wie bei der früher beschriebenen.

0·1021 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0·1998 g CO₂ und 0·0554 g H₂O.

	Gefunden	Berechnet
C	53·36	51·33
H	6·01	6·67.

Die Substanz enthält Stickstoff, sie gibt mit eisessigsäurem Phenylhydrazin erwärmt Phenylglucosazon, über ihre Natur kann also kein Zweifel sein.

Die charakteristischen Unterschiede der zwei Modificationen des Dextrosephenylhydrazins, von welchen ich die bei 144—146° schmelzende mit α , die bei 115—116° schmelzende mit β bezeichnen will, sind, abgesehen vom Schmelzpunkte: Die α ist in heissem Alkohol schwerer löslich, und fällt stets krystallinisch in kleinen matten Kryställchen aus, die unter dem Mikroskop als unregelmässige Tafeln erscheinen, die β -Modification ist leichter löslich, aus sehr concentrirter Alkohollösung fällt sie immer amorph aus, krystallisirt bildet sie lange, weiche Nadeln.

Die Existenz zweier isomerer Verbindungen von Dextrose mit Phenylhydrazin ist somit zweifellos, beide entstehen aus der Dextrose durch Austritt von einem Sauerstoffatom, ein Vorgang, der nur unter der Annahme erklärt werden kann, dass die

Dextrose in verschiedenen Formen reagirt unter welchen einmal das innere Anhydrid, das andere Mal der Aldehyd oder sieben-säurige Alkohol in Betracht kommen.

Welcher dieser Formen die eine oder die andere Modification des Hydrazins zugehört, ist noch unsicher, vielleicht führen Versuche, die im Gange sind, zu einem Resultat. Die bisher ausgeführten haben anstatt Aufschluss zu geben, die Complication noch vermehrt. Da es wahrscheinlich war, dass wasserfreie Dextrose ($C_6H_{12}O_6$) bei höherer Temperatur keinerlei Umlagerung geneigt sei, wurde sie ohne Wasserzusatz mit dem gleichen Gewicht Phenylhydrazin erwärmt. Schon nach ein und einhalbstündigem Erwärmen war klare Lösung eingetreten, die nach dem Erkalten in der gewöhnlichen Art durch Waschen mit Äther und Umkrystallisiren aus Alkohol weiter verarbeitet wurde. Die Hauptmenge des Hydrazins war die β -Modification, die alkoholischen Mutterlaugen schieden aber reichlich die charakteristischen Formen des α -Hydrazins ab; man kann sich, wenn die wasserfreie Dextrose als einheitlich angenommen wird die gleichzeitige Bildung beider Substanzen wohl nur derart erklären, dass Wasser, das durch Reaction der krystallwasserfreien Dextrose mit Phenylhydrazin gebildet, von unverändertem Traubenzucker aufgenommen wurde, und dann die zweite Modification der Glucose entstanden ist, die dann mit Phenylhydrazin erst wieder in Umsetzung kam. Dafür dass die Phenylhydrazinverbindungen durch Umlagerung in einander übergehen, konnte nicht der geringste Anhaltspunkt beobachtet werden.

Da, wie schon erwähnt, auch die β -Modification in Phenylglucosazon übergeht, ist die Constitution der anhydridartigen Form des Traubenzuckers ausser Zweifel, sie muss ein α -Anhydrid sein, wie es die Eingangs ersichtliche Formel II ausdrückt.

Die Existenz zweier Glucosemodifikationen macht es unausweichlich, den sieben-säurigen Hexanalkohol zum mindesten als Übergangsform anzunehmen.

Dadurch gewinnen eine Reihe von Vorstellungen, bei welchen dieser und andere sieben-säurige Alkohole in ätherartigen Verbindungen angenommen werden, an Berechtigung.

Hat doch Fittig den Rohrzucker als eine Verbindung erklärt, die aus der sieben-säurigen Glucose und der sieben-säurigen

Laevulose unter Austritt von 3 Mol. Wasser entstanden ist, eine ähnliche Constitution nimmt E. Fischer für den Milchzucker an, Habermann hat ganz analoge Annahmen für manche Glucoside gemacht.

Daran anknüpfend sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, dass auch andere Zucker als die Dextrose, so der Milchzucker, die Maltose, in ihren sogenannten Krystallwasserbindungen nicht Krystallwasser enthalten, sondern äthylidenglycolartige Körper sind, eine Anschauung, die dem bekannten Verhalten der Zucker in keiner Weise widerspricht.

Bei dieser, sowie bei der vorhergehenden Untersuchung bin ich von Herrn D. Wiegmann auf das eifrigste unterstützt worden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.
