

Über die Heptacetylchlormaltose

von

Richard Foerg.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1901.)

Nachdem Herr A. Bodart im hiesigen Institute gefunden hatte,¹ dass Milchzucker, in unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigtem Essigsäureanhydrid suspendiert in eine Heptacetylchlorverbindung übergeht, habe ich analoge Versuche mit der Maltose begonnen. Ich theile sie heute schon mit, da E. Fischer und Armstrong² soeben über denselben Gegenstand berichtet haben und ich überdies durch äußere Umstände verhindert bin, die Arbeit fortzusetzen.

Wie im experimentellen Theile näher beschrieben ist, hat es keine Schwierigkeit, auf dem erwähnten Wege die Heptacetylchlormaltose krystallisiert und in recht guter Ausbeute zu erhalten.

Auch ihre Überführung in die Heptacetate des Methylmaltosids und Äthylmaltosids, welche beide Verbindungen sehr gut krystallisieren, geht auf dem von Königs und Knorr vorgezeichneten Wege recht glatt, dagegen gelang mir die Darstellung eines Acetylnitrats nicht. Bei dem von den genannten Chemikern für die Acetonitrose empfohlenen Verfahren konnte nur unverändertes Ausgangsmaterial isoliert werden.

Von besonderem Interesse ist, dass die von mir erhaltenen Verbindungen mit jenen, die E. Fischer und Armstrong

¹ Siehe Monatshefte für Chemie, 1901.

² Berl. Ber., 34, 2895 (1901).

beschrieben haben, nicht identisch, sondern nur isomer sind, wie aus den Schmelzpunkten bestimmt hervorgeht. Beim Acetylmethylmaltosid ist die Differenz allerdings keine sehr beträchtliche, die Verbindung von E. Fischer und Armstrong schmilzt bei 121 bis 122° (corr.), meine bei 125 bis 127° (uncorr.), bei der Acetochlormaltose ist sie aber so groß, dass über die Verschiedenheit Zweifel wohl nicht bestehen können. Denn die Heptacetylchlorverbindung von E. Fischer und Armstrong schmilzt bei 64 bis 66°, meine bei 118 bis 120°.

Diese Verschiedenheit ist umso bemerkenswerter, als die Darstellungsbedingungen doch nicht so sehr differieren. Die niedriger schmelzende ist durch Einwirkung verflüssigter Salzsäure auf Octacetylmaltose, die höher schmelzende durch Einwirkung von in Essigsäureanhydrid gelöster Salzsäure auf Maltose selbst entstanden. Da, wenn die Maltose selbst in die Reaction eintritt, der Eintritt von Chlor direct möglich ist, bei der Octacetylmaltose aber nur durch Verdrängung von Oxacetyl, mag vorläufig hierin der Grund der Isomerisierung gesucht werden.

Durch die Verschiedenheit zweier Heptacetylchlormaltosen wird auch wahrscheinlich, dass die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Acetochlorgalactosen von E. Fischer und Armstrong, beziehlich Skraup und Kremann, die bei 74, beziehlich 82° schmelzen, nicht identisch sind.

Da Fischer und Armstrong ihr Acetylchlormaltose in β -Methylglucosid verwandelt haben, könnte meine Verbindung α -Methylglucosid geben. Durch meinen Abgang aus dem Institute bin ich an der Vollendung solcher Versuche verhindert; sie werden von anderer Seite aber weitergeführt, obzwar positive Resultate zweifelhaft sind. Denn die Enzyme, welche voraussichtlich zur Hydrolyse von α -Methylmaltosid geeignet sein werden, hydrolysieren auch α -Methylglucosid leicht.

Experimenteller Theil.

Darstellung der Heptacetylchlormaltose.

45 g Maltose wurden in einem Bombenrohre mit 370 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen und dieses in einer Kälte-

mischung (bereitet aus Eis und Kochsalz, von -21 bis 22° C.) mit getrocknetem Salzsäuregas gesättigt. Sodann wurde die Bombe zugeschmolzen und unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach etwa 4 Stunden war die ganze Maltose in Lösung gegangen.

Nach dem Kühlen des Bombenrohrs wurde dasselbe geöffnet, durch einen trockenen Luftstrom das Salzsäuregas vertrieben und im Vacuum die Hauptmenge des überschüssigen Anhydrids abdestilliert. Zurück blieb eine braune sirupöse Flüssigkeit, welche beim Erkalten glasig erstarrte. Diese löste sich in absolutem Äther am Rückflusskühler sehr leicht auf und wurde dann heiß mit Ligroin (Siedepunkt 60 bis 70°) versetzt, wobei ein weißer amorpher Niederschlag ausfiel, welcher sich nach einiger Zeit zu einer klebrigen Masse absetzte. Die überstehende klare Flüssigkeit wurde abgegossen, der Niederschlag wieder in Äther gelöst, wieder mit Ligroin gefällt und derselbe Vorgang achtmal wiederholt. Die so erhaltene amorphe, zähe, weiße Masse (deren Schmelzpunkt sehr ungenau zwischen 60 und 80° liegt), wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, zerrieben und analysiert.

Besondere Schwierigkeiten machte anfänglich das Trocknen bis zur Gewichtsconstanz; sie war im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht zu erreichen, gelang aber in wenig Stunden bei einer Temperatur von 55° .

Die chlorhältige Substanz entsprach in ihrer Zusammensetzung einem Gemische von Octacetylmaltose und Heptacetylchloromaltose. Durch nochmalig oft wiederholtes Umfällen aus der ätherischen Lösung durch Ligroin wurde der Chlorgehalt noch mehr vermindert, und ganz dieselben analytischen Beobachtungen wurden gemacht, als eine Bombe zwei Wochen zugeschmolzen blieb, sonst aber gleich verfahren wurde. Bei dem letzten Versuche hatten aber die abgegossenen Gemische von Äther und Ligroin nach etwa einer Woche reichliche Mengen von schön ausgebildeten Krystallen abgeschieden, die bei neuerlichen Darstellungen beim Einimpfen sofort Krystallisation anregten.

Diese waren stark chlorhältig und zeigten den Schmelzpunkt 117 bis 120° .

Um den Körper umzukristallisieren, wurde er in Äther gelöst, mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt, diese wieder mit ein paar Tropfen Äther gelöst, mit den ursprünglichen Krystallen geimpft und mehrere Tage im Kühlen stehen gelassen. Allmählich setzten sich an den Wänden des Kolbens schöne große harte Krystalle an, und in Lösung bleibt nur sehr wenig.

Es gelingt auch, den Körper aus Äther allein wieder krystallisiert zu erhalten, wenn die heiß bereitete Lösung dann im Vacuum über Schwefelsäure langsam verdampft. Wird der Äther jedoch frei verdunsten gelassen, so fällt der Körper immer amorph aus. Der anfängliche Schmelzpunkt erhöhte sich in beiden Fällen auf 118 bis 120° und blieb dann constant. Die Elementaranalyse wurde nach Lippmann-Fleißner mit vorgelegtem Bleihyperoxyd ausgeführt und ergab stimmende Zahlen für Monochlorheptacetylmaltose.

- I. 0·2092 *g* Substanz gaben 0·0970 *g* H₂O und 0·3573 *g* CO₂.
 II. 0·1336 *g* Substanz gaben 0·0787 *g* H₂O und 0·2312 *g* CO₂.
 III. 0·2356 *g* Substanz gaben 0·0487 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{12}H_{14}O_3(OC_2H_3O)_7Cl$	I	II	III
C	47·63	47·32	47·19	—
H	5·39	5·15	6·02	—
Cl	5·42	—	—	5·06

Chloracetylmalzzucker bildet große, schon mit unbewaffnetem Auge sichtbare rhombische Blättchen.

Er dreht polarisiertes Licht nach links.

1·0594 *g* Substanz wurden in 35·9152 *g* trockenem Chloroform gelöst. Bei $t = 20^\circ$, $d = 1·467$ und $l = 10$ *cm* war $\alpha = -6·716^\circ$, somit:

$$[\alpha]_D = -159^\circ \text{ links.}$$

Eine Änderung des Ablenkungswinkels wurde auch nach längerer Zeit nicht beobachtet.

Bei neuerlichen Darstellungen wurde versucht Krystallisation durch Impfen zu erzielen, die fractionelle Fällung mit Ligroin aber zu unterlassen, doch ohne Erfolg.

Die Ausbeute an der Heptacetylchlormaltose war aus 20 g Maltose 10 bis 12 g.

Methylacetylmaltosid.

Hiebei verfuhr ich im wesentlichen nach den Angaben von Königs.¹ 5 g krystallisierter Acetochlormalzzucker wurden in der erforderlichen Menge Methylalkohol, d. i. 50 cm^3 kalt gelöst und mit 5 g frischbereitetem Ag_2CO_3 bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt.

Am Anfange der Einwirkung entwich Kohlensäure, als die Entwicklung derselben etwas nachgelassen hatte, wurde die Stöpselflasche in eine Schüttelmaschine eingespannt und das Schütteln unter zeitweiligem Lüften des Stöpsels so lange fortgesetzt, bis in einer herausgenommenen abfiltrierten Probe kein Chlor mehr nachweisbar war, was nach circa vierstündigem Schütteln eingetreten war.

Nun wurde vom gebildeten Chlorsilber und überschüssigen Silbercarbonat abfiltriert, das Filtrat, welches röthlich gefärbt war, mit Thierkohle gekocht und dann im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure der Methylalkohol verdunsten gelassen, wonach Krystallisation erfolgte.

Das zurückgebliebene Silbercarbonat wurde dann noch am Rückflusskühler mit Methylalkohol ausgekocht, filtriert und ebenfalls im Vacuumexsiccator stehen gelassen. Aus dem Theil schieden sich am meisten und am schönsten Krystalle aus.

Durch oftmaliges Umkrystallisieren aus möglichst wenig Methylalkohol erhielt man ein reines Product, welches scharf ohne vorheriges Sintern zwischen 125 und 127° schmilzt.

Durch längeres Erhitzen im Trockenschrank auf 100° sank der Schmelzpunkt auf 121 bis 125° und wurde unscharf.

Die Krystalle zeigten unter dem Mikroskop die Form von feinen länglichen Blättchen.

¹ Berl. Ber. 34, S. 966 (1901).

Die Ausbeute an dieser Substanz, welche sich als Chlor und aschenfrei erwies, betrug 2·3 g aus 5 g Acetochlormaltose.

Zur Analyse wurde dieselbe im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, und zu den Verbrennungen Substanz von verschiedenen Darstellungen genommen.

- I. 0·2560 g Substanz gaben im Bajonnetrohr 0·1431 g H₂O und 0·4720 g CO₂.
 II. 0·1818 g Substanz, nach Lippmann-Fleißner, gaben 0·1004 g H₂O und 0·3297 g CO₂.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{12}H_{14}O_8(OC_2H_3O)_7 \cdot OCH_3$	I	II
C	49·84	50·29	49·46
H	5·90	6·23	5·53

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab:

0·2784 g Substanz gaben 0·0916 g Silberjodid.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{14}O_8(OC_2H_3O)_7 \cdot OCH_3$	
OCH ₃	4·75	4·38

Acetonitromaltose.

Zum Zwecke der Verdrängung des Chlors in der Acetochlormaltose durch den Salpetersäurerest [O·NO₂] wurde 1 g derselben in 5 cm³ trockenem Chloroform gelöst nach der Vorschrift von Königs behandelt. Die erwartete Acetonitromaltose wurde aber nicht aufgefunden und nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Äthylacetylmaltosid.

In analoger Weise wie früher beim Methylacetylmaltosid wurden hier 5 g Acetochlormalzzucker in der eben erforderlichen Menge absolutem Äthylalkohol kalt gelöst (75 cm³), mit Silbercarbonat entchlort und im wesentlichen wie schon beschrieben verfahren.

Beim Verdunsten der alkoholischen Filtrate im Vacuum-exsiccator erfolgte Krystallisation.

Die Krystalle, welche in Alkohol, Äther, Ligroin löslich sind, wurden durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol und durch Kochen mit Thierkohle gereinigt. Aus Äther fiel der Körper amorph aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 121 bis 123°, bei 118° beginnt die Substanz aber schon zu sintern.

Die Krystallform ist ganz ähnlich der des Methylacetylkörpers, nämlich längliche flache Blättchen, jedoch nicht so gut ausgebildet wie bei demselben. Nur einmal wurden aus einer Mutterlauge schöne Drüsen, welche sich aus feinen, langen, flachen Nadeln zusammensetzten, erhalten.

Die Ausbeute betrug 2·1 g aus 5 g Acetochormalzucker.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet und zur Verbrennung und Äthoxylbestimmung Körper verschiedener Darstellungen genommen.

I. 0·1339 g Substanz gaben 0·0783 g H₂O und 0·2451 g CO₂.

II. 0·0947 g Substanz gaben 0·0530 g H₂O und 0·1753 g CO₂.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{13}H_{14}O_3(OC_2H_5O)_7 \cdot OC_2H_5$	I	II
C	50·60	49·92	50·48
H	6·99	6·49	6·22

Die Äthoxylbestimmung, welche nach Zeisel ausgeführt wurde, ergab bei 0·4000 g angewandter Substanz 0·1084 g Silberjodid, somit:

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
OC ₂ H ₅	6·77	5·19
