

Über Allyl- β -glucosid.

Von

Emil Fischer.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)
(Der Redaktion zugegangen am 14. Juli 1919.)

Im Jahre 1912 habe ich seine Synthese aus Acetobromglucose und Allylalkohol kurz erwähnt nach Versuchen, die ich durch Herrn Dr. Josef Severin ausführen ließ¹⁾. Als Zwischenprodukt entsteht das Tetracetat. Dieses addiert, wie ebenfalls schon erwähnt, sehr leicht 2 Atome Brom, und das Dibromid verliert bei der Behandlung mit Basen außer der 4 Acetylen auch 1 Bromwasserstoff. Als Endprodukt entsteht also Monobromallylglucosid, dessen Eigenschaften¹⁾ in der früheren Notiz aber noch nicht angeführt sind.

Gleichzeitig mit meiner vorläufigen Publikation haben E. Bourquelot und M. Bridel²⁾ die Synthese des β -Allylglucosids auf biochemischem Wege mit Hilfe von Emulsin beschrieben. Ihre Angaben über Schmelzpunkt und Drehungsvermögen zeigen kleine Abweichungen von unseren Beobachtungen.

Durch den Krieg ist die ausführliche Publikation unserer Versuche unterblieben. Ich hole sie jetzt nach, um kleine Korrekturen anzubringen und das Bromallylglucosid genauer zu schildern, weil es durch sein Verhalten gegen Emulsin Beachtung verdient.

Der ursprüngliche Zweck, zu dem die Allylverbindungen bereitet wurden, war die Gewinnung des Glykolaldehydgluco-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 45, S. 2474 (1912).

²⁾ Chem. Zentralblatt 1912 II, S. 1458 u. Compt. rend. Bd. 155, S. 437.

sids, das aus dem Allylglucosid oder seinem Tetracetat durch Oxydation mit Ozon entstehen sollte. Der Aldehyd scheint wirklich gebildet zu werden, aber es war nicht möglich, ihn oder sein Acetat kristallisiert zu erhalten. Infolgedessen ist die Untersuchung hier unvollständig geblieben.

Allylglucosid-tetracetat



75 g Acetobromglucose werden mit 225 g Allylalkohol übergossen und unter Umschütteln und Eiskühlung 50 g trockenes Silbercarbonat in verschiedenen Portionen zugegeben. Wenn die anfangs sehr lebhaft entwickelte Kohlensäureentwicklung nachgelassen hat, wird bei Zimmertemperatur noch 1—2 Stunden auf der Maschine geschüttelt, um das Brom vollständig abzuspalten. Dann wird von den Silberverbindungen abgesaugt, der überschüssige Allylalkohol unter vermindertem Druck abdestilliert, der kristallisierte Rückstand in etwa 100 ccm heißem Äthylalkohol gelöst, mit Tierkohle aufgeköcht und filtriert. Beim Erkalten beginnt die Kristallisation feiner Nadeln, die durch Zugabe der zwei- bis dreifachen Menge Wasser vervollständigt wird. Ausbeute etwa 45 g oder 63% der Theorie.

Zur Analyse wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert und bei 10 mm und 56° getrocknet:

0,1789 g gaben 0,3442 g CO₂ und 0,1006 g H₂O.

C₁₇H₂₄O₁₀ (388,28): Ber.: 52,56% C, 6,23% H.

Gef.: 52,49% C, 6,29% H.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-2,21^\circ \times 1,9932}{2 \times 0,815 \times 0,1025} = -26,36^\circ \text{ (in trockn. Methylalkohol).}$$

Andere Präparate gaben

$$[\alpha]_D^{16} = -26,50^\circ \text{ und } [\alpha]_D^{17} = -26,21^\circ \text{ (in trockn. Methylalkohol).}$$

Das Tetracetat schmilzt nach kurzem Sintern bei 89—90° zu einer klaren farblosen Flüssigkeit. Es löst sich leicht in Aceton, Essigester, Chloroform, Eisessig, Methylalkohol, Äther, Benzol und warmem Äthylalkohol. Von heißem Wasser wird es schwer und von heißem Petroläther sehr schwer gelöst.

Von Ozon wird es in essigsaurer Lösung rasch angegriffen.

Als eine Lösung von 5 g in 100 ccm Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur 1 Stunde mit einem mäßigen Sauerstoffstrom, der 4% Ozon enthielt (etwa 3 Blasen in der Sekunde), behandelt wurde, war das Additionsvermögen für Brom verschwunden, und beim vorsichtigen Verdampfen der Flüssigkeit unter sehr geringem Druck blieb ein farbloser Sirup. Er wurde in Äther gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat ausgeschüttelt, um Säuren zu entfernen, und der Äther verdampft. Als Rückstand blieb nur 1 g eines zähen Sirups, der fuchsin-schweiflige Säure ziemlich rasch stark rot bis violett färbte und Fehlingsche Lösung reduzierte. Er war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Wasser und Petroläther sehr leicht löslich und wurde bisher nicht kristallisiert gewonnen. Nach der Hydrolyse mit heißer n-Salzsäure war eine Flüssigkeit entstanden, die Fehlingsche Lösung sehr stark reduzierte. Auch die Verseifung mit Baryt gab bisher keinen kristallisierten Stoff.

Allylglucosid



10 g Allylglucosidtetraacetat werden mit 500 ccm Wasser und 45 g gepulvertem, reinem kristallisiertem Bariumhydroxyd bei Zimmertemperatur mehrere Stunden bis zur Lösung auf der Maschine geschüttelt und dann 20 Stunden aufbewahrt. Nachdem der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt ist, wird das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand mit 50 ccm heißem Alkohol ausgezogen. Beim Verdampfen des Alkohols bleibt ein Sirup, der nach einiger Zeit kristallisiert. Er wird aus heißem Aceton (etwa 10 ccm) umkristallisiert. Ausbeute 4,4 g oder 77% der Theorie.

Zur Analyse diente ein aus viel heißem Essigester umkristallisiertes und im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknetes Präparat:

0,2389 g gaben 0,4282 g CO_2 und 0,1559 g H_2O .

$C_9H_{16}O_6$ (220,17): Ber.: 49,07% C, 7,33% H.

Gef.: 48,90% C, 7,30% H.

Das früher angegebene Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -42,3^\circ$ ist nach den neueren Beobachtungen etwas zu hoch.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-2,37^\circ \times 2,1895}{1 \times 1,015 \times 0,1263} = -40,48^\circ \text{ (in Wasser).}$$

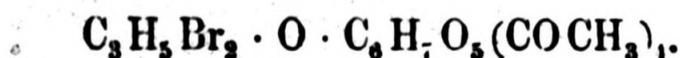
$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-4,06^\circ \times 3,3573}{2 \times 1,0134 \times 0,1671} = -40,25^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Die Zahlen stimmen gut überein mit der Angabe von Bourquelot und Bridel¹⁾, die in 2,5% iger Lösung $[\alpha]_D = -40,34^\circ$ fanden.

Dagegen zeigen unsere neueren Beobachtungen im Schmelzpunkt eine nicht zu vernachlässigende Abweichung von den Angaben der französischen Forscher. Unser Präparat begann im Capillarrohr von 98° an zu sintern und schmolz vollständig bei $102-103^\circ$ zu einer farblosen Flüssigkeit, während Bourquelot und Bridel 96° angaben. Das Glucosid ist etwas hygroskopisch, löst sich sehr leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, sowie in heißem Aceton, erheblich schwerer in heißem Essigäther und fast gar nicht in Äther und Benzol. Es reduziert die Fehlingsche Lösung nicht. In wäßriger oder Eisessiglösung addiert es Brom sofort. Über die leichte Hydrolysierbarkeit durch Emulsin, die schon von Bourquelot und Bridel erwähnt ist, gibt der folgende Versuch Aufschluß.

Eine Lösung von 1 Teil Allylglucosid in 20 Teilen Wasser wurde mit 0,15 Teilen Emulsin und etwas Toluol 24 Stunden bei 36° gehalten. Die Menge des Zuckers betrug dann 94% der Theorie.

Dibromid des Allylglucosidtetraacetats



Zu einer Lösung von 10 g Allylglucosidtetraacetat in 30 ccm Chloroform gibt man langsam unter Umschütteln und Kühlen in Eis etwa 5 g Brom. Die rote Flüssigkeit wird nach kurzem Aufbewahren bei Zimmertemperatur unter vermindertem Druck aus einem Bad von $30-35^\circ$ verdampft, wobei schon Kristallisation erfolgen kann. Der Rückstand

¹⁾ Compt. rend. Bd. 155, S. 439 (1912).

wird mit Petroläther verrieben und entweder aus viel heißem Ligroin oder aus sehr wenig warmem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 12,5 g oder 88% der Theorie.

0,1904 g Subst. (im Vakuumexsikkator getr.) gaben 0,2602 g CO₂ und
0,0741 g H₂O;

0,2033 g Subst. gaben 0,1397 g AgBr.

C₁₇H₂₁O₁₀Br₂ (548,12): Ber.: 37,23% C, 4,41% H, 29,16% Br.

Gef.: 37,28% C, 4,36% H, 29,24% Br.

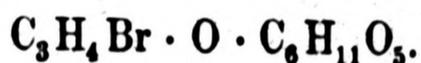
$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-1,07^\circ \times 2,8829}{2 \times 0,8239 \times 0,1768} = -10,59^\circ \text{ (in trockn. Methylalkohol).}$$

Nach nochmaligem wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol war

$$[\alpha]_D^{17} = -10,54^\circ \text{ und } 10,43^\circ \text{ (in trockn. Methylalkohol).}$$

Das Dibromid bildet farblose makroskopische, gut ausgebildete, meist 6seitige Prismen. Es schmilzt bei 91–93° zu einer farblosen, langsam klar werdenden Flüssigkeit. Es ist leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, Methylalkohol, Eisessig, Pyridin, warmem Äther, Benzol, Alkohol, etwas schwerer in heißem Tetrachlorkohlenstoff und nur sehr schwer in heißem Petroläther und heißem Wasser.

Bromallyl- β -glucosid



10 g feingepulvertes Dibromid werden mit 300 ccm Wasser und 30 g kristallisiertem Bariumhydroxyd bei Zimmertemperatur auf der Maschine bis zur Lösung geschüttelt und noch 1–2 Tage aufbewahrt. Der überschüssige Baryt wird dann durch Kohlensäure gefällt und das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft. Durch wiederholtes Auskochen des farblosen Rückstandes mit Essigester kann man das Glucosid von den Bariumsalzen trennen und erhält es beim starken Einengen der Lösungen in farblosen, gut ausgebildeten Prismen. Ausbeute 4,3 g oder 79% der Theorie.

Zur Analyse wurde noch 2mal aus heißem trockenem Aceton umgelöst und im Vakuumexsikkator getrocknet:

0,1553 g Subst. gaben 0,2047 g CO₂ und 0,0730 g H₂O.

0,1907 g Subst. gaben 0,1211 g AgBr.

C₉H₁₅O₆Br. (299,09): Ber.: 36,12% C, 5,06% H, 26,74% Br.

Gef.: 35,96% C, 5,26% H, 27,03% Br.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-4,79^\circ \times 3,1024}{2 \times 1,019 \times 0,1466} = -49,74^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Anderes Präparat:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-2,62^\circ \times 2,3142}{1 \times 1,0204 \times 0,1195} = -49,72^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Das Glucosid schmilzt bei 127—128° (korr.) zu einer klaren farblosen Flüssigkeit. Es ist leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Alkohol, heißem Aceton, Essigester und Eisessig, schwer in Äther, kaum in Chloroform, Benzol und Petroläther. Es reduziert die Fehlingsche Lösung auch bei längerem Erhitzen nicht. Von Emulsin wird es sehr leicht hydrolysiert. 1 Teil Glucosid, in 20 Teilen Wasser gelöst, mit 0,1 Teil Emulsin und etwas Toluol 24 Stunden bei 36° aufbewahrt, war zu 96% gespalten.

Schließlich sage ich Fräulein Dr. Gerda Anger, die alle Versuche des Herrn Severin überholte und ergänzte, für die Hilfe besten Dank.