

Ausbeute ging allerdings stark zurück; denn sie betrug nur 14.2 g oder 69 % der Theorie.

Zur Analyse wurde nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei der Verlust nur noch gering war, und sofort im Vakuum-exsiccator getrocknet.

0.1500 g Sbst.: 0.2980 g CO₂, 0.0705 g H₂O.

C₂₃H₂₆O₁₃ (510.32). Ber. C 54.11, H 5.14.

Gef. » 54.18, » 5.26.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = \frac{-3.01^{\circ} \times 1.1468}{0.5 \times 1.556 \times 0.1081} = -41.0^{\circ} \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Schmp. 116—117° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigäther und Aceton, schwerer in kaltem Alkohol, kaltem Methylalkohol, warmem Äther und besonders in Petroläther. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine bemerkenswerte Färbung.

170. Emil Fischer und Max Bergmann: Struktur der β -Glucosido-gallussäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1918.)

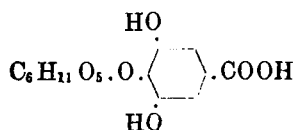
Daß die Säure ein richtiges Phenol- β -glucosid ist, folgt nicht allein aus der Synthese, sondern stimmt auch mit den Eigenschaften völlig überein¹⁾. In der braunroten Färbung mit Eisenchlorid zeigt sie ferner große Ähnlichkeit mit der *p* Methyl-gallussäure. Es wurde deshalb früher die Vermutung ausgesprochen, daß der Zuckerrest ebenfalls an die *para*-ständige Phenolgruppe der Gallussäure gebunden sei. Der endgültige Beweis für diese Ansicht ließ sich leicht führen durch Methylierung mit Diazomethan, wobei tatsächlich ein Derivat der Syringasäure (*m, m'*-Dimethyläther-gallussäure) entsteht. Aus Bequemlichkeit haben wir für den Versuch nicht die freie Glucosido-gallussäure, sondern das Tetracetat ihres Äthylesters benutzt, das zuerst bei der Synthese aus Aceto-bromglucose und Gallussäure-äthylester entsteht. Die Methylierung führt zunächst zu einem Körper, der zweifellos das Tetracetat eines Glucosido-dimethylgallussäure-äthylesters ist. Durch Verseifung wird er verwandelt in die längst bekannte β -Glucosido-syringasäure (Gluco-syringasäure), die von Körner²⁾ entdeckt und von F. Mauthner³⁾ synthetisiert wurde. Als Ergänzung der früheren Angaben haben wir ihr optisches Drehungsvermögen bestimmt.

¹⁾ E. Fischer und H. Strauß, B. 45, 3773 [1912].

²⁾ G. 18, 209 [1888].

³⁾ J. pr. [2] 82, 271 [1910].

Diese Daten genügen, um für die β -Glucosido-gallussäure die Strukturformel:



sicherzustellen. Man wird sie in Zukunft als p - β -Glucosido-gallussäure bezeichnen dürfen. Ihre Beziehungen zur Gluco-syringasäure machen es auch sehr wahrscheinlich, daß sie im Pflanzenreich vorkommt.

Tetracetat und Hexacetat des Glucosido-gallussäure-äthylesters.

Die Angaben von E. Fischer und H. Strauß¹⁾ über die Darstellung des Tetracetats aus Aceto-bromglucose und Gallussäure-äthylester mit Alkali in wäßrig-acetonischer Lösung haben wir bestätigt gefunden. Nur war die Ausbeute bei Anwendung von reinem Gallussäureester erheblich größer; statt 20 g erhielten wir bei Anwendung von 50 g wasserhaltigem Gallussäureester und 80 g Aceto-bromglucose 34 g des noch schwach gelbbraun gefärbten Tetracetats. Das entspricht ungefähr 33 % der Theorie. In der alkoholischen Mutterlauge, aus der das Tetracetat krystallisiert ist, befinden sich acetylärmere Derivate des Glucosido-gallussäure-äthylesters, die sich nach einem von uns schon früher angewandten Kunstgriff²⁾, nämlich durch Umwandlung in ein höher acetyliertes und deshalb besser krystallisierendes Produkt, isolieren lassen. Da in dem vorliegenden Falle nicht allein die aus dem Zuckerrest während der Synthese abgespaltenen Acetyle wieder ersetzt werden, sondern auch noch zwei weitere Acetyle in die beiden freien Phenolgruppen der Gallussäure eintreten, so entsteht ein Hexacetat des Glucosido-gallussäure-äthylesters, das aus der erwähnten alkoholischen Mutterlauge in folgender Weise bereitet wird:

Man verdampft zunächst möglichst weit unter stark vermindertem Druck aus einem Bade von 30—40°. Die hierbei bleibende rotbraune, zähe Masse wird mit einem Gemisch von 150 g trockenem Pyridin und 180 g Essigsäure-anhydrid bis zur völligen Lösung geschüttelt. Man läßt dann noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und gießt unter Umrühren in ein Gemisch von Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure. Das ausfallende dicke, rotbraune Öl wird zuerst

¹⁾ B. 45, 3773 [1912].

²⁾ E. Fischer und M. Bergmann, B. 50, 711 [1917].

gründlich mit der sauren Flüssigkeit und später mit reinem Wasser durchgearbeitet. Beim Stehen über Nacht krystallisiert es teilweise. Nach Entfernen des Wassers wird die halbste Masse mit 125 ccm kaltem Alkohol verrieben. Dabei bleibt eine beträchtliche Menge (etwa 23 g) von Triacetyl-gallussäure-äthylester¹⁾ zurück. Er entsteht offenbar aus dem bei der Synthese im Überschuß verwendeten Gallussäureester. Man reinigt ihn durch Auflösen in Aceton und allmählichen Zusatz der gleichen Wassermenge, wobei er in rhomben-ähnlichen Tafeln oder auch derberen Formen ausfällt.

0.1480 g Sbst.: 0.3000 g CO₂, 0.0678 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₈ (324.20). Ber. C 55.54, H 4.97.

Gef. » 55.30, » 5.13.

Schmp. 138—139° (korr.), also etwas höher als die Angabe der Farbenfabriken 132—134°.

Versetzt man die alkoholische Lösung, die beim Auslaugen des rohen Triacetyl-gallussäure-äthylesters entsteht, sehr langsam mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, so beginnt bald die Abscheidung neuer mikroskopischer Prismen. Wird der Zusatz von Wasser so lange fortgesetzt, als noch Krystallisation erfolgt, so beträgt die Ausbeute schließlich etwa 15 g. Sie sind das Hexacetat des Glucosido-gallussäure-äthylesters. Sie wurden für die Analyse zweimal aus acetonischer Lösung durch Wasser abgeschieden und schließlich bei 100° und 15 mm getrocknet.

0.1613 g Sbst.: 0.3127 g CO₂, 0.0795 g H₂O.

C₂₇H₃₂O₁₆ (612.39). Ber. C 52.93, H 5.27.

Gef. » 52.89, » 5.51.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+0.75^\circ \times 1.5467}{0.5 \times 1.579 \times 0.0744} = -19.74^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Schmp. 176—177° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Aceton, heißem Alkohol und heißem Benzol, viel schwerer in Äther und sehr wenig in Petroläther.

Dieselbe Substanz erhielten wir aus dem reinen Tetracetyl-glucosido-gallussäure-äthylester in sehr guter Ausbeute durch die gleiche Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin. Das so gewonnene Präparat schmolz ebenfalls bei 176—177°, zeigte nach Mischung mit der vorher beschriebenen Substanz keine Depression des Schmelzpunktes und stimmte damit in Zusammensetzung und Drehungsvermögen überein.

0.1594 g Sbst.: 0.3095 g CO₂, 0.0781 g H₂O.

Gef. C 52.97, H 5.48.

¹⁾ Vergl. H. Schiff, A. 163, 216 [1872]; C. 1914, II 1253, Pat. der Farbenfabriken vorm. F. Baeyer & Co.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-1.510 \times 3.0500}{1 \times 1.5800 \times 0.1536} = -19.0^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid),}$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-1.440 \times 3.1892}{1 \times 1.585 \times 0.1535} = -18.9^\circ.$$

Wir halten diese beiden Werte der Drehung für genauer als den vorher angeführten.

Selbstverständlich kann man von diesem Hexacetat durch Verseifung auch zur Glucosido-gallussäure gelangen.

Durch die Isolierung des Hexacetats wird der Beweis geliefert, daß die ursprüngliche Kuppelung der Acetobromglucose mit dem Gallussäure-äthylester noch etwas bessere Resultate gibt, als man nach der Menge des Tetracetats annehmen mußte. Denn die Gesamtausbeute an Tetra- und Hexacetat entspricht ungefähr 45 % der Theorie, berechnet nach der Menge der Acetobromglucose.

Verwandlung des Tetracetats des Glucosido-gallussäure-äthylesters in Glucosido-syringasäure.

2 g Tetracetat werden in 10 ccm Aceton gelöst und langsam mit einer ätherischen Lösung von überschüssigem Diazomethan versetzt. Die zuerst sehr lebhaft entwickelte Stickstoff-Entwicklung wird später schwächer und hört nach etwa einer halben Stunde fast ganz auf. Nach zwei Stunden wird unter vermindertem Druck verdampft. Der farblose Rückstand, der aus Methylalkohol in mikroskopischen feinen Nadeln erhalten werden kann, dürfte hauptsächlich aus dem Tetracetat des Gluco-syringasäure-äthylesters bestehen. Wir haben aber auf seine genauere Untersuchung verzichtet und das Rohprodukt sofort in die freie Gluco-syringasäure verwandelt. Zu dem Zweck löst man in 10 ccm Aceton, versetzt mit der Lösung von 12 g kristallisiertem reinem Baryt in 200 ccm Wasser und schüttelt 24 Stdn. bei Zimmertemperatur in einer Porzellanflasche auf der Maschine. Jetzt wird das Aceton unter vermindertem Druck verdampft, der Baryt in der Kälte genau mit Schwefelsäure gefällt, die Flüssigkeit durch ein Membranfilter nach Zsigmondy filtriert und unter geringem Druck auf ein kleines Volumen verdampft. Hierbei scheiden sich bald schneeweiße, farblose Nadeln in beträchtlicher Menge ab. Ausbeute nach dem Trocknen an der Luft 1.25 g oder 83 % der Theorie.

Die nochmals aus heißem Wasser umgelöste Substanz enthielt 2 Moleküle Krystallwasser, also die gleiche Menge, die Körner für seine Gluco-syringasäure angegeben hat.

0.2097 g lufttr. Sbst. verloren bei 100° und 15 mm 0.0194 g an Gewicht.

$C_{15}H_{26}O_{10} + 2H_2O$ (396.27). Ber. H_2O 9.07. Gef. H_2O 9.25.

0.1645 g getr. Stbst.: 0.3013 g CO₂, 0.0828 g H₂O.

C₁₅H₂₀O₁₀ (360.24). Ber. C 49.99, H 5.59.

Gef. » 49.95, » 5.68.

Die lufttrockne Säure zersetzte sich bei ziemlich raschem Erhitzen gegen 225° unter Aufschäumen und Braunfärbung, während Körner 208° für langsames Erhitzen und Mauthner 208° für die wasserhaltige Substanz, aber 225° für die getrocknete angibt.

Für die optische Untersuchung diente wegen der geringen Löslichkeit der freien Säure in Wasser das Natriumsalz. Hierfür wurde die Säure mit wenig mehr als der für 1 Mol. berechneten Menge *n*-Natronlauge übergossen und dann soviel Wasser zugefügt, daß der Gehalt der Lösung an Säure schließlich 10% betrug.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{16} = \frac{-0.95^{\circ} \times 1.5262}{0.5 \times 1.0443 \times 0.1527} = -18.18^{\circ} \text{ (als Natriumsalz in Wasser).}$$

Ein zweites Präparat zeigte:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{14} = \frac{-1.91^{\circ} \times 3.8590}{1 \times 1.0465 \times 0.3718} = -17.96^{\circ}.$$

Zum Nachweis der Syringasäure wurden 0.5 g der Glucosidosäure mit 5 ccm *n*-Schwefelsäure 1 Stunde auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei asbestartiger Nadeln, die nach dem Umlösen aus heißem Wasser bei 208–209° (korr.) schmolzen. Bei der gleichen Temperatur schmolz ein Gemisch mit einer Probe Syringasäure, während ein Gemisch mit der *m,p*-Dimethyl-gallussäure aus Tannin schon gegen 175° zum größten Teil verflüssigt war.

0.1686 g Stbst. (bei 100° und 15 mm getr.): 0.3362 g CO₂, 0.0753 g H₂O.

C₉H₁₀O₅ (198.13). Ber. C 54.52, H 5.09.

Gef. » 54.40, » 5.00.

171. H. Ley: Zur Kenntnis des Äthylen-Chromophors.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 5. August 1918.)

Vor einiger Zeit wurden auffällige hypsochrome Effekte beschrieben, die durch Einführung von Alkylen in gewisse ungesättigte Verbindungen ausgelöst werden. Der Übergang des Systems: R.C:C.X in R.C(CH₃):C.X; R = Aryl, X = Aryl, Carboxyl u. a. hat eine mehr oder weniger große Verschiebung der Absorption nach Ultraviolett im Gefolge. Diese Arbeit bildete die Veranlassung, daß Kauffmann²⁾ ähnliche hypsochrome Wirkungen bei allerdings wesentlich komplizierteren ungesättigten Systemen mitteilte. Auf die Erklär-

¹⁾ B. 50, 243 [1917].

²⁾ B. 50, 630 [1917].