

Die in Äther unlösliche Substanz wird dann wiederholt in wenig Alkohol gelöst und mit salzsäurehaltigem Äther gefällt. Die so gereinigte Substanz bildet dunkelrote Nadeln, die sich in Sodalösung oder in Lauge mit violetter Farbe lösen. Die alkohol. Lösung wird durch Spuren Eisenchlorid violett gefärbt. In 7-proz. Salzsäure ist das Präparat auch in der Wärme schwer löslich. Die Ausbeute an der reinen Substanz beträgt 0.05—0.10 g.

0.0866 g Stbst. verloren im Toluol-Bade 0.0052 g an Gewicht. — 0.0470 g Stbst.: 0.0915 g CO₂, 0.0167 g H₂O. — 0.0928 g Stbst.: 0.0381 g AgCl (nach Carius).

C₁₅H₁₁O₆Cl + H₂O. Ber. C 52.86, H 3.81, Cl 10.45, H₂O 5.29.

Gef. „ 53.10, „ 3.97, „ 10.16, „ 6.00.

Eisenchlorid Doppelsalz: 0.5 g Chlorid des Farbstoffes werden mit Eisenchlorid in 5 ccm warmer konz. Salzsäure gelöst. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung das Doppelsalz in Form eines fast schwarzen Krystallpulvers aus, das mit konz. Salzsäure gewaschen und dann getrocknet wird.

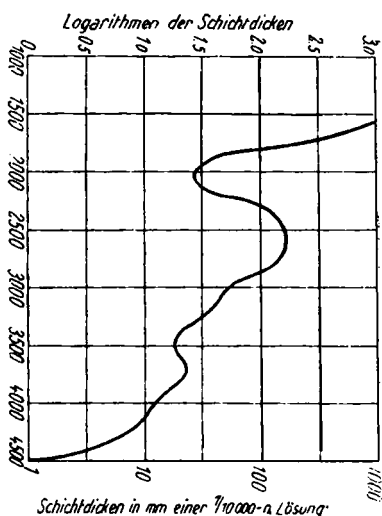
Eisen-Bestimmung nach Zimmermann-Reinhardt: 0.4092 g Stbst. werden in 5 ccm konz. Salpetersäure eingetragen; dann wird bis zur Zerstörung der organischen Substanz erhitzt, hiernach die Lösung alkalisiert und unter Zusatz von Chlorammonium mit Schwefelnatrium gefällt. Das so erhaltene Schwefeleisen wurde in verd. Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit 300 ccm Wasser verdünnt und in Gegenwart von Mangansulfat mit $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat titriert, von welchem 0.88020 ccm erforderlich waren.

Chlor-Bestimmung: 0.0637 g Stbst.: 0.0749 g AgCl (nach Carius).

C₁₅H₁₁O₆Cl, FeCl₃. Ber. Fe 11.52, Cl 29.26.

Gef. „ 12.01, „ 29.09.

Wie die nebenstehende Kurve zeigt, stimmt das Absorptionsspektrum des aus Quercetin dargestellten Farbstoffs mit dem des Cyanidinchlorids überein.



196. Burckhardt Helferich und Hajime Masamune: Die Löslichkeit einiger Kohlehydrate in Dioxan und die Verwendbarkeit dieser Lösung.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 13. April 1931.)

Für die Ausführung von Reaktionen mit Kohlehydraten fehlt es oft an einem geeigneten, vor allem hydroxyl-freien, Lösungsmittel. Vorversuche hatten ergeben, daß einfache Zucker in dem technischen Dioxan löslich sind. In der vorliegenden Arbeit ist daher die Löslichkeit von einigen Zuckern und einfachen Zucker-Derivaten in reinem Dioxan bestimmt worden.

In dem gereinigten Dioxan sind von den untersuchten Substanzen Fructose, β -Methyl-glucosid und β -Phenyl-glucosid leichter löslich, das letztere besonders in der Wärme. Es besteht demnach die Möglichkeit,

Fructose und ebenso β -Methyl-glucosid und β -Phenyl-glucosid in dieser Lösung zu Reaktionen zu verwenden.

Wir haben dies zunächst mit dem β -Methyl-*d*-glucosid versucht. Die Kuppelung in Dioxan mit Aceto-bromglucose und Silberoxyd in der Hitze führte zu einem recht unerwarteten Resultat. Es ließ sich aus dem Gemenge der entstandenen Substanzen zwar ein schön krystallisiertes Produkt als Acetyl-Derivat fassen und auch zu einer krystallinen Substanz entacetylieren. Doch ergab die Untersuchung, daß es sich nicht etwa um ein Disaccharid-Derivat handelt, sondern daß die isolierte Substanz ein Äthyliden- β -methyl-*d*-glucosid, bzw. ihr Diacetyl-Derivat ist. Diese Feststellung wurde dadurch ermöglicht, daß schon vorher von Hrn. Appel im Leipziger Laboratorium auf ganz andere Weise neben anderen Äthylidenverbindungen auch ein Äthyliden- β -methyl-*d*-glucosid hergestellt war¹⁾, das sich mit unserer Substanz als identisch erwies.

Wir nehmen an, daß bei unserer Reaktion der Acetaldehyd unter dem Einfluß saurer Spaltprodukte der Aceto-bromglucose aus noch in dem Dioxan vorhandenen kleinen Mengen Äthylidenglykol oder durch teilweise Oxydation bzw. durch Zersetzung des Dioxans selbst entsteht und sich, ebenfalls unter dem Einfluß von Spuren Säure, mit dem β -Methyl-glucosid kondensiert.

Die Kondensation von Aceto-bromglucose mit β -Methyl-*d*-glucosid bei Zimmer-Temperatur ergab ein Gemisch, aus dem sich — allerdings in geringer Ausbeute und bisher noch nicht ganz rein — Heptacetyl- β -methyl-*d*-gentiobiosid isolieren ließ. Wie bei schon früher ausgeführten Versuchen²⁾ entstand je nach den Bedingungen die schon von Hudson beschriebene niedrig schmelzende Substanz³⁾ oder eine wesentlich höher schmelzende der gleichen Zusammensetzung. Die früher offen gelassene Frage der Beziehung dieser beiden Substanzen zueinander ist nunmehr sehr wahrscheinlich dahin geklärt, daß es sich um polymorphe Verbindungen handelt. Denn es gelang einmal, die hochschmelzende Substanz durch Umkrystallisieren aus gewöhnl. Alkohol in die tiefschmelzende umzuwandeln und umgekehrt diese durch Kochen in Chloroform und Verdampfen zur Trockne in die hochschmelzende überzuführen. Eine endgültige Entscheidung kann aber erst mit mehr Material erbracht werden.

Beschreibung der Versuche.

Die Reinigung des Dioxans erfolgte nach dem Vorgang von W. Herz und E. Lorentz⁴⁾ durch Vortrocknen mit Kaliumcarbonat, Kochen (3 Stdn.) bzw. Aufbewahren (14 Tage) des Filtrats mit ca. $\frac{1}{20}$ Gew.-Tl. Natrium-Draht, Abfiltrieren durch einen Glasfiltertiegel und 2-maliges Fraktionieren mit einem guten Aufsatz. Ausbeute: 25—33% des Roh-Dioxans. Schmp. 9.7°; Sdp. 100.0—101.0°; $n_D^{20} = 1.42303$.

Die Löslichkeit verschiedener Zucker in Dioxan wurde teils bei Siedetemperatur, teils bei 20° (d. i. nach dem Abkühlen der heiß gesättigten Lösung), teils bei Zimmer-Temperatur (durch längeres Schütteln des be-

¹⁾ Die Arbeit wird demnächst veröffentlicht.

²⁾ B. Helferich, Bredereck und Schneidmüller, A. 458, 112 [1927], und Dissertation Schneidmüller, Greifswald 1927.

³⁾ C. S. Hudson u. Johnsen, Journ. Amer. chem. Soc. 39, 1272 [1917].

⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) 140, 406 [1929].

treffenden Zuckers mit Dioxan), dadurch bestimmt, daß eine gewogene Menge der Lösung unt. vermindert. Druck vollständig zur Trockne verdampft und der getrocknete Rückstand gewogen wurde:

Es sind in Lösung (in Gewichtsprozent der Lösung)

	bei Siede- temperatur	bei 20° (nach dem Kochen)	bei 12—16° geschüttelt
α -Glucose.....	0.65	0.15	0.02 nach 54 Stdn. 0.03 „ 180 „
β -Glucose.....	0.8	0.3	0.1 „ 96 „ 0.1 „ 168 „
Fructose	5.8	2.6	0.2 „ 30 „ 0.4 „ 170 „
Galaktose	< 1.0	0.03	
α -Methyl-glucosid	2.5	0.3	0.2 „ 96 „ 0.3 „ 168 „
β -Methyl-glucosid	> 75	1.9	1.0 „ 19 ¹ / ₂ „ 1.1 „ 169 „
Mannit	0.11	0.03	
Rohrzucker.....	0.08		
β -Phenyl-glucosid.....	> 20		

Diacetyl-äthyliden- β -methyl-*d*-glucosid.

Eine Lösung von 10 g wasser-freiem β -Methyl-glucosid und 8 g Aceto-bromglucose in 100 ccm absol. Dioxan wird mit 8 g Silberoxyd 2—3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, bis in der Lösung kein Brom mehr nachzuweisen ist. Es scheidet sich dabei ein Silberspiegel ab. Das Filtrat von den Silbersalzen wird unt. vermindert. Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand mit etwa 400 ccm absol. Chloroform ausgezogen, vom zurückbleibenden β -Methyl-glucosid abfiltriert, das Chloroform verdampft und der sirupöse Rückstand durch Lösen in einem Gemisch von 80 ccm absol. Pyridin und 80 ccm Essigsäure-anhydrid und Aufbewahren dieser Lösung für ca. 30 Stdn. bei Zimmer-Temperatur acetyliert. Durch Zusatz von ca. 25 ccm Wasser wird das überschüssige Essigsäure-anhydrid im Laufe von 2 Stdn. zuerst bei 0°, dann bei Zimmer-Temperatur zerstört, die Lösung unt. vermindert. Druck, zuletzt bei 3 mm bei 50°, möglichst weit eingedampft und der Rückstand aus möglichst wenig Methanol (heiß lösen, Tierkohle) kristallisiert. Nach 3-maligem Umkristallisieren aus 10 ccm Methanol schmilzt die Substanz bei 175—177°. Die Ausbeute beträgt 1.2—2 g. Die Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse mit Säuren.

4.09 mg Sbst.: 7.740 mg CO₂, 2.480 mg H₂O. — 10.185 mg Sbst.: 7.700 mg AgJ (Zeisel).

C₁₃H₂₀O₈ (304). Ber. C 51.3, H 6.6, CH₃O 10.2.
Gef. „ 51.6, „ 6.8, „ 10.0.

Die nur mit sehr wenig Substanz ausgeführte kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Bromoform ergab 380 und 377 (ber. 304). — Die Acetyl-Bestimmung wurde durch Versetzen der alkohol. Lösung der Substanz (ca. 1-proz.) mit einem Überschuß von wäßriger $n/5$ -Natronlauge und Zurücktitrieren mit $n/50$ -Schwefelsäure (Phenol-phthalein) nach 10—20-stdg. Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur (Natronkalk-Rohr) ausgeführt: 45.0 mg Sbst. verbrauchen 1.46 ccm $n/5$ -Natronlauge.

CO.CH₃. Ber. (für 2 Acetylene) 28.3, gef. 27.9.

Drehungs-Bestimmungen ergaben:

in Benzol $[\alpha]_D^{20} = -8.76^{\circ} \times 1.8693/1 \times 0.1144 \times 0.8925 = -160.4^{\circ}$,
 in Chloroform $[\alpha]_D^{20} = -3.09^{\circ} \times 3.0358/1 \times 0.0970 \times 1.470 = -65.8^{\circ}$.

Äthyliden- β -methyl-*d*-glucosid.

Die katalytische Verseifung mit Natriummethylat in Chloroform führte zu der acetyl-freien Äthylidenverbindung. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform mit Zusatz von Petroläther und dann folgende Sublimation bei weniger als 1 mm Druck und etwa 180° wurde die Substanz gereinigt. Sie schmilzt bei 182–183°. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure tritt rasch der Geruch nach Acetaldehyd auf. Die Substanz löst sich leicht in Wasser, Aceton, Dioxan und Methanol, schwerer in Äthanol und Chloroform, schwer in Äther und Benzol.

4.076 mg Sbst.: 7.415 mg CO₂, 2.715 mg H₂O. — 3.084 mg Sbst.: 3.368 mg AgJ (Zeisel).

C₉H₁₆O₆ (220). Ber. C 49.1, H 7.3, CH₃O 14.1.
 Gef. „ 49.6, „ 7.45, „ 14.4.

Die Drehung in Wasser ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = -4.13^{\circ} \times 1.3489/1 \times 0.0694 \times 1.0119 = -79.3^{\circ}.$$

Die Acetylierung in Pyridin mit Essigsäure-anhydrid lieferte das Ausgangsmaterial zurück (Schmp., Misch-Schmp. und Drehung).

Heptacetyl- β -methyl-gentiobiosid.

Eine Lösung von 2 g β -Methyl-glucosid in 20 ccm heißem Dioxan wird auf Zimmer-Temperatur abgekühlt, vor dem Auskrystallisieren des Glucosids mit 1.6 g Aceto-bromglucose und ebensoviel Silberoxyd versetzt und auf der Maschine — etwa 24 Stdn. — geschüttelt, bis in der Lösung sich kein Brom mehr nachweisen läßt. Die weitere Aufarbeitung ist genau wie bei dem oben beschriebenen „heißer“ Versuch. Die acetylierte Substanz wird aus wenig Aceton oder aus Methanol mit Wasser, dann aus gewöhnl. Alkohol unkrystallisiert, schließlich in Chloroform gelöst und die Lösung bei Zimmer-Temperatur zur Trockne verdunstet. Sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse mit Säuren und schmilzt bei 150–151°. Ausbeute 0.12 g.

4.266 mg Sbst.: 7.660 mg CO₂, 2.310 mg H₂O. — 3.507, 3.527 mg Sbst.: 1.167, 1.129 mg AgJ (Zeisel).

C₂₇H₃₈O₁₈ (650). Ber. C 49.8, H 5.89, CH₃O 4.8.
 Gef. „ 49.0, „ 6.06, „ 4.4, 4.2.

Die Drehung in Chloroform ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = -2.70^{\circ} \times 1.5816/1 \times 0.1231 \times 1.466 = -23.7^{\circ}.$$

Bei Durchführung des Versuches mit 1 g Aceto-bromglucose und 2 g β -Methyl-glucosid in 100 ccm Dioxan ergab der acetylierte Rückstand nach dem Lösen in Äther, Waschen mit Wasser und mehrfachem Umkrystallisieren des Äther-Rückstandes aus gewöhnl. Alkohol eine Substanz vom Schmp. 81–83°, die mit einer früher hergestellten Probe Heptacetyl- β -methyl-gentiobiosid⁵⁾ keine Depression gab. Durch kurzes Kochen in Chloroform und Abdampfen zur Trockne wurde eine Probe umgewandelt in eine Substanz, die bei ca. 80° nur noch ganz schwach sinterte und bei ca. 150° schmolz. Sie zeigte, ebenso die oben beschriebene hochschmelzende Substanz, keine Depression mit der früher hergestellten von gleichem Schmelzpunkt⁵⁾.

⁵⁾ s. Anm. 2, S. 1258.