

JAN 25 1901

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.



1900. Heft I.

München.

Verlag des W. Beckmayer.

1900.

In Commission bei J. Neumann, Neudamm 12, Berlin.

Ueber einige Derivate des Traubenzuckers.

Von Wilhelm Koenigs und Eduard Knorr.

(Eingelaufen 18. März.)

Bekanntlich hat Colley¹⁾ durch Behandlung von Traubenzucker mit Acetylchlorid eine Verbindung $C_6H_7Cl(OC_2H_5O)_4O$ dargestellt, in welcher vier Hydroxyle durch Oxacetylgruppen und das fünfte Hydroxyl durch Chlor vertreten ist. Er nannte dieselbe Acetochlorhydrose. Der Entdecker gibt an, dass es ihm nur zwei Mal gelungen sei, diese Verbindung in krystallisiertem Zustande zu erhalten. In der Regel bildet dieselbe einen farblosen zähen Syrup. Michael²⁾ und nach ihm Drouin³⁾ sowie Hugh Ryan⁴⁾ haben die grosse Reaktionsfähigkeit der Acetochlorhydrose, welche sie ebenfalls in Form eines Syrups gewannen, zu schönen Synthesen verschiedener Phenol-Glucoside verwerthet. Der letztgenannte Chemiker hat auch aus der Galactose durch Behandlung mit Acetylchlorid ein entsprechendes Derivat dargestellt, welches übrigens auch wieder amorph war. Hugh Ryan bezeichnet die Acetochlorhydrosen aus Traubenzucker und aus Galactose als Acetochlorglucose und Acetochlorgalactose.

Bei Versuchen über das Verhalten der Acetochlorglucose empfanden wir es als einen grossen Uebelstand, dass man bei der syrupförmigen Beschaffenheit dieser Verbindung keine ge-

1) Colley, Annales de chimie et de physique [IV] 21, 363.

2) Michael, American Journal 1, 305 und 6, 336.

3) Drouin, Bulletin de la société chimique [III], 13, 5.

4) Hugh Ryan, Journal of the Chemical Society 75, 1054.

nügende Garantie für deren Reinheit besitzt. Indem wir den Traubenzucker der Einwirkung von Acetyl bromid unterwarfen, gelang es uns das entsprechende Bromderivat des Traubenzuckers, die Acetobromglucose $C_6H_7Br(OC_2H_5O)_4O$ zu gewinnen, welche eine ähnlich leichte Vertretbarkeit des Halogens zeigt, wie die Acetochlorglucose. Vor dieser hat sie den Vorzug, dass sie sehr leicht krystallisirt, und dass ihre Reinheit durch die Bestimmung des Schmelzpunkts, der bei $88-89^\circ$ liegt, rasch controlirt werden kann.

Die Acetobromglucose krystallisirt aus absolutem Aether in glänzenden weissen Nadeln. Auch aus hochsiedendem Ligroin lässt sie sich umkrystallisiren. Sie löst sich kaum in Wasser, von welchem sie bei längerem Stehen — rascher beim Kochen — zersetzt wird. Sie ist rechtsdrehend und reducirt kochende Fehling'sche Lösung.

Wir haben zunächst das Verhalten der Acetobromglucose gegen Methyl- und Aethylalkohol und gegen Silberverbindungen etwas eingehender untersucht und haben dabei Folgendes beobachtet.

Bei längerem Stehen einer Lösung von Acetobromglucose in absolutem Methylalkohol bildet sich das β -Methylglucosid. Aus der Acetochlorglucose hat E. Fischer¹⁾ durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die methylalkoholische Lösung das α -Methylglucosid erhalten.

Schüttelt man die methylalkoholische Lösung der Acetobromglucose mit trockenem, fein gepulvertem Silbercarbonat, so bildet sich die bisher noch nicht bekannte, prächtig krystallisirte Tetraacetylverbindung des β -Methylglucosids. Dieselbe schmilzt bei $104-105^\circ$, ist linksdrehend, reducirt nicht die Fehling'sche Lösung und wird bei längerem Stehen mit Normalnatronlauge zu β -Methylglucosid verseift. Durch Umsetzung mit Silbernitrat hofften wir aus der Acetobromglucose die von Colley entdeckte Acetonitrose zu erhalten. Als wir die methyl-

¹⁾ E. Fischer, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 26, 2407.

alkoholische Lösung des Bromderivats mit einer methylalkoholisch-wässrigen Höllensteinlösung schüttelten, fiel zwar sofort quantitativ das Bromsilber aus, aber statt des erwarteten Salpetersäureäthers erhielten wir wiederum das Tetraacetyl- β -Methylglucosid. Dieselbe Verbindung entstand auch bei einem Versuch, die in Methylalkohol gelöste Acetobromglucose mit Traubenzucker, der in wenig Wasser gelöst war, bei Gegenwart von Silbercarbonat zum Derivat einer Diglucose zu combiniren.

Schüttelt man die aethylalkoholische Lösung der Acetobromglucose mit Silbercarbonat oder mit einer concentrirten wässrigen Lösung von salpetersaurem Silber, so entsteht das gut krystallisirende Tetraacetyl-Aethylglucosid. Dasselbe schmilzt bei 105—106°, ist linksdrehend und reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Durch längeres Stehen mit Normalnatronlauge wird es verseift zu einer in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslichen, linksdrehenden Verbindung, welche wahrscheinlich das bisher noch nicht bekannte β -Aethylglucosid darstellt. Bisher wollte dieses Produkt nicht krystallisiren; es reducirt Fehling erst nach längerem Erwärmen mit Normalsalzsäure, wobei Aethylalkohol abgespalten wird.

Durch Schütteln der in Eisessig gelösten Acetobromglucose mit Silberacetat erhielten wir die bei 130—131° schmelzende Pentacetylglucose. Diese letztere Verbindung gehört also zusammen mit der Acetobromglucose und dem β -Methylglucosid in dieselbe stereochemische (β -) Reihe.

Mit trockenem Chlorsilber scheint sich die Acetobromglucose bei längerem Schütteln in absolut ätherischer Lösung umzusetzen zu Acetochlorglucose, welche aus hochsiedendem Lignoïn krystallisirt. Mit Versuchen über die Einwirkung von trockenem Silberoxyd, Silbercarbonat, Cyansilber, Silbernitrat auf die Lösungen der Acetobromglucose in reinem trockenem Aether, Aceton oder Benzol sind wir zur Zeit noch beschäftigt.
