

### 326. G. Rankoff: Über die Umwandlung der Erucasäure in Brassidinsäure mittels Schwefels.

[Aus d. Technolog. Institut d. Universität, Sofia.]

(Eingegangen am 28. Juli 1930.)

M., C. und A. Saytzeff<sup>1)</sup> haben gefunden, daß sich Erucasäure in Brassidinsäure verwandelt, wenn sie mit einer gesättigten  $\text{SO}_2$ -Lösung in einer zugeschmolzenen Röhre 24 Stdn. einer Temperatur von  $200^\circ$  ausgesetzt wird. Dabei wurden von ihnen in der Reaktionsmischung  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und freier Schwefel festgestellt. Nach ihnen hat die auf diese Weise erhaltene Brassidinsäure den Schmp.  $65-66^\circ$ . Um die von ihnen erhaltene Brassidinsäure mit jener, die aus Erucasäure und salpetriger Säure gewonnen wird, vergleichen zu können, erzeugen sie Brassidinsäure auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Erucasäure und finden, daß auch die auf diese Weise erhaltene Brassidinsäure ihren Schmp. bei  $66-68^\circ$  hat, während die von vielen anderen Autoren<sup>2)</sup> aus Erucasäure und salpetriger Säure erhaltene Brassidinsäure ihren Schmp. bei  $59-60^\circ$  hat. D. Holde und K. Schmidt<sup>3)</sup> finden Schmp.  $60-60.5^\circ$ ; D. Holde und F. Zadek<sup>4)</sup>  $61.5^\circ$  (korr.) und W. Kimura<sup>5)</sup>  $60-60.5^\circ$ .

In einer früheren Mitteilung des Autors<sup>6)</sup> wurde erwiesen, daß beim Erhitzen von Ölsäure mit dem gleichen Volumen einer gesättigten wäßrigen  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung während 3 Stdn. auf  $180^\circ$  die Ölsäure sich in Elaidinsäure verwandelt; die auf diese Weise gewonnene Elaidinsäure ist jedoch mit einem S-enthaltenden Körper von höherem Schmp. vermischt; das isomerisierende Agens ist dabei nicht  $\text{NaHSO}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , wie M., C. und A. Saytzeff<sup>7)</sup> annehmen, sondern der bei der Umwandlung durch die Zersetzung von  $\text{NaHSO}_3$  ausgeschiedene freie Schwefel.

Von den Versuchsergebnissen bei der Elaidinierung der Ölsäure mit Schwefel in Gegenwart von Wasser und mit  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung ausgehend gelangten wir zu der Folgerung, daß einerseits der Schmp.-Unterschied zwischen der von M., C. und A. Saytzeff aus Erucasäure und  $\text{SO}_2$ -Lösung und der von anderen Autoren aus Erucasäure und salpetriger Säure gewonnenen Brassidinsäure damit zu erklären ist, daß die von M., C. und A. Saytzeff erhaltene Brassidinsäure nicht rein ist, und daß andererseits isomerisierendes Agens im gegebenen Falle nicht  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , sondern der beim Isomerisierungsprozeß von  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ausgeschiedene freie Schwefel ist.

In der vorliegenden Abhandlung werden unsere früheren experimentellen Befunde und deren theoretische Auswertungen im Sinne der obengenannten Folgerung weiter gestützt. Unsere Versuche haben erwiesen, daß die Umwandlung von Erucasäure in Brassidinsäure mit freiem Schwefel in Gegenwart von Wasser einerseits und mit gesättigter wäßriger  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung andererseits sich unter gleichen Bedingungen und bei ähnlichem Verlauf des Prozesses vollzieht, wie dies bei der Elaidinierung von Ölsäure der Fall ist.

<sup>1)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **24**, 482 [1892]; Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 78 [1894].

<sup>2)</sup> A. **143**, 54 [1867]; B. **4**, 444 [1871], **19**, 3320 [1886]; Journ. prakt. Chem. [2] **42**, 368 [1890]; C. **1915**, II 590; B. **63**, 771 [1930].

<sup>3)</sup> Ztschr. angew. Chem. **35**, 502 [1922].

<sup>4)</sup> B. **56**, 2053 [1923].

<sup>5)</sup> Chem. Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze **37**, 72 [1930].

<sup>6)</sup> B. **62**, 2712 [1929].

<sup>7)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 85 [1894].

### Beschreibung der Versuche.

#### A. Versuche mit Erucasäure, Schwefel und Wasser.

Zu den Versuchen wurde Erucasäure „Kahlbaum“, Schmp. 33.5<sup>0</sup>, und Schwefelblumen (gewaschen D.A.B. 5) verwendet, die vorher mit destilliertem Wasser, dann mit absol. Alkohol gewaschen und schließlich bei 60<sup>0</sup> im CO<sub>2</sub>-Strom getrocknet waren. Die Versuche wurden in derselben Weise wie mit der Ölsäure vorgenommen; die Reinigung der bei der Reaktion sich ergebenden Krystallmasse erfolgte jedoch in folgender Weise: 20 g Erucasäure, 0.15 g Schwefel und 22 ccm Wasser wurden in einem zugeschmolzenen Rohr 3 Stdn. einer Temperatur von 180<sup>0</sup> ausgesetzt. Nach Abkühlung und Herausnahme der Röhre ist die wäßrige Flüssigkeit klar, und am Boden befinden sich feine, schwarze Körnchen, während die Erucasäure-Schicht sich zu einer Krystallmasse von gelber Farbe verhärtet hat. Bei Öffnung der Röhre entwickelt sich H<sub>2</sub>S. Die Krystallmasse wurde von der wäßrigen Flüssigkeit abgesondert und durch Kochen mit Wasser von H<sub>2</sub>S und Spuren von Schwefelsäure befreit; nach dem Erstarren wurde sie mit Filtrierpapier abgetrocknet, in 96-proz. Alkohol aufgelöst und die Lösung mit Knochenkohle entfärbt, worauf man sie bei gewöhnlicher Temperatur krystallisieren ließ. Die von der ersten Krystallisation erhaltene Säure (Ausbeute 12 g) hatte den Schmp. 55–56<sup>0</sup>, welcher nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 58.5–59.5<sup>0</sup> stieg und sich weiter nicht veränderte. Die auf diese Art gewonnene Säure war feinkrystallinisch und enthielt Spuren von Schwefel.

Die weitere Reinigung der auf diese Weise erhaltenen Säure wurde durch ihr Na-Salz, und zwar auf folgende Weise vorgenommen: Die Säure vom Schmp. 58.5–59.5<sup>0</sup> wurde in heißem Alkohol aufgelöst und die Lösung mit  $n/2$ -NaOH neutralisiert; das auf diese Weise gewonnene Na-Salz krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur aus. Das ausgeschiedene Na-Salz wurde mit Alkohol gewaschen und die heiße wäßrige Lösung mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Die ausgeschiedene freie Säure wurde mit Wasser von SO<sub>4</sub> befreit und aus Alkohol umkrystallisiert. Die auf diese Art gewonnene Säure hatte ihren Schmp. bei 58<sup>0</sup>, welcher sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr veränderte, und enthielt Spuren von Schwefel.

Die Alkohol-Mutterlauge der Na-Salz-Krystallisation wurde im Wasserbad eingengt und krystallisieren gelassen. Das ausgeschiedene Na-Salz wurde in heißem Wasser aufgelöst, mit verd. Schwefelsäure zersetzt und die so erhaltene freie Säure wie oben gereinigt. Die dadurch erhaltene Säure hatte den Schmp. 59.5–60<sup>0</sup>, welcher nach 2-maligem Umkrystallisieren 61.5<sup>0</sup> (korr.) erreichte, ohne sich weiter zu verändern. Die auf diese Weise gewonnene Säure krystallisiert aus Alkohol in seidenglänzenden Krystallen, schmilzt bei 61.5<sup>0</sup> (korr.), zeigt  $n_D^{100} = 1.4347$  und enthält keinen Schwefel.

1.3746 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 38.90 ccm NaOH vom Titer 0.004208.

C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>. Ber. NaOH 11.825, M 338.33. Gef. NaOH 11.908, M 336.05.

0.2247 g Sbst. nahmen 0.1682 g J auf (nach Hanus). — Ber. J 75.02. Gef. J 74.85.

Zur Identifizierung der von uns gewonnenen Brassidinsäure mit jener, welche aus Erucasäure und salpetriger Säure erhalten wird, haben wir Brassidinsäure auf die letzte Weise nach D. Holde und F. Zadek<sup>8)</sup> mit

<sup>8)</sup> B. 56, 2053 [1923]. Unsere Versuche haben gezeigt, daß zur Gewinnung reiner Brassidinsäure nach dieser Methode bei genauer Einhaltung aller anderen Bedingungen in keinem Falle mehr als 2 g NaNO<sub>2</sub> für 10 g Erucasäure zu verwenden ist. Bei Verwendung von mehr NaNO<sub>2</sub> erhält man eine Mischung von Säuren, deren Isolierung und Identifizierung Gegenstand einer anderen Abhandlung sein wird.

dem Schmp.  $61.5^{\circ}$  (korr.) und  $n_D^{100} = 1.4347$  erhalten. Eine Mischprobe zeigt denselben Schmp. ( $61.5^{\circ}$  korr.). Aus der mit Schwefel und jener mit salpêtriger Säure gewonnenen Brassidinsäure erhielten wir gesondert nach A. Albitzky<sup>9)</sup> Brassidinsäure-dibromid, welches in beiden Fällen den Schmp.  $54^{\circ}$  zeigt. Eine Mischprobe zeigt denselben Schmelzpunkt.

Wenn wir obigen Versuch bei sonst gleichen Bedingungen, jedoch mit mehr Schwefel vornehmen (im gegebenen Falle wurden Versuche mit 2% S gemacht), so wird die Umwandlung der Erucasäure in Brassidinsäure von den gleichen Veränderungen begleitet wie bei Anwendung von weniger als 1% S, hier ist aber die Krystallmasse von brauner Farbe. Die Alkohol-Lösung wird mit Knochenkohle entfärbt und krystallisieren gelassen. Ausbeute 13.6 g. Schmp.  $54-55^{\circ}$ . Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 96-proz. Alkohol fast bis zum Verbrauch des Stoffes wechselt der Schmp. unausgesetzt und erreicht  $66-67^{\circ}$ . Aus vier Versuchen mit je 20 g Erucasäure erhielten wir 0.6 g dieses Körpers. Derselbe ist ein Krystallpulver ohne Glanz und enthält Schwefel. Durch weitere Reinigung und Umkrystallisieren seines Na-Salzes aus Alkohol, Zersetzung des Na-Salzes mit Schwefelsäure und Umkrystallisieren der freien Säure aus Alkohol erhielten wir einen Körper vom Schmp.  $69-70^{\circ}$ . Dieser Körper ist ein Krystallpulver ohne Glanz und enthält Schwefel. Infolge Materialmangels war eine weitere Untersuchung unmöglich.

Durch Konzentrieren der Alkohol-Mutterlauge, welche sich beim Ausscheiden des S-haltigen Körpers vor seiner Umwandlung in das Na-Salz anhäuft, und Auskrystallisieren der eingeeigneten Lösung erhielten wir eine Säure vom Schmp.  $56-57^{\circ}$ , welcher nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol  $58-59^{\circ}$  erreichte, ohne sich weiter zu verändern. Aus der erhaltenen Säure wurde reine Brassidinsäure mit dem Schmp.  $61.5^{\circ}$  (korr.) in der bei dem Versuch mit 0.75% S beschriebenen Weise isoliert.

#### B. Versuche mit Erucasäure und Natriumbisulfit-Lösung.

20 g Erucasäure „Kahlbaum“, Schmp.  $33.5^{\circ}$ , und 22 ccm frisch hergestellte gesättigte, wäßrige  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung wurden in zugeschmolzener Röhre während 3 Stdn. einer Temperatur von  $150^{\circ}$  ausgesetzt. Nach der Abkühlung erstarrte die die Erucasäure enthaltende Schicht zu einer Krystallmasse von hellgelber Farbe; die wäßrige Lösung war klar, und am Boden befanden sich schwarze Körnchen. Bei der Öffnung der Röhre war ein schwacher Geruch von  $\text{H}_2\text{S}$  wahrnehmbar. Die Reinigung der erhaltenen Krystallmasse wurde wie bei den Versuchen unter A vorgenommen, wobei festgestellt wurde, daß dieselbe nach dem ersten Umkrystallisieren (Ausbeute 11 g) den Schmp.  $55-56^{\circ}$  und nach 3-maligem Umkrystallisieren den Schmp.  $59-60^{\circ}$  aufwies, ohne sich weiter zu verändern. Die auf diese Weise erhaltene Säure enthielt S-Spuren. Aus ihr erhielten wir reine Brassidinsäure mit dem Schmp.  $61.5^{\circ}$  (korr.) über ihr Na-Salz auf dieselbe Weise wie bei den Versuchen mit 0.75% S. Die so erhaltene Brassidinsäure mit dem Schmp.  $61.5^{\circ}$  enthält keinen Schwefel und zeigt  $n_D^{100} = 1.4347$ . Das daraus gewonnene Brassidinsäure-dibromid hat den Schmp.  $54^{\circ}$ . Eine Mischprobe mit Brassidinsäure, die mit Schwefel erhalten war, hatte den gleichen Schmp. ( $61.5^{\circ}$ ).

Sobald jedoch 20 g Erucasäure und 22 ccm einer gesättigten  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung während 3 Stdn. einer Temperatur von  $180^{\circ}$  ausgesetzt werden, ist die erhaltene Krystallmasse von brauner Farbe, die wäßrige Flüssigkeit klar, und am Boden befinden sich schwarze Körnchen. Bei Öffnung der Röhre entwickelt sich  $\text{H}_2\text{S}$ . Die Krystallmasse wurde in derselben Weise bearbeitet wie bei den Versuchen unter A, wobei festgestellt wurde, daß auch hier durch das Umkrystallisieren aus Alkohol der Schmp. bis  $65-66^{\circ}$  steigt und nach der Reinigung durch das Na-Salz  $69-70^{\circ}$  erreicht. Dieser Körper

<sup>9)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 67, 312 [1903].

ist ein Krystallpulver ohne Glanz und enthält Schwefel. Die erhaltene Menge war zu gering, um weitere Forschungen damit anstellen zu können. Aus der Mutterlauge wurde reine Brassidinsäure mit dem Schmp.  $61.5^{\circ}$  (korr.) in der unter A beschriebenen Weise isoliert.

Die Ergebnisse unserer Versuche haben erwiesen, daß sowohl beim Erhitzen von Erucasäure mit Schwefel und Wasser als auch von Erucasäure und  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung gleichzeitig mit der Bildung von Brassidinsäure sich eine S-haltige Säure in unbedeutender Menge bildet, welche einen höheren Schmelzpunkt hat, und daß ferner isomerisierendes Agens der Schwefel ist und nicht  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

Studien über einige Öle sind im Gang.

### 327. Burckhardt Helferich und Alexander Müller: Über ein Methyl-glykosid eines neuen Anhydro-zuckers; zugleich Beitrag zur Acyl-Wanderung bei partiell acylierter Glucose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald und d. Chem. Laboratorium d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. August 1930.)

Vor einiger Zeit ist eine Tetracetyl- $\beta$ -*d*-glucose beschrieben<sup>1)</sup>, die aus der 1.2.3.4-Tetracetyl- $\beta$ -*d*-gluco-pyranose (I) entsteht, z. B. unter dem Einfluß verdünnten Alkalis. Der Vorgang ist damals als Acyl-Wanderung angesprochen und für die neue Tetracetyl-glucose die Formel einer 1.2.3.6-Tetracetyl- $\beta$ -*d*-gluco-pyranose (II) wahrscheinlich gemacht<sup>1)</sup>.

Das ebenfalls damals hergestellte *p*-Toluolsulfo-Derivat dieser Verbindung (III)<sup>1)</sup> hat uns als Ausgangsmaterial zu der vorliegenden Arbeit gedient. Es kann durch Behandlung mit Bromwasserstoff-Eisessig in ein schön krystallisierendes 1-Brom-Derivat (IV) übergeführt werden, das, ebenso wie Aceto-bromglucose, mit Methanol und Silbercarbonat ein *p*-Toluolsulfo-triacetyl-methylglucosid (V) liefert. Diese Verbindung ist identisch mit derjenigen, die aus dem 2.3.4-Triacetyl- $\beta$ -methyl-*d*-gluco-pyranosid (VI)<sup>2)</sup> durch Acyl-Wanderung (VIa) und Veresterung des dann freien Hydroxyls an Toluol-sulfonsäure gewonnen war<sup>2)</sup>. Die Substanz ist durch die neue Methode besser zugänglich geworden. Die frühere Formulierung (V) findet in dem neuen Weg eine wichtige Stütze.

Die früher beschriebene Tetracetyl-*p*-toluolsulfo-glucose (III) kann durch vorsichtige Verseifung in eine acetylfreie *p*-Toluolsulfo-glucose (VII) übergeführt werden<sup>1)</sup>. Wir haben aus unten zu erörternden Gründen die Verbindung nochmals hergestellt, nochmals analysiert und die damaligen Angaben bestätigt gefunden.

Demgegenüber ergab die vorsichtige Verseifung des Triacetyl-toluolsulfo- $\beta$ -methyl-*d*-gluco-pyranosids (V) ein unerwartetes Resultat: Es werden nicht nur die Acetyle abgespalten, sondern gleichzeitig auch die *p*-Toluol-sulfonsäure, und es resultiert ein neues Anhydro-methylglykosid (VIII?). Da mit Brom keinerlei Doppelbindung in der Substanz nachzuweisen ist, muß wohl ein neuer Sauerstoff-Ring entstanden sein. Es

<sup>1)</sup> und folgende Anmerkungen s. S. 2145.