

## Zur Kenntniss der Glycose

von

Dr. Ferdinand v. Arlt.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1901.)

Skraup<sup>1</sup> und Königs<sup>2</sup> haben, der erste bei dem Benzoesäure-, der zweite bei dem Essigsäure-Pentacetat der Glycose die Beobachtung gemacht, dass der fünffach acidylierte Zucker keine Aldehydeigenschaften zeigt, denn er ist gegen Oxydationsmittel sehr widerstandsfähig und reagiert nicht mit Phenylhydrazin. Dieses indifferente Verhalten lässt die Möglichkeit offen, dass die Glycose bei diesen, sowie auch bei anderen Reactionen nicht als Aldehyd, sondern als ein isomeres Anhydrid eines siebensäurigen Alkohols reagiert habe.

Diese Frage könnte entschieden werden, gelänge es, in der Glycose, beziehlich ihren Estern, das Sauerstoffatom, welches entweder im Carbonyl oder anhydridartig gebunden ist, in Reaction zu setzen, etwa gegen zwei Chloratome auszutauschen und die Stellung des Chlors festzustellen.

Bei der Glycose selbst ist voraussichtlich ein glatter Reactionsverlauf nicht zu erwarten, eher aber von den Estern. Freilich hat Königs schon angegeben, dass die Pentacetylglucose mit Phosphorpentachlorid, an welches zunächst zu denken war, in der Kälte nicht reagiert, in der Hitze aber nicht krystallisierende Producte liefert.

Es hat sich nun herausgestellt, dass Phosphorpentachlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei 0° und ohne

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1889, 401.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 1889, 1464 und 2207.

tiefere Zersetzung einwirkt, wenn man Aluminiumchlorid zuzügt. Die hierbei entstehende Substanz, die etwas umständlich rein zu erhalten ist, deren Krystallisation aber keine ungewöhnlichen Schwierigkeiten bereitet, hat dieselbe Zusammensetzung wie die Acetochlorhydrose, welche nach Colley aus Glycose bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht. Da sie auch manche für diese Substanz angegebenen Eigenschaften, insbesondere ein sehr ähnliches spezifisches Drehungsvermögen besitzt, besteht vielleicht Identität. Man könnte dann diese bisher noch niemals gut krystallisiert erhaltene Substanz, die bei der Synthese von Glycosiden eine Rolle spielt, un schwer völlig rein erhalten.

Die Reaction zwischen Glycosepentacetat und Phosphor-pentachlorid verläuft daher ganz anders, als wie vorausgesetzt wurde; es wird nicht der Carbonyl-, beziehungsweise Oxyd-sauerstoff durch Chlor ersetzt, sondern eine Acetoxylgruppe.

Nimmt man statt 1 Molecül Pentachlorid  $2\frac{1}{2}$  Molecüle, so bleibt auch bei längerem Stehen mehr wie die Hälfte des Chlorids ungelöst. Man kann deshalb annehmen, dass eine der fünf Acetoxylgruppen beweglicher ist als die anderen.

Wird die vermuthete Acetochlorhydrose in Eisessig gelöst mit einem Gemische von Zinkstaub und Eisenpulver gelinde erwärmt, so wird sie langsam entchlort.

Man erhält so in sehr guter Ausbeute eine bei  $131^{\circ}$  schmelzende Verbindung, die mit Ausnahme von Ligroin und Äther in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Sie wird entweder aus heißem Äther umkrystallisiert oder aus der Benzollösung durch Äther gefällt. Sie reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

Die Elementaranalysen und besonders die Acetylbestimmungen gaben Zahlen, welche recht gut zu einer pentacetylierten Hexose passen, nicht aber für die erwartete Tetracetylmethylpentose; es scheint also, dass das Chlor etwa mit Zinkacetat in Reaction getreten und durch Acetoxyl wieder ersetzt worden ist. Jedenfalls ist aber die ursprüngliche Pentacetyldextrose nicht wieder entstanden.

Auch das Moleculargewicht 414 nach der Gefriermethode mit Eisessig und 442 nach der Siedemethode mit Äther stimmt

besser zu der Hexoseformel, berechnet 390, als zu der Methylpentoseformel, berechnet 332.

Endlich wurde die Acetylverbindung mit Schwefelsäure verseift und so der Zucker erhalten, der mit Phenylhydrazin Osazon gab, das bei 200° schmilzt, in der Löslichkeit mit dem Glucosazon übereinstimmt und dessen Stickstoffgehalt gleichfalls zu der Hexoseformel besser passt.

Man muss daher annehmen, dass aus der Acetochlorhydrose wieder ein Pentacetat entstanden ist. Nach dem Schmelzpunkte wäre dieses mit dem  $\alpha$ -Derivate von Franchimont<sup>1</sup> und Tanret<sup>2</sup> identisch, welches bei der Acetylierung der Glycose mit Natriumacetat entsteht und sich beim Erwärmen mit Anhydrid, das Chlorzink enthält, in das bei 111° schmelzende  $\gamma$ -Acetat umlagert. Danach ist das  $\gamma$ -Acetat die stabile, das  $\alpha$ -Derivat die metastabile Form.

Durch die Zwischenform der Acetochlorhydrose kann nach meinem Versuche die stabile Form aber in die metastabile umgewandelt werden.

Die weitere Untersuchung der Acetochlorhydrose, insbesondere das Chlor durch Wasserstoff, aber auch durch andere Reste, wie den des Phenylhydrazins, zu ersetzen, werden im hiesigen Institute von anderer Seite weitergeführt; ebenso sind Versuche im Gange, der Acetochlorhydrose ähnliche Verbindungen aus Galaktose und anderen Zuckern darzustellen.

### Experimenteller Theil.

Die Pentacetylglucose ist nach der Vorschrift, die Königs und Erwig<sup>3</sup> gegeben haben, dargestellt worden. Versuche, die Acetylierung statt mit Chlorzink mit concentrirter Schwefelsäure zu beschleunigen, gaben minder günstige Ausbeuten.

Was den Schmelzpunkt anbelangt, habe ich gefunden, dass ein ganz reines Präparat, welches, nicht zu langsam erhitzt, bei 111° schmilzt, bei allzu vorsichtigem Ansteigen der Temperatur bis um 5° niedriger schmelzen kann.

<sup>1</sup> Rec. trav. chim., 11, 106.

<sup>2</sup> Bull. (3), 12, 268.

<sup>3</sup> Berl. Ber., 22, 1464.

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids erfolgt folgendermaßen: 20 g Pentacetyl-glycose werden in 20  $cm^3$  trockenem Chloroform gelöst, in eine Kältemischung gestellt und hierauf 5 g frisch bereitetes Aluminiumchlorid und 12·5 g, also mehr als die für 1 Molecüle berechnete Menge Phosphorpentachlorid eingetragen.

Unter zeitweiligem Schütteln lässt man in der Kältemischung die Temperatur bis zur gewöhnlichen ansteigen. Die Hauptmenge des Pentachlorids und Aluminiumchlorids ist schon nach 24 Stunden verschwunden, der Rest erst nach einigen Tagen. Sonnenlicht befördert die Reaction, man muss aber vor zu starker Erwärmung schützen.

Fügt man zu der chloroformischen Acetatlösung Aluminiumchlorid allein oder Pentachlorid allein, geht keines von ihnen in Lösung.

Das Reactionsproduct wird mit Äther verdünnt, stark abgekühlt, Eisstücke eingetragen, rasch mit kleinen Mengen Eiswasser wiederholt geschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet; hierauf abdestilliert, der Rückstand wieder in trockenem Äther gelöst, abermals abdestilliert und hierauf in den Exsiccator über Schwefelsäure, Ätzkali und Paraffin gestellt. Von Zeit zu Zeit wird der Syrup mit Äther verdünnt und die anschließenden Krusten mit einem Glasstabe niedergestoßen.

Der Krystallbrei wird endlich abgesaugt, mit kaltem Äther gewaschen, unter öfterem Verreiben im Exsiccator getrocknet bis er ganz hart geworden und dann aus siedendem Äther umkrystallisiert. Beim Aufarbeiten der Mutterlaugen wird die Ausbeute auf 50% der Theorie gebracht.

Die reine Verbindung krystallisiert aus Äther in dicken Büscheln parallel gestellter Nadeln und schmilzt bei 72 bis 74°, ist in Alkohol, Äther, Essigäther und Chloroform leicht, in Benzol schwer, in Ligroin fast nicht löslich. Bei gelindem Erwärmen reduciert sie ammoniakalische Silber- und Fehling'sche Lösung.

Bei  $t = 20^\circ$  und  $c = 2$  ist in Chloroformlösung  $[\alpha]_D = +165\cdot76^\circ$ .

Für Acetochlorhydröse wird  $[\alpha]_D = +147^\circ$  angegeben. Da letztere Substanz nach dem von Colley angegebenen Verfahren noch niemals ganz rein erhalten worden ist, beweist die

Differenz im Drehungsvermögen nichts gegen die Identität beider Verbindungen.

Es ist aber bisher nicht gelungen, die nach den Colley'schen Angaben dargestellte Acetochlorhydrose durch Einimpfen mit den von mir dargestellten Krystallen zum Krystallisieren zu bringen.

Bei der Analyse zeigte sich, dass beim Kochen mit Salpetersäure, die Silber gelöst enthielt (1), dieselben Zahlen gefunden wurden wie nach Carius (2).

- I. 0·4013 g gaben nach (1) 0·1576 g AgCl.
- II. 0·4744 g gaben nach (1) 0·1854 g AgCl.
- III. 0·2567 g gaben nach (2) 0·0979 g AgCl.
- IV. 0·2022 g gaben nach (2) 0·0808 g AgCl.
- V. 0·1668 g gaben mit Bleichromat 0·2794 g CO<sub>2</sub> und 0·0802 g H<sub>2</sub>O.
- VI. 0·1505 g gaben mit Bleichromat 0·2526 g CO<sub>2</sub> und 0·0736 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_7ClO_5(C_2H_5)_4$	Gefunden					
		I	II	III	IV	V	VI
C .....	45·86	—	—	—	—	45·68	45·77
H .....	5·18	—	—	—	—	5·35	5·43
Cl .....	9·69	9·71	9·66	9·44	9·88	—	—

### Reduction.

20 g reine Acetochlorhydrose wurden in 1500 g Eisessig gelöst, dem etwas Anhydrid zugefügt war, und bei 50 bis 60° allmählich ein Gemisch von Zinkstaub und reducirtem Eisen eingetragen. Nach je etwa 8 Stunden wird von den abgeschiedenen Metallacetaten abfiltriert und dann das Eintragen fortgesetzt. In etwa 3 Tagen ist in einer mit Äther ausgeschüttelten Probe Chlor nicht mehr nachweisbar, wenn auch die Reduction, wie sich zeigte, noch nicht beendet ist. Man destilliert sodann im Vacuum ab, löst den Rückstand in Äther, wäscht einigemal mit Wasser, trocknet mit Glaubersalz und verfäbrt, um Krystallisation zu erhalten, im wesentlichen wie beim Chlorderivat angegeben ist.

Die schließlich erhaltenen Krystalle werden durch öfteres Umkrystallisieren aus heißem trockenen Äther von anhaftenden

chlorhaltigen Verunreinigungen befreit, wobei der Schmelzpunkt schließlich bei 131 bis 132° stehen bleibt. Auch durch Lösen in Benzol und Fällen mit Äther kann umkrystallisiert werden.

Die Verbindung ist in kaltem Äther schwer, leicht in heißem löslich, leicht in Chloroform, Benzol, Essigäther und Alkohol, schwieriger in Essigsäure und Anhydrid, nicht in Ligroin oder kaltem Wasser, spurenweise in heißem.

Sie reduciert bei gelindem Erwärmen Fehling'sche und ammoniakalische Silberlösung. Eine Phenylhydrazinverbindung darzustellen wollte nicht gelingen.

- I. 0·1426 *g* gaben 0·2588 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0702 *g* H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1866 *g* gaben 0·3364 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0929 *g* H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
C .....	49·49	49·16
H .....	5·48	6·43

Für eine Verbindung, die aus der Acetochlorhydrose durch Austausch von Cl gegen H (1), beziehlich gegen Acetoxyl entsteht (2), berechnen sich:

	(1)	(2)
C .....	49·49	50·58
H .....	5·64	6·05

Die Acetylbestimmung wurde durch Kochen mit  $\frac{1}{10}$  norm. Schwefelsäure und Zurücktitrieren mit  $\frac{1}{10}$  norm. Natronlauge ausgeführt.

- I. 0·2040 *g* mit 70 *cm*<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  Schwefelsäure gekocht, verbrauchten 97·50 *cm*<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  NaOH.  
 II. 0·2039 *g* mit 70 *cm*<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  Schwefelsäure gekocht, verbrauchten 95·78 *cm*<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  NaOH.  
 III. 0·2008 *g* mit 70 *cm*<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  Schwefelsäure gekocht, verbrauchten 95·62 *cm*<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  NaOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I	II	III
Acetyl .....	55·25	54·31	54·86

Für die Formel (1), beziehlich (2) berechnet sich:

$$\text{Acetyl} \dots\dots 51.8 \quad 65.00\%$$

Die vermeintlich durch Reduction erhaltene Verbindung ist also nach diesen Analysendaten durch Austausch des Chlors gegen Acetoxyl entstanden und wäre dem Schmelzpunkte nach identisch mit dem  $\alpha$ -Glucosepentacetat von Franchimont und Tanret.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, genauem Ausfällen mit reinem Ätzbaryt und Eindampfen im Vacuum entstand ein Syrup von nicht charakteristischem Geschmack, der mit Phenylhydrazin und Essigsäure nach kurzem Erwärmen ein Osazon in gelben Nadelchen abschied, die sich aus 50% Weingeist ohne Schwierigkeit umkrystallisieren lassen, in Wasser aber, sowie in starkem Alkohol äußerst schwer löslich sind.

Der Schmelzpunkt wurde übereinstimmend mit 200° ermittelt.

- I. 0.2307 g gaben 32.9  $cm^3$  N bei 20° und 731 mm.  
 II. 0.1252 g gaben 17.6  $cm^3$  N bei 22° und 731.5 mm.  
 III. 0.2590 g gaben 36.5  $cm^3$  N bei 19.2° und 734 mm.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{22}O_8N_4$	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{22}O_8N_4$
		I	II	III	
N .....	16.37	15.67	15.38	15.64	15.64

Das Osazon ist deshalb als Phenylglucasazon anzusprechen.