

Aus Essigester + Petroläther krystallisiert die Säure in glänzenden, an den Enden sich verjüngenden Prismen. Als Schmp. der Divarsäure hat O. Hesse (a. a. O.) 169° angegeben; dazu ist zu bemerken, daß der Schmp. wegen der Zersetzung beim Schmelzen (Entwicklung von Kohlensäure) etwas von der Dauer des Erhitzens abhängig ist. In Übereinstimmung mit den Angaben Hesses für die Divarsäure gibt die Säure mit wenig Eisenchlorid eine purpurviolette, mit wenig Chlorkalk-Lösung eine rotviolette bis blutrote Färbung. Ebenso färbt sich die Lösung in Kalilauge oder Ammoniak an der Luft rasch rot, namentlich beim Kochen. Wie die natürliche Säure trübt sich die klare Lösung der Säure in Barytwasser bald, indem sich Bariumcarbonat abscheidet.

389. Géza Zemplén und Zoltán Bruckner:
Einwirkung von Trimethylamin und anderen Basen auf Aceto-
bromcellobiose.

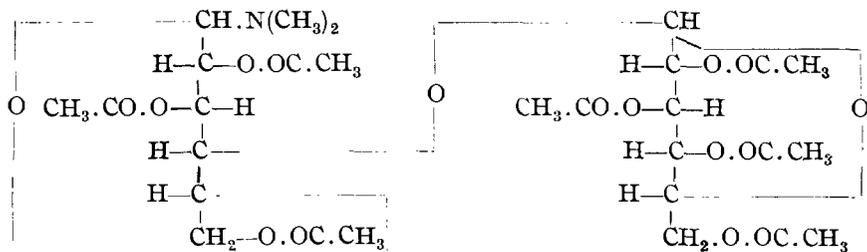
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1928.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir in Gemeinschaft mit Zoltán Csürös über die Einwirkung von Trimethylamin auf Aceto-bromcellobiose bzw. Aceto-brommaltose berichtet. Nach dem Lesen dieser Untersuchungen teilte uns Hr. Heinz Ohle brieflich mit, daß er bei der Einwirkung von Dimethyl-anilin auf Aceto-bromglykose aus dem Reaktionsgemisch Trimethyl-phenyl-ammoniumbromid isolieren konnte, demnach die Reaktion unter Methylbromid-Abspaltung vonstatten gehe. Da ein ähnlicher Vorgang auch in unserem Fall stattfinden konnte, so haben wir die Reaktion nochmals eingehend untersucht mit folgendem Resultat: Zunächst konnten wir feststellen, daß aus den früher dargestellten Präparaten nach der Zersetzung mit Alkalien beim Abdestillieren der gebildeten Base nicht Trimethylamin, sondern Dimethylamin entweicht. Zweitens beobachteten wir, daß die Einwirkung und die Gewinnung des Endproduktes mit viel günstigerer Ausbeute auszuführen ist, wenn man bei Zimmer-Temperatur in Chloroform-Lösung, statt in alkoholischer Lösung und bei höherer Temperatur arbeitet, und daß hierbei als Nebenprodukt Tetramethyl-ammoniumbromid zu isolieren ist. Endlich konnten wir feststellen, daß Dimethylamin mit Aceto-bromcellobiose dieselbe Base ergibt wie Trimethylamin, und daß aus den Mutterlaugen Dimethylamin-Bromhydrat zu isolieren ist.

Diese Versuche beweisen, daß bei der Einwirkung von Trimethylamin auf Aceto-bromcellobiose die Reaktion tatsächlich unter Methylbromid-Abspaltung vonstatten geht, und daß dabei ein Derivat des Dimethylamins entsteht, dem wir folgende Konstitution eines Heptaacetyl-cellobiosido-dimethylamins geben müssen:

¹⁾ G. Zemplén, Z. Csürös und Z. Bruckner, B. **61**, 927 [1928].



Es versteht sich, daß ein Unterschied von 1 Methyl bei dem hochmolekularen Körper durch die Analyse nicht festzustellen war. Immerhin bleibt die Aufnahme von nur einem Atom Brom eine recht merkwürdige Tatsache und kann nur durch die Gegenwart des großen, Sauerstoff und 7 Acetyl enthaltenden Cellulose-Restes erklärt werden.

Gleichzeitig untersuchten wir die Einwirkung von Triäthylamin, Diäthylamin und Piperidin auf Aceto-bromcellobiose in Chloroform-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Aus dem Reaktionsgemisch der Triäthylamin-Einwirkung konnten wir nur ziemlich unreine Heptaacetylcellobiose isolieren; die Mutterlaugen enthielten nur Triäthylamin und kein Diäthylamin, woraus erhellt, daß in diesem Fall die Reaktion ohne Alkylbromid-Abspaltung erfolgte. Die Einwirkung von Diäthylamin auf Aceto-bromcellobiose gab Veranlassung zur Bildung einer krystallisierten Verbindung, die stickstoff-frei ist und zwei Bromatome aus Chloroform-Lösung aufnimmt. Die Substanz ist ein Analogon der Verbindung, die von Karl Maurer und Herbert Mahn¹⁾ auf demselben Wege aus Aceto-bromglykose gewonnen wurde; sie soll den Namen Hexaacetyl-cellobiosen erhalten. Die Einwirkung von Piperidin auf Aceto-bromcellobiose ergab eine Piperidin-Verbindung, Heptaacetyl-cellobiosido-piperidin, die aus Chloroform-Lösung 2 Atome Brom aufzunehmen schien. Bei der Verarbeitung des Reaktionsproduktes enthielt aber das krystallisierte Endprodukt nur 1 Atom Brom, wodurch erwiesen ist, daß eigentlich Substitution eines Wasserstoffatoms durch Brom eingetreten war. Die entstandene Bromwasserstoffsäure ließ sich bei der präparativen Darstellung der bromhaltigen Verbindung feststellen.

Beschreibung der Versuche.

Zersetzung des Heptaacetyl-cellobiosido-dimethylamins der früheren Darstellung mit Alkalien.

8 g der Base, die nach der Karrerschen Vorschrift zur Darstellung von Cellalacetat gewonnen waren, wurden in Alkohol gelöst, mit Alkali verseift und in einem Kjeldahl-Apparat abdestilliert, wobei die Vorlage eine entsprechende Menge verd. Bromwasserstoffsäure enthielt. Das Destillat wurde unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand in 5 ccm heißem absol. Alkohol gelöst. Daraus wurden nach dem Erkalten 0.6 g Krystalle gewonnen, die Mutterlauge setzte nach Zusatz von absol. Äther weitere 0.4 g Krystalle ab. Beide Fraktionen erwiesen sich

²⁾ K. Maurer und H. Mahn, B. 60, 1316 [1927].

als Dimethylamin-Bromhydrat vom Schmp. 133⁰, entsprechend den Angaben der Literatur³⁾, in welcher der Schmp. 133,5⁰ angegeben wird.

0.1984 g Sbst.: 15.7 ccm n_{10} -AgNO₃ = 63.25 % Br.

Ber. für Dimethylamin-Bromhydrat (125.99) 63.44 % Br.

Neue Darstellung des Heptaacetyl-cellobiosido-dimethylamins.

10 g Aceto-bromcellobiose werden in 30–40 ccm Chloroform gelöst, 2.6 g Trimethylamin zugesetzt und 10 Tage bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Aus der langsam sich bräunenden Lösung setzen sich farblose Krystalle ab; diese werden abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Erhalten 1 g. Die Krystalle wurden aus absol. Alkohol umgelöst und erwiesen sich als Tetramethyl-ammoniumbromid.

0.1950 g Sbst.: 12.595 ccm n_{10} -AgNO₃ = 51.62 % Br.

(CH₃)₄N. Br (154.03). Ber. 51.88 % Br.

Die Chloroform-Lösung wird mit Wasser halogen-frei gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand wiederholt aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 3–4 g Substanz vom Schmp. 198–199⁰ unt. Zers.

Optische Bestimmung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{25} = -1.23^{\circ} \times 10.0228/0.7992 \times 1.4682 = -10.51^{\circ}.$$

Brom-Aufnahme: 0.5 g Sbst., in 5 ccm Chloroform, verbrauchten in 2 Stdu. 0.063 g Br, statt 0.060 g, entspr. 1 Atom Brom.

N-Bestimmung: 11.291 mg Sbst.: 0.200 ccm N (22⁰, 760 mm) = 2.05 % N.

Ber. für Heptaacetyl-cellobiosido-dimethylamin, C₂₈H₄₁O₁₇N (663.34), 2.11 % N.

4 g Substanz werden mit alkohol. Natronlauge verseift und das Amin in verd. wäßrige Bromwasserstoffsäure hineindestilliert. Das Destillat wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol entwässert und aus 8 ccm absol. Alkohol unter Zusatz von einigen ccm Äther umkrystallisiert. Nach 2-maligem Umkrystallisieren erhalten 0.6 g Dimethylamin-Bromhydrat vom Schmp. 134⁰.

0.2010 g Sbst.: 16.04 ccm n_{10} -AgNO₃.

(CH₃)₂NH, HBr. Ber. Br 63.44. Gef. Br 63.77.

Aceto-bromcellobiose und Dimethylamin:

Bildung von Heptaacetyl-cellobiosido-dimethylamin.

30 g Aceto-bromcellobiose werden in 90 ccm Chloroform gelöst und nach Zusatz von 6 g Dimethylamin 48 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Die Chloroform-Schicht wird dann mit Wasser halogen-frei gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand in 75 ccm Alkohol gelöst und nach Klärung mit Tierkohle umkrystallisiert. Die beim Erkalten gewonnenen Krystalle werden wiederholt aus 50 ccm Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 5–7 g Krystalle vom Schmp. 203⁰. Löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

³⁾ Wagner, Ztschr. Kryst. 43, 158 [1907].

12.348 mg Sbst.: 0.225 ccm N (22°, 760 mm) = 2.11 % N.

Ber. für Heptaacetyl-cellobiosido-dimethylamin, $C_{28}H_{41}O_{17}N$ (663.34), 2.11 % N.

Optische Bestimmung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{26} = -0.88^\circ \times 9.8665/0.563 \times 1.4732 = -10.47^\circ.$$

Brom-Aufnahme: 0.5 g Sbst., in 5 ccm Chloroform gelöst, werden mit 6 ccm brom-haltigem Chloroform stehen gelassen; Brom-Verbrauch 0.061 g, statt 0.060 g, entspr. 1 Atom Brom.

Die brom-haltigen wäßrigen Mutterlaugen, mit welchen die obige Chloroform-Lösung ausgewaschen wurde, werden unter vermindertem Druck entwässert und der Rückstand aus 20 ccm absol. Alkohol, sowie 5 ccm Äther umkrystallisiert. Nach 2-maligem Um-lösen wurden 3.5 g Krystalle vom Schmp. 130° erhalten, die sich als Dimethylamin-Bromhydrat erwiesen.

0.2040 g Sbst.: 16.19 ccm n_{10} -AgNO₃.

$(CH_3)_2NH$, HBr (125.99). Ber. Br 63.44. Gef. Br 63.43.

Das oben gewonnene Heptaacetyl-cellobiosido-dimethylamin gab bei der Destillation mit alkohol. Natronlauge aus 5 g Substanz 0.7 g Dimethylamin-Bromhydrat vom Schmp. 134° und folgendem Bromgehalt:

0.2062 g Sbst.: 16.34 ccm n_{10} -AgNO₃.

Ber. Br 63.44. Gef. Br 63.33.

Aceto-bromcellobiose und Triäthylamin: Bildung von Heptaacetyl-cellobiose.

30 g Aceto-bromcellobiose werden in 90–100 ccm Chloroform gelöst, 13 g Triäthylamin zugegeben und 8 Tage bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen, wobei die Brom-Abspaltung vollständig wurde. Die Chloroform-Lösung wird mit Wasser halogen-frei gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, mit Carbovent geklärt und unter vermindertem Druck verdampft. Die Waschwässer wurden ebenfalls unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand mit absol. Alkohol entwässert und 2-mal aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 242–243° (Garzius⁴): 248°.

0.2052 g Sbst.: 11.3 ccm n_{10} -AgNO₃ = 44.01 % Br.

Ber. für Triäthylamin-Bromhydrat 43.9 % Br.

Die Chloroform-Lösung wurde unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand in wäßrigem Alkohol aufgelöst. Nach längerem Stehen krystallisiert sehr unreine Heptaacetyl-cellobiose aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol noch immer eine hell gelblichgraue Verunreinigung hartnäckig zurückhält und nicht rein zu gewinnen ist. Schmp. 172–174° (statt 190–195°). Reduktionsvermögen 35.84 % von dem der Glykose; reine Heptaacetyl-Verbindung zeigt ein Reduktionsvermögen von 35.74 %. Die Substanz war stickstoff- und halogen-frei.

Einwirkung von Diäthylamin auf Aceto-bromcellobiose:

Bildung von Hexaacetyl-cellobiosen.

10 g Aceto-bromcellobiose werden in 30–40 ccm Chloroform gelöst und nach Zusatz von 3.2 g Diäthylamin 48 Stdn. stehen gelassen, Die Chloroform-Lösung wird mit Wasser halogen-frei gewaschen, getrocknet, unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und aus 20 ccm Alkohol + 40 ccm Wasser 3-mal umkrystallisiert. Erhalten 2.5–3 g Substanz.

⁴) Garzius, Jahresber. Fortschr. Chem. 1889, 1327; Beilstein, IV, 101.

Optische Bestimmung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{20} = -1.56^{\circ} \times 9.4360 / 0.5066 \times 1.4693 = -19.78^{\circ}.$$

Die Substanz ist stickstoff- und halogen-frei, schmilzt zwischen 125 und 126^o, ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Aceton, Benzol und Äther, schwer in Wasser.

Brom-Aufnahme: 0.5 g Subst. nehmen aus einer titrierten Brom-Lösung in Chloroform 0.1289 g Brom nach 1 Stde. und 0.1204 g Brom nach 30 Min. auf. Für Hexaacetylcellobiosen, C₂₄H₃₂O₁₅, berechnen sich 0.1427 g Br.

Versuche zur Verseifung der Acetylverbindung mit Natriummethylat in Chloroform-Lösung führten zu keiner kristallisierten Substanz.

Die wäßrigen Auszüge der Chloroform-Lösung, die zur Darstellung des Hexaacetylcellobiosens dienten, wurden unter vermindertem Druck eingengt, der Rückstand entwässert und aus absol. Alkohol 2-mal umkristallisiert. Erhalten 1.4 g Substanz vom Schmp. 208^o (Literatur⁵⁾: 213.5^o).

0.2032 g Subst.: 13.23 ccm n₁₀-AgNO₃ = 52.23 % Br.

Ber. für Diäthylamin-Bromhydrat 51.90 % Br.

Aceto-bromcellobiose und Piperidin: Heptaacetyl-cellobiosido-piperidin.

5 g Aceto-bromcellobiose werden in 20 ccm Chloroform gelöst und mit 2 ccm Piperidin 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Die Chloroform-Lösung wird mit Wasser halogen-frei gewaschen, getrocknet und unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand wird zunächst aus 5 ccm Chloroform + 80 ccm Alkohol, das zweitemal aus 4 ccm Chloroform + 50 ccm Alkohol umkristallisiert. Erhalten 1.5–2 g.

13.846 mg Subst.: 1.71 ccm n₁₀₀-Säure (Mikro-Kjeldahl) = 1.73 % N.

Ber. für Heptaacetyl-cellobiosido-piperidin, C₃₁H₄₅O₁₇N (703.37), 1.99 % N.

Optische Bestimmung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{20} = -1.42^{\circ} \times 9.6298 / 1.4860 \times 0.6022 = -15.28^{\circ}.$$

Brom-Aufnahme: 0.5 g Substanz werden in 5 ccm Chloroform gelöst, 2 ccm einer frisch bereiteten und titrierten Brom-Chloroform-Lösung zugegeben und nach 1 Stde. der Brom-Überschuß in Gegenwart von Jodkalium mit n₁₀-Thiosulfat-Lösung zurücktitriert. 2 ccm Bromlösung = 22.64 ccm n₁₀-Na₂S₂O₃, davon verbraucht 12.42 ccm = 0.0993 g Brom.

Ein ähnlich ausgeführter Versuch zeigte nach 3 Stdn. eine Brom-Aufnahme von 0.1001 g, während die Theorie, berechnet für eine Aufnahme von 2 Atomen Brom, 0.1137 g Brom verlangt.

Die Substanz bildet farblose Nadeln und schmilzt in der Capillare bei 215–220^o unt. Zers.; sie ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, warmem Äthyl- und Methylalkohol, schwerlöslich in Äther, nahezu unlöslich in Wasser.

Isolierung der Bromverbindung.

2 g Heptaacetyl-cellobiosido-piperidin werden in 10 ccm Chloroform gelöst und nach Zugabe von 1 g Brom 3 Stdn. stehen gelassen. Dann wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und mit Äther versetzt, wobei bald Krystallisation eintritt. Erhalten 1.5 g Krystalle vom Schmp. 132–133^o unt. Zers.

0.3296 g Subst.: 5.30 ccm n₁₀-AgNO₃ = 12.85 % Br.

⁵⁾ Wagner, Ztschr. Kryst. **43**, 164 [1907].

