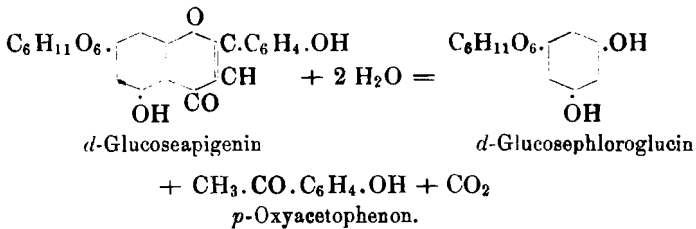


43. E. Vongerichten und Fr. Müller: Ueber *d*-Glucosephloroglucin und β -Glykosan.

[Mittheilung aus dem technisch-chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 8. Januar 1906.)

Gelegentlich der Untersuchung des Spaltzuckers des Petersilienglykosids, Apiin, hat der Eine von uns das Apioseglucosephloroglucin isolirt. In analoger Weise musste aus dem *d*-Glucoseapigenin, das nach Loslösung der Apiose aus Apiin erhalten wird, das *d*-Glucosephloroglucin dargestellt werden können. Da die Synthese bisher nur höhere Condensationsproducte von Traubenzucker und Phloroglucin, braune, amorphe, in Wasser schwer lösliche Producte, ergeben hat¹⁾, dürfte die verhältnissmässig leichte Isolirung des einfachen *d*-Glucoseesters des Phloroglucins von einigem Interesse sein. Dieser Körper ist in sehr vielen Pflanzenstoffen enthalten und bietet andererseits ein gutes Ausgangsmaterial zur Synthese einer Anzahl von Pflanzenstoffen. Das *d*-Glucosephloroglucin wurde in der Weise erhalten, dass man durch Kochen des *d*-Glucoseapigenins mit concentrirter Natronlauge die ringförmigen Gebilde am Phloroglucin zerstörte nach folgender Gleichung:



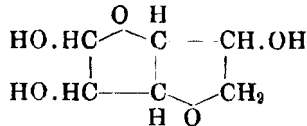
Die Ausbeute an *d*-Glucosephloroglucin liess allerdings zu wünschen übrig, da ein Theil dieses Körpers durch Einwirkung der Natronlauge gespalten wird in β -Glykosan und Phloroglucin. Bei der Behandlung des Syrups, der bei der Neutralisation der Natronlauge nach Entfernung des Phloroglucins, Aufnahme mit Alkohol und Concentration der alkoholischen Lösung erhalten wurde, mit Benzoylchlorid und Alkali wurde ein Benzoylderivat gewonnen, das als identisch erkannt wurde mit dem Benzoylderivat des β -Glykosans (Lävoglykosan von Tanret)²⁾. Tanret hat diesen interessanten Körper entdeckt beim

¹⁾ Counciler, diese Berichte 28, 25 [1895].

²⁾ Tanret, Bull. soc. chim. [3] 11, 950. Diese Berichte 27, Ref. 665 [1894].

Erhitzen des Piceïns mit Barythydrat unter Druck und ferner mit geringer Ausbeute bei analoger Behandlung des Salicins und Coniferins.

Die Darstellung des β -Glykosans aus *d*-Glucoseapigenin dürfte bei der leichteren Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials bequemer sein als die aus Piceïn. Man erhält etwa 15 pCt. des Glucoseapigenins aus β -Glykosan. Die eingehendere Untersuchung des β -Glykosans aus Apiin, $C_6H_{10}O_5$, gab völlige Uebereinstimmung mit den Angaben Tanret's. Molekulargröße, Triacetylderivat $C_6H_7O_5(CO.C_6H_5)_3$, Tribenzoylderivat $C_6H_7O_5(CO.C_6H_5)_3$, leichte Aufspaltung in *d*-Glucose deuten auf etwa folgende Formel des β Glykosans:



Bei Einwirkung der Natronlauge auf *d*-Glucose konnte bis jetzt keine Bildung von β -Glykosan beobachtet werden. Die Frage, ob nicht in den *d*-Glucose-Glykosiden an Stelle der Glucose ein glykosanartiger Rest anzunehmen ist, oder ob derselbe erst durch Einwirkung der Lauge auf das Glykosid entsteht, müssen wir offen lassen.

Specieller Theil.

d-Glucose-phloroglucin.

d-Glucose-apigenin. Gelbes Pulver, schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol, linksdrehend.

$$\alpha = -1.65^\circ, l = 200 \text{ mm}, c = 1.057; [\alpha]_D^{20} = -78.05^\circ.$$

Durch Hefe wird es nicht gespalten, dagegen leicht durch Emulsin.

100 g *d*-Glucoseapigenin werden mit 1 L 25-procentiger Natronlauge etwa 5 Stunden gekocht, bis die anfangs gelbe Lösung mit Salzsäure nur noch schwache Fällung giebt. Das Filtrat von den ausgeschiedenen Flocken giebt mit Fehling'scher Lösung direct keine oder nur schwache Reaction, nach dem Kochen einer Probe mit Salzsäure starke Kupferoxydulabscheidung. Nach dem Neutralisiren mit Salzsäure wird die Flüssigkeit so oft mit Aether behandelt, als noch Phloroglucin aufgenommen wird, dann zur Trockne verdampft und mit Alkohol aufgenommen. Die alkoholischen Auszüge hinterlassen einen braungelben Syrup, der durch Kochen der wässrigen Lösung mit Thierkohle entfärbt wird. Monatelanges Stehen des Syrops über Schwefelsäure gab keine Krystallabscheidung. Zur Trennung des in dem Syrup enthaltenen *d*-Glucosephloroglucins und des β -Glykosans (Tanret) löst man in Wasser und fällt mit Bleiessig. In Lösung bleibt das Gly-

kosan. Der Bleiessig-Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt und auf *d*-Glucosephloroglucin verarbeitet. Die Glykosanlösung wird zur Trockne verdampft, das Glykosan mit Essigester aufgenommen und zur Krystallisation gebracht. Man kann aber auch zur Gewinnung des Glykosans in folgender Weise verfahren: 10 g der syrupösen Masse werden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und dann mit Aether versetzt. Von der abgeschiedenen braunen Masse wird filtrirt oder abgessen.

Nach dem Abdestilliren des alkoholhaltigen Aethers bleibt ein Rückstand, der rasch zu einer Krystallmasse erstarrt. Durch oft wiederholte Behandlung der in Alkohol gelösten und mit Aether versetzten Masse kann sämmtliches, im ursprünglichen Syrup enthaltene β -Glykosan gewonnen werden.

Das durch Fällung mit Bleiessig isolirte *d*-Glucosephloroglucin, das in Form eines ziemlich farblosen Syrups erhalten wurde, wurde in absolutem Alkohol gelöst. Zusatz von Aether gab weisse Flocken, die sich am Boden des Gefässes absetzten und rasch auf einem Filter abgesaugt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Das so gewonnene *d*-Glucosephloroglucin stellt eine weisse, amorphe Masse dar, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und äusserst hygroskopisch ist. Beim kurzen Kochen mit Salzsäure zeigt der Körper auf dem Fichtenspahn starke Phloroglucinreaction. Fehling'sche Lösung reducirt er erst nach dem Kochen mit Mineralsäuren. Löst man 20 g des Körpers in 30 ccm Wasser, fügt 5 ccm Salzsäure zu, kocht einmal auf, neutralisirt mit Natronlauge, versetzt mit Essigsäure und etwa 2 g Phenylhydrazin, so erhält man nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade *d*-Glucosazon vom Schmp. 206—207°. Die Analyse des *d*-Glucosephloroglucins ergab:

0.1329 g Sbst.: 0.2450 g CO₂, 0.0692 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₈. Ber. C 50.00, H 5.55.

Gef. » 50.27, » 5.78.

Der Körper ist linksdrehend. In absolut-alkoholischer Lösung:

$\alpha = -2.625^{\circ}$, $l = 200$ mm, $c = 5.25$: $[\alpha]_D^{20} = -24.95^{\circ}$;

in wässriger Lösung:

$\alpha = -0.75^{\circ}$, $l = 200$ mm, $c = 3.100$: $[\alpha]_D^{20} = -24.20^{\circ}$.

Durch Hefe oder Emulsin wird *d*-Glucosephloroglucin nicht gespalten, während *d*-Glucoseapigenin durch Emulsin sehr leicht zerlegt wird.

Einwirkung von Diazokörpern auf *d*-Glucosephloroglucin erzeugt Disazoverbindungen.

d-Glucosephloroglucin-disazochlorbenzol entsteht durch Einwirkung von diazotirtem *p*-Chloranilin auf das Phloroglucinderivat

in Sodalösung. Braunrother, flockiger Niederschlag, leicht löslich in Aetzalkalien, durch Säuren wieder fällbar.

0.1192 g Sbst.: 10.5 ccm N (20°, 746 mm). — 0.1960 g Sbst.: 0.100 g AgCl.

$C_{24}H_{22}O_8N_4Cl_2$. Ber. N 9.93, Cl 12.54.

Gef. » 9.89, » 12.59.

d-Glucosephloroglucin-disazobenzol entsteht in derselben Weise durch Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf den Phloroglucinkörper in Sodalösung. Rothbraune, krystallinische Masse, in Alkalien löslich mit rother Farbe.

0.1712 g Sbst.: 0.3551 g CO₂, 0.0779 g H₂O. — 0.1289 g Sbst.: 0.2688 g CO₂, 0.0583 g H₂O. — 0.1959 g Sbst.: 18.3 ccm N (20°, 757 mm). — 0.2439 g Sbst.: 25.0 ccm N (21°, 754 mm). — 0.2439 g Sbst.: 24.0 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{24}H_{24}N_4O_8$. Ber. C 58.06, H 4.84, N 11.28.

Gef. » 56.58, 56.87, » 5.05, 5.02, » 10.64, 11.57, 11.46.

β -Glykosan.

Das aus dem Apiin nach oben beschriebenem Verfahren gewonnene β -Glykosan krystallisirt aus Essigester, Alkohol, Aether oder Aceton in grossen, farblosen, rhombischen Tafeln, Schmp. 177–178° (Tanret 178°), sehr leicht löslich in Wasser. Stark linksdrehend:

in wässriger Lösung: $\alpha = -7.0^\circ$ (blieb 6 Tage constant), $l = 200$ mm, $c = 5.2135$. — $\alpha = -13.5^\circ$, $l = 200$ mm, $c = 10.00$:

$$[\alpha]_D^{20} = -67.13^\circ (-67.50^\circ),$$

in 96-proc. Alkohol: $\alpha = -7.07^\circ$, $l = 200$ mm, $c = 5.064$:

$$[\alpha]_D^{20} = -69.7^\circ,$$

in absol. Alkohol: $\alpha = -3.85^\circ$, $l = 200$, $c = 2.773$:

$$[\alpha]_D^{20} = -69.4^\circ,$$

in Essigester: $\alpha = -3.3^\circ$, $l = 200$, $c = 2.36$:

$$[\alpha]_D^{20} = -69.91^\circ.$$

in Aceton: $\alpha = -2.50^\circ$, $l = 200$, $c = 1.73$:

$$[\alpha]_D^{20} = -72.25^\circ.$$

0.1620 g Sbst.: 0.2650 g CO₂, 0.0122 g H₂O.

$C_6H_{10}O_5$. Ber. C 44.44, H 6.17.

Gef. » 44.61, » 6.31.

Molekulargewicht (Gefrierpunktserniedrigung in Wasser) = 162.17, 162.05 (verlangt 162).

Tribenzoyl-glykosan wurde erhalten durch Schütteln der stark alkalisch gemachten Glykosanlösung mit Benzoylchlorid. Die abgeschiedene weisse, in Wasser unlösliche Masse wurde aus Benzol umkry-

stallisirt. Schmp. 199–200° (Tanret 194°). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

0.1683 g Sbst.: 0.4214 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.1840 g Sbst.: 0.4604 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.2564 g Sbst.: 0.6640 g CO₂, 0.1092 g H₂O.

C₂₈H₂₂O₈. Ber. C 68.36, H 4.64.

Gef. » 68.29, 68.24, 68.48, » 4.61, 4.58, 4.73.

Molekulargewicht (Gefrierpunktserniedrigung in Benzol) = 470.2 (verlangt 477).

Triacetyl-glykosan, dargestellt durch 1/2-stündiges Kochen des Glykosans mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmeckt bitter. Reducirt erst nach dem Kochen mit Salzsäure Fehling'sche Lösung. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmp. 116° (Tanret giebt für β-Glykosantriacetat 107–108° an).

0.1681 g Sbst.: 0.3105 g CO₂, 0.0877 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₈. Ber. C 50.00, H 5.56.

Gef. » 50.37, » 5.79.

Im Gegensatz zum Triacetylderivat ist das Tribenzoylderivat mit Salzsäure auch in Eisessiglösung kaum spaltbar. Dagegen konnte durch Kochen mit starker Natronlauge ein kleiner Theil des Letzteren zur Spaltung gebracht werden. Die darauf mit Salzsäure angesäuerte und gekochte Lösung reducirte Fehling'sche Lösung. Beim Kochen des β-Glykosans mit Barythydrat wurde die Bildung eines bei 108° schmelzenden Hydrates beobachtet, das im Vacuum Wasser verlor und wieder in den Körper vom Schmp. 178° zurückging. Mit Salzsäure bildet β-Glykosan *d*-Glucose (Nachweis durch Osazon), Schmp. 208°. Durch Brom in wässriger Lösung wird β-Glykosan kaum angegriffen. Es wird fast vollständig unberührt zurückgewonnen. Auch Permanganat wirkt in neutraler Lösung kaum auf β-Glykosan ein.

44. F. Raschig: Neue Sulfosäuren des Hydroxylamins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. Januar 1906; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. F. Fischer.)

Vom Hydroxylamin sind bis jetzt drei Sulfosäuren bekannt, die Mono-, Di- und die Tri-Sulfosäure, sämmtlich in Form ihrer schön krystallisirenden Kaliumsalze. Das hydroxylamindisulfosaure Kalium entsteht bei der Reaction von Kaliumnitrit auf Kaliumbisulfit; es ist schon im Jahre 1845 von Fremy¹⁾ beschrieben worden; seine Constitution aber wurde erst viel später²⁾ festgestellt. Das hydroxyl-

¹⁾ Ann. d. Chem. 56, 315.

²⁾ Ann. d. Chem. 241, 181.