

Über die Glykolisierung von Biosen

von

R. Foerg.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1903.)

Nachstehend beschriebene Versuche wurden in der Absicht ausgeführt, durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Biosen Glykoside dieser darzustellen.

Sie haben zu dem angestrebten Resultat nicht geführt, es trat unter allen Umständen Hydrolyse ein und es konnten stets nur die Glykoside der Monosen gefaßt werden.

Es ist dieses nicht ganz uninteressant, weil die Hydrolyse unter Umständen eintritt, wo Wasser anscheinend ausgeschlossen ist und wo, wenn eine »Alkoholyse« eintritt, acetalartige Substanzen entstehen sollten, die aber nicht zu beobachten waren

Experimenteller Teil.

Versuche mit Maltose.

In einem Bombenrohr wurden 5 g trockener Maltose mit 40 cm^3 trockenem Methylalkohol aufgeschlemmt und bei einer Temperatur von -20° C. mit Salzsäuregas gesättigt. Das Rohr wurde dann zugeschmolzen und bei gewöhnlicher Temperatur 14 Tage stehen gelassen. Die Maltose hatte sich in dem Gemische von Methylalkohol und Salzsäure bereits nach einer Stunde gelöst. Nach mehrtägigem Stehen färbte sich der Inhalt des Rohres dunkel und trat langsam Verkohlung des Zuckers ein.

Bei dem ersten Versuche wurde die Bombe nach 14 Tagen geöffnet, der Inhalt filtriert, dann durch Durchleiten von Luft das überschüssige ClH-Gas entfernt und nun weiter nach der Vorschrift von v. Eckenstein (R. d. Tr. ch., XIII, S. 185) weiter verarbeitet. Unter Kühlung wurde so lange gepulvertes Bleicarbonat zugesetzt, bis keine saure Reaktion mehr stattfand, vom überschüssigen Bleicarbonat und dem entstandenen Bleichlorid abfiltriert und das Filtrat zur Entfernung des kleinen Teiles in Lösung gegangenen Bleichlorids mit Silbersulfat geschüttelt, vom letzteren abfiltriert, das Filtrat eingengt und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure stehen gelassen, wobei Krystallisation erfolgte.

Der Körper bildete weiße, säulenförmige Prismen oder feine Nadeln, welche sich in Drusen absetzten. Er ist löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig, Wasser, unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin, Essigäther, Äthyläther. Er hatte nach viermaligem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 164 bis 165°. Fehling'sche Lösung wurde nicht reduziert.

Die Verbrennungen des Körpers wurden nach Lippmann-Fleißner ausgeführt.

- I. 0·1498 g Substanz gaben im offenen Rohre 0·1011 g H₂O und 0·2377 g CO₂.
 II. 0·1136 g Substanz gaben (nach Lippmann-Fleißner) 0·0773 g H₂O und 0·1817 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{12}H_{14}O_3(OH)_7 \cdot OCH_3$	$C_6H_8O(OH)_4 \cdot OCH_3$	I	II
C	43·82	43·29	43·27	43·71
H	6·74	7·10	7·55	7·56

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab:

0·0899 g Substanz gaben 0·1044 g Silberjodid.

In 100 Teilen:

O·CH ₃	Berechnet für		Gefunden
	$C_{12}H_{14}O_3(OH)_7 \cdot OCH_3$	$C_6H_8O(OH)_4 \cdot OCH_3$	
	8·70	15·9	15·32

Es ist durch diese Analysen erwiesen, daß dieser Körper nichts anderes ist als das von v. Eckenstein und von E. Fischer aus Glukose, Methylalkohol und Salzsäure nach verschiedenen Methoden dargestellte α -Methylglukosid.

Da die Verbrennungswerte für C und H bei den Monosiden und Biosiden viel zu nahe beieinander liegen und um sich daher nicht allein auf die Methoxylbestimmung verlassen zu müssen, wurden einige Molekulargewichtsbestimmungen von dem Körper gemacht.

Ein Methylmaltosid hat 356, während sich für das Molekulargewicht des Methylglukosids die Zahl 182 ergibt. Die bei den Bestimmungen erhaltenen Werte nähern sich jedoch zweifellos der letzteren Zahl.

Kryoskopisch.

Lösungsmittel Eisessig. Konstante 39.

Lösungsmittel	Substanz	Depression des Gefrierpunktes
21·03 g	0·1719 g	0·157

Gefundenes Molekulargewicht = 233.

(Eine weitere Substanzmenge wurde vom Eisessig nicht mehr gelöst.)

Ebullioskopisch.

Lösungsmittel absoluter Äthylalkohol. Konstante 11·5.

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht
22·7 g	{ 0·2499	0·050	253
	{ 0·5460	0·107	258
	{ 0·9914	0·217	231

Mittleres Molekulargewicht = 247.

Die Versuche der Einwirkung von Salzsäure auf Maltose und Methylalkohol wurden nun in mannigfaltiger Weise abgeändert.

Es wurde zuerst versucht, bei den gleichen Mengenverhältnissen ohne Druck und Kühlung zu arbeiten. Das trockene Salzsäuregas wurde daher bei gewöhnlicher Temperatur in die Mischung von Maltose und Methylalkohol bis zur Sättigung eingeleitet. Es erfolgte schon, bevor der Sättigungsgrad erreicht war, die Lösung der Maltose. Diese Lösung wurde nun so lange stehen gelassen, bis sie Fehling'sche Lösung nicht mehr reduzierte, was in dem Falle selbst nach achttägigem Stehen nicht ganz zu erreichen war. Die Weiterverarbeitung geschah genau wie beim ersten Versuche, nur war es hier trotz dem Einimpfen von Krystallen in den erhaltenen Sirup oder Lösen desselben in Methylalkohol und Versetzen mit Äther bis zur Trübung nicht möglich, Krystalle zu isolieren.

Es wurden nun bei einem weiteren Versuche 5 g Maltose und 80 cm^3 Methylalkohol nicht im Bombenrohr, sondern im Kölbchen bei -20° C. mit ClH-Gas gesättigt. Es tritt hierbei eine beträchtliche Erwärmung auf und löst sich die Maltose schon, bevor der Methylalkohol mit ClH gesättigt ist.

Gleich nach der Sättigung wurde Fehling'sche Lösung noch sehr stark reduziert, doch erreichte die Reduktion nach 12stündigem Stehen ein Minimum und hört nach achttägigem Stehenlassen vollständig auf.

Die Weiterverarbeitung erfolgte hier ebenso, wie schon früher beschrieben.

Bemerkenswert ist jedoch, daß bei den Bedingungen der Versuchsanordnung erstens viel leichter Krystallisation eintritt und die Ausbeute der Berechneten nahezu gleichkommt.

Es wurden aus 5 g Maltose nach achttägiger Einwirkung 3·5 bis 4 g reines α -Methylglukosid erhalten.

Nun wurde noch mit der Maltose ein Versuch gemacht, um eventuelle Spaltung zu verhindern, in der Anordnung, wie schon v. Eckenstein zur Darstellung des Methylglukosids aus Traubenzucker angibt (R. d. Tr. ch., S. 185). In vollkommen trockenen Methylalkohol wurde unter Kühlung soviel trockenes ClH-Gas eingeleitet, daß der Salzsäuregehalt desselben 28% war. Von dieser Lösung wurde ebenfalls unter guter Kühlung soviel unter Umschütteln auf 5 g trockene Maltose gegossen, bis

eben Lösung derselben eintrat, was in unserem Falle 150 cm^3 erforderte.

Nach Beendigung der Reaktion, welche bei dieser Konzentration der methylalkoholischen Salzsäure bereits nach zwei-tägigem Stehen eintrat, nach welcher Zeit Fehling'sche Lösung absolut nicht mehr reduziert wurde, ging man in der gleichen Weise, wie schon des öfteren vorher beschrieben ist, vor. Man konnte auch hier das α -Methylglukosid isolieren, doch war es auf keinerlei Art möglich, aus der von dem α -Methylglukosid abfiltrierten Lösung einen anderen Körper abzuscheiden. Man erhielt am Ende immer einen Sirup, bei welchem alle Krystallisationsversuche vergeblich waren.

Versuche mit Laktose und Saccharose.

Die früher beschriebenen Versuche wurden nun ebenfalls bei diesen zwei Biosen wiederholt und hatten im wesentlichen die gleichen Ergebnisse zutage gefördert. Sie seien daher nur hauptsächlich wegen der verschiedenen Löslichkeit des Zuckers in Methylalkohol und Salzsäure und wegen der Verschiedenheit der roh gemessenen Reaktionsdauer angeführt.

10 g Laktose wurden mit soviel Methylalkohol, der bei $-20^\circ C$. mit ClH -Gas gesättigt wurde, übergossen, daß gerade der ganze Zucker gelöst war. Es waren dazu 170 cm^3 notwendig. Fehling'sche Lösung wurde von diesem Gemische nach dreitägigem Stehenlassen nicht mehr reduziert. Bei gleicher Verarbeitung wie früher wurde der Vakuumdestillationsrückstand in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, mit Äther bis zur Trübung versetzt. Es schied sich am Boden des Gefäßes eine ölige Substanz ab, welche, im Vakuum mit Äther überschichtet, nach einigen Tagen zu krystallisieren anfing. Nach dem Absaugen und Lösen der öligen Teile in einem Gemische von Methylalkohol und Äther erhielt man nach sechsmaligem Umkrystallisieren aus trockenem Methylalkohol einen Körper, welcher einen glatten Schmelzpunkt von $161\frac{1}{2}^\circ$ zeigte, der selbst bei öfterem Umkrystallisieren nicht mehr höher zu bringen war.

Es war dies jedoch, wie sich aus den Analysen zeigte, wieder nichts anderes als α -Methylglukosid.

0·2471 g Substanz gaben im Lippmann-Fleißner-Ofen 0·1620 g H₂O und 0·3929 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_8O(OH)_4 \cdot OCH_3$	Gefunden
C	43·29	43·36
H	7·10	7·33

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab nach einstündigem Trocknen der Substanz im Vakuum bei 90° folgende Werte:

0·2157 g Substanz gaben 0·2564 g Silberjodid.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_8O(OH)_4 \cdot OCH_3$	Gefunden
O·CH ₃	15·9	15·63

Bei der Behandlung von Laktose mit Methylalkohol (mit 28% ClH) wurde ebenfalls derselbe Körper isoliert.

Behandelte man jedoch einen Überschuß von Laktose mit Methylalkohol (mit 28prozentiger ClH) und unterbricht die Reaktion nach 12 Stunden, so erhält man nach dem Versetzen des in Methylalkohol gelösten Vakuumdestillationsrückstandes mit Äther bis zur Trübung einen krystallinischen Niederschlag, welche Krystalle nichts anderes darstellen als unveränderte Laktose. Nach dem Abfiltrieren, Einengen des Filtrates und abermaligem Versetzen mit Äther scheiden sich Krystalle von α -Methylglukosid ab. Selbst hier war es nicht möglich, durch Einimpfen von β -Methylglukosid (dargestellt nach den Angaben von v. Eckenstein a. a. O. aus Glukose) dasselbe zu gewinnen.

Bei den gleichen Versuchen mit Rohzucker erhielt man ebenfalls einen Körper, welcher den Schmelzpunkt 166 bis 167° zeigte und dessen Verbrennung Werte lieferte, welche auf α -Methylglukosid schließen lassen.

0·1587 g Substanz gaben (im Lippmann-Fleißner-Ofen) 0·1040 g H₂O
und 0·2526 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₆H₈(OH)₄.OCH₃</u>	<u>Gefunden</u>
C	43·29	43·41
H	7·10	7·33
