

**162. Max Bergmann und Georgios Michalis:
Über das Glucosid Aucubin¹⁾**

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingegangen am 28. Februar 1927.)

Das Glucosid Aucubin hat unser Interesse erweckt, weil nach der Abspaltung des Zucker-Restes durch Säuren oder durch Emulsin ein Teil seiner Spaltprodukte sofort unter Abscheidung amorpher schwarzer Niederschläge zerfällt. Da in dem Nichtzucker-Anteil außer Kohlenstoff und Wasserstoff reichlich Sauerstoff vorhanden ist, schien uns eine gewisse Verwandtschaft mit den instabilen sauerstoff-haltigen Ringsystemen gegeben, wie sie in den von uns untersuchten Glucalen und Pseudo-glucalen, besonders aber auch bei den verschiedenen, pflanzen-physiologisch wichtigen Klassen von Pyran-Derivaten, vorkommen. Schon unsere erste Untersuchung führte uns zu einer neuen Auffassung von der elementaren Zusammensetzung des Aucubins und machte uns mit eigenartigen Dissoziations-Erscheinungen seiner Lösungen bekannt.

Das Aucubin wurde im Anschluß an eine Beobachtung von G. Champenois²⁾ vor fast 25 Jahren durch Bourquelot und Hérissé³⁾ in den Samen von *Aucuba japonica* entdeckt und bald in eingehender Untersuchung als Glucosid aus Traubenzucker und dem sauerstoff-haltigen sog. Aucubigenin beschrieben. Aucubigenin führt freilich bis heute als selbständiger und einheitlicher Stoff eine nur hypothetische Existenz, und seine Kennzeichnung bereitete wegen seiner Zeretzlichkeit bzw. der Zeretzlichkeit seiner Komponenten ungelöste Schwierigkeiten. Von Bourquelot und Hérissé stammt die bisher allgemein angenommene Formel des Aucubins: $C_{13}H_{19}O_8 + H_2O$. Das Aucubin war weiterhin Gegenstand einer beträchtlichen Anzahl von Untersuchungen, welche die weite Verbreitung des Glucosids und den Gehalt verschiedener Pflanzenarten und Varietäten zum Gegenstand hatten. Im Interesse der Kürze soll nur erwähnt werden, daß so verbreitete Pflanzen, wie die Glieder der Familie *Plantago* (Wegerich) in ihren Samen teilweise bis zu einigen Prozenten Aucubin enthalten können⁴⁾.

Ein Glucosid von recht verwandten Eigenschaften, hatte schon vor langer Zeit Ludwig⁵⁾ in *Rhinantus Crista galli* L. (*Scrophulariaceae*) entdeckt. Er hatte es Rhinantin genannt und die Formeln $C_{29}H_{52}O_{20}$ und $C_{32}H_{56}O_{20}$ diskutiert. Als sich dann viel später⁶⁾ die Identität des Rhinantins

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. G. Michalis: „Zur Kenntnis des natürlichen Glucosids Aucubin“, Berlin 1926. Hrn. Dr. Walter Kosche haben wir für seine geschickte Hilfe bei der Ausführung einiger Versuche bestens zu danken.

²⁾ *Compt. rend. Acad. Sciences* **133**, 885 [1901].

³⁾ *Compt. rend. Acad. Sciences* **134**, 1441 [1902], **138**, 1114 [1904]; *Ann. Chim. Phys.* [8] **4**, 289 [1905].

⁴⁾ Bourdier, *Journ. Pharmac. Chim.* [6] **26**, 454 [1907]; siehe dort auch weitere ältere Literatur.

⁵⁾ *Arch. Pharmac.* **136**, 64 [1856], **142**, 199 [1868]; siehe auch Mirande, *Compt. rend. Acad. Sciences* **145**, 439 [1907].

⁶⁾ M. Bridel und M. Braecke, *Compt. rend. Acad. Sciences* **173**, 414 [1921], **174**, 1403 [1922], **175**, 640, 533, 990 [1922]; *Bull. Soc. Chim. Biol.* **4**, 407 [1922], **5**, 10 [1923], **6**, 665 [1925]; *Journ. Pharmac. Chim.* [7] **27**, 103, 131 [1923].

mit dem Aucubin herausstellte, tauchten merkwürdigerweise keinerlei Zweifel an der Richtigkeit der alten Aucubin-Formel $C_{13}H_{19}O_8 + H_2O^7)$ auf.

Und doch ist diese Formel nicht aufrecht zu erhalten. Unsere Analysen des krystallwasser-haltigen Aucubins aus *Plantago lanceolata*, das nach Bourdier mit dem Aucubin aus *Aucuba japonica* identisch sein soll, ergaben Werte, die im Kohlenstoff um nahezu 1% und im Wasserstoff um etwa 0.5% von den Zahlen abweichen, die Bourquelot und Hérissé erhalten hatten. Unsere Befunde stimmen recht gut auf eine Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O_{10}$ oder $C_{15}H_{22}O_9, H_2O^8)$, und auch die Bestimmung des Krystallwassers und die Elementaranalyse des entwässerten Glucosids entsprechen besser diesen Zahlen.

Um die von uns angenommene Zusammensetzung auch noch auf chemischem Wege zu bestätigen, haben wir das Aucubin mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin acetyliert und die Acetylverbindung weiterhin noch bromiert. Die Acetylverbindung schmilzt bei 128° und entspricht der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_9(CO.CH_3)_6$, ebenso die gefundene Acetylzahl (42.92%). In methylalkoholischer Lösung nimmt dieses Acetyl-aucubin sehr schnell Brom in komplexer Reaktion auf; auf 1 Atom festgehaltenes Halogen wird dabei 1 Molekül Bromwasserstoff abgespalten. Dabei entstehen zwei isomere Bromide („Bromid A“ vom Schmp. 181° zeigt in Tetrachlor-äthan eine spez. Drehung von -64° ; „Bromid B“ vom Schmp. 127° eine solche von -123°). Bromid A enthält 11.7% Brom, was gut zu einer Zusammensetzung nach $C_{15}H_{15}O_9Br(CO.CH_3)_6 = C_{27}H_{33}O_{15}Br$ paßt. In diesem Brom-acetyl-aucubin können nach unserer Analyse auf 1 Atom Brom nicht weniger als 27 Atome Kohlenstoff kommen. Nach der Elementaranalyse und Acetyl-Bestimmung des brom-freien Acetyl-aucubins kommen von diesen 27 Kohlenstoff-Atomen 12 auf Acetylgruppen, also 15 Kohlenstoff-Atome auf das Glucosid selber. Die Formel des Aucubins kann also nicht weniger als 15 Kohlenstoff-Atome enthalten.

Untersucht man Aucubin-Lösungen nach dem Verfahren der Gefrierpunkts-Erniedrigung und rechnet die erhaltenen Depressionen auf Teilchengröße („Molekulargewicht“) um, so erhält man viel niedrigere Werte, als unsere Formel zunächst erwarten ließe. Wasser-freies Aucubin zeigt nämlich in Wasser und in Phenol Erniedrigungen des Gefrierpunktes, aus denen sich eine mittlere Teilchengröße von etwa 240–250 errechnet, während für unsere Formel $C_{15}H_{22}O_9$ 346 erforderlich wäre. Ebenfalls zu niedrige Werte derselben Größenordnung ergibt krystallwasser-haltiges Aucubin in wäßriger Lösung, wenn man das Krystallwasser entsprechend in Rechnung setzt. Eine Untersuchung in den üblichen hydroxyl-freien Lösungsmitteln mußte wegen der mangelnden Löslichkeit des Glucosides unterbleiben.

7) Auch die ungerade Zahl der Wasserstoffatome hat merkwürdigerweise keinen der bisherigen Bearbeiter zu einer Revision der Formel veranlaßt. — Als Beweis für die Verbreitung des Aucubins (Rhinantins) mag noch erwähnt werden, daß die Ausarbeitung einer Methode zum Nachweis von Rhinantin im Brot (Verunreinigung des Brotgetreides mit Rhinanthus- und Melampyrum-Samen) notwendig wurde; vergl. A. Nestler, Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **39**, 41 [1920].

8) Daneben kommt noch eine Zusammensetzung entsprechend $C_{15}H_{26}O_{10} = C_{15}H_{24}O_9, H_2O$ in Betracht. Die Elementaranalyse gestattet hier keinen ganz scharfen Unterschied. Dieselbe Unsicherheit besteht für die Derivate, obwohl wir dies im Folgenden nicht jedesmal ausdrücklich erwähnen.

Geeigneter hierfür war die schon oben besprochene Acetylverbindung. Sie löst sich z. B. gut in Benzol und ergab hier Depressionswerte entsprechend einer Teilchengröße von 574 und 608, während sich für $C_{15}H_{16}O_9(CO.CH_3)_6$ 598 berechnen würde. Aber in gefrierendem Phenol und in Eisessig, besonders wenn die Lösungen einige Stunden aufbewahrt waren, war wieder eine erhebliche Herabsetzung der mittleren Teilchengröße zu konstatieren.

Diese Erscheinungen geben vermutlich die Erklärung dafür, daß Bourquelot und Hérisséj trotz der von ihnen ausgeführten „Molekulargewichts-Bestimmung“ die Irrtümlichkeit ihrer Elementaranalyse und ihrer daraus abgeleiteten Aucubin-Formel nicht gewahr wurden.

Aucubin scheint in vielen Lösungsmitteln zu dissoziieren zu Struktur-Komponenten, die noch kleiner sind als unsere Formel $C_{15}H_{22}O_9$, und dieses Verhalten wird durch den Eintritt von zahlreichen Acetylen nicht ganz hinfällig gemacht. Da wir die Spaltstücke dieser Dissoziation vorerst nicht kennen, so kann unsere Formel $C_{15}H_{22}O_9$ zunächst nicht mehr bedeuten als eine Minimalangabe für die verhältnismäßige atomare Zusammensetzung des Aucubins. Möglicherweise muß sie verdoppelt oder verdreifacht werden, wenn sie die aufbauenden Gruppen des dissoziierenden Glucosids alle nach ganzzahligen Verhältnissen enthalten soll.

Diese Beobachtungen zeigen, daß im Aucubin der Vertreter einer besonderen Klasse von Glucosiden vorliegt, und man darf bei der weiten Verbreitung des Aucubins erwarten, daß künftig noch weitere Angehörige desselben Verbindungstypus aufgefunden werden. Hierhin scheint uns z. B. auch das von Mc Bridel aus dem Wasserklee (*Menyanthes trifoliata*) isolierte Glucosid Meliatin zu gehören. Bridel schreibt ihm die Formel $C_{15}H_{22}O_9$ zu, welche der von uns ermittelten Zusammensetzung des Aucubins $C_{15}H_{22}O_9$ oder $C_{15}H_{24}O_9$ außerordentlich nahe steht. Meliatin gibt mit Emulsin neben Glucose ein gelbes Öl, das durch Behandlung mit 10-proz. Schwefelsäure bei 100° schwarze Niederschläge abscheidet. Auch dieses Verhalten erinnert an Aucubin. Daß Bridel trotzdem die Verwandtschaft mit dem Aucubin nicht erkannt hat, ist auf die damalige irrige Ansicht über die Zusammensetzung des Aucubins zurückzuführen. Mit Meliatin ist nach L. Rosenthaler⁹⁾ das Loganin aus *Strychnos nux vomica* identisch.

Erwähnt sei noch, daß Aucubin Wasserstoff, der mit Palladium-Mohr aktiviert ist, verbraucht, und zwar auf 15 Atome Kohlenstoff ungefähr 4 Atome Wasserstoff. Bei dieser Wasserstoff-Aufnahme verschwindet die Neigung, mit Säuren oder mit Emulsin dunkle Zersetzungsprodukte zu geben. Gleichzeitig findet eine tiefgreifende Veränderung des Aucubin-Komplexes statt, über die wir aber erst später berichten werden.

Beschreibung der Versuche.

Gewinnung von Aucubin aus den Samen von *Plantago lanceolata*.

Das von Bourdier¹⁰⁾ angewandte Verfahren wurde folgendermaßen abgeändert:

2 kg Samen von *Plantago lanceolata* wurden bald nach der Reife möglichst fein gemahlen und, mit etwas kohlen-säurem Calcium gemischt, sofort in 6 l siedenden 90-proz. Alkohol eingetragen. Nach $\frac{3}{4}$ -stdg. Sieden wurde filtriert, der Rückstand noch hydrau-

⁹⁾ L. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen, Stuttgart 1923, S. 817.

¹⁰⁾ Journ. Pharmac. Chim. [6] 26, 454 [1907].

lisch ausgepreßt und die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten unter Zusatz von Calciumcarbonat unter geringem Druck möglichst weit eingedampft. Der Rückstand gab mit 2 l Wasser eine sämigerdicke, fettreiche Flüssigkeit. Sie wurde mit einer starken Lösung von essigsäurem Blei so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand, dann filtriert, gründlich nachgewaschen und aus dem Filtrat nebst Waschwasser das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und wiederum vom Bleisulfid filtriert. Auch jetzt mußte wieder gründlich nachgewaschen werden, weil die Bleiniederschläge leicht erhebliche Aucubin-Mengen absorbieren. Nun waren die aucubin-haltigen Filtrate ganz klar, aber noch hellgelb gefärbt. Um aus ihnen das Aucubin herauszuholen, wurden sie unter Zusatz von Calciumcarbonat unter geringem Druck zum dicken Sirup verdampft, dieser mit viel feinkörnigem Sand verrieben und dann im Soxhlet-Apparat mit reinem Essigester, dem 5% Alkohol zugesetzt waren, einige Stunden extrahiert. Im Extraktionskolben begann bei gut verlaufener Operation bald die Krystallisation des Aucubins, dessen Menge, wenn die Samen nicht zu alt waren, etwa 20 g (= 1%) betrug. Es war noch etwas braun gefärbt und wurde durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol von 85% leicht farblos und ganz rein erhalten¹¹⁾.

Derart gewonnenes Aucubin schmilzt bei 181° (korr.). Es bildet in reinem Zustande schneeweiße, zu Rosetten gruppierte Nadeln oder Prismen.

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens diente die wäßrige Lösung. Das wasser-haltige Glucosid zeigte:

$$[\alpha]_D^{20} = -3.52^\circ \times 3.8240/1 \times 1.0043 \times 0.0782 = 171.4^\circ.$$

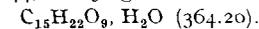
Ein anderes Präparat gab: $[\alpha]_D^{20} = -170.2^\circ$.

Für das wasser-freie Glucosid fanden wir

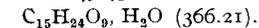
$$[\alpha]_D^{20} = -3.74^\circ \times 2.5756/1 \times 1.0037 \times 0.0536 = -179.1^\circ.$$

Bourquelot und Hérisséj fanden den Schmelzpunkt ähnlich wie wir zu 181° (korr.). Aber das spezif. Drehungsvermögen war von ihnen zu -164.9° für das wasser-haltige und zu -173.1° bis -174.4°¹²⁾ für das wasser-freie Glucosid angegeben. M. Bridel und M. Braecke¹³⁾ bestimmten für wasser-freies, bei 110° getrocknetes Aucubin $[\alpha]_D = -174.7^\circ$. Bourdier hatte für sein Aucubin aus *Plantago lanceolata* ebenfalls -174.89° bei einem Schmelzpunkt von 180.4° (korr.) beobachtet. Der letzte Befund ist deshalb wichtig, weil es sich um das Glucosid aus dem gleichen Ausgangsmaterial handelt, wie wir es benutzten. Wie sich diese Differenz von unseren Drehungswerten erklärt, können wir nicht sagen. Vielleicht weisen unsere Präparate infolge unserer verbesserten Darstellungsweise einen höheren Reinheitsgrad auf. Darauf deutet auch das andersartige Ergebnis der Elementaranalyse hin.

Analyse unseres lufttrocknen, krystallwasser-haltigen Glucosids: 0.1416, 0.1518, 0.1253, 0.1463 g lufttr. Subst.: 0.2562, 0.2734, 0.2277, 0.2640 g CO₂, 0.0862, 0.0928, 0.788, 0.0893 g H₂O. — 0.4684, 0.4852, 0.5156 g verloren bei 76° und 1 mm über P₂O₅, 0.0236, 0.0244, 0.0258 g.



Ber. C 49.45, H 6.60, H₂O 4.95.



Ber. C 49.15, H 7.15, H₂O 4.91.

Gef. „ 49.35, 49.12, 49.56, 49.23, „ 6.81, 6.84, 7.03, 6.83, „ 5.03, 5.02, 5.00.

¹¹⁾ Manchmal erhält man, besonders aus etwas älteren Samen von *Plantago lanceolata*, das Aucubin nach diesem Verfahren aus dem Essigester als Sirup, der sich aber auch aus Alkohol ganz gut krystallisieren und reinigen läßt.

¹²⁾ Dieser letzte Wert ist durch Umrechnung der spez. Drehung des wasser-haltigen Glucosids ermittelt.

¹³⁾ Bull. Soc. Chim. Biol. 5, 10 [1923].

Bourquelot und Hérissé fanden für ihr wasser-haltiges Aucubin C 48.22, 48.48, 48.85, H 6.22, 6.46, 6.47, bei einem Gehalt an Krystall-Wasser von 5.36, 5.57, 5.57, 5.66.

Für das krystallwasser-freie Glucosid fanden wir: 0.1332, 0.1291 g Sbst.: 0.2552, 0.2466 g CO₂, 0.0772, 0.0754 g H₂O.

C₁₅H₂₂O₉ (346.18). Ber. C 52.02, H 6.40.

C₁₅H₂₄O₉ (348.19). „ „ 51.69, „ 6.94.

Gef. „ 52.25, 52.10, „ 6.49, 6.53.

In wäßriger Lösung verbraucht Aucubin rasch ziemlich genau 4 Atome Brom, wobei 2 Mol. Bromwasserstoff entstehen: 0.2913 g wasser-haltiges Aucubin wurden in 10 ccm Wasser gelöst mit 50 ccm Bromwasser¹⁴⁾ versetzt, die 48.5 ccm einer $n/_{10}$ -Bromlösung entsprachen. Schon nach 1 Min. wurden 25 ccm $n/_{10}$ -Jodkalium-Lösung zugegeben und das gebildete Jod mit Thio-sulfat zurücktitriert. Verbrauch 16.60 ccm $n/_{10}$ -Thio-sulfat. Die verschwendene Brom-Menge entsprach also 31.9 ccm $n/_{10}$ -Bromlösung (0.2549 g Br), während sich für 4 Atome Brom 32.00 ccm $n/_{10}$ -Bromlösung (0.2558 g Br) berechnen.

Zur Bestimmung des bei der Brom-Aufnahme gebildeten freien Bromwasserstoffs wurde nun überschüssige Natriumjodat-Lösung von 2% zugefügt und wiederum das gebildete Jod mit Thio-sulfat titriert. Verbrauch wurden 15.8 ccm $n/_{10}$ -Thio-sulfat, entsprechend 0.1278 g HBr statt der für C₁₅H₂₂O₉, H₂O berechneten 0.1295 g.

Läßt man Bromwasser längere Zeit auf Aucubin wirken, so steigt der Halogen-Verbrauch infolge sekundärer Reaktionen etwas über den theoretischen Wert. Nach 50 Min. wurden z. B. statt 87.8% Brom 91.9% (auf das Aucubin-Gewicht berechnet) aufgenommen.

Die mittlere Teilchengröße haben wir mit dem wasser-haltigen und dem wasser-freien Glucosid in wäßriger Lösung nach dem Gefrierverfahren bestimmt.

0.0446 g wasser-haltig. Sbst. in 17.61 g Wasser: $\Delta = 0.018$. $M = 261.7$. — 0.1027 g wasser-haltig. Sbst. in 17.61 g Wasser: $\Delta = 0.045$. $M = 241.0$.

Weitere Bestimmungen gaben $M = 225, 237, 257, 260$ und 278 ; mithin im Mittel $M = 251.3$.

Rechnet man diese Zahlen auf wasser-freie Substanz um, indem man das Krystall-Wasser von der Substanzmenge in Abzug bringt und zum Lösungsmittel hinzurechnet, so ergibt sich eine mittlere Teilchengröße von $M = 238.8$, während für eine Aufteilung in Bruchstücke des Umfanges C₁₅H₂₂O₉ $M = 346$ berechnet wäre.

Entwässertes Glucosid¹⁵⁾:

0.0451 g wasser-freie Sbst. in 12.35 g Wasser: $\Delta = 0.026$. $M = 261$. — 0.1335 g wasser-freie Sbst. in 10.53 g Wasser: $\Delta = 0.090$. $M = 262$.

Weitere Bestimmungen ergaben $M = 254, 238, 263, 268$ und 252 ; mithin im Mittel $M = 256.8$.

0.0686 g wasser-freie Sbst. in 12.05 g Phenol: $\Delta = 0.163$. $M = 251.5$. — 0.1043 g wasser-freie Sbst. in 12.05 g Phenol: $\Delta = 0.256$. $M = 243.4$.

Weitere Bestimmungen ergaben $M = 248$ und 236 ; mithin im Mittel $M = 244.7$.

In Eisessig-Lösung wurden wiederholt noch erheblich niedrigere Werte gefunden, z. B. in 1-proz. Lösung nach 10 Stdn. $M = 128$. Trotzdem konnte aus der Lösung krystallisiertes Aucubin zurückgewonnen werden (Schmp.

¹⁴⁾ Das Bromwasser war frei von Bromwasserstoff.

¹⁵⁾ Die Mehrzahl dieser Bestimmungen verdanken wir Hrn. Dr. W. Kosche.

und Misch-Schmp. 180°). Die Teilchengröße des Aucubins in den verschiedenen Lösungsmitteln ist übrigens nicht ganz unabhängig von der Zeit, die seit der Auflösung verstrichen ist. Bei der Ermittlung der oben mitgeteilten Zahlen wurde vielstündiges Stehen der Lösungen vermieden.

Aucubin enthält kein Methoxyl, auch keinen Schwefel. Eisenchlorid gibt weder in wäßriger, noch in alkoholischer Lösung eine Färbung. Ammoniakalische Bleiacetat-Lösung erzeugt farblose voluminöse Niederschläge. Bromwasser wird augenblicklich entfärbt. Die Fähigkeit, aktivierten Wasserstoff zu binden, wurde schon erwähnt. Eine wäßrige Aucubin-Lösung gibt beim Unterschichten mit konz. Schwefelsäure einen braunen Ring. Versetzt man die nicht zu konzentrierte Aucubin-Lösung erst mit Bromwasser bis zu bleibender Gelbfärbung, kocht dann den Überschuß des Halogens weg und unterschichtet in der Kälte mit Schwefelsäure, so erhält man einen braunroten Ring, der nach oben carminrot ausläuft.

Acetyl-aucubin.

2 g wasser-freies Aucubin gingen beim Schütteln mit 5 g wasser-freiem Pyridin und 5 g Essigsäure-anhydrid unter Selbsterwärmung ziemlich rasch in Lösung. Nach Stehen über Nacht fiel mit Wasser ein farbloses Öl aus, das nach einiger Zeit krystallisierte. Durch Auflösen in warmem Methylalkohol und Versetzen mit Wasser erhielten wir millimeterlange farblose Nadelchen, die meist zentrisch vereinigt waren. Ausbeute über 3 g oder 90% der Theorie.

Die an der Luft getrockneten Krystalle nahmen bei 100° und 0.5 mm nicht mehr an Gewicht ab.

0.1292, 0.1146 g Sbst.: 0.2560, 0.2268 g CO₂, 0.0696, 0.0625 g H₂O.

C₂₇H₃₄O₁₅ (598.27). Ber. C 54.18, N 5.73.

C₂₇H₃₆O₁₅ (600.29). „ „ 53.97, „ 6.04.

Gef. „ 54.04, 53.97, „ 6.02, 6.10.

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in Tetrachlor-äthan

$[\alpha]_D^{18} = -12.47^\circ \times 5.1848/1 \times 1.578 \times 0.2646 = -154.9^\circ$.

Zwei andere Bestimmungen gaben —154.9° und —153.9°. Die letzte Bestimmung war aber bei 20° und in verdünnterer Lösung (3.5%) ausgeführt.

Zur Acetyl-Bestimmung wurden 0.2465 g Sbst. in 20 ccm Äthylalkohol gelöst und in gut verschlossener Flasche nach Zusatz von 50 ccm n/10-Natronlauge 2 Stdn. aufbewahrt. Dann waren 24.6 ccm Lauge verbraucht.

0.3566 g Sbst. verbrauchten 35.8 ccm n/10-Lauge. — Gef. CH₃.CO 42.92, 43.17.

Für einen Gehalt von 6 Acetylen auf je 15 Kohlenstoffatomen des freien Aucubins berechnen sich für

C₁₅H₁₈O₉(CH₃.CO)₆ (600.29). Ber. CH₃.CO 43.01 und für

C₁₅H₁₆O₉(CH₃.CO)₆ (598.27). „ „ 43.16.

Acetyl-aucubin schmilzt bei 128° (korr.). Es löst sich sehr leicht in Essigester und Chloroform, ziemlich leicht auch in heißem Alkohol und besonders Methylalkohol, sehr schwer dagegen in Petroläther und in Wasser.

Acetyl-aucubin gibt, in Eisessig gelöst und mit konz. Schwefelsäure unterschichtet, sofort einen braunen Ring, der unten gelblich, oben grünlich ausläuft. Aber die im nächsten Abschnitt beschriebene tiefblaue Färbung der Brom-acetyl-aucubine bleibt hier aus. Beim Kochen mit wäßrigen Säuren gibt Acetyl-aucubin eine tiefviolette Färbung.

Teilchengröße in gefrierendem Benzol: 0.1152 g Sbst. in 15.05 g Lösungsmittel: $\Delta = 0.068$. $M = 574$. — 0.2571 g Sbst. in 15.05 g Lösungsmittel: $\Delta = 0.145$. $M = 600.8$. — $C_{27}H_{36}O_{15}$. Ber. 600.3. $C_{27}H_{34}O_{15}$. Ber. 598.3. Gef. im Mittel $M = 587.4$.

In Phenol-Lösung erhält man nach mehrstündigem Stehen erheblich niedrigere Zahlen.

Isomere Brom-aucubin-hexacetate.

Die Bromierung des Aucubin-acetats verläuft verschieden je nach dem Lösungsmittel, in welchem man operiert. In Methylalkohol erhielten wir zwei isomere Monobromide A und B, in Chloroform-Lösung konnten wir dagegen ein zersetzliches Produkt fassen, das 2 Bromatome enthält und leicht Bromwasserstoff abspaltet. Wahrscheinlich ist es das Zwischenprodukt der Bromierung.

Monobrom-aucubin-hexacetat A und B: 1.75 g Aucubin-hexacetat wurden in 60 ccm Methylalkohol in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen mit 70 ccm einer frisch bereiteten methylalkoholischen Bromlösung versetzt, die im ccm 0.0072 g Brom enthielt. Die Farbe des Halogens verschwand anfangs sofort, am Schluß blieb schwache Bromfarbe. Schon nach wenigen Sekunden begann die Abscheidung farbloser, millimeterlanger Nadelchen, deren Menge durch Zusatz von 100 ccm Wasser noch vermehrt wurde.

Die Menge dieses Bromids A betrug nach dem Trocknen im Exsiccator 1.7 g. Das Filtrat, das noch ein wenig freies Brom enthielt, wurde nun mit noch weiteren 300 ccm Wasser versetzt. In der trüben Flüssigkeit begann bald eine zweite, viel bescheidenere Krystallisation des Bromids B, 0.2 g.

Bromid A: Es wurde in der 20-fachen Menge Essigester gelöst und durch Petroläther wieder abgeschieden. Schmp. 181.5°.

Zur Analyse wurde bei 18° und 1 mm über P_2O_5 getrocknet.

0.1431 g Sbst.: 0.2493 g CO_2 , 0.0683 g H_2O . — 0.1541 g Sbst.: 0.2695 g CO_2 , 0.0745 g H_2O . — 0.1476 g Sbst.: 0.0406 g AgBr.

$C_{27}H_{35}O_{15}Br$ (679.23). Ber. C 47.70, H 5.19, Br 11.77.

$C_{27}H_{33}O_{15}Br$ (677.21). „ „ 47.84, „ 4.91, „ 11.81.

Gef. „ 47.53, 47.70, „ 5.34, 5.40, „ 11.71.

Optische Untersuchung in Acetylen-tetrachlorid:

$$[\alpha]_D^{20} = -3.47^{\circ} \times 2.2806/0.5 \times 0.1558 \times 1.5784 = -64.4^{\circ}.$$

Bromid B: Umkrystallisation aus wenig Essigester mit Petroläther. Lockere Nadelchen, oft igelförmig vereinigt. Schmp. 127°. Sehr feine mikroskopische Nadelchen. In Essigester viel leichter löslich als Bromid A.

0.1221 g Sbst.: 0.2137 g CO_2 , 0.0592 g H_2O . — 0.1281 g Sbst.: 0.0338 g AgBr. Gef. C 47.73, H 5.42, Br 11.23.

$[\alpha]_D^{20} = -6.45^{\circ} \times 2.2978/0.5 \times 1.5796 \times 0.1542 = -122.7$ (in Acetylen-tetrachlorid).

Die gefundene Bromzahl ist unscharf, doch hatten wir bisher nicht genug Material, um die Bestimmung zu wiederholen.

Die Bromide A und B bilden, in Eisessig gelöst und mit konz. Schwefelsäure unterschichtet, einen Ring, der unten rein gelb ist, oben aber erst grün begrenzt ist, um bald rein tiefblau auszulaufen. Das Halogen sitzt im Bromid A ziemlich fest und kann durch mehrstündiges Kochen mit Silberacetat in Eisessig nicht entfernt werden.

Aucubin-hexacetat-dibromid: 1 g Acetyl-aucubin wurden in 10 ccm trockenem Chloroform gelöst und mit 50 ccm einer frisch bereiteten Lösung von Brom in wasser-freiem Chloroform versetzt, die im ccm 0.008 g Brom

enthält. Nach einigen Minuten wurde unter geringem Druck das Lösungsmittel verjagt, der etwas gefärbte ölige Rückstand in 5 ccm wasser-freiem Essigester aufgenommen, mit wenig Tierkohle entfärbt und mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt. Bald begann rasch fortschreitende Krystallisation feiner, farbloser Nadeln. Sie wurden sofort noch mehrmals umgelöst. Zers.-Pkt. bei 111° unter tiefgrüner Färbung. Die Krystalle wurden über Phosphorpentoxyd, Paraffin und trockenem Natronkalk aufbewahrt, weil sie sich mit Feuchtigkeit rasch unter Blaufärbung zersetzten. Auch im Exsiccator trat bald grünliche Färbung ein, und bei mehrtägigem Stehen erfolgte vollständige Zersetzung.

Zur Analyse diente ein 3-mal umkrystallisiertes Präparat, das auf die eben bezeichnete Weise 15 Min. unter 11 mm getrocknet war. Eine schwache Färbung ließ sich dabei nicht vermeiden. Wir mußten uns darum mit einer Halogen-Bestimmung begnügen, und die gefundene Bromzahl kann nur einen Annäherungswert vorstellen.

Ber. Br 21.1. Gef. Br 20.4.

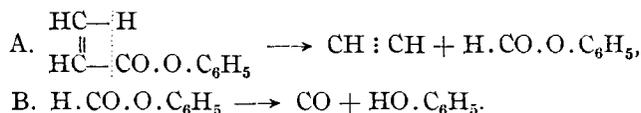
Alle oben beschriebenen Brom-acetyl-aucubine geben beim Erwärmen mit Eisessig und konz. Salzsäure sofort eine grünblaue Färbung, die rasch tiefblau wird; Acetyl-aucubin und Aucubin werden dagegen unter denselben Bedingungen dunkelbraun und lassen einen dunkelbraunen Niederschlag fallen.

163. Siegfried Skraup und Erich Beng: Überhitzung einheitlicher organischer Verbindungen, III.: Arylester ungesättigter Säuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

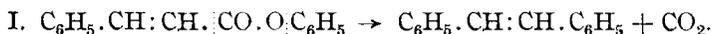
(Eingegangen am 17. Februar 1927.)

Skraup und Nieten¹⁾ fanden, daß Acrylsäure-phenylester beim Überhitzen primär in Acetylen und Ameisensäure-phenylester (dieser weiter in Kohlenoxyd und Phenol) zerfällt:



Wir dehnten diese Untersuchung auf andere ungesättigte Arylester aus.

Bei Zimtsäure-phenylester, einem β -monosubstituierten Derivat, wäre in Analogie mit Formel A und B das Auftreten von Phenyl-acetylen (oder seines Überhitzungsproduktes), Kohlenoxyd und Phenol zu erwarten gewesen. Anschütz²⁾ fand dagegen, daß Zimtsäure-phenylester bei langsamer Destillation unter gew. Druck in Stilben und Kohlendioxyd zerfällt:



Dieselbe Zersetzung beobachteten wir bei der Überhitzung im Bombenrohr. Um festzustellen, ob daneben noch ein Zerfall nach A stattfindet, wurde der Verlauf quantitativ verfolgt. Das Gewicht des beim Erhitzen unter Atmosphärendruck aufgefangenen Kohlendioxyds betrug etwa $\frac{2}{3}$ des berechneten, woraus zu schließen ist, daß die Zersetzung größtenteils im Sinne der Anschützschen Angaben verläuft. Eine nennenswerte Bildung

¹⁾ B. 57, 1294 [1924].

²⁾ B. 18, 1945 [1885].