

**287. Emil Erwig und Wilhelm Koenigs: Ueber Acetyl-
derivate der Chinasäure.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissen-
schaften zu München.]

(Eingegangen am 8. Juni.)

Fittig und Hillebrand¹⁾ wiesen zuerst das Vorhandensein von vier alkoholischen Hydroxylen in der Chinasäure nach, indem sie durch Kochen von Chinasäureäthyläther mit Essigsäureanhydrid den Tetracetylchinasäureäther darstellten. Bald darauf beschrieb dann Hesse²⁾ unter dem Namen Tetracetylchinid einen krystallisirten Körper, welchen er durch zehnstündiges Erhitzen von Chinasäure mit Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr auf 170° erhalten hatte, und für welchen er aus den Resultaten der Verbrennung sowie der Verseifung die Formel $C_7H_6(C_2H_3O)_4O_5$ ableitete. Hesse³⁾ hatte früher durch Erhitzen von Chinasäure $C_7H_{12}O_6$ für sich auf 220—250° ein Anhydrid derselben dargestellt, das sogen. Chinid, $C_7H_{10}O_5$, welches leicht wieder in die ursprüngliche Säure zurückgeführt werden kann, und er betrachtete nun die neue Verbindung als ein vierfach acetylrtes Chinid. Da die Chinasäure aber nachweislich ein Carboxyl und vier alkoholische Hydroxylgruppen enthält, so schien uns die Bildung eines Tetracetylchinids schwer verständlich, welche Annahme man auch über die Constitution des Chinids machen möge.

Dieser Widerspruch, sowie bisher noch nicht abgeschlossene Versuche, welche die Abspaltung von Kohlensäure und Darstellung des der Säure zu Grunde liegenden Tetraoxyhexahydrobenzols bezweckten, veranlassten uns, das Verhalten von Chinasäure gegen Essigsäureanhydrid unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen. Wir sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Kocht man Chinasäure mit 7 Theilen Essigsäureanhydrid, so entsteht als Hauptproduct ein Triacetylchinid vom Schmelzpunkt 132°. Erhitzt man dieses oder erhitzt man Chinasäure direct mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 240°, so bildet sich in guter Ausbeute ein isomeres Triacetylchinid vom Schmelzpunkt 139°, welches wir zum Unterschied von der erstgenannten, bei 132° schmelzenden Verbindung als Isotriacetylchinid bezeichnen wollen. Beide Verbindungen sind in kalter verdünnter Soda unlöslich. Für beide ergaben Bestimmungen nach dem Raoult'schen Verfahren dieselbe Moleculargrösse $C_7H_7(O C_2 H_3 O)_3 O_2$. Sie sind demnach zu betrachten als dreifach acetylrte Lactone der Chinasäure. Nach der Lieber-

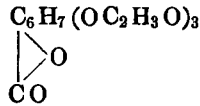
1) Ann. Chem. Pharm. 193, 194.

2) Ann. Chem. Pharm. 200, 233.

3) Ann. Chem. Pharm. 110, 335.

mann'schen Methode — durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat — erhält man als Hauptproduct wieder Triacetylchinid vom Schmelzpunkt 132°. Wesentlich anders verläuft dagegen die Acetylierung nach dem Verfahren, welches zuerst von Franchimont (diese Berichte XII, S. 2059) bei den Kohlehydraten, bei Cellulose, Mannit u. s. w. und neuerdings von Maquenne (Bull. soc. chim. 48, S. 54 und 719) beim Inosit, bei Schleim- und Zuckersäure mit schönem Erfolg angewandt worden ist, und welches in der Regel in glatter Weise die höchsten Acetylierungsstufen liefert. In der That geht denn auch die Chinasäure (unter diesen Bedingungen, d. h. beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und einem Körnchen geschmolzenen Chlorzinks, fast quantitativ in Tetracetylchinasäure über, welche sich leicht in den von Fittig und Hillebrand entdeckten Tetracetylchinasäureäther verwandeln lässt. Erhitzt man endlich nach der Vorschrift von Hesse Chinasäure mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 170°, so bildet sich ein Gemenge von Triacetylchinid und Tetracetylchinasäure.

Triacetylchinid (Schmelzpunkt 132°)

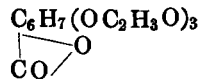


10 g Chinasäure wurden mit 70 ccm Essigsäureanhydrid mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht, dann wurde die gebildete Essigsäure sowie die Hauptmenge des Säureanhydrides abdestillirt und zur Befreiung von dem Rest desselben der Rückstand in einer Schale auf dem Wasserbade zunächst für sich und dann wiederholt unter Zusatz von absolutem Alkohol abgedampft, bis der Geruch nach Essigsäure fast ganz verschwunden war. Der krystallinische Rückstand wurde einige Male mit geringen Mengen kalten Aethers ausgezogen, welcher eine harzige Substanz aufnahm und dann wiederholt aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bis die beim Erkalten sich ausscheidenden farblosen Krystalle den constant bleibenden Schmelzpunkt 132° zeigten. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 8 g. Zur Analyse und Verseifung wurde die Verbindung bei 100° getrocknet.

0.2062 g gaben 0.3912 g Kohlensäure und 0.1018 g Wasser.

| | Gefunden | Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_8$ |
|---|----------|---|
| C | 51.74 | 52.00 pCt. |
| H | 5.48 | 5.33 » |

Noch deutlicher als die Analyse spricht das Resultat der Verseifung dafür, dass in der That ein Triacetylchinid



vorliegt. Zur Verseifung kochten wir 0.300 g Substanz mit 60 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge 7 Stunden am Rückflusskühler; nach dem Erkalten wurde mit Zehntel-Normalsalzsäure zurücktitrirt bis zum Eintritt neutraler Reaction unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator. Es wurden dazu 20.1 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure verbraucht. Die Verseifung hatte also 39.9 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge beansprucht entsprechend 0.2234 g Kalilauge oder 74.46 pCt. Kalilauge während 74.66 pCt. Kalilauge der Theorie nach erforderlich gewesen wären.

Von der Brauchbarkeit der von uns angewandten Verseifungsmethode hatten wir uns vorher dadurch überzeugt, dass wir eine abgewogene Menge Chinasäure mit einer in beträchtlichem Ueberschuss befindlichen, abgemessenen Menge Zehntel-Normalkalilauge 6—7 Stunden lang kochten; beim Zurücktitriren konnten wir dann constatiren, dass genau die der angewandten Chinasäure äquivalente Menge Kali zur Neutralisation erforderlich war.

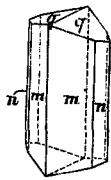
Das Triacetylchinid löst sich schwer in Wasser, Alkohol und Aether von gewöhnlicher Temperatur, in kochendem Wasser dagegen und namentlich in kochendem Alkohol ist es leicht löslich. Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Substanz zeigte ebenfalls den Schmelzpunkt 132°. In kalter Sodalösung sowie in Schwefelkohlenstoff ist die Verbindung kaum löslich.

Der Liebesswürdigkeit des Hrn. Dr. Muthmann verdanken wir die krystallographischen Messungen der beiden Triacetylchinide. Die bei 132° schmelzende aus alkoholischer Lösung gewonnene Verbindung krystallisirt im rhombischen System $a : b : c = 0.55812 : 1 : 0.38754$.

»Beobachtete Formen:

$$m = (110) \propto P, q = (011) \checkmark P \infty, n = (120) \propto \checkmark P 2.$$

Nach der Verticalaxe gestreckt; die Prismenflächen waren an allen Krystallen in ihrer Ausbildung gestört und sehr oft die zu einander gehörigen nicht parallel. Namentlich gilt dies von (120).

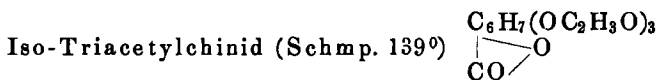
| | Gemessen | Berechnet | |
|-------------------------------|--------------------------|-----------|---|
| (110) : ($\bar{1}\bar{1}0$) | * 58° 20' | — |  |
| (011) : (0 $\bar{1}$ 1) | * 42° 22' | — | |
| (110) : (120) | 18 $\frac{1}{2}$ ° appr. | 18° 59' | |
| (110) : (011) | 79° 51' | 79° 59' | |
| (120) : (011) | 74° 23' | 74° 32' | |

Farblos, durchsichtig, stark glänzend und lichtbrechend, schwache Doppelbrechung. Optische Axenebene ist die Basis (001); durch die Prismenflächen sieht man im Polarisationsapparat ganz am Rand des Gesichtsfeldes eine optische Axe austreten«.

Bestimmungen der Moleculargrösse, welche wir nach Raoult in Eisessiglösung mittelst des Beckmann'schen Apparates ausführten, ergaben folgende Resultate:

Triacetylchinid. Schmelzpunkt 132°.

| In 100 Theilen Eisessig gelöst | Gefrierpunkts- Erniedrigung | Moleculargewicht gefunden | Moleculargewicht berechnet |
|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 0.5305 | 0.07 | 295 | } 300 |
| 1.304 | 0.17 | 299 | |
| 1.773 | 0.23 | 301 | |



Wir erhielten dasselbe an Stelle des erwarteten acetylierten Tetraoxyhexahydrobenzols, als wir Chinasäure mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr zuerst einige Zeit auf 170° und dann längere Zeit so hoch erhitzten, bis Kohlensäureabspaltung stattfand, was bei 240—250° der Fall war. Das Reactionsproduct wurde in ähnlicher Weise behandelt wie der durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Körper. Zur Reinigung wurde die nach dem Abdampfen zurückbleibende Substanz ausser mit kaltem Aether noch mit kochendem Schwefelkohlenstoff extrahirt und der Rückstand dann wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an reiner, bei 139° schmelzender Substanz betrug 50 pCt. der angewandten Chinasäure. Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn man das Triacetylchinid vom Schmelzpunkt 132° mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf 240° erhitzt oder wenn man Chinasäure erst einige Stunden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid kocht und dann die betreffende Lösung im geschlossenen Rohr auf 240° erhitzt. Die Verbindung wurde bei 100° getrocknet.

0.2491 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.1198 g Wasser und 0.4715 g Kohlensäure; ferner 0.3019 g Isotriacetylchinid von einer zweiten Darstellung gaben 0.1457 g Wasser und 0.5750 g Kohlensäure.

| | Gefunden | | Ber. für C ₁₃ H ₁₆ O ₈ |
|---|----------|-------|---|
| | I. | II. | |
| C | 51.62 | 51.93 | 52.00 pCt. |
| H | 5.34 | 5.36 | 5.33 » |

Die Verseifung wurde ebenso ausgeführt wie die der isomeren Verbindung. 0.300 g Isotriacetylchinid brauchten dazu 39.8 ccm Zehntel-Normalkali, entsprechend 0.2229 g Kalilauge oder 74.30 pCt., während 74.66 pCt. der Theorie nach erforderlich wären.

Das Isotriacetylchinid wird von verdünnter kalter Sodalösung kaum aufgenommen. Auch gegen die anderen Lösungsmittel zeigt es ein der isomeren Verbindung durchaus ähnliches Verhalten. Es unterscheidet sich von diesem ausser durch den Schmelzpunkt in der Krystallform.

Nach den Messungen des Hrn. Dr. Muthmann sind die aus alkoholischer Lösung gewonnenen Krystalle des Isotriacetylchinids hemimorph und gehören dem monosymmetrischen System an.

Die Raoult'schen Moleculargewichtsbestimmungen führen auch hier wieder zur einfachen Moleculargrösse.

Isotriacetylchinid. Schmelzpunkt 139°.

| In 100 Theilen Eisessig gelöst | Gefrierpunkts- Erniedrigung | Moleculargewicht gefunden | Moleculargewicht berechnet |
|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 1.484 | 0.21 | 276 | } 300 |
| 1.858 | 0.25 | 290 | |
| 3.008 | 0.40 | 293 | |

Tetraacetylchinasäure, $C_6H_7(O C_2H_3O)_4CO_2H$.

5 g Chinasäure wurden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und einem erbsengrossen Stückchen Chlorzink erhitzt; die Chinasäure löst sich dabei in wenig Augenblicken unter stürmischem Aufkochen. Nachdem die erste Reaction vorüber ist, wird noch kurze Zeit, 10 bis 15 Minuten, gekocht und dann die schwach gelblich gefärbte Lösung in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zuerst für sich und später nach Zusatz von Alkohol zur Trockene gedampft. Es bleibt eine dickflüssige Masse, welche zur Befreiung von Chlorzink mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser versetzt und mit Aether aufgenommen wird. Der wiederholt mit wenig Wasser gewaschenen ätherischen Lösung wird die Tetraacetylchinasäure durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung entzogen, während geringe Mengen gleichzeitig gebildeten Triacetylchinids vom Schmelzpunkt 132° im Aether gelöst bleiben. Die Lösung der Tetraacetylchinasäure in Soda wird sofort, nachdem sie von dem Aether getrennt worden ist, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit einer neuen Portion reinen Aethers aufgenommen. Die ätherische Lösung wird einige Male mit wenig Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdampfen des Aethers, welches schliesslich im Vacuumexsiccator geschieht, hinterbleibt die Tetraacetylchinasäure als zäher Syrup, der aber allmählich krystallinisch erstarrt. Die bei 100° getrocknete Masse, welche weisse, krystallinische Krusten darstellte und keinen

scharfen Schmelzpunkt (ca. 130—136°) zeigte, gab bei der Verbrennung und Verseifung Zahlen, welche mit den für Tetracetylchinasäure berechneten gut übereinstimmen.

0.1590 g Substanz gaben 0.0811 g Wasser und 0.2908 g Kohlensäure.

0.2085 g Substanz gaben 0.1049 g Wasser und 0.3814 g Kohlensäure.

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{15}H_{20}O_{10}$ |
|---|----------|-------|---------------------------------------|
| | I. | II. | |
| C | 49.88 | 49.88 | 50.00 pCt. |
| H | 5.66 | 5.59 | 5.55 » |

0.2848 g Substanz neutralisirten bei der Verseifung 39.5 ccm Zehntel-Normalkalilösung, entsprechend 0.2212 g Kalilauge oder 77.67 pCt., während sich für Tetracetylchinasäure 77.77 pCt. Kalilauge berechnen.

Die Tetracetylchinasäure löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht unerheblich in Wasser, leicht in heissem Wasser, sowie in den meisten indifferenten Lösungsmitteln, nur in Schwefelkohlenstoff ist sie schwer und in Ligroin fast gar nicht löslich. Von Soda wird sie sehr leicht unter Kohlensäureentwicklung aufgenommen und wird dann durch verdünnte Schwefelsäure wieder harzig abgeschieden. Sie bildet leicht lösliche Salze.

Tetracetylchinasäures Silber $C_{15}H_{19}AgO_{10}$

wurde durch Zusammenreiben der Säure mit kohlensaurem Silber und kaltem Wasser dargestellt und krystallisirte beim Verdunsten der von Silbercarbonat filtrirten Flüssigkeit über Schwefelsäure im Vacuum unter Lichtabschluss in prächtigen, weissen Spiessen. Zur Analyse wurde das Salz von einer geringen Menge freier Tetracetylchinasäure durch Behandlung mit reinem Aether befreit und dann bei 100° getrocknet.

0.2342 g Salz hinterliessen beim Glühen 0.0539 g Silber, entsprechend 23.01 pCt., während 23.07 pCt. Silber verlangt werden.

Das tetracetylchinasäure Silber löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, in Aether ist es unlöslich; am Licht färbt es sich rasch gelblich.

Tetracetylchinasäureäthyläther.

Zur Darstellung desselben erwärmten wir 1 g feingepulvertes Silbersalz mit 0.4 g Jodäthyl und 4 ccm Alkohol gelinde im Wasserbade. Sofort schied sich Jodsilber ab und aus der heiss filtrirten Flüssigkeit krystallisirte der Aethyläther aus in kleinen Krystallen. Aus heissem Wasser fiel derselbe beim Erkalten in kleinen farblosen Schüppchen aus, welche den Schmelzpunkt 135° besaßen. Von Alkohol und Aether wird die Substanz in der Kälte ziemlich schwer, beim Erwärmen leicht aufgenommen, in kochendem Wasser ist sie gleich-

falls leicht löslich. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich prächtig ausgebildete, glänzende Krystalle aus, welche nach den Messungen von Hrn. Dr. Muthmann identisch sind mit dem von Fittig und Hillebrand durch Acetyliren von Chinasäureäthyläther erhaltenen Körper.

Acetylirung von Chinasäure bei 170°.

Zur Darstellung von Hesse's Tetracetylchinid erhitzen wir 2 g Chinasäure mit 15 ccm Essigsäureanhydrid 10 Stunden lang in geschlossenem Rohr auf 170°. In demselben hatten sich nach dem Erkalten keine körnigen Krystalle abgeschieden, sondern es befand sich darin eine klare fast farblose Flüssigkeit. Ein Theil derselben wurde nach der Vorschrift von Hesse gereinigt und gab dann körnige Krystalle, welche bei 114° anfangen zu erweichen, bei 124° geschmolzen waren und welche überhaupt das Verhalten des von Hesse beschriebenen Tetracetylchinids zeigten, welche sich aber zum Theil in kalter Soda lösten. Die Hauptmenge des Products wurde, nachdem dasselbe zuerst für sich auf dem Wasserbade und dann einige Male unter Zusatz von Alkohol zur Trockene gedampft worden war, in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich die farblosen Krystalle des Triacetylchinids in reichlicher Menge aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, sowohl wie aus heissem Wasser den constant bleibenden Schmelzpunkt 132° zeigten. Die alkoholische Mutterlauge enthielt ziemlich viel Tetracetylchinasäure, welche durch Lösen in Soda von Triacetylchinid getrennt und durch Fällen mit Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether isolirt und durch ihr ganzes Verhalten, sowie durch die Ueberführung in das Silbersalz und den bei 135° schmelzenden Aethyläther identificirt wurde.

Hiernach scheint uns das Tetracetylchinid, welches Hesse durch zehnstündiges Erhitzen von Chinasäure mit Essigsäureanhydrid auf 170° und Behandlung des zur Trockene gedampften Reactionsproductes mit kochendem Wasser erhalten hat, ein Gemenge gewesen zu sein von Triacetylchinid und Tetracetylchinasäure.

Die Ueberführung der Chinasäure in das prächtig krystallisirte und leicht zu reinigende Triacetylchinid vom Schmelzpunkt 132° erfolgt so glatt, dass dieselbe neben der am meisten charakteristischen Reaction — der Oxydation zu Chinon — für die Identificirung geringer Mengen von Chinasäure geeignet erscheint.

Die beiden Triacetylchinide sind wahrscheinlich γ - resp. δ -Lactone der Chinasäure. In der That scheint diese Säure zwei Hydroxyle zum Carboxyl in der γ - und δ - (*m*- und *p*-) Stellung zu enthalten, da sie beim Eindampfen einer mit Brom versetzten wässrigen Lösung

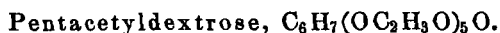
in Protocatechusäure ¹⁾ übergeht. Für die γ -Stellung eines Hydroxyls zum Carboxyl in der Chinasäure spricht auch die Bildung ²⁾ von *m*-Chlorbenzoylchlorid beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid. Ein drittes Hydroxyl scheint, beiläufig bemerkt, an das α -Kohlenstoffatom gebunden zu sein, da die Chinasäure nach Art der α -Oxycarbonsäuren unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd abspaltet unter gleichzeitiger Bildung von Hydrochinondisulfosäure (Hesse, Ann. Chem. Pharm. 110, 195).

**288. Emil Erwig und Wilhelm Koenigs:
Notiz über Pentacetyldextrose.**

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 8. Juni.)

Der verschiedene Verlauf, welchen die Acetylierung der Chinasäure nimmt, wenn sie unter Mitwirkung von geschmolzenem, essigsauerm Natrium oder aber bei Anwendung einer Spur von Chlorzink erfolgt, veranlasste uns, das Verhalten des Traubenzuckers in dieser Beziehung einer erneuten Prüfung zu unterwerfen.

Nach dem erstern, dem Liebermann'schen Verfahren, bildet sich, wie schon Franchimont ³⁾ und Herzfeld ⁴⁾ beobachteten und wie wir bestätigt fanden, als Hauptproduct Octacetyldiglykose vom Schmelzpunkt 134°. Die zweite Methode scheint von ihrem Urheber Franchimont auch auf den Traubenzucker angewandt ⁵⁾, indessen nicht weiter verfolgt worden zu sein. Wenigstens haben wir nirgends genauere Angaben über das bei dieser Reaction entstehende Product finden können. Nach unseren Beobachtungen bildet sich dabei in reichlicher Menge die bisher nicht bekannte, gut krystallisirende Pentacetyldextrose.



Zur Darstellung derselben wendet man zweckmässig nicht mehr als 5 g reinen, nach Soxhlet's Verfahren dargestellten Traubenzucker auf einmal an. Man löst ein erbsengrosses Körnchen Chlorzink in

¹⁾ Hesse, ferner Fittig und Malcapine, Ann. Chem. Pharm. 168, 111.

²⁾ Graebe, Ann. Chem. Pharm. 138, 200.

³⁾ Diese Berichte XII, 1940.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 266.

⁵⁾ Diese Berichte XII, 2059; Compt. rend. 92, 1053.