

313. Wilhelm Schneider und Fritz Wrede: Untersuchungen über Senfölglykoside.

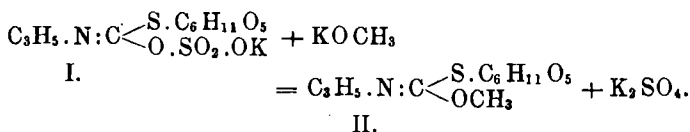
V. Zur Konstitution des Sinigrins.

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 29. Juni 1914.)

Die Formel, die Gadamer für das Sinigrin, das Senfölglykosid aus *Brassica nigra*, auf Grund seiner schönen Arbeiten¹⁾ vor 17 Jahren ableitete, bedarf in mancher Hinsicht noch weiterer experimenteller Bestätigung. So hat es zwar dieser Forscher wahrscheinlich machen können, daß das Zuckermolekül mit dem Schwefel des Senföhlrestes verknüpft ist, ein strenger Nachweis dieser Verknüpfung ist bisher jedoch noch nicht geführt worden.

Schon seit etwa 2 Jahren ist der eine von uns [Schneider²⁾] mit dem Versuche beschäftigt gewesen, den Kaliumbisulfat-Rest im Sinigrin mit Hilfe von Kaliummethylat herauszuspalten und durch Methoxyl zu ersetzen. Es leitete ihn dabei die Hoffnung, auf diesem Wege vom Sinigrin (I) zu einem synthetisch vielleicht zugänglichen Thiourethan-glykosid (II) zu gelangen:



Da nun die am Stickstoff aliphatisch substituierten Thiourethan-glykoside, wie inzwischen gefunden wurde³⁾, so zersetzliche Verbindungen sind, daß sie sich als solche nicht isolieren lassen, so mußten diese Versuche zunächst ergebnislos verlaufen. Die Untersuchung der Zersetzungsprodukte dieser synthetischen Glykoside hatte jedoch zur Auffindung einer höchst interessanten neuen Zuckerverbindung, der Thioglucose, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{SH}$, geführt, die in Form ihres Silbersalzes isoliert worden war⁴⁾.

Es ist uns jetzt gelungen, die gleiche Silberverbindung aus dem Einwirkungsprodukt von Kaliummethylat auf Sinigrin zu erhalten. Damit ist der strikte Beweis dafür geführt, daß im Sinigrin der Zucker wirklich, wie die Gadamersche Formel es fordert,

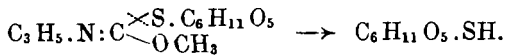
¹⁾ Ar. 235, 47—82 [1897]; B. 30, 2322 [1897].

²⁾ Siehe auch die Dissertation von Ludwig A. Schütz, Jena 1914.

³⁾ W. Schneider und Mitarbeiter, B. 47, 1253 [1914].

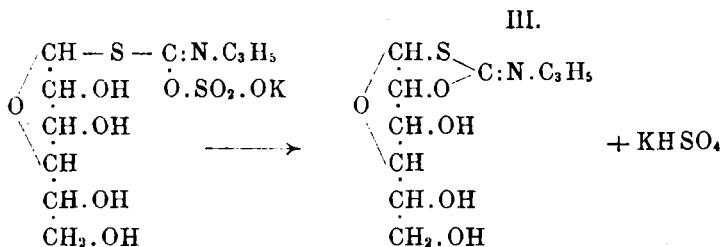
⁴⁾ Vergl. auch die voranstehende Abhandlung.

am Schwefel haftet. Das Kaliummethylat wirkt danach tatsächlich, wenigstens teilweise, im Sinne der oben gegebenen Formulierung auf das Sinigrin ein. Das primär entstehende Thiourethan-glykosid zerfällt jedoch alsbald unter Bildung von Thioglucose:



Auch bei Behandlung einer methylalkoholischen Sinigrin-Lösung mit Ammoniakgas konnte die Entstehung von Thioglucose aus dem Glykosid festgestellt werden.

Die Einwirkung von Kaliummethylat findet jedoch nur zu einem Teile unter intermediärer Bildung eines Thiourethan-glykosids statt, denn aus dem Reaktionsprodukt konnte eine schön krystallisierende Verbindung isoliert werden, deren Zusammensetzung durch die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{NS}$ ausgedrückt wird, sich also von der des Sinigrins nur durch die Abwesenheit des Kaliumbisulfat-Moleküls unterscheidet. Wir schlagen für diese neue Verbindung den Namen »Merosinigrin« vor. Das Merosinigrin dreht die Ebene des polarisierten Lichtes stark nach rechts, enthält demnach noch den Zuckerkomplex des Sinigrins, ist jedoch im Gegensatz zu diesem Glykosid außerordentlich beständig. Sein Schwefelatom wird beim Kochen mit alkalischer Bleilösung nicht abgespalten, auch durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es nicht zerlegt. Diese Tatsache macht es sehr wahrscheinlich, daß das Merosinigrin einen schwefelhaltigen Ringkomplex in seinem Molekül aufweist, an dessen Zustandekommen das Glucosemolekül beteiligt ist. Dementsprechend liefert das Merosinigrin ein wohldefiniertes Triacetyl-Derivat, enthält also nur noch drei freie Glucose-Hydroxyle. Höchst wahrscheinlich besitzt es danach eine durch die Formel III auszudrückende Konstitution, die sich aus der Gadamerschen Formel für das Sinigrin zwanglos entsprechend dem Schema:



ableiten läßt. Natürlich könnte der Ringschluß auch durch Vermittlung der β -Carbinolgruppe der Glucose zustande kommen.

Experimentelles.

Einwirkung von Kallummethylat auf Sinigrin.

Isolierung des Thioglucose-Silbers.

6 g kristallisiertes Sinigrin (Merck) werden in 100 ccm über Natrium frisch destilliertem Methylalkohol unter Erwärmen gelöst. In die kochende Flüssigkeit wird eine Lösung von 0.564 g Kaliummetall in 10 ccm absolutem Methylalkohol gegeben. Sofort scheiden sich erhebliche Mengen von Kaliumsulfat aus. Die Reaktionsflüssigkeit wird noch etwa eine Minute lang im Kochen erhalten, dann läßt man abkühlen und filtriert vom Kaliumsulfat ab. Das hellbraune Filtrat wird im Vakuum stark eingeengt und aus dem Rückstand der Rest des gelöst gebliebenen Kaliumsulfats durch Zusatz von 500 ccm absolutem Äthylalkohol gefällt. Es wird wieder abfiltriert und eine wäßrige ammoniakalische Silberlösung, bereitet aus 0.5 g Silbernitrat, zugefügt. Das Silbersalz der Thioglucose fällt sofort in hellgelben amorphen Flocken aus, die sich unter der Flüssigkeit allmählich braun färben. Nach dem Absitzen wird dekantiert, abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Die Ausbeute an dem zuerst über Phosphorpentoxyd dann im Vakuum bei der Temperatur des Chloroformdampfes getrockneten Präparate betrug 0.45 g. Es löst sich leicht in kaltem Wasser auf, die Lösung zersetzt sich jedoch beim Erwärmen unter Bildung von Schwefelsilber und Silberspiegel. Im übrigen gleicht das aus Sinigrin gewonnene Thioglucose-silber durchaus in seinen Eigenschaften den durch Zerfall der synthetischen Thiourethanglykose darstellbaren Präparaten. Nur in seiner Zusammensetzung unterscheidet es sich ein wenig von jenen, insofern als der Silbergehalt etwas zu hoch gefunden wurde. Es mag dies daran liegen, daß das amorphe Salz diesmal eine silberreichere Verunreinigung, wie etwa Senfölsilbersulfat oder Silbersulfat, adsorbiert mitgerissen hat. Es gelang auch nicht, durch Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit alkoholischem Ammoniak oder durch Zersetzen mittels Schwefelwasserstoffs und Wiederbildung mit ammoniakalischer Silberlösung ein Präparat mit wesentlich niedrigerem Silbergehalt zu gewinnen. Immerhin dürften die Analysendaten sowie die gesamten Eigenschaften genügen, um zu beweisen, daß auf dem beschriebenen Wege aus dem Sinigrin die gleiche, als Silbersalz der Thioglucose aufzufassende Verbindung erhältlich ist.

0.2689 g Sbst.: 0.2270 g CO₂, 0.0844 g H₂O. — 0.1709 g Sbst.: 0.0850 g AgCl, 0.1271 g BaSO₄.

C₆H₁₁O₅SAg. Ber. C 23.76, H 3.66, S 10.58, Ag 35.59.
Gef. » 23.03, » 3.68, » 10.22, » 37.43.

Auch nach Behandlung einer methylalkoholischen Sinigrinlösung mit trockenem Ammoniakgas während 24 Stunden bei Zimmertemperatur konnte mit ammoniakalischer Silberlösung die Entstehung von Thioglucose qualitativ nachgewiesen werden.

Merosinigrin, $C_{10}H_{15}O_5NS$.

Aus der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit, die bei der Einwirkung von Kaliummethylat auf Sinigrin erhalten und, wie vorstehend beschrieben, von der entstandenen Thioglucose befreit wird, läßt sich ein weiteres, in einer Nebenreaktion gebildetes Abbauprodukt des Sinigrins gewinnen. Das Filtrat vom Thioglucose-silber wird durch Zusatz einer wäßrigen Kochsalzlösung vom überschüssigen Silber befreit, durch Kieselgurfilter filtriert und im Vakuum bei niedriger Temperatur zum dicken Sirup eingedampft. Der Sirup wird in wenig Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther entfernt eine geringe Menge eines braunen Öles, das nicht die Eigenschaften eines Allylurethans oder eines Iminokohlensäureesters besitzt und infolge seiner sehr geringen Menge nicht weiter untersucht wurde. Die wäßrige, ausgeätherte Flüssigkeit wird wieder unter vermindertem Druck möglichst vollständig eingedunstet und der sirupöse Rückstand mit trockenem Essigester etwa 1 Stunde lang ausgekocht. Darauf wird die nur wenig gefärbte Essigesterlösung filtriert und auf wenige Kubikzentimeter eingengt.

Beim Erkalten scheiden sich kleine, derbe Krystallaggregate ab, die sich nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Essigester in farblose, feine Nadeln vom Schmp. 192° (unkorr.) verwandeln. Die Ausbeute betrug höchstens 11% vom angewandten Sinigrin.

Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung des Sinigrins vermindert um dessen Gehalt an Kaliumbisulfat. Das Merosinigrin löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Essigester und Chloroform, schwer in Äther und Benzol. Von Ligroin wird es nicht gelöst. Bemerkenswerterweise ist es optisch sehr stark rechtsdrehend im Gegensatz zu dem linksdrehenden Sinigrin. Mit alkalischer Bleilösung gekocht, liefert das Merosinigrin keine Schwärzung. Fehlingsche Lösung wird von ihm nicht verändert, auch nicht nach vorausgehendem längeren Kochen mit verdünnten Säuren. Nach 4-stündigem Erhitzen mit 10-proz. Schwefelsäure im Rohr auf 120° ist noch keine Zersetzung des Merosinigrins zu bemerken, erst beim Erhitzen auf 160° tritt eine Zerstörung seines Moleküls durch die Säure ein unter Bildung von Huminsubstanzen und Caramelgeruch. Da insgesamt nur etwa 1.8 g der Verbindung in reiner Form zur Verfügung standen, mußten die Analysen zum Teil als Mikrobestimmungen ausgeführt werden.

13.145 mg Sbst.: 22.310 mg CO_2 , 6.880 mg H_2O . — 4.992 mg Sbst.: 0.261 ccm N (22° , 714 mm). — 5.930 mg Sbst.: 0.288 ccm N (21° , 716 mm).

— 0.1141 g Sbst.: 0.1088 g BaSO₄. — 0.1990 g Sbst. gaben in 6.930 g Wasser eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.230°.

C₁₀H₁₅O₅NS. Ber. C 45.94, H 5.79, N 5.36, S 12.28, Mol.-Gew. 261.
Gef. » 46.27, » 5.86, » 5.68, 5.31, » 12.50, » 231.

Zur optischen Bestimmung diente die Lösung in Wasser.

Für $c = 5.441$ wurde beobachtet im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht $\alpha = +8.12^\circ$. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +149.2^\circ$.

Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid liefert das Merosinigrin ein Triacetyl-Derivat. 0.18 g Merosinigrin werden mit 0.5 g entwässertem Natriumacetat in 5 g Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht. Darauf wird in kochendes Wasser eingegossen und nach dem Erkalten mit krystallisierter Soda neutralisiert, wobei sich der Acetylkörper abscheidet. Er wird in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen über Chlorcalcium eingedampft. Es hinterbleibt ein dickliches Öl, das durch Wiederauflösen in etwas Äther und sehr langsames Verdunsten des Äthers in krystallisierte Form übergeführt werden kann.

Das Triacetyl-merosinigrin bildet große, farblose Tafeln vom Schmp. 177° (unkorr.). Zur Analyse wurde im Vakuum bei der Temperatur des Wasserdampfes getrocknet.

0.1230 g Sbst.: 0.0759 g BaSO₄.

C₁₆H₂₁O₈NS. Ber. S 8.29. Gef. S 8.47.

314. H. Simonis und P. Remmert:

Eine neue Flavon-Synthese.

(Eingegangen am 27. Juni 1914.)

Im Jahre 1912 gelang es Simonis und Petschek¹⁾ die Kondensation zwischen Phenolen und Acetessigestern durch Änderung der Reaktionsbedingungen, vor allem durch Anwendung von Phosphorsäureanhydrid an Stelle von Schwefelsäure so zu ändern, daß statt der Cumarine Körper vom Typus des Chromons entstanden.

Da die nach der neuen Synthese dargestellten Chromone bis dahin alle unbekannt waren, so war es zur Stütze des Befundes wünschenswert beziehungsweise erforderlich, auch solche Chromone darzustellen, die schon vorher auf andrem Wege²⁾ erhalten worden waren.

¹⁾ B. 46, 2014 [1913].

²⁾ Kostanecki und Mitarbeiter, B. 33, 1998 [1900], 35, 2890 [1902] etc.; Nagai, B. 25 1284 [1892]; Tahara, B. 25, 1292 [1892]; Ruhemann, C. 1900, II, 965, 1901, I, 1009, II, 1052.