

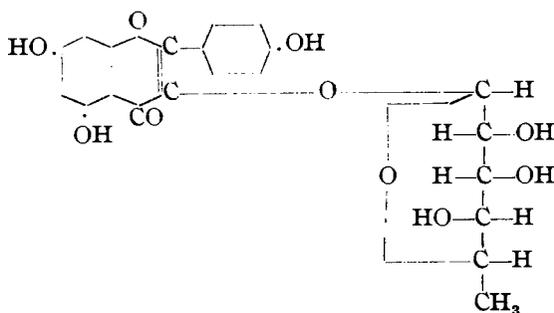
enthielt. Die durch das Kochsalz bewirkte Beschleunigung der Zucker-Zersetzung ist also eine Katalyse dieses Salzes und nicht etwa der in diesem Salze enthaltenen Eisen-Spuren. Denn sonst müßte die Katalyse in dem Gebiet zwischen $10^{-6}\%$ Fe und $10^{-2}\%$ Fe deutlich zunehmen.

Daß sich Kaliumcarbonat und andere Salze dem Kochsalz analog verhalten, haben schon Schade, Hedvall und v. Euler nachgewiesen. Es ist daher anzunehmen, daß auch bei der Einwirkung der Zigarren-Asche auf Zucker der katalytisch wirksame Bestandteil das in dieser enthaltene Salz, also vornehmlich das Kaliumcarbonat, und nicht das nur in sehr kleiner Menge in der Asche vorhandene Eisen ist. Wenn auch das Eisen zweifellos eine sehr große Bedeutung als Katalysator organischer Oxydations-Reaktionen hat, so darf man nun auch nicht jede Katalyse, bei der Eisen zugegen ist, als Eisen-Katalyse ansprechen. Als Demonstrations-Versuch für die Eisen-Katalyse darf demnach das Brennen von Zucker beim Bestreuen mit Zigarren-Asche nicht mehr herangezogen werden.

405. Géza Zemplén und Árpád Gerecs: Über Robinobiose und Kämpferol-rhamnosid.

(Eingegangen am 7. Oktober 1935.)

Bei der Spaltung des Robinins mit einem Enzym aus den Samen von *Rhamnus utilis* erhielt Charaux¹⁾ neben Kämpferol ein wenig charakterisiertes Trisaccharid, das er Robinose nannte. Dieses Trisaccharid ergibt bei der Spaltung des Robinins mit verd. Säuren 1 Mol. Galaktose und 2 Mol. Rhamnose. Um die Robinose besser kennen zu lernen, haben wir die enzymatische Spaltung des Robinins näher untersucht, jedoch ein durchaus von Charaux verschiedenes Resultat erhalten. Wir konnten feststellen, daß bei der Einwirkung des Fermentes, als schwerlösliches Produkt nicht Kämpferol gebildet wird, sondern ein neues Glucosid, das bei der Säure-Hydrolyse Kämpferol und *l*-Rhamnose ergibt, demnach als Kämpferol-*l*-rhamnosid bezeichnet wird. Unter Berücksichtigung der Untersuchungen von Attree und Perkin²⁾ besitzt das Rhamnosid aller Wahrscheinlichkeit nach untenstehende Konstitution. Aus den Mutterlaugen des



¹⁾ Bull. Soc. Chim. biol. 8, 915 [1926]; C. 1926, II 2922.

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 234.

Kämpferol-rhamnosids konnten wir einen amorphen, farblosen Zucker isolieren, der in seinen Eigenschaften der von Charaux beschriebenen Robinose sehr ähnlich ist. Die Untersuchung dieser Substanz zeigte, daß nicht eine Triose, sondern eine Biose vorliegt, und zwar, wie dies die Oxydation mit Hypojodit beweist, eine *l*-Rhamnosido-*d*-galaktose, die wir Robinobiose nennen. Die Acetylverbindung dieser Biose ist noch ein amorphes, farbloses Pulver, sie kann aber in eine gut kristallisierte α -Aceto-chlorverbindung übergeführt werden, die dann ein ebenfalls gut kristallisierendes β -Methyl-robinobiosid liefert. Aus diesen Versuchen folgt, daß in der bisher noch nicht isolierten Robinose die Reihenfolge der Monosen folgende ist: *l*-Rhamnose-*d*-Galaktose-*l*-Rhamnose.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Robinin-acetat.

14.5 g Robinin werden mit 100 ccm Essigsäure-anhydrid und 15 g wasser-freiem Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt; dann wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und das ausfallende Öl wiederholt mit erneuten Mengen Wasser durchgearbeitet, wobei es zu einem farblosen Pulver zerfällt. Dieses wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 21 g. Bei 135° beginnt die Substanz zu sintern; dann erweicht sie langsam und ist bei 175° zu einer farblosen Flüssigkeit geschmolzen.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -3.08^{\circ} \times 10/0.3214 = -95.83^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

Kämpferol-*l*-rhamnosid.

Die bei der enzymatischen Spaltung des Robinins ausfallende, citronengelbe, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse wird abgesaugt und getrocknet; aus ihr wird das Kämpferol-rhamnosid in einem Extraktionsapparat mit Alkohol gewonnen. Während der Extraktion scheidet sich ein Teil des Rhamnosids aus, der Rest ist durch Einengen der alkohol. Mutterlaugen unter vermindertem Druck zu gewinnen. Zur Reinigung wird in heißem Alkohol gelöst und wieder eingeeengt. Aus 180 g Robinin wurden 70 g Reinprodukt und 30 g weniger reines Rhamnosid erhalten. Es bildet feine, citronengelbe Kryställchen, die nach dem Trocknen bei 60—70° noch 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° entweicht. Die wasser-freie Substanz schmilzt bei 230° unter Gasbildung und Zersetzung. Sie löst sich leicht in Aceton, schwer in kochendem Methylalkohol, Äthylalkohol und heißem Wasser; so gut wie unlöslich ist sie in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform.

Reduktionsvermögen nach der Hydrolyse: Die Bestimmung wurde ausgeführt, indem wir die Substanz mit 20 ccm 1-proz. Salzsäure 2 Stdn. am Rückfluß-Kühler kochten, nach dem Erkalten das ausgeschiedene Kämpferol abfiltrierten und mit der neutralisierten Lösung die Reduktions-Bestimmung ausführten.

0.1997 g Trockensubstanz: 20.70 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0712 g Glucose = 35.7% (bei Glucose = 100).

Hydrolyse des Kämpferol-rhamnosids. Isolierung des Kämpferols und des Rhamnose-Hydrats.

10 g Kämpferol-rhamnosid wurden mit 500 ccm 1-proz. Salzsäure 2 Stdn. am Rückfluß-Kühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Kämpferol abgesaugt. Aus der Mutterlauge wurde die Salzsäure mit Silbercarbonat entfernt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entsilbert. Die filtrierte Lösung wurde unter vermindertem Druck eingeeengt, mit Kohle geklärt und weiter zum dicken Sirup eingedampft. Dieser wird mit heißem Alkohol in eine kleine Schale überführt und nach dem Impfen mit Rhamnose-Hydrat einige Tage der Krystallisation überlassen. Die aus derben Krystallen bestehende Masse wird abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und in 10 ccm heißem Alkohol gelöst. Nach einigen Tagen werden die farblosen Krystalle abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und in Vakuum-Exsiccator über Phosphor-pentoxyd getrocknet: 2.15 g. Die Mutterlaugen geben noch 0.8 g weniger reine, etwas gelbliche Krystalle. Die Rein-substanz schmilzt bei 93.5—94°.

Krystallwasser-Bestimmung: 0.6220 g Stbst. verliert bei 105° 0.0616 g = 9.90% Wasser, ber. für $C_6H_{12}O_6 + H_2O$: 9.89% Wasser.

$$[\alpha]_D^{25} = +10 \times 0.29^0/0.3402 = +8.53^0 \text{ (in Wasser).}$$

Obige Daten sind charakteristisch für Rhamnose-Hydrat.

Die nach der Hydrolyse gewonnene, aus citronengelben Nadelchen bestehende Kämpferol-Niederschlag wiegt nach dem Trocknen 6.6 g. Er wird in 110 ccm heißem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 100 ccm heißem Wasser der Krystallisation überlassen. Die Krystalle werden abgesaugt, mit 50-proz. Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 5.9 g.

Die bei 100° getrocknete Substanz verliert bei 120° 6.07%. 1.0646 g: 0.0646 g Wasser; ber. für $C_{11}H_{10}O_6 + H_2O$ 5.92% H_2O .

Die Substanz gibt sämtliche in der Literatur beschriebenen Metall-Lacke.

Kämpferol-*l*-rhamnosid-acetat: 2.5 g Kämpferol-rhamnosid werden mit 2.5 g wasser-freiem Natriumacetat und 12 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbade acetyliert, dann, wie bei Robinin-acetat beschrieben, weiter verarbeitet. Das Rohprodukt wird in 8 ccm Alkohol gelöst und in 80 ccm Wasser eingerührt. Die zu einem Pulver zerstampfte Substanz wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Erhalten 3.1 g eines farblosen, amorphen Pulvers, leicht löslich in Methanol und Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Benzin. Beim Erhitzen in der Capillare sintert es bei 116° und schmilzt bei 159°.

$$[\alpha]_D^{25} = -3.10^0 \times 10/0.4032 = -76.88^0 \text{ (in Chloroform).}$$

l-Rhamnosido-*d*-galaktose: Robinobiose.

100 g Robinin werden in 5 l Wasser suspendiert, das 4 g Enzym-Pulver aus *Rhamnus utilis*³⁾ gelöst enthält; nach dem Sättigen mit Äther wird das Reaktionsgemisch bei 15—20° aufbewahrt. Nach einigen Tagen erstarrt die Masse zu einer dicken, grünlichgelben Gallerte. Nach etwa 10 Tagen beginnt die Gallerte dünnflüssiger zu werden und das Kämpferol-rhamnosid langsam auszuscheiden. Nach 3—4 Wochen ist die Spaltung beendet, da das Reduktionsvermögen einer filtrierten Probe dann nicht mehr steigt. Der Niederschlag wird abgesaugt und das Filtrat mit einigen ccm einer 20-proz.

³⁾ G. Zemplén u. A. Gerecs, B. 68, 1320 [1935].

Lösung von Quecksilberacetat versetzt, solange noch eine Fällung entsteht; die filtrierte Lösung wird mit Schwefelwasserstoff entquecksilbert und nach Filtration und Klärung mit Kohle unter vermindertem Druck bei 40° zum Sirup verdampft. Dieser wird mit absol. Alkohol verrührt, der Alkohol wiederholt erneuert und die Substanz unter dem Alkohol zu einem Pulver zerstampft, dann abgesaugt und im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Erhalten 13 g eines farblosen, ziemlich hygroskopischen, in Wasser leicht löslichen Pulvers. Die Substanz verliert bei weiterem Trocknen unter vermindertem Druck bei 90° noch 10% Feuchtigkeit. Sämtliche, unten beschriebene Bestimmungen sind auf die trockne Substanz berechnet.

Reduktionsvermögen: 0.1020 g Sbst.: 13.20 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0436 g Glucose = 47.6 (bei Glucose = 100).

Reduktionsvermögen nach der Hydrolyse: 0.0576 g Sbst. werden mit 10 ccm 5-proz. Salzsäure 2 Stdn. am Rückfluß-Kühler gekocht; die abgekühlte Lösung wird neutralisiert und das Reduktionsvermögen ermittelt. Verbrauch: 14.02 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0565 g Glucose = 89.9 (bei Glucose = 100).

Optische Bestimmung: Einige Minuten nach dem Lösen in Wasser:

$[\alpha]_D^{25} = +0.08^\circ \times 10/0.3280 = +2.44^\circ$; ber. für die trockne Substanz: $+2.72^\circ$ in Wasser. Nach 15 Stdn. war $[\alpha]_D^{25} = 0^\circ$.

Charaux gibt für seine Robinose folgende Daten an: Reduktionsvermögen ungefähr 44% (bei Glucose = 100); $[\alpha]_D$ 2 Min. nach dem Lösen in Wasser: $+5.17^\circ$; Enddrehung = $+1.94^\circ$. Wenn man berücksichtigt, daß es sich um eine amorphe Substanz handelt, so glauben wir mit Recht annehmen zu können, daß Charaux dieselbe Biase in den Händen gehabt hat und sie als Triose betrachtete. Daß es sich aber um eine Biase handelt, zeigen folgende Versuche:

Bestimmung der Rhamnose-Komponente vor und nach der Oxydation mit Hypojodit: 0.2042 g gaben nach der Salzsäure-Destillationsmethode von B. Tollens 0.0980 g Methyl-furfurol-Phloroglucid = 53.4% Rhamnose-Hydrat, auf die trockne Substanz berechnet. Dieselbe Bestimmung wurde nach der Oxydation mit Hypojodit ausgeführt: 0.2022 g werden mit 25 ccm n_{10} -Jod versetzt und unter Schütteln 40 ccm n_{10} -NaOH zugegeben. Nach 15 Min. wird die Lösung mit 4.5 ccm *n*-Schwefelsäure angesäuert und mit verd. Natriumbisulfit-Lösung geschüttelt, bis die Farbe des Jods eben verschwunden ist. Dann wird die Lösung mit konz. Salzsäure auf 12% eingestellt und der Furfurol-Destillation unterworfen. Erhalten 0.0436 g Methyl-furfurol-Phloroglucid = 0.0784 g Rhamnose-Hydrat = 43.2%, ber. auf die wasser-freie Substanz.

Obige Bestimmungen zeigen, daß unser Präparat, neben der Robinobiose, noch rund 10% freie Rhamnose enthält, die wahrscheinlich durch eine langsame enzymatische Spaltung des Kämpferol-rhamnosids oder der Robinobiose entsteht.

Bestimmung der Galaktose-Komponente nach van der Haar⁴⁾ durch Oxydation zu Schleimsäure: 0.2090 g Sbst.: 0.0476 g Schleimsäure = 0.0784 g Galaktose = 41.8%, ber. auf die wasser-freie Substanz.

Robinobiose-acetat: Die vereinigten alkoholischen Lösungen, die zur Abscheidung der Robinobiose dienten, wurden unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 30 g wasser-freiem Natriumacetat und 120 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbade acety-

⁴⁾ van der Haar, Anleitung zum Nachweis usw. der Monosaccharide (Gebr. Bornträger, Berlin 1920), S. 123.

liert, in Wasser gegossen und wie üblich verarbeitet. Erhalten 21 g eines farblosen, amorphen Pulvers, das in Methanol, Alkohol und Chloroform, sowie Aceton leicht löslich ist. Es beginnt bei 70° zu sintern und schmilzt bei 113°.

Reduktionsvermögen: 0.1548 g Sbst.: 12.20 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0400 g Glucose = 25.8 (bei Glucose = 100).

Reduktionsvermögen nach der Hydrolyse durch 2-stdg. Kochen mit 5-proz. Salzsäure. 0.1032 g Sbst.: 14.53 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0484 g Glucose = 46.9 (Glucose = 100).

$$[\alpha]_D^{26} = -0.45^\circ \times 10/0.2310 = -19.23^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Ein anderes Präparat wurde aus der krystallisierten Aceto-chlor-robinobiose gewonnen durch Umsetzung mit Silberacetat und Essigsäure-anhydrid. Aus 1 g Substanz wurden 0.8 g eines farblosen Pulvers erhalten, das bei 78° sinterte, bei 116° vollkommen geschmolzen war, und folgende Eigenschaften zeigte:

Reduktionsvermögen: 0.1004 g Sbst.: 7.84 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0251 g Glucose = 25.0 (Glucose = 100).

Reduktionsvermögen nach der Hydrolyse (5-proz. Salzsäure, 2 Stdn.); 0.1014 g: 14.52 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0483 g Glucose = 47.6 (Glucose = 100).

$$[\alpha]_D^{23} = -0.29^\circ \times 10/0.1958 = -14.81^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

α -Aceto-chlor-robinobiose.

5 g Robinobiose-acetat, das aus der rohen Robinobiose gewonnen war, werden in 35 ccm alkohol-freiem Chloroform gelöst, mit einer Lösung von 1.5 g Titan-tetrachlorid in 10 ccm Chloroform versetzt und nach 3-stdg. Stehen bei 15—20° in Eiswasser gegossen; dann wird die Chloroform-Schicht mit Eiswasser säure-frei gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und das Filtrat unter vermindertem Druck zu einem dicken Öl eingedampft. Dies wird in 20 ccm absol. Äther gelöst und 2—3 Stdn. bei 15—20°, dann 1/2 Stde. unter Eis-Kühlung der Krystallisation überlassen. Die Krystalle werden abgesaugt, mit Äther gewaschen, dann im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 1.1 g. Unter dem Mikroskop sind deutliche kahnförmige Krystalle sichtbar, die bei 178° unter Gasentwicklung und Zersetzung schmelzen.

0.2078 g Sbst.: 3.46 ccm n_{10} -AgNO₃ = 5.90 % Cl; ber. für Aceto-chlor-robinobiose (596.72) 5.94 % Cl.

$$[\alpha]_D^{22} = -0.09^\circ \times 10/0.2022 = -4.45^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Die Wiederholung des Versuchs mit 18 g Robinobiose-acetat und 5.4 g Titan-tetrachlorid ergab 4.25 g Sbst. mit dem Zers.-Pkt. 180°.

0.2050 g: 3.26 ccm n_{10} -AgNO₃ = 5.64 % Cl.

$$[\alpha]_D^{26} = -0.15^\circ \times 10/0.2968 = -5.05^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Galaktose-Bestimmung nach van der Haar: 0.4018 g Sbst.: 0.0718 g Schleimsäure = 0.1124 g Galaktose = 28 %; ber. für Aceto-chlor-robinobiose: 30.18 %.

Rhamnose-hydrat-Bestimmung: 0.3938 g Sbst.: 0.0702 g Methyl-furfurol-Phloroglucid = 0.1168 g Rhamnose-Hydrat = 29.7 %; ber. 30.52 % Rhamnose-Hydrat.

β -Methyl-robinobiosid-acetat.

1 g Aceto-chlor-robinobiose wird in Gegenwart von 1 g Silbercarbonat mit 15 ccm Methylalkohol 1 Stde. am Rückfluß-Kühler gekocht.

Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 1 g wasser-freiem Natriumacetat und 3 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stde. acetyliert, dann in Wasser gegossen. Das getrocknete Rohprodukt (0.7 g) wird aus 2.5 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Erhalten 0.56 g feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 153.5—154.5°.

5.430 mg Sbst.: 2.090 mg AgJ = 5.09 % Methoxyl; ber. für $C_{25}H_{36}O_{16}$ (592.29) 5.24 %.
 $[\alpha]_D^{24} = -0.32^\circ \times 10/0.1268 = -25.24^\circ$ (in Chloroform).

Die Arbeit wurde mit materieller Hilfe der „Rockefeller- Foundation“ ausgeführt, wofür wir bestens danken.

406. K. H. Slotta und K.-H. Soremba: Jodierung und Nitrierung des Diphenyläther-aldehyds.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1935.)

Der *p*-Phenoxy-benzaldehyd (I) ist bereits von Gattermann¹⁾ bei der Ausarbeitung der nach ihm benannten Synthese dargestellt und beschrieben worden. Er gewinnt neuerdings an Interesse, seitdem sich der Diphenyläther als aromatischer Kern des Thyroxins herausgestellt hat²⁾. Bei synthetischen Versuchen in dieser Reihe, die, vom Diphenyläther ausgehend, unter Vermeidung der sonst üblichen Kupplung, zu thyroxin-ähnlichen Substanzen führten, wurden insbesondere die Darstellung, die Jodierung und die Nitrierung des Diphenyläther-aldehyds (I) untersucht.

Die Gewinnung des Aldehyds nach der Vorschrift von Gattermann¹⁾ ergab bei kleinen Ansätzen Ausbeuten von 30—50 % d. Th.; sie war aber nicht für größere, insbesondere Molansätze, zu gebrauchen, da dann infolge von Schmierens-Bildung die Ausbeute auf 20 % sank. Es zeigte sich, daß der große Überschuß an Blausäure (auf 1 Mol Diphenyläther wurden nach Gattermann 5 Mol Blausäure angewandt) diese Verschmierung hervorrief und entbehrlich war. Nach unseren Erfahrungen genügen auf 1 Mol Diphenyläther 1.3—1.5 Mol Blausäure, um eine Ausbeute von 70—80 % an Diphenyläther-aldehyd zu erhalten³⁾. Danach ist eine Reinigung des Aldehyds über die Bisulfit-Verbindung überflüssig, und es genügt die Destillation bei Unterdruck.

Die Einführung von Jod in den Diphenyläther-aldehyd mußte mit Mitteln erfolgen, bei denen die Aldehydgruppe nicht verändert wird. Es wurden mehrere Verfahren versucht, von denen jedoch nur die Jodierung mit Jodchlorid und Jodsäure Erfolg hatte. Wir erhielten so in guter Ausbeute den *p*-[4'-Jod-phenoxy]-benzaldehyd (II), dessen Konstitution durch Oxydation zu der entsprechenden Benzoessäure (III)⁴⁾ bewiesen wurde. Die Zugabe von Jodsäure scheint spezifisch zu sein, da ohne diese keine Jodierung oder nur geringe Ausbeuten erzielt werden konnten. Bemerkens-

¹⁾ L. Gattermann, A. **357**, 363 [1907].

²⁾ Ch. R. Harington, Biochem. Journ. **21**, 169—181 und vorhergehend. Arbeit.

³⁾ Diese Darstellung des Aldehydes ist zum Patent angemeldet.

⁴⁾ R. Q. Brewster u. Fr. Strain, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 117 [1934].