

b) Sauerstoffzahl: 0.0193 g Substanz verbrauchten jeweils in 7, 10, 14 Tagen 3.7, 3.7, 3.8 mg O, was 3.1, 3.1, 3.2 $\frac{\text{mg O}}{\text{g Subst.}}$ entspricht. 0.0849 bzw. 0.0286 bzw. 0.054 g Sbst. verbrauchten in 5, 7, 13 Tagen 15.5 bzw. 5.5 bzw. 11.2 mg O, was 2.9, 3.1, 3.3 $\frac{\text{mg O}}{\text{g Subst.}}$ entspricht.

VII. Limonen.

Jodzähl: 0.150 g Sbst. verbraucht. in 16 Stdn. 0.6327 g Jod, entspr. 2.26 $\frac{\text{mg Jod}}{\text{g Sbst.}}$.
 0.150 g „ „ „ 6 Tagen 0.6340 g „ „ 2.26 $\frac{\text{mg Jod}}{\text{g Sbst.}}$.

219. Amé Pictet und Hans Vogel: Zur Synthese des Rohrzuckers.

(Eingegangen am 15. April 1929.)

Im April-Heft der diesjährigen „Berichte“¹⁾ ist eine kurze Notiz erschienen, in welcher die HHrn. Géza Zemplén und Arpad Gerecs mitteilen, daß es ihnen nicht gelungen ist, die Synthese des Rohrzuckers zu wiederholen. Wir sind von diesem Mißerfolge keineswegs erstaunt, denn wir selbst begegneten großen Schwierigkeiten bei der Durchführung unserer Arbeit, und erst nach monatelangem Suchen war es uns möglich, die Bedingungen zu finden, die uns zum Ziele führten. Wir geben gerne zu, daß die Beschreibung unserer Synthese in den „Helvetica chimica Acta“²⁾ etwas knapp gehalten wurde, und daß weitere Angaben über unser Verfahren erwünscht gewesen wären.

Diese Angaben hätten wir mit dem größten Vergnügen den HHrn. Zemplén und Gerecs geliefert, wenn sie uns direkt einen diesbezüglichen Wunsch mitgeteilt hätten. Wenn sie einen anderen Weg eingeschlagen haben, so geschah dies wohl in der Meinung, daß eine weitere Veröffentlichung von unserer Seite nicht nur ihnen nützlich sein könnte, sondern vielleicht auch anderen Fachgenossen, die die Absicht hätten, die betreffende Synthese zu wiederholen und zu bestätigen, was uns selbstverständlich sehr willkommen wäre.

Im folgenden teilen wir also die in unserer ersten Publikation fehlenden, genauen Einzelheiten über den Gang unserer Arbeit mit: Die Synthese umfaßte 4 aufeinanderfolgende Operationen, nämlich: 1. Die Darstellung der γ -Tetracetyl-fructose, 2. die Kondensation der Tetracetate der Glucose und der γ -Fructose, 3. die Isolierung des Rohrzucker-oktacetats; 4. die Verseifung desselben.

I. Darstellung der γ -Tetracetyl-fructose.

Zur Verarbeitung gelangte eine reine, krystallisierte Fructose der Firma Kahlbaum. Der Zucker wurde fein gepulvert und im Trockenschrank 3 Stdn. bei 70° getrocknet. Die Acetylierung erfolgte genau nach den Angaben von Hudson und Brauns³⁾. Das im Vakuum zum dicken Sirup eingedampfte Acetylierungsprodukt wurde 3-mal in absol. Alkohol aufgenommen und im Vakuum eingedampft, bis alles zur Lösung benutzte Chloroform entfernt war, welches die Krystallisation des normalen Fructose-tetracetats erschwert. Der schließlich restierende Sirup wurde sofort mit

¹⁾ B. 62, 984 [1929].

²⁾ Helv. chim. Acta 11, 436 [1928].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 37, 2735 [1915].

dem gleichen Volumen trocknen Äthers gut vermischt und 24 Stdn. stehen gelassen. Nachdem vom ausgefallenen, krystallisierten, normalen Tetracetat abgesaugt war, wurde das ätherische Filtrat von neuem im Vakuum zum Sirup eingedampft. Mit dem doppelten Volumen trocknen Äthers wieder vermischt, schied sich nach 48 Stdn. noch eine ziemliche Menge des normalen Acetats aus. Wir haben, um alles normale Acetat zu entfernen, diese Operation mehrere Male wiederholt. Die Zeit, während welcher die Reste des normalen Tetracetats auskrystallisieren, erreichte schließlich mehrere Wochen. Wir erhielten endlich, durch Eindampfen des letzten Filtrats, einen fast nicht fließbaren, schwach gelblichen Sirup. Bei 0°, besser aber bei -10°, erstarrte er zu einer amorphen, gelblichen Masse, die sich bei dieser Temperatur gut zerreiben ließ. Beim Erwärmen zerfloß er aber langsam wieder zu der zähen Masse.

Da wir vermuteten, daß noch gewisse Reste von Fremdkörpern, besonders von niedriger acetylierten Produkten, in unserer Substanz zurückgehalten waren, haben wir den Sirup, der in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich ist, folgendermaßen gereinigt: 1 g des Sirups wurde mit 50 ccm kochendem Wasser übergossen und heftig umgeschwenkt, bis fast alles gelöst war. Hierauf stellten wir das Gefäß in den Eisschrank. Nach 24 Stdn. hatte sich eine amorphe, nahezu feste, gelbliche Masse ausgeschieden, während die überstehende Flüssigkeit schwach trüb war. Wir haben das Wasser abgossen und den Niederschlag in warmem absol. Alkohol gelöst. Die Lösung wurde wochenlang im Vakuum aufbewahrt, wobei das Lösungsmittel vollkommen entfernt wurde. Das derart behandelte Produkt kam zur Bestimmung der Konstanten und zur Kondensation mit Tetracetyl-glucose.

Wir erhielten aus je 100 g Fructose im Durchschnitt 6,5 g Tetracetyl- γ -fructose. Jedoch hatten wir eine ganze Reihe von Mißerfolgen zu verzeichnen, bei denen die Ausbeute weniger als 1% betrug. Die gute Darstellung des Körpers ist sehr abhängig von der Qualität der verwendeten Fructose, da schon eine etwas gelblich gefärbte, und noch mehr eine ungenügend pulverisierte Substanz sehr schlechte Ausbeuten lieferte. Wir beobachteten auch häufig, daß ein zu starkes Erhöhen der Bad-Temperatur beim Abdampfen der Lösungsmittel im Vakuum das Gelingen der Operation stark beeinträchtigt. Ebenso muß der beim Auskrystallisieren der normalen Tetracetyl-fructose verwendete Äther absolut wasser- und alkohol-frei sein, da geringe Mengen von diesen Verunreinigungen die Krystallisation ihrer letzten Reste sehr erschweren. Die vollständige Entfernung dieser Reste ist nun eine Hauptbedingung für das Gelingen der Kondensation des γ -Fructose-acetats mit Glucose-acetat, sonst bildet sich durch Einwirkung des Phosphorpentoxyds ein sirupöses Disaccharid aus den beiden anwesenden Fructose-Derivaten.

Durch Spuren von Alkali wird das γ -Tetracetat bereits angegriffen. Auch gegen Luft scheint es empfindlich zu sein, denn schon nach mehrtägiger Aufbewahrung in einem nicht luftdicht schließenden Gefäße kann man Zersetzung und Essigsäure-Geruch beobachten.

2. Kondensation der Tetracetate der Glucose und der γ -Fructose.

Diese Kondensation wird bewirkt, indem man gleiche Mengen der beiden Acetate in Chloroform löst und die Lösung mit Phosphorpentoxyd schüttelt. Die Operation selbst bedarf keiner weiteren Beschreibung, jedoch ist eine

gewisse Vorbehandlung aller zur Reaktion benötigten Substanzen erforderlich, denn, wie wir nochmals betonen wollen, die vollständige Reinheit und Trockenheit derselben ist für das Gelingen der Operation unerlässlich.

Die γ -Tetracetyl-fructose muß durch langes Evakuieren über Chlorcalcium von Feuchtigkeit und Lösungsmittel vollkommen befreit werden. Das Gleiche geschah mit der nach E. Fischer und Delbrück⁴⁾ dargestellten Tetracetyl-glucose. Das Chloroform war einen Tag vorher mit Phosphorperoxyd 1 Stde. geschüttelt worden; da dieses sofort teigig wurde, haben wir das Chloroform nach dem Abgießen nochmals mit Phosphorperoxyd geschüttelt. Wir nahmen das erste Mal 10 g P_2O_5 auf 200 ccm $CHCl_3$, das zweite Mal 5 g P_2O_5 auf 180 ccm $CHCl_3$. Nach dem letzten Schütteln wurde das Chloroform abgossen und über wenig Phosphorperoxyd bis zur Verarbeitung aufbewahrt. Stetes Arbeiten im Dunkeln (Flaschen aus braunem Glas) war erforderlich, um eine Zersetzung des Chloroforms durch Licht zu verhindern.

8 g des Tetracetat-Gemisches wurden in einem schmalen und langen Gefäß aus braunem Glas mit 100 ccm Chloroform übergossen, in dem es sich schnell löste. Diese Lösung wurde zuerst mit 0.5 g entwässertem Chlorzink $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt, dann 4 g Phosphorperoxyd zugegeben und ohne Unterbrechung 15 Stdn. auf einer Schüttelmaschine mit Motorantrieb weiter behandelt.

3. Isolierung des Rohrzucker-oktacetats.

Wir waren uns der Schwierigkeiten, welche die Herausschälung des gebildeten Rohrzucker-acetats aus dem Reaktionsgemisch bot, vollkommen bewußt. Wir kannten aus Vorversuchen die Empfindlichkeit dieses Acetats gegen fremde Substanzen beim Krystallisieren. Da der weitaus größte Teil des Reaktionsgemisches aus unveränderten Ausgangsprodukten bestand, mußten wir zuerst trachten, dieselben in möglichst vollkommener Weise wegzuschaffen. Dies erforderte lange Geduld und mühsames Fraktionieren, die aber schließlich zum gewünschten Resultat führten.

Wir haben das Kondensationsprodukt sofort nach Beendigung des Schüttelns vom teigigen Phosphorperoxyd filtriert und das Filtrat im Vakuum bei niedriger Temperatur (20–25°) zum Sirup eingedampft. Dieser Sirup, von sehr viscoser Beschaffenheit, wurde mit 30 ccm trockenem Äther gut verrührt. Es ging nach kurzer Zeit der größte Teil in Lösung. Da das Rohrzucker-acetat in Äther sehr leicht löslich ist, war es in dieser Lösung zu suchen. Wir haben sie im Vakuum eingedampft, bis zu einer trockenschäumigen Masse. Diese wurde wieder schnell mit 30 ccm trockenem Äther übergossen und nach 2–3-maligem Umschwenken der Äther abgossen. Zwecks besserer Ausbeute haben wir die restierenden, in Äther schwer löslichen Acetate und die schließlich erhaltenen ätherischen Lösungen aus 5 Kondensationen vereinigt. Da wir, selbst nach mehreren Wochen, aus der ätherischen Lösung keine Krystalle bekamen, haben wir sie im Vakuum, stets bei niedrigster Bad-Temperatur, zu einem trocknen Schaum verdampft. Aus den vereinigten, in Äther schwerlöslichen Anteilen konnten ebenfalls durch eine wiederholte Äther-Extraktion noch geringe Mengen eines löslichen Körpers gewonnen werden, doch störte diese Menge die weitere Behandlung des Produktes, so daß wir die Herauslösung des Rohrzucker-acetats nicht fortsetzten. Während der unlösliche Teil der Acetate Fehlingsche Lösung in der Wärme stark reduzierte, war dies bei dem schäumigen Produkt

⁴⁾ B. 42, 2775 [1909].

aus der ätherischen Lösung nur in sehr schwachem Maße der Fall, was doch auf das Vorhandensein einer geringen Menge von fremden Acetaten schließen ließ.

Zwecks weiterer Reinigung des äther-löslichen Acetats sind wir auf Grund folgender Beobachtung vorgegangen: Wir haben gefunden, daß aus einem Gemenge von 2 Tln. unseres Acetat-Gemisches und 1 Tl. Rohrzucker-oktacetat das letztere folgendermaßen isoliert werden kann: Setzt man diesem Gemenge siedendes Wasser zu, so gehen die fremden Acetate sofort in Lösung, während das Rohrzucker-acetat im geschmolzenen Zustand am Boden des Gefäßes zurückbleibt. Wenn man die noch warme wäßrige Lösung abgießt, erhält man ein noch wenig verunreinigtes Rohrzucker-acetat, das sich leicht in krystalline Form bringen läßt.

Wir haben also, in Verfolg dieser Beobachtung, unsere Substanz aus 5 Kondensationen (ca. 15 g) mit 250 ccm siedendem Wasser übergossen und einige Male lebhaft umgeschwenkt. Der größte Teil der Substanz schmolz zu einem dicken Sirup am Boden des Gefäßes zusammen. Wir haben das noch lauwarme Wasser abgossen und den Sirup 2–3-mal mit je 50 ccm Wasser von 60–70° gewaschen, wobei er hart und nach einem nochmaligen Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen im Vakuum spröde und pulverisierbar wurde.

Diese Substanz wurde in der gerade zur Lösung nötigen Menge warmen absol. Alkohols gelöst und in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt, so daß nichts vom Lösungsmittel verdunsten konnte. Nach einigen Tagen hatte sich eine beträchtliche Menge eines feinkrystallinischen Körpers abgeschieden, welcher nach 2 Wochen abgesaugt und getrocknet wurde. Aus der Mutterlauge ließ sich beim vorsichtigen Abdampfen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens und Impfen mit einem Krystall der ersten Fraktion noch eine kleine Menge des Körpers gewinnen.

Wir erhielten im ganzen 10 g dieses Körpers, dessen Identität mit dem Oktacetat des natürlichen Rohrzuckers wir in unserer Publikation in den *Helv. chim. Acta* (a. o. O.) hinreichend bewiesen haben.

Die Isolierung und Krystallisation des gebildeten Rohrzucker-acetats bildete den schwierigsten Teil unserer Synthese. In manchen Vorversuchen haben wir bei Anwendung von wenig Substanz eine Krystallisation des Kondensationsprodukts niemals erzielen können. Eine gewisse Menge des Rohrzucker-acetats scheint für seine günstige Isolierung nötig zu sein. Aus Kondensationsprodukten, die 1 g oder weniger desselben enthielten, gelang es uns nicht, es in krystallisiertem Zustand abzuscheiden. Auch ist es für das Gelingen der Operationen unbedingt nötig, alle Temperaturen so niedrig wie möglich zu wählen.

4. Verseifung des Rohrzucker-oktacetats.

Diese Verseifung bot uns keinerlei Schwierigkeit, da zu einer solchen Operation eine Methode zur Verfügung stand, die wir bereits in anderen Fällen (Synthesen des Milchzuckers und der Maltose) angewandt hatten, und welche alle Zucker-Chemiker Hrn. Zemplén verdanken. Diese Methode führte auch hier zu einem einwandfreien Resultat. Wir konnten in einer Ausbeute von 85% den reinen krystallisierten Rohrzucker gewinnen. Seine Identität mit dem natürlichen Disaccharid wurde ebenfalls in unserer ersten Abhandlung festgestellt.

Wir haben je 5 g des Acetates in 12.5 ccm trocknen Chloroforms gelöst und die Lösung auf -20° abgekühlt. Wir versetzten sie dann mit 12.5 ccm einer ebenfalls auf -20° abgekühlten Lösung von 1 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol, und schüttelten von Zeit zu Zeit unter dauernder Kühlung. Nach einigen Minuten erstarrte die Flüssigkeit zu einer farblosen Gallerte, die noch 5 Min. im Kältebad belassen wurde. Hierauf versetzten wir mit 25 ccm Eiswasser, schüttelten gut durch, neutralisierten sorgfältig mit verd. Essigsäure, hoben die Chloroform-Schicht ab und dampften die wäßrige Lösung bei sehr niedriger Temperatur im Vakuum ein. Beim Versetzen des rückständigen Sirups mit einem Gemisch von 5 Tln. Alkohol und 1 Tl. Äther fiel ein weißer, leicht absaugbarer Niederschlag aus. Wir sammelten ihn auf einem Filter, verrieben ihn mehrmals mit 90-proz. Alkohol und lösten ihn in siedendem 80-proz. Alkohol. Beim Abkühlen schied sich der Rohrzucker in den bekannten, schönen, monoklinen Kristallen ab.

Genf, Organ. Laborat. d. Universität, 12. April 1929.

220. W. Kesting: Über eine charakteristische Farbreaktion von Chinon auf die Atomgruppe $E \begin{smallmatrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{smallmatrix} C-CH_2-C \begin{smallmatrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{smallmatrix} E^1$.

(Eingegangen am 3. April 1929.)

Es war früher an anderer Stelle²⁾ mitgeteilt worden, daß *p*-Benzochinon und α - und β -Naphthochinon, sowie Derivate dieser Chinone bei geeigneten Bedingungen mit Malonitril unter Bildung intensiv gefärbter Verbindungen reagieren. Inzwischen wurde erkannt, daß dieser Reaktion eine viel allgemeinere Bedeutung zukommt, und daß sie einen Spezialfall darstellt einer sehr charakteristischen Farbreaktion der genannten Chinone auf Verbindungen, welche die Atomgruppe $E \begin{smallmatrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{smallmatrix} C-CH_2-C \begin{smallmatrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{smallmatrix} E^1$ enthalten, also Verbindungen, welche eine Methylengruppe gebunden an 2 C-Atome enthalten, die ihrerseits mehrfach an C oder andere mehrwertige Elemente gebunden sind.

Wenn man eine Spur einer Verbindung, welche diese Atomgruppe enthält, zusammen mit einer Spur eines der genannten Chinone in einem für die Reaktion geeigneten Lösungsmittel, etwa Alkohol, löst und dann einige Tropfen Ammoniak oder Alkali zufließen läßt, so färbt sich beim Umschütteln die ganze Lösung augenblicklich kräftig blau. Es genügen schon ganz geringe Substanzmengen, um eine sehr intensive Blaufärbung zu erzielen. Je nachdem, welches Chinon zu der Reaktion verwandt wird, ist die auftretende Färbung etwas verschieden. Bei Verwendung von *p*-Benzochinon und α -Naphthochinon bildet sich ein schönes reines Blau, welches bei α -Naphthochinon etwas ins Violette geht. Mit β -Naphthochinon entsteht eine mehr blaurote, mit Chloranil eine grünblaue Färbung. Bei Verwendung desselben Chinons ist die auftretende Färbung aber immer dieselbe. Sie ist also offenbar unabhängig von den weiteren Bestandteilen des Moleküls, welches die reagierende Atomgruppe enthält, und erscheint demnach als ganz spezielle Reaktion auf diese Atomgruppe.

¹⁾ E = mehrwertiges Element.

²⁾ Ztschr. angew. Chem. **41**, 358, 745 [1928].