

wünschte Verunreinigung des SiH_4 durch Chlorwasserstoff zu verhindern, mit Schwefelsäure zersetzt. Da uns flüssige Luft nicht zur Verfügung stand, leiteten wir das Gemisch der Silane durch zwei mit fester Kohlensäure gekühlte U-Rohre, in denen praktisch alle Homologen bis auf das Monosilan kondensiert wurden. Da der Siedepunkt des Disilans nach Stock bei -16° liegt, erhielten wir auf solche Weise ein hinreichend reines Monosilan. Dieses setzte sich in einer Vorlage mit 3-n. Ammoniak um. Nach beendeter Zersetzung des Silicides wurde die Leitfähigkeitserhöhung der Lösung gemessen und darauf nach Eindampfen in einer Platinschale die entstandene Kieselsäure gewogen. Aus 10 g Silicid, dessen Zersetzung etwa 5—6 Stunden dauerte, entstanden meist rund 0.02 g SiO_2 . Die weiteren Daten ergeben sich aus Tabelle 4 E.

Für die vorliegende Untersuchung stellte uns die Wissenschaftliche Gesellschaft zu Freiburg i. B. Geldmittel zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

3. Burckhardt Helferich und Malte von Kühlewein: Synthese einiger Purin-glucoside.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. November 1919.)

Die vorliegende Arbeit ist schon vor dem Kriege abgeschlossen. Äußere Gründe haben bisher ihre Veröffentlichung in einer Zeitschrift verhindert¹⁾.

Im Anschluß an eine Arbeit von Emil Fischer und B. Helferich, Synthetische Glucoside der Purine²⁾, wurde versucht, die dort beschriebene Methode zur Synthese von Purin-glucosiden auch auf andere Zucker zu übertragen. Es gelang dies ohne Schwierigkeiten, und es wurden so Theophyllin-galaktosid und Theobromin-galaktosid dargestellt. Beide verhalten sich ganz wie die entsprechenden Glucose-Verbindungen.

Da die besonders durch die Arbeiten von Levene und Jacobs in der Natur aufgefundenen Purin-glucoside sich vorwiegend als Pentosen-Derivate herausgestellt haben, war es von besonderem Interesse, die Methode auch auf eine Pentose anzuwenden. Es wurde die

¹⁾ Siehe Inaug.-Diss. Malte v. Kühlewein, Berlin 1915; teilweise auch: C. 1915, I 29.

²⁾ B. 47, 210 [1914].

am leichtesten zugängliche *l*-Arabinose gewählt und aus ihr ein schön krystallisierendes Theophyllin-*l*-arabinosid dargestellt.

Die Formulierungsmöglichkeiten dieser Purin-glucoside sind in der oben erwähnten Arbeit bereits eingehend erörtert, und wir glauben deshalb, hier auf eine Wiederholung verzichten zu dürfen.

Tetracetyl-theophyllin-*d*-galaktosid,
 $C_7H_7O_2N_4 \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$.

22.3 g Aceto-bromgalaktose¹⁾ wurden in 450 ccm wasserfreiem Xylol gelöst, mit 17.9 g bei 120—130° getrocknetem Theophyllin-silber am Rückflußkühler 5 Minuten gekocht und vom entstandenen Bromsilber abgesaugt. Im Filtrat wurde mit der etwa 1½-fachen Menge Petroläther das Tetracetyl-glucosid als amorpher Niederschlag gefällt. Nach längerem Stehen setzt sich dieser an den Gefäßwandungen fest, so daß man die darüberstehende Flüssigkeit absaugen kann. Der Rückstand wurde in 120 ccm kochendem Alkohol gelöst, mit etwas Tierkohle behandelt und heiß filtriert. Beim Erkalten krystallisieren 12.3 g des Tetracetyl-theophyllin-galaktosids. Zur völligen Reinigung wurde es noch dreimal aus abs. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 135—137° (korr.) nach Sintern von 131° an. Es reduziert auch in der Hitze Fehlingsche Lösung nicht. Durch Kochen mit 10-proz. Salzsäure wird es ziemlich rasch abgespalten.

0.1573 g Sbst.: 0.2842 g CO₂, 0.0738 g H₂O. — 0.1584 g Sbst.: 15.1 ccm N (20°, 758 mm, 33-proz. KOH).

$C_{21}H_{26}O_{11}N_4$ (510.36). Ber. C 49.40, H 5.14, N 10.98.

Gef. » 49.29, » 5.25, » 10.92.

Der Körper ist in Alkohol, Eisessig und Wasser in der Kälte mäßig bis schwer löslich, in Äther schwer, in Petroläther so gut wie unlöslich, in den anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Zur optischen Bestimmung diente die Lösung im Toluol.

$$I. [\alpha]_D^{20} = - \frac{0.41^\circ \times 6.1306}{1 \times 0.8720 \times 0.2063} = - 13.97^\circ.$$

$$II. [\alpha]_D^{20} = - \frac{0.50^\circ \times 4.5230}{1 \times 0.8783 \times 0.1987} = - 12.96^\circ.$$

Theophyllin-*d*-galaktosid, $C_7H_7O_2N_4 \cdot C_6H_{11}O_5$.

3.5 g Tetracetyl-theophyllin-*d*-galaktosid wurden unter gelindem Erwärmen in 17.5 ccm absolutem Methylalkohol gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 75 ccm Methylalkohol, der bei 0° mit Ammoniak ge-

¹⁾ Emil Fischer, B. 43, 2534 [1910].

sättigt war, versetzt. Nach 12 Stdn. langem Aufbewahren im Eisschrank wurde die Flüssigkeit unter vermindertem Druck bei einer Badtemperatur bis höchstens 30° zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 20 ccm heißem absolutem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten krystallisiert das Glucosid in schönen, langen Nadeln. Ausbeute an lufttrocknem Produkt 2.2 g. Zur Analyse wurde das Glucosid nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert (2 g aus 200 ccm) und bei 100° über Phosphorperoxyd unter vermindertem Druck getrocknet.

0.1428 g Sbst.: 0.2385 g CO₂, 0.0701 g H₂O. — 0.1352 g Sbst.: 19.0 ccm N (18°, 760 mm, 33-proz. KOH).

C₁₃H₁₈O₇N₄ (342.25). Ber. C 45.60, H 5.30, N 16.37.

Gef. » 45.56, » 5.49, » 16.27.

Das Glucosid schmilzt bei 251° (korr.) unter Braunfärbung und Entwicklung von Gasblasen nach geringem Sintern von 248° an.

Zur optischen Bestimmung diente eine Lösung in Wasser.

$$\text{I. } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+0.95^{\circ} \times 2.5634}{1 \times 1.015 \times 0.1023} = 23.45^{\circ}.$$

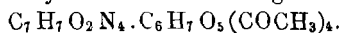
$$\text{II. } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+0.92^{\circ} \times 2.6409}{1 \times 1.013 \times 0.1037} = 23.11^{\circ}.$$

Die wäßrige Lösung des Glucosids reduziert Fehlingsche Lösung auch beim Kochen nicht. Durch Salzsäure in der Hitze wird es ziemlich rasch in seine Bestandteile, *d*-Galaktose und Theophyllin, gespalten. Die Spaltung konnte polarimetrisch verfolgt werden:

0.2 g Theophyllin-glucosid, in 5 ccm *n*-Salzsäure gelöst, wurden im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach 3 Stdn. war die Drehung konstant und entsprach der vollen, aus dem Glucosid in Freiheit gesetzten Menge von *d*-Galaktose.

Aus Wasser (etwa der dreifachen Menge) krystallisiert das Glucosid mit wechselnden Mengen Krystallwasser, das es ziemlich rasch bei 100° über Phosphorperoxyd unter vermindertem Druck abgibt.

Tetracetyl-theobromin-*d*-galaktosid,



8 g trocknes Theobromin-silber werden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit einer Lösung von 10 g Aceto-bromgalaktose in 200 ccm wasserfreiem Toluol 1 Stde. gekocht. Die Masse färbt sich anfangs grau, dann mehr und mehr dunkel. Von dem gebildeten Bromsilber und unveränderten Theobrominsalz wird heiß abgenutscht. Die Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen zu einer klaren, schwach gelblich gefärbten Gallerte. Von diesem amorphen Niederschlag läßt

sich das Toluol durch Absaugen trennen. Der hellgelbe Rückstand wird in einem Schälchen mit so viel Methylalkohol übergossen, daß er von diesem gerade bedeckt ist, und dann mit einem Pistill tüchtig verrieben. Nach kurzer Zeit tritt an Stelle des gallertartigen Niederschlages ein Brei von rein weißen Krystallen, der aus mikroskopischen Nadeln besteht. Das so dargestellte Tetracetyl-theobromin-*d* galaktosid wurde zur völligen Reinigung in wenig Aceton gelöst und durch allmählichen Zusatz von absolutem Äther wieder ausgefällt. Schmp. 208° unter Braunfärbung, nach kurzem Sintern von 205° an.

0.1515 g Sbst.: 0.2737 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.1510 g Sbst.: 14.2 ccm N (18°, 764 mm, 33-proz. KOH).

C₂₁H₂₆O₁₁N₄ (510.36). Ber. C 49.40, H 5.14, N 10.98.

Gef. » 49.29, » 5.16, » 10.94.

Die Drehung wurde in Chloroformlösung bestimmt.

$$\text{I. } [\alpha]_{\text{D}}^{17} = \frac{+0.063^{\circ} \times 11.2504}{0.5 \times 1.511 \times 0.0961} = +9.76^{\circ}.$$

$$\text{II. } [\alpha]_{\text{D}}^{17} = \frac{+0.064^{\circ} \times 11.2469}{0.5 \times 1.485 \times 0.1001} = +9.69^{\circ}.$$

Der Körper ist in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas leichter löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol, noch leichter in Essigäther, leicht in Acetylen-tetrachlorid. Er reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze.

Theobromin-*d*-galaktosid, C₇H₇O₂N₄.C₆H₁₁O₅.

120 ccm Methylalkohol, die bei 0° mit Ammoniak gesättigt sind, werden mit 150 ccm Methylalkohol verdünnt und in diese Flüssigkeit 3 g Tetracetyl-theobromin-*d*-galaktosid eingetragen und ungefähr 20 Minuten geschüttelt. Dabei trat klare Lösung ein. Nach 3-stündigem Aufbewahren bei 0° wurde die Lösung unter vermindertem Druck möglichst schnell (Kühlung der Vorlage mit Kältemischung) bei einer Badtemperatur von 20° eingedampft, der braune, sirupöse Rückstand, in 30 ccm Wasser gelöst, zur Entfernung von geringen Verunreinigungen durch ein mit Tierkoble gedichtetes Filter filtriert und zum Filtrat in kleinen Portionen etwa 300 ccm Aceton zugegeben. Dabei krystallisiert das Theobromin-*d*-galaktosid in weißen Nadelchen aus. Die Ausbeute an lufttrockner Substanz betrug im ganzen 1 g, d. i. 50 % der Theorie. Die Krystalle enthalten 2 Mol. Krystallwasser.

I. 0.3798 g verloren bei 100° und 12 mm Druck (über Phosphorpentoxyd) 0.0364 g (nach 3 Stdn.).

II. 0.4392 g verloren ebenso 0.0434 g.

Ber. für 2 Mol. H₂O 9.53.

Gef. » » » » 9.58, 9.88.

Zur Analyse wurde die getrocknete Substanz verwandt.

0.1535 g Sbst.: 0.2564 g CO₂, 0.0753 g H₂O. — 0.1422 g Sbst.: 19.2 ccm N (13°, 733 mm, 33-proz. KOH).

C₁₃H₁₈O₇N₄ (342.25). Ber. C 45.60, H 5.30, N 16.37.
Gef. » 45.57, » 5.49, » 16.24.

Das Theobromin-galaktosid ist gegen Wasser auch bei Zimmer-temperatur noch empfindlicher als das entsprechende Glucosid. So konnte die optische Bestimmung in wäßriger Lösung nur annähernd ausgeführt werden, da nach kürzester Zeit die Flüssigkeit sich durch Abscheidung von Theobromin trübt.

Eine Lösung von 0.0244 g Sbst., in 1.5 ccm Wasser gelöst, drehte sofort nach der Auflösung im 1/2-dm-Rohr 0.13° nach links.

Beim Erhitzen im Röhrchen beginnt das Galaktosid, das getrocknete sowohl wie das wasserhaltige, sich bei 150° zu bräunen und verkohlt dann bei weiterem Erhitzen allmählich, ohne zu schmelzen. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, doch tritt rasch Zersetzung ein (Abscheidung von Theobromin), in heißem Alkohol mäßig leicht löslich, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schwer bis unlöslich. Es reduziert κ , entsprechend seiner leichten Spaltbarkeit mit Wasser, Fehlingsche Lösung in der Hitze.

Triacetyl-theophyllin-*l*-arabinsid,
C₇H₇O₂N₄.C₅H₆O₄(COCH₃)₃.

5.5 g Triacetyl-bromarabiose¹⁾ wurden unter gelindem Erwärmen in 100 ccm sorgfältig getrocknetem Xylol gelöst, 4.9 g scharf getrocknetes Theophyllin-silber zugegeben und 5 Minuten unter häufigem Umschwenken am Rückflußkühler gekocht. Von dem entstandenen Bromsilber wurde abgesaugt. Im Filtrat fällt beim Erkalten das Triacetyl-arabinsid sofort in kristallinischer Form aus. Ausbeute 3.6 g. Aus etwa der 50-fachen Menge absolutem Methylalkohol wurde es zur Analyse zweimal umkristallisiert (rhombisch begrenzte, dünne Plättchen).

0.1424 g Sbst.: 0.2579 g CO₂, 0.0646 g H₂O. — 0.0885 g Sbst.: 9.65 ccm N (19°, 752 mm, 33-proz. KOH).

C₁₈H₂₂O₉N₄ (438.31). Ber. C 49.30, H 5.06, N 12.79.
Gef. » 49.41, » 5.08, » 12.44.

Die Drehung wurde in Acetylen-tetrachlorid bestimmt.

$$\text{I. } [\alpha]_{\text{D}}^{23} = \frac{+3.905^{\circ} \times 3.4544}{1 \times 1.5461 \times 0.2013} = +43.34^{\circ}.$$

$$\text{II. } [\alpha]_{\text{D}}^{23} = \frac{+4.057^{\circ} \times 3.3573}{1 \times 1.5732 \times 0.2002} = +43.25^{\circ}.$$

¹⁾ Dargestellt nach den Angaben von Chavanne, C. r. **134**, 661 [1902].

Der Schmelzpunkt des Triacetyl-arabinosids liegt bei 214—216° nach geringem Sintern. Der Körper ist in Wasser und Äther sehr schwer, in Alkohol, Essigäther und Benzol ziemlich schwer, etwas leichter in Aceton, leicht in Chloroform löslich.

Theophyllin-*l*-arabinosid, $C_7H_7O_2N_4 \cdot C_5H_9O_4$.

3 g Triacetyl-theophyllin-*l*-arabinosid wurden in 200 ccm Methylalkohol unter gelindem Erwärmen gelöst und zu der auf 0° abgekühlten Lösung die gleiche Menge Methylalkohol, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt war, zugegeben. Nach 24-stündigem Aufbewahren im Eisschrank wurde bei einer Badtemperatur von 30—35° unter vermindertem Druck auf etwa $\frac{1}{3}$ des Volumens eingeengt. Dabei krystallisiert das Theophyllin-*l*-arabinosid in feinen Nadeln in sofort analysenreiner Form aus.

0.1524 g Sbst.: 0.2596 g CO_2 , 0.0727 g H_2O . — 1.391 g Sbst.: 21.3 ccm N (16.5°, 756 mm, 33-proz. KOH).

$C_{12}H_{16}O_6N_4$ (312.23). Ber. C 46.14, H 5.17, N 17.95.

Gef. • 46.47, • 5.34, • 17.75.

Die wäßrige Lösung des Glucosids reduziert Fehlingsche Lösung auch in der Hitze nicht. Durch verdünnte Salzsäure wird das Glucosid ziemlich rasch gespalten.

Die Drehung wurde in etwa 2.5 proz. wäßriger Lösung bestimmt.

$$I. [\alpha]_D^{18} = \frac{+0.789^{\circ} \times 2.0704}{1 \times 1.0048 \times 0.0483} = +33.66^{\circ}.$$

$$II. [\alpha]_D^{18} = \frac{+1.62^{\circ} \times 4.2416}{1 \times 1.0162 \times 0.1984} = +34.08^{\circ}.$$

Das Glucosid färbt sich, im Röhrchen erhitzt, von etwa 245° an dunkel und schmilzt bei 276—277° zu einer braunen Flüssigkeit. Es ist mäßig leicht löslich in Wasser, schwerer in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton, in den andern organischen Lösungsmitteln schwer- bis unlöslich.