

384. L. Marchlewski: Zur Constitution der Glucoside und der Glucose.

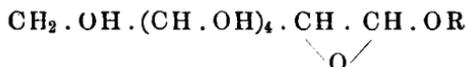
(Eingegangen am 3. Juli.)

In einer der letzten Abhandlungen über Glucoside von E. Fischer¹⁾ wird eine von mir vorgeschlagene Constitutionsformel der Glucoside einer abfälligen Kritik unterzogen.

Während Fischer dieser Körperklasse die Formel:



zuschreibt und ich die nämliche, dem Erwig-Königs'schen Schema für Pentaacetylglucose nachgebildete in meiner ersten diesbezüglichen Abhandlung²⁾ acceptirte, habe ich später³⁾ versucht, das Verhalten der Glucoside dem Phenylhydrazin gegenüber durch eine etwas abgeänderte Formel zu erklären, nämlich durch:

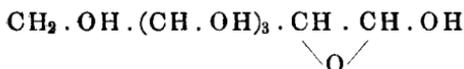


Diese Formel schien mir die Thatsache, dass Glucoside nicht einmal einen Phenylhydrazinrest aufnehmen, besser zu erklären, als die von mir früher benutzte.

Zu dieser Aenderung kam ich, wie Fischer meint, durch eine unrichtige Interpretation der Osazonbildung bei den Zuckern. Auch wurde ich beschuldigt, einen Fischer'schen Beweis gegen eine Formel, wie ich sie später annahm, übersehen zu haben.

Diese Aussagen sind, wie ich glaube, nicht berechtigt, wenn man sich auf meinen Standpunkt stellt und die Glucose von vornherein nach der Tollens'schen resp. Skraup'schen Art formulirt.

Sieht man die Glucose als einen Körper von der Formel



an, so braucht man nicht die Hypothese zu machen, dass die Glucosidbildung nicht ein einfacher Aetherificirungsprocess ist, dass beim Behandeln der Glucose mit Alkohol-Salzsäure zwei Hydroxyde in Mittheilenschaft gezogen werden.

Acceptirt man die obige Formel, so erscheint die Aetherificirung als eine ganz normale Reaction und es wird die Behauptung »die Gruppe — CO.CH.OH — genügt nicht für die Glucosidbildung« überflüssig. Dann wird es auch selbstverständlich, dass Methylbenzoïn noch als Keton reagirt, da in ihm von vornherein die Carbonylgruppe existirte. Für meinen Gedankengang waren demnach die Fischer'schen

¹⁾ Diese Berichte 28, 1145. ²⁾ Journal of the Chem. Society 1893, 1137.

³⁾ Diese Berichte 26, 2928.

Experimente über Benzoïn in Bezug auf die Constitution der Glucoside nicht bindend. Andererseits glaube ich kaum, dass die Nichtbildung eines Phenylhydrazons bei den Säuren der Zuckergruppe gegen meine Auffassung in's Feld zu führen ist, da hier durch die Anwesenheit einer Carboxylgruppe der saure Charakter¹⁾ der Verbindung so erhöht wird, dass es nicht überrascht, wenn ein so subtiler Oxydationsprocess, wie er vom Phenylhydrazin verursacht wird, nicht eintreten kann. Immerhin ist die Osazonbildung bei den Zuckern, wie man zugeben muss, ein seltsamer Process, und es wären diesbezügliche Studien von Interesse.

Es verdient noch darauf hingewiesen zu werden, dass die von Doebner²⁾ beobachtete Nichtbildung von Naphtocinchoninsäuren bei den Zuckern und denjenigen Oxyaldehyden, bei welchen der Aldehydgruppe unmittelbar Hydroxylgruppen benachbart sind, ebenfalls mit meiner Auffassung übereinstimmt, und es scheint nicht unwahrscheinlich, dass solche Oxyaldehyde überhaupt im Sinne äthylenoxyd-artiger Körper zu formuliren wären.

Ich erlaube mir noch darauf hinzuweisen, dass Franchimont³⁾ die Constitution der Pentaacetylglucosen in demselben Sinne deutete, wie ich es für die Glucoside that⁴⁾.

Was schliesslich die Formulirung des Natriumglucosates anbelangt, so sehe ich gewiss ein, dass man ihm auch die von Fischer angedeutete oxymethylenartige Formel zuertheilen könnte; indess, das wäre bereits die dritte Art, die Glucosereactionen zu formuliren und ich hoffte nicht irrtümlich gehandelt zu haben, als ich versuchte, Reactionen eines und desselben Körpers durch eine und dieselbe Formel zu deuten und umgekehrt aus der Harmonie dieser Erklärungen auf die Richtigkeit der Formel zu schliessen⁵⁾.

Manchester. E. Schunck's Laboratorium.

¹⁾ Trotzdem derselbe durch Hydrazidbildung abgeschwächt wird.

²⁾ Diese Berichte 27, 2020.

³⁾ Travaux chim. d. Pays Bas. 1893, 312.

⁴⁾ Die äthylenoxydartige Formulirung der Glucose lässt bekanntlich die Existenz zweier stereoisomerer Glucosen erwarten, deren Isomerie auf der Asymmetrie des ersten Kohlenstoffatoms beruht. Ich hoffe mich eines zu grossen Optimismus nicht schuldig zu machen, wenn ich die Vermuthung ausspreche, dass zwei von den neulich von Tanret (Compt. rend. 120, 1060) beobachteten Modificationen der Glucose auf die erwähnte Isomerie zurückzuführen sind.

⁵⁾ Ich möchte es übrigens hervorgehoben wissen, dass von den von Fischer studirten Aldehyden resp. Ketonen in Bezug auf Hydrazonbildung in alkalischer Lösung nur ein leichter zersetzbares sich anormal verhielt.