

4-Oxy-3-äthoxy-benzoësäure: 5 g 4-Acetoxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol werden mit einer Lösung von 15 g Permanganat in 200 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig oxydiert. Dann setzt man 8 g Ätznatron zu und kocht zur Verseifung des Acetats auf. Nach dem Abfiltrieren vom Braunstein wird auf 30 ccm eingengt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Ausfallende 4-Oxy-3-äthoxy-benzoësäure wird aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 225°.

0.0899 g Stbst.: 0.1947 g CO₂, 0.0458 g H₂O.

C₉H₁₀O₄. Ber. C 59.31, H 5.55. Gef. C 59.07, H 5.70.

Kreosol: 48.8 g homo-brenzcatechin-sulfonsaures Natrium und 16 g Ätznatron in 250 ccm Wasser werden mit 42 g *p*-Toluol-sulfonsäure-methylester 1 Stde. geschüttelt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Überschüssigen Ester treibt man mit Wasserdampf ab, säuert mit Schwefelsäure an und spaltet wie beim Äthylderivat unter 1 mit überhitztem Dampf bis auf 140°. Die Hauptmenge des Öls siedet bei 215–225°. Homo-veratrol ist, wie Ausziehen des in Natronlauge gelösten Öls mit Äther zeigt, nicht entstanden. Beim Rektifizieren Sdp. 218–222°. Darüber bis 250° Übergehendes erweist sich beim Fraktionieren (Sdp. 250–251°) und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther als Homo-brenzcatechin vom Schmp. 65°. Die Kreosol-Fraktion wird mit dem doppelten Volumen Wasser und dem 3-fachen Volumen 50-proz. Kalilauge kräftig geschüttelt. Nach längerem Stehen in Eis wird das Kaliumsalz abfiltriert. Das daraus durch Ansäuern gewonnene Öl schmilzt bei 4.9°, nach Wiederholung der gleichen Operation bei 5.3°. Sdp. 220–221°. Ausbeute 64% des angewandten Rohöls.

0.1452 g Stbst.: 0.3686 g CO₂, 0.1002 g H₂O.

C₈H₁₀O₂. Ber. C 69.59, H 7.31. Gef. C 69.24, H 7.72.

Arbeitet man unter Zugabe von Methylalkohol wie beim Äthylderivat, so erhöht sich die Ausbeute an Rohöl, die etwa 60% der Theorie beträgt, auf rund 94%.

150. Géza Zemplén und Zoltán Csürös: Synthesen in der Kohlenhydrat-Gruppe mit Hilfe von sublimiertem Eisenchlorid, II. Mitteil.: Darstellung der Cellobioside der α -Reihe.

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

(Eingegangen am 23. Februar 1931.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ zeigte der eine von uns, daß man aus Oktaacetyl-cellobiose und Oktaacetyl-maltose in Gegenwart von sublimiertem Eisenchlorid in alkohol-haltiger Chloroform-Lösung Heptaacetyl- α -äthyl-cellobiosid, sowie Heptaacetyl- α -äthyl-maltosid gewinnen kann. Allerdings waren damals die Ausbeuten, speziell an Heptaacetyl- α -äthyl-cellobiosid, gering. Nachdem wir später durch zahlreiche Versuche über die Biosid-Bildung aus Aceto-bromcellobiose in Gegenwart von Quecksilberacetat näher orientiert worden waren²⁾ und den ausschlaggebenden

¹⁾ G. Zemplén, B. **62**, 985 [1929].

²⁾ G. Zemplén u. Z. Szomolyai-Nagy, B. **63**, 368 [1930]; G. Zemplén u. A. Gerecs, B. **63**, 2720 [1930].

Tabelle I: Die Menge des Eisenchlorids beträgt weniger als 1 Mol. auf 1 Mol. Okta-

Versuch Nr.	Oktaacetylcellobiose in g	FeCl ₃ in g	FeCl ₃ in %	Äthylalkohol in g
IV	10	0.8	$\frac{1}{3}$ Mol.	1.0
IX	10	1.6	$\frac{2}{3}$ Mol.	1.0
XI	10	2.2	1 Mol. — 10%	1.0
XII	10	2.3	1 Mol. — 5%	1.0

Tabelle II: Menge des Eisenchlorids 1 Mol. oder mehr

Versuch Nr.	Oktaacetylcellobiose in g	FeCl ₃ in g	Überschuß an FeCl ₃ in %	Äthylalkohol in g	Überschuß des Äthylalkohols in %
II	10	2.4	0	1.0	50
IIa	10	2.4	—	1.0	50
Aus den Mutterlaugen von IIa					
IIc	10	2.4	—	1.0	50
IId	50	13.0	8	5.0	50
X	10	2.6	8	1.0	50
XIII	10	2.8	15	1.0	50
XIV	10	3.0	25	1.0	50
VIII	10	3.2	33	1.0	50
VI	10	4.8	100	1.0	50
Aus den Mutterlaugen von VI					
VII	10	2.4	—	1.0	50
XIX	10	2.6	8	1.0	50

Tabelle III: Menge des Eisenchlorids 1 Mol. oder mehr auf 1 Mol.

Versuch Nr.	Oktaacetylcellobiose in g	FeCl ₃ in g	Überschuß an FeCl ₃ in %	Äthylalkohol in g
XV	10	2.6	8	0.75
Aus den Mutterlaugen von XV				
XVIII	10	2.6	8	0.85
Aus den Mutterlaugen von XVIII				
XX	10	2.6	8	1.5
III	10	2.5	4	1.7
XXII	10	4.8	100	2.0
XXI	10	2.6	8	14.3

Einfluß der verwendeten Quecksilberacetat- und Alkohol-Menge erkannt hatten, untersuchten wir nochmals die Biosid-Bildung in Gegenwart von sublimiertem Eisenchlorid näher. Diese Reaktion bietet in manchen

acetyl-cellobiose, Lösungsmittel 75 ccm absol. alkohol-freies Chloroform. Kochzeit 1 Stde.

Überschuß des Äthylalkohols in %	Ausbeute in g	Reduktions- vermögen in % von dem der Glykose	$[\alpha]_D$ in Chloroform	Schmp.
50	8		+ 39.8°	220°
50	8.5	17.0	+ 40.2°	
50	5.2	23.6	+ 42.3°	
50	4.3	23.6	+ 42.9°	

auf 1 Mol. Oktaacetyl-cellobiose. Alkohol-Menge konstant. Kochzeit 1 Stde.

Ausbeute in g	Reduktions- vermögen in % von dem der Glykose	$[\alpha]_D$ in Chloroform	Schmp.	Bemerkungen
1.4	1.6	+ 57.3°	178°	
1.9	—	+ 56.7°	176°	
4.5	3.6	+ 39.1°		
2.0	2.1	+ 57.6°	178—179°	
9.0	2.0	+ 57.5°	178°	
1.9	1.9	+ 57.2°	178—179°	
0.8	—	+ 56.8°	178°	
1.2		+ 56.7°	178°	
0.8		+ 55.8°	178°	
0.7		+ 57.9°	177°	
3.7	3.0	+ 37.2°		
1.0		+ 55.9°	178—179°	
5.6	17.5	+ 41.7°		in Benzol Kochzeit 1/2 Stde.

Oktaacetyl-cellobiose, Menge des Äthylalkohols wechselnd. Kochzeit 1 Stde.

Überschuß des Äthylalkohols in %	Ausbeute in g	Reduktions- vermögen in % von dem der Glykose	$[\alpha]_D$ in Chloroform	Schmp.
10	1.2	8.9	+ 52.4°	
	4.8	3.9	+ 38.4°	
20	1.5	2.6	+ 56.4°	
	4.4	3.9	+ 46.2°	
120	7.5	32.1	+ 40.5°	221°
150	8	34.5	+ 40.1°	220°
185	1.5	7.3	+ 54.8°	
2.000	6	32.3	+ 41.15°	220°

Fällen besondere Vorteile, da man sich die Überführung der Acetylverbindungen in die Aceto-halogenverbindungen erspart, und dadurch in wenigen Operationen zum Ziel gelangen kann.

Die Versuche wurden meistens mit 10 g Oktaacetyl-cellobiose ausgeführt, die in 75 ccm alkohol-freiem Chloroform gelöst wurden. Zu dieser Lösung setzten wir die gewogenen Mengen von absol. Alkohol, sowie sublimiertem Eisenchlorid zu und kochten die Lösung in einem mit Chlorcalcium-Rohr verschlossenen Apparat 1 Stde. am Rückflußkühler. Dann wurde die Lösung 4–5-mal mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit Kohle geklärt, das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft, mit Alkohol wiederum mehrmals verdampft und der Rückstand schließlich 2-mal aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

Die erhaltenen Resultate sind in den drei Tabellen auf S. 994/95 zusammengestellt.

Aus den Ergebnissen der Tabelle I geht deutlich hervor, daß bei Anwendung von weniger als 1 Mol. Ferrichlorid auf 1 Mol. Oktaacetyl-cellobiose die Biosid-Bildung in Gegenwart eines 50-proz. Überschusses an Äthylalkohol schlecht verläuft, weil dabei viel Oktaacetyl-cellobiose unverändert bleibt, weshalb die isolierten Produkte ein hohes Reduktionsvermögen aufweisen.

Nach Erreichung der Ferrichlorid-Menge von 1 Mol. (Tabelle II) tritt die α -Biosid-Bildung sprunghaft in den Vordergrund (siehe Versuch XII in Tabelle I, sowie Versuch II und IIa in Tabelle II). Bei Anwendung von 1 Mol. Ferrichlorid erhält man die besten Ausbeuten (rund 20% d. Th.) an α -Äthyl-heptaacetyl-cellobiosid. Eine Erhöhung dieser Ausbeute war uns bisher nicht möglich, weil bei der Reaktion eine erhebliche Desacetylierung des primär gebildeten Cellobiosids vonstatten geht und viel Substanz in den Mutterlaugen der beiden Krystallisationen in der alkohol. Lösung bleibt. Die desacetylierende Wirkung des Eisenchlorids zeigt sich noch deutlicher bei weiterer Erhöhung der Ferrichlorid-Menge, wodurch die Ausbeute an α -Heptaacetyl-äthyl-cellobiosid sinkt, ohne daß die Qualität der isolierten Substanz sich verschlechtert. In verschiedenen Versuchen (Tabelle II, Versuch IIa und VI, Tabelle III, Versuch XV und XVIII) wurden die alkohol. Mutterlaugen im Vakuum verdampft und reacyliert. Dabei wurden große Mengen (35–45% d. Th.) an Heptaacetyl-äthyl-cellobiosid gewonnen, das aber optisch nicht mehr rein war ($[\alpha]_D$ in Chloroform = +37° bis 46°), ein Zeichen, daß auch die β -Form des Heptaacetyl-äthyl-cellobiosids in den Mutterlaugen vorhanden ist. Die Cellobiosid-Bildung ist bei der Reaktion erheblich, an Reinprodukt ist jedoch nur wenig isolierbar. Berücksichtigt man aber, daß über die Aceto-bromcellobiose mit Hilfe von Quecksilberacetat im besten Fall 18% d. Th. an α -Heptaacetyl-äthyl-cellobiosid zu gewinnen sind, falls man die Ausbeute auf die Oktaacetyl-cellobiose umrechnet und die Verluste bei der Darstellung der Aceto-bromcellobiose mitkalkuliert, so ersieht man, daß die hier zu beschreibende Methode eigentlich derzeit doch die bequemste, ergiebigste und kürzeste ist.

Wir versuchten dann, die Desacetylierung durch Abkürzen der Kochzeit bei der Reaktion zu verhindern, aber man erhält, wie aus Versuch XIX in Tabelle II ersichtlich, nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen noch sehr stark reduzierende Produkte, die viel unveränderte Oktaacetyl-cellobiose enthalten.

Wie Versuch VII in Tabelle II zeigt, kann man die Reaktion auch in Benzol-Lösung ausführen, jedoch ist die Ausbeute schlecht (10% d. Th.), weil die Oktaacetyl-cellobiose in Benzol schwerlöslich ist, deshalb während des 1-stdg. Erwärmens teilweise ungelöst bleibt und starke Verharzung erleidet.

Aus Tabelle III ist ersichtlich, daß die Menge des Äthylalkohols von entscheidendem Einfluß auf die Cellobiosid-Bildung ist; sie erreicht das Optimum bei einem Äthylalkohol-Überschuß von 20–50%. Große Alkohol-Mengen verursachen keine Verschiebung der Biosid-Bildung in Richtung der β -Form, sondern verhindern einfach die Reaktion.

Nimmt man als Lösungsmittel wasser-freies Aceton, so kann keine Cellobiosid-Bildung beobachtet werden. Ebenfalls negative Ergebnisse wurden erhalten, als wir, statt Ferrichlorid zuzusetzen, die Reaktion in Gegenwart von Quecksilberchlorid, Zinkchlorid oder Chrom(III)-chlorid ausführen wollten.

Wird statt Äthylalkohol Isopropylalkohol verwendet, so geht die Reaktion mit einer Ausbeute von 24% vonstatten, und das gewonnene α -Heptaacetyl-isopropyl-cellobiosid ist rein. Mit Methylalkohol, sowie *tert.* Butylalkohol konnte bisher keine Biosid-Bildung beobachtet werden.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Belege zur Tabelle I.

Versuch IV. 10 g Oktaacetyl-cellobiose werden in 75 ccm alkohol-freiem trockenem Chloroform gelöst, 1 g absol. Alkohol und 0.8 g Eisenchlorid zugesetzt und unter Chlorcalcium-Verschluß am Rückflußkühler 1 Stde. gekocht, wobei schon nach wenigen Minuten das Eisenchlorid in Lösung geht. Die Chloroform-Lösung wird 4–5-mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, mit Kohle geklärt, das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und mit Alkohol 2-mal eingedampft. Der Rückstand wird mit 150 ccm heißem Alkohol behandelt, wobei nur teilweise Lösung eintritt. Erhalten 8 g Substanz vom Schmp. 220°, Reduktionsvermögen sehr stark.

$$[\alpha]_D^{20} = + 1.10^{\circ} \times 10/0.2764 = + 39.8^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch IX: Wiederholung von Versuch IV. mit 1.6 g Eisenchlorid; erhalten 8.5 g Sbst.

0.1040 g Sbst.: 5.6 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0177 g Glykose = 17.0% vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{20} = + 2.30^{\circ} \times 10/0.5720 = + 40.2^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch XI: Wiederholung von Versuch IV mit 2.2 g Eisenchlorid; Ausbeute 5.2 g. 0.1044 g Sbst.: 7.7 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0247 g Glykose = 23.6% vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{20} = + 1.0^{\circ} \times 10/0.2360 = + 42.3^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch XII: Wiederholung von Versuch IV mit 2.3 g Eisenchlorid; erhalten 4.3 g. 0.1430 g Sbst.: 10.4 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0338 g Glykose = 23.6% vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{20} = + 1.35^{\circ} \times 10/0.3140 = + 42.9^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Belege zur Tabelle II.

Der Rückstand der Chloroform-Lösung wird 2-mal aus 30–40 ccm heißem Alkohol umgelöst, die Krystallisation abgesaugt und bei 35–40° getrocknet.

Versuch II: Eisenchlorid-Menge 2.4 g. Erhalten 1.4 g Sbst. vom Schmp. 178°. 0.2056 g Sbst.: 1.1 ccm n_{10} -KMnO₄ = 1.6% vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{20} = + 1.20^{\circ} \times 10/0.2092 = + 57.3^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch IIa: Wiederholung von Versuch II. Erhalten 1.9 g Sbst. vom Schmp. 176°.

$$[\alpha]_D^{21} = + 1.45^{\circ} \times 10/0.2560 = + 56.7^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Die Mutterlaugen der beiden Krystallisationen aus Alkohol werden verdampft und mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat acetyliert, dann in Wasser gegossen, die Krystallisation abgesaugt und getrocknet. Erhalten 4.5 g.

0.1450 g Sbst.: 1.7 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0053 g Glykose = 3.6% vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{20} = + 1.10^{\circ} \times 10/0.2810 = + 39.1^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch IIc: Wiederholung von Versuch II. Erhalten 2.0 g Sbst. vom Schmp. 178 bis 179°.

0.4616 g Sbst.: 3.2 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0099 g Glykose = 2.1% vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{21} = + 2.50^{\circ} \times 10/0.4340 = + 57.6^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch IIId: Wiederholung von Versuch II mit 50 g Oktaacetyl-cellobiose, 375 ccm Chloroform, 5 g absol. Alkohol und 13 g Eisenchlorid. Erhalten 9 g Sbst. vom Schmp. 178°.

0.2910 g: 1.9 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0059 g Glykose = 2.0% vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{20} = + 2.86^{\circ} \times 10/0.4968 = + 57.5^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch X: Wiederholung von Versuch II mit 2.6 g Eisenchlorid. Erhalten 1.9 g Sbst. vom Schmp. 179°.

0.5710 g Sbst.: 3.5 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0109 g Glykose = 1.9% vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{20} = + 1.38^{\circ} \times 10/0.2414 = + 57.2^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch XIII: Wiederholung von Versuch II mit 2.8 g Eisenchlorid. Erhalten 0.8 g Sbst. vom Schmp. 178°.

$$[\alpha]_D^{20} = + 1.42^{\circ} \times 10/0.2500 = + 56.8^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch XIV: Wiederholung von Versuch II mit 3.0 g Eisenchlorid. Erhalten 1.2 g Sbst. vom Schmp. 178°.

$$[\alpha]_D^{20} = + 2.04^{\circ} \times 10/0.3600 = + 56.7^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch VIII: Wiederholung von Versuch II mit 3.2 g Eisenchlorid. Erhalten 0.8 g Sbst. vom Schmp. 178°.

$$[\alpha]_D^{21} = + 1.30^{\circ} \times 10/0.2328 = + 55.8^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch VI: Wiederholung von Versuch II mit 4.8 g Eisenchlorid. Erhalten 0.7 g Sbst. vom Schmp. 177°.

$$[\alpha]_D^{21} = + 0.73^{\circ} \times 10/0.1260 = + 57.9^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Aus den alkohol. Mutterlaugen lassen sich nach Acetylierung 3.7 g einer krystallisierten Substanz gewinnen mit folgenden Eigenschaften:

0.2172 g Sbst.: 2.1 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0066 g Glykose = 3.0% vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{21} = + 2.0^{\circ} \times 10/0.5380 = + 37.2^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch VII: Wiederholung von Versuch II, statt mit Chloroform mit 75 ccm absol. Benzol. Erhalten 1 g Krystalle vom Schmp. 178—179°.

$$[\alpha]_D^{20} = + 0.80^{\circ} \times 10/0.1430 = + 55.9^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch XIX: Wiederholung von Versuch II mit 2.6 g Eisenchlorid. Kochzeit 1/2 Stde. Erhalten 5.6 g.

0.1068 g Sbst.: 5.9 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0187 g Glykose = 17.5% vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{21} = + 2.42^{\circ} \times 10/0.5800 = + 41.7^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Belege zur Tabelle III.

Versuch XV: Wiederholung von Versuch II mit 2.6 g Eisenchlorid und 0.75 g absol. Alkohol. Erhalten 1.2 g Krystalle.

0.3496 g Sbst.: 9.6 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0311 g Glykose = 8.9 % vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{21} = + 1.31^{\circ} \times 10/0.2500 = + 52.4^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Die alkohol. Mutterlaugen geben nach dem Eindampfen und Acetylieren 4.8 g.

0.3326 g Sbst.: 4.2 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0132 g Glykose = 3.9 % vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{20} = + 2.60^{\circ} \times 10/0.6770 = + 38.4^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch XVIII: Wiederholung von Versuch II mit 0.85 g absol. Alkohol und 2.8 g Eisenchlorid. Erhalten 1.5 g Krystalle.

0.2228 g Sbst.: 1.0 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0059 g Glykose = 2.6 % vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{21} = + 1.47^{\circ} \times 10/2604 = + 56.4^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Die alkohol. Mutterlaugen geben nach dem Verdampfen und Reacetylieren 4.4 g Sbst. mit folgenden Eigenschaften:

0.2390 g Sbst.: 3.0 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0093 g Glykose = 3.9 % vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{21} = + 1.60^{\circ} \times 10/0.4360 = + 46.2^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch XX: Wiederholung von Versuch II mit 1.5 g absol. Alkohol und 2.6 g Eisenchlorid. Erhalten 7.5 g Krystalle. Schmp. 221° und mit folgenden Eigenschaften:

0.1022 g Sbst.: 10.1 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0328 g Glykose = 32.1 % vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{19} = + 1.62^{\circ} \times 10/0.4002 = + 40.5^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch III: Wiederholung von Versuch II mit 1.7 g absol. Alkohol und 2.5 g Eisenchlorid. Der Rückstand wird mit 150 ccm heißem Alkohol behandelt, wobei viel ungelöst bleibt. Erhalten 8 g Krystalle vom Schmp. 220°.

0.1546 g Sbst.: 15.9 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0533 g Glykose = 34.5 % vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{20} = + 1.56^{\circ} \times 10/0.3888 = + 40.1^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch XXII: Wiederholung von Versuch II mit 2.0 g absol. Alkohol und 4.8 g Eisenchlorid. Erhalten 1.5 g Krystalle.

0.2160 g Sbst.: 5.0 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0158 g Glykose = 7.3 % vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{20} = + 1.14^{\circ} \times 10/0.2080 = + 54.8^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

Versuch XXI: Wiederholung von Versuch II mit 2.6 g Eisenchlorid und 14.3 g absol. Alkohol. Erhalten 6 g Krystalle vom Schmp. 220°.

0.0548 g Sbst.: 5.6 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0177 g Glykose = 32.3 % vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{18} = + 2.48 \times 10/0.6026 = + 41.1^{\circ}, \text{ in Chloroform.}$$

 α -Heptaacetyl-isopropyl-cellobiosid.

10 g Oktaacetyl-cellobiose werden in 75 ccm absol. Chloroform gelöst und dann 1.32 g (= 1 Mol. + 50% Überschuß) Isopropylalkohol, sowie 2.6 g Ferrichlorid zugesetzt und 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht, wobei, vom Beginn des Kochens gerechnet, das Eisenchlorid nach einigen Minuten in Lösung geht. Die Aufarbeitung geschieht, wie bei den Versuchen mit Äthylalkohol. Nach 2-maligem Umkrystallisieren des Rückstandes

aus heißem Alkohol erhält man 2.4 g oder 24% d. Th. an Krystallen vom Schmp. 209° und folgenden Eigenschaften:

0.2046 g Subst.: 0.5 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.00158 g Glykose = 0.7% vom Reduktionsvermögen der Glykose.

$$[\alpha]_D^{19} = + 2.17^\circ \times 10/0.3570 = + 60.8^\circ, \text{ in Chloroform.}$$

Die früher mit Quecksilberacetat gewonnene Substanz zeigt ein Reduktionsvermögen von 0.47% und $[\alpha]_D = + 59.54^\circ$ in Chloroform.

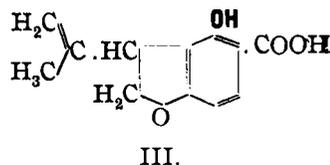
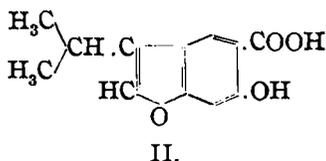
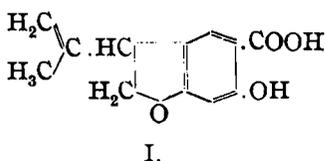
Die Untersuchungen wurden mit materieller Unterstützung der „Rockefeller Foundation“, der „Széchenyi Gesellschaft“ und der „Ungar. Akademie der Wissenschaften“ ausgeführt, wofür wir bestens danken.

151. Sankichi Takei, Shikiro Miyajima und Minoru Ōno: Über Rotenon, den wirksamen Bestandteil der Derriswurzel, VII. Mittel.¹⁾: Die Konstitution des Rotenons.

[Aus d. Agrikulturchem. Institut d. Universität Kyoto.]

(Eingegangen am 17. Februar 1931.)

Für die aus Rotenon bzw. Iso-rotenon durch Verseifung gewonnene Tubasäure resp. Rotensäure haben wir in unserer V. Mittel.²⁾ die Konstitutionsformel I bzw. II gegeben.



Inzwischen haben wir aber Gelegenheit gehabt, die Stellung des Hydroxyls in beiden Säuren aus nachstehenden Gründen an einer anderen *meta*-Position zum Brücken-Sauerstoff des Furanrings zu revidieren: 1) Wie damals²⁾ erwähnt wurde, haben die Eigenschaften des Hydroxyls eine sehr nahe Beziehung zu der Doppelbindung im Furankern der Rotensäure (II). Rotensäure besitzt zwar die Eigenschaften einer *o*-Oxy-benzol-carbonsäure, dagegen verhält sich die Tubasäure (I), in der die Doppelbindung im Furankern fehlt, ganz anders. Auf Grund dieser Tatsache möchten wir glauben, daß das Hydroxyl der beiden Säuren an der anderen *meta*-Stellung sitzt, wie die Formeln III und IV zeigen. 2) Das Hydroxyl der Tubasäure, sowie der Rotensäure wurde mit Diazo-methan methyliert, wobei die Reaktion sehr lange dauerte, und zwar waren bis zu einer völligen Methylierung 2–3 Wochen nötig. Aus diesem Befund geht hervor, daß die beiden *ortho*-Stellungen des Hydroxyls, wie in Formel III und IV, substituiert werden.

¹⁾ VI. Mittel.: B. 64, 248 [1931].

²⁾ B. 63, 1370 [1930].