

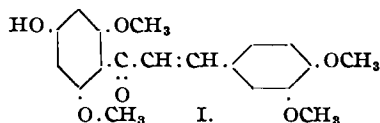
Essigsäure versetzt und in einen 5 l fassenden Elektrodialysator gefüllt. Zunächst dialysiert man ohne Strom gegen Leitungswasser bis zum Verschwinden der Rhodanreaktion. Bei der nachfolgenden Elektrodialyse gegen destilliertes Wasser reguliert man die Stromstärke so, daß bei 80 Volt Spannung ungefähr 1 Amp. durch den Apparat geht. Das Amylopektin scheidet sich an der Anode aus und setzt sich ab, die darüberstehende klare Lösung enthält die Amylose. Das Amylopektin wird 2-mal in dest. Wasser aufgeschlämmt und durch Elektrodialyse wieder koaguliert. Die Amyloselösungen werden im Vak. bei möglichst tiefer Temperatur eingedampft und mit Methanol gefällt. Man erhält so 12—15 g Amylose und etwa 80 g Amylopektin. Das Amylopektin wird vor der Weiterverarbeitung nochmals gereinigt, indem man es wieder in Kaliumrhodanid löst und wie oben beschrieben dialysiert und elektrodialysiert.

417. Géza Zemplén und A. Károly Tettamanti: Über die Biase des Hesperidins und des Neohesperidins.

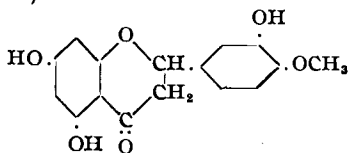
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1938.)

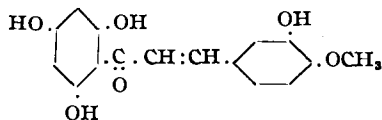
Von den zahlreichen Untersuchungen, die zur Aufklärung der Konstitution des Glykosids Hesperidin ausgeführt wurden, erwähnen wir nur diejenigen, die mit den unten zu beschreibenden Versuchen unmittelbar zusammenhängen. Will¹⁾ stellte fest, daß bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren als Aglykon Hesperetin und als Monosen *d*-Glucose und *l*-Rhamnose entstehen. King und Robertson²⁾ methylierten Hesperidin zu einem Präparat, das 32,4% Methoxyl enthielt, statt der berechneten Methoxylzahl von 42,13%. Ihre Untersuchungen beziehen sich demnach nur auf das Aglykon und auf die Haftstelle der Zuckerkomponente, die in Form einer Biase vorhanden sein muß. Bei der Hydrolyse des methylierten Präparates erhielten sie [4-Oxy-2,6-dimethoxy-phenyl]-[3,4-dimethoxy-styryl]-keton (I); die Haftstelle der Biase befindet sich also an dem freigebliebenen Phenolhydroxyl des Phloroglucinkernes.



In dem unbehandelten Hesperidin liegt aber die Flavanonform (II) vor, die bei der alkalischen Methylierung erst in die Chalkonform (III) überführt wird³⁾.



II. Flavanonform des Hesperetins.



III. Chalkonform des Hesperetins.

¹⁾ B. 20, 1186 [1887].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1931, 1704.

³⁾ Asahina u. Inubuse, Journ. pharmac. Soc. Japan 49, 11 [1929] (C. 1929 I, 2429); Asahina, Shinoda u. Inubuse, Journ. pharmac. Soc. Japan 48, 207 [1928].

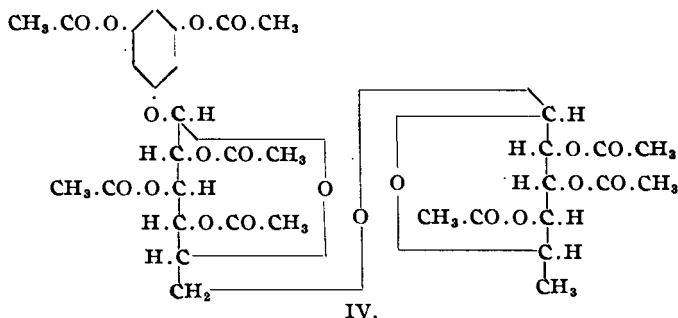
Zweck vorliegender Unternehmungen war die Aufklärung der Konstitution der Biose des Hesperidins, die nach Vermutungen früherer Forscher vielleicht Rutinose sein könnte. Um entscheidende Anhaltspunkte in dieser Richtung erreichen zu können, wurden zwei Wege eingeschlagen. Zunächst wurde das Hesperidin mit Dimethylsulfat und Alkali, nachher wiederholt mit Methyljodid und Silberoxyd hochmethyliert, bis zur theoretischen Methoxylzahl, wobei eine krystallisierte, 10 Methoxyle enthaltende Substanz erhalten wurde. Die Säurehydrolyse dieser Verbindung ergab methylierte Monosen, die, auf Dreh- und Reduktionsvermögen untersucht, dieselben Kennzahlen ergaben wie vollständig methyliertes Rutin oder die methylierte Rutinose (s. Tafel 1). Die Hydrolysen wurden in siedender 50-proz. Essigsäure, die 5% Salzsäure enthielt, ausgeführt. Die Werte für das Reduktionsvermögen (Red.) beziehen sich auf Glucose = 100.

Tafel 1.

Dauer der Hydrolyse	2 Stdn.		4 Stdn.		6 Stdn.	
	$[\alpha]_D$	Red. %	$[\alpha]_D$	Red. %	$[\alpha]_D$	Red. %
Methylierte Rutinose .	+39.4°	9.66	+36.7°	9.44		
Methyliertes Rutin ..	+38.1°	9.53	+39.7°	10.86	+38.6°	9.47
Methyliertes Hesperidin	+41.6°	8.60	+37.3°	6.92		
Methyliertes Neo- hesperidin	+44.3°	22.24	+40.8°	22.86		

Aus diesen Zahlen ist erkenntlich, daß die Biose des Hesperidins identisch mit Rutinose ist.

Der zweite Weg war die Barytspaltung des Hesperidins, die zu β -Phloroglucin-rutinosid führte. Weder das freie Rutinosid noch sein Acetylderivat (IV) konnte krystallisiert erhalten werden. Auch ein synthetisches, aus Phloroglucin und Acetobromrutinose gewonnenes Produkt konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Die Eigenschaften des Präparates zeigten aber, daß die Barytspaltung doch das erwartete Produkt ergab.



Zum Vergleich stellten wir das noch unbekannt und gut krystallisierte β -Phloroglucin-cellobiosid-acetat dar und berechneten aus seinem Molekular-Drehungsvermögen $[\alpha]_M$ das Drehungsvermögen des β -Phloroglucin-rutinosidacetats:

α -Acetobrom-rutinose⁴⁾

$[\alpha]_D^{18}$: +90.78° in Chloroform. Mol.-Gew. 641.18; $[\alpha]_M$: +58150°.

 α -Acetobrom-cellobiose⁵⁾

$[\alpha]_D^{18}$: +90.5° in Chloroform. Mol.-Gew. 699.32; $[\alpha]_M$: +63300°.

 β -Phloroglucin-cellobiosidacetat

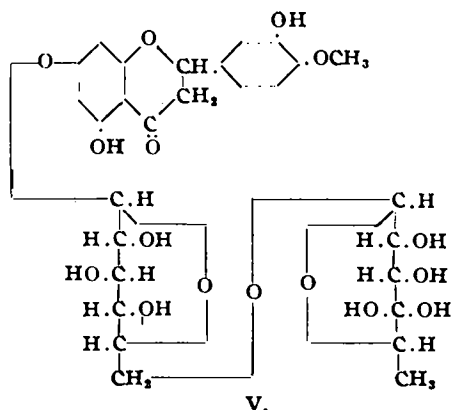
$[\alpha]_D^{20}$: -36.0° in Chloroform. Mol.-Gew. 828.52; $[\alpha]_M$: -29800°.

Aus diesen Daten läßt sich das Drehungsvermögen des β -Phloroglucin-rutinosid-acetats berechnen:

$[\alpha]_M$: -29800° - 63300° + 58150° = -34950°. Mol.-Gew.: 770.3; $[\alpha]_D$: -34950°/770.3 = -45.37° in Chloroform.

Das gefundene Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D^{18}$: -44.05° in Chloroform.

Beide Wege beweisen demnach eindeutig, daß Hesperidin ein Hesperetin- β -rutinosid folgender Konstitution darstellt (V):



Aus den unreifen bitteren Orangen wurde unlängst ein neues Glykosid, das Neohesperidin, isoliert⁶⁾. Es ist leichter löslich als Hesperidin und kann nach wiederholtem Umlösen aus 50-proz. Alkohol als farbloses, bei 244° konstant schmelzendes Präparat gewonnen werden. Bei der Säurehydrolyse gibt Neohesperidin dieselben Endprodukte wie Hesperidin, nämlich als Aglykon Hesperetin und als Monosen *d*-Glucose und *l*-Rhamnose. Bei 2-stdg. Kochen mit 0.5-proz. Schwefelsäure wird unter Abspaltung von Rhamnose ein Hesperetin-glucosid als Zwischenprodukt erhalten; dadurch unterscheidet sich Neohesperidin scharf vom Hesperidin, das kein ähnliches Zwischenprodukt liefert.

Wir versuchten, den Konstitutionsunterschied zwischen den beiden Glykosiden aufzufinden und untersuchten das Gemisch der methylierten Monosen, die bei der Hydrolyse des vollständig methylierten Neohesperidins entstehen. In Tafel 1 sind auch die Kennzahlen des methylierten Monosegemisches angegeben. Man sieht, daß das Reduktionsvermögen der methylierten Monosen des Neohesperidins bedeutend höher liegt als bei der Rutinose oder bei den Rutinose enthaltenden Glykosiden Rutin und Hesperidin.

⁴⁾ Zemplén u. Gerecs, B. 70, 1000 [1937].

⁵⁾ Zemplén, B. 62, 988 [1929].

⁶⁾ Holle u. Gloppe, Pharmaz. Zentralhalle 77, 421 [1936].

Daraus folgt, daß in dem Neohesperidin keine Rutinose anwesend sein kann, sondern eine Rhamnosido-glucose, die die Rhamnosegruppe in 4- (vielleicht auch in 3- oder 2-) Stellung an die Glucose gebunden enthält. Nach früheren Ergebnissen⁷⁾ besitzt nämlich unter den von uns darauf untersuchten methylierten Glucosen nur die 2.3.6-Trimethyl-glucose ein auffallend hohes Reduktionsvermögen. (3.4.6- und 2.4.6-Trimethyl-glucose sind in dieser Beziehung noch nicht untersucht worden.) Als Endergebnis unserer Versuche können wir mit Bestimmtheit aussagen, daß Neohesperidin eine neue Biose enthält, die von Rutinose sicher verschieden ist und Neohesperidose genannt werden soll. — Sie ist wahrscheinlich 1-*l*-Rhamnosido-4-*d*-glucose, möglicherweise auch 1-*l*-Rhamnosido-3(oder 2)-*d*-glucose. Die Haftstelle dieser Biose am Flavanon bleibt noch unbekannt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Versuche mit Hesperidin.

Methylierung des Hesperidins: Sie erfolgte nach der Methode von Haworth unter Bedingungen der Methylierung des Rutins (s. unten), mit dem Unterschied, daß die Methylierungszeiten abgekürzt wurden. Wir gingen von 5 g Hesperidin aus, die zunächst mit 10 ccm Dimethylsulfat und 9 g Natriumhydroxyd in 21 ccm Wasser 3 Stdn. behandelt wurden. Die zweite Methylierung mit denselben Dimethylsulfat- und Natronlauge-Mengen dauerte 2 Stdn., die dritte mit der doppelten Menge Dimethylsulfat und Natronlauge wiederum 2 Stdn., und die vierte Methylierung war eine Wiederholung der zweiten. Der Rückstand der vereinigten Chloroformlösungen (4.6 g) wurde in Methyljodid-Lösung mit nach Helferich bereitetem aktiven Silberoxyd 2-mal je 8 Tage lang kochend weiter methyliert. Die Substanz wurde aus den Silber Salzen mit Aceton herausgelöst und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand konnte aus heißem Aceton in Krystallen gewonnen werden, die nach dem Umlösen aus 20 ccm heißem Alkohol bei 177—180° schmolzen (Ausb. 1.2 g). Nach dem zweiten Umlösen ist der Schmp. 180—181°. Die Substanz ist leicht löslich in heißem Methylalkohol, weniger in kaltem, leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Wasser und in Benzin.

$[\alpha]_D^{25}$: $-0.80^\circ \times 10/0.1988 = -40.0^\circ$ in Chloroform.

Zur Analyse wurde bei 100° unter vermindertem Druck getrocknet.

2.600, 2.735, 1.750, 1.550 mg Sbst.: 7.980, 8.400, 5.440, 4.805 mg AgJ.

Für Oktamethyl-hesperidin $C_{36}H_{50}O_{15}$ (722.40), mit 9 Methoxylgruppen ber. OCH_3 38.65.

Für Nonamethyl-hesperidin $C_{37}H_{52}O_{15}$ (736.42), mit 10 Methoxylgruppen ber. OCH_3 42.13.

Gef. OCH_3 40.55, 40.58, 41.07, 40.83.

Hydrolyse des methylierten Hesperidins: A) 0.5046 g methyliertes Hesperidin, das nach der Hydrolyse 0.2992 g Trimethyl-glucose + Trimethyl-rhamnose ergab, wurden in 5 ccm Eisessig gelöst, 5 ccm 5-proz. Salzsäure zugesetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von 10 ccm Wasser schied sich das Aglykon in Form eines rötlichen Harzes aus.

⁷⁾ Zemplén u. Braun, B. 58, 2566 [1925].

Das Filtrat wurde 2-mal nacheinander bei Zimmertemperatur je $\frac{1}{2}$ Stde. mit Entfärbungskohle behandelt, wodurch es nahezu farblos wurde.

$$[\alpha]_D^{20}: +1.37^\circ \times 20/2.2 \times 0.2992 = +41.6^\circ.$$

Reduktionsvermögen: 15 ccm: 6.10 ccm n_{10} -KMnO₄ \approx 0.0193 g, Glucose = 8.60%⁸⁾.

B) 0.4972 g, 0.2948 g Trimethylmonosen entsprechend, wurden unter Bedingungen des Versuchs A) 4 Stdn. hydrolysiert. Die Aufarbeitung geschah wie bei Versuch A).

$$[\alpha]_D^{20}: +0.55^\circ \times 20/0.2940 = +37.3^\circ.$$

Reduktionsvermögen: 10 ccm, 3.26 ccm n_{10} -KMnO₄ \approx 0.0102 g Glucose = 6.92%.

Spaltung des Hesperidins mit Bariumhydroxyd: A) 10 g Hesperidin, 40 g umkryst. Bariumhydroxyd und 130 ccm Wasser. Aus dem das Hesperidin enthaltenden Kolben wurde die Luft durch Stickstoff verdrängt und die ausgekochte Barytlösung durch den Kühler eingefüllt; es entstand eine rote Lösung, die 12 Stdn. im Stickstoffstrom auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Sie wurde allmählich dunkel, und zuletzt schieden sich geringe Mengen Harze aus. Das Filtrat wurde mit 25 ccm Schwefelsäure (1 Tl. H₂SO₄ und 2 Tle. Wasser) kongosauer gemacht, der Schwefelsäureüberschuß aus dem Filtrat mit Bariumacetatlösung quantitativ gefällt und das Filtrat unter vermindertem Druck auf 50 ccm eingengt. Diese Lösung wurde mit 15, dann 2-mal mit 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt, die wäßr. Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand in Alkohol aufgenommen, filtriert und wiederum verdampft. Der Rückstand betrug 3.7 g (52% d. Th., ber. für Phloroglucin-rutinosid). Er wurde mit 10 ccm Pyridin und 15 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbad acetyliert, dann in 100 ccm Wasser gegossen; nach der Zersetzung des Anhydrids wurde wiederholt mit Wasser behandelt und so das Phloroglucin-rutinosid-acetat als farbloses Pulver (3.9 g = 30.9% d. Th.) erhalten.

Reduktionsvermögen: Vor der Hydrolyse: 0.1024 g: 0.50 ccm n_{10} -KMnO₄ \approx 0.0015 g Glucose = 1.5%. Nach der Hydrolyse: 0.1134 g wurden 2 Stdn. mit 10 ccm 5-proz. Salzsäure gekocht: 9.8 ccm n_{10} -KMnO₄ \approx 0.0317 g Glucose = 28.0%. Das berechnete Reduktionsvermögen ist: $(180 + 164.09) \times 100/770.3 = 44.7\%$.

Rhamnosebestimmung: 0.4562 g gaben nach der Furfuroldestillationsmethode von Tollens 0.0190 g Methylfurfur-ol-phloroglucid entspr. 8.05% Rhamnose. Da ein Teil des Methylfurfur-ols, wie besondere Versuche erwiesen, in Gegenwart von Phloroglucin gleich bei der Destillation gebunden wird und nur 35% davon überdestillieren kann, entspricht die erhaltene Methylfurfur-ol-phloroglucid-Menge 23% Rhamnose. Berechnet für Oktaacetyl-phloroglucin-rutinosid (770.3) 21.3% Rhamnose.

$$[\alpha]_D: -0.82^\circ \times 10/0.2054 = -39.9^\circ \text{ in Aceton.}$$

B) Genauere Wiederholung des Versuchs. Die Eigenschaften des erhaltenen Präparates sind folgende:

Reduktionsvermögen: Vor der Hydrolyse: 0.1960 g: 0.7 ccm n_{10} -KMnO₄ \approx 0.0022 g = 1.1%; nach der Hydrolyse: 0.0958 g: 9.43 ccm n_{10} -KMnO₄ \approx 0.0305 g = 31.85%.

$$[\alpha]_D^{19}: -0.78^\circ \times 10/0.2052 = -38.0^\circ \text{ in Aceton.}$$

$$[\alpha]_D^{19}: -0.91^\circ \times 10/0.2066 = -44.0^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Rhamnosebestimmung in phloroglucinhaltigen Substanzen.

Die Versuche wurden mit Heptaacetyl-rutinosid (Mol.-Gew. 620.29) und mit Phloroglucinacetat (Mol.-Gew. 252.1) ausgeführt; von den beiden Verbindungen wurden immer molekulare Mengen angewandt.

⁸⁾ Bei sämtlichen Bestimmungen ist auf ein Reduktionsvermögen der Glucose von 100 Bezug genommen.

1) 0.6198 g Heptaacetyl-rutinose (= 0.1638 g Rhamnose) + 0.2522 g Phloroglucinacetat. Erhalten 0.0346 g. Methylfurfurol-phloroglucid (35.66% d. Th.). Der fehlende Rest an Methylfurfurol wird während der Destillation an Phloroglucin gebunden und geht nicht über.

2) 0.3102 g Heptaacetyl-rutinose (= 0.0820 g Rhamnose) + 0.1270 g Phloroglucinacetat. Erhalten 0.0130 g Methylfurfurol-phloroglucid (34.18% d. Th.).

Versuche mit Neohesperidin.

(Teilw. bearbeitet von Susanne Faragó.)

Darstellung des Neohesperidins: 1.5 kg grob gemahlene, trockne, unreife bittere Orangen (*Fructus aurantii immaturi amari*) werden 1.5 Tage, mit Chloroform übergossen, stehengelassen, dann abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und im Soxhletschen Kupferapparat mit absol. Alkohol je 24 Stdn. extrahiert. Die ersten 4 bis 5 Extraktionen können auf Neohesperidin verarbeitet werden, die nachfolgenden Lösungen enthalten nur noch Hesperidin. Die auf 500 ccm unter vermindertem Druck eingeeengten Lösungen scheiden in einigen Wochen rohes Neohesperidin ab, das aus 50-proz. heißen Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt von 244° umgelöst wird.

Methylierung des Neohesperidins: Sie erfolgte ähnlich wie diejenige des Rutins (s. unten). Das Endprodukt aus 10 g Neohesperidin betrug 8.6 g einer hellgelben glasigen Masse, die, nach dem Trocknen über Phosphor-pentoxyd unter vermindertem Druck, folgende Zahlen gab:

0.0432, 0.0490 g, 1.260, 2.060 mg Sbst.: 0.1372, 0.1544 g, 4.015, 6.570 mg AgJ.

Für Oktamethyl-neohesperidin $C_{36}H_{50}O_{16}$ (722.40) mit 9 Methoxylen ber. OCH_3 38.65.

Für Nonamethyl-neohesperidin $C_{37}H_{52}O_{16}$ (736.42) mit 10 Methoxylen ber. OCH_3 42.13. Gef. OCH_3 41.97, 41.63, 42.10, 42.14.

$[\alpha]_D^{25}$: $-3.42^\circ \times 10/0.5854 = -59.4^\circ$ in Alkohol.

Hydrolyse des methylierten Neohesperidins: I) 0.5888 g werden in 10 ccm Alkohol gelöst, 2 ccm der Lösung werden mit 25 ccm 2.5-proz. Salzsäure versetzt und 6 Stdn. unter Rückflußkühlung erhitzt. Das Aglykon scheidet sich dabei ölig aus. Im Filtrat werden die Polarisations- und Reduktionsmessungen ausgeführt. Ausbeute an methylierten Monosen 0.0685 g.

$[\alpha]_D^{25}$: $+0.30^\circ \times 27/0.0685 \times 2.2 = +53.7^\circ$.

Reduktionsvermögen: 20 ccm, die 0.0507 g methylierte Monosen enthalten: 4.02 ccm n_{10} -KMnO₄ \approx 0.0127 g Glucose = 25.0%.

II) Einwaage 0.5786 g. Verdünnung wie zuvor. Dauer der Hydrolyse 8 Stunden. Die Menge der vorhandenen methylierten Monosen beträgt 0.0673 g.

$[\alpha]_D^{25}$: $+0.30^\circ \times 27/0.0673 \times 2.2 = +54.7^\circ$.

Reduktionsvermögen: 20 ccm, die 0.0499 g methylierte Monosen enthalten: 3.97 ccm n_{10} -KMnO₄ \approx 0.0125 g Glucose = 25.1%.

Hydrolysen in verd. Essigsäure: III) Hydrolysendauer 2 Stdn.; Einwaage 0.5040 g, 0.2931 g entspr. methylierten Monosen. Die Substanz wird in 5 ccm Essigsäure gelöst, mit 5 ccm 5-proz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, dann mit 10 ccm Wasser verdünnt und 2-mal bei Zimmertemperatur mit Kohle 1 Stde. geklärt.

$[\alpha]_D^{18}$: $+1.43^\circ \times 20/0.2931 \times 2.2 = +44.4^\circ$.

10 ccm: 11.06 ccm n_{10} -KMnO₄ \approx 0.0326 g Glucose: 22.24%.

IV) Hydrolysendauer 4 Stdn. 0.5054 g = 0.2940 g methylierte Monosen.

$$[\alpha]_D^{20}: +0.66^\circ \times 20/0.2940 = +40.8^\circ.$$

$$10 \text{ ccm}: 10.36 \text{ ccm } n_{10}\text{-KMnO}_4 = 0.0336 \text{ g Glucose} = 22.86\%.$$

Methylierung der β -Heptaacetyl-rutinose (β -Heptaacetyl- β -1-l-rhamnosido-6-d-glucose).

Es entstand ein nahezu farbloser Sirup, der bei 80° unter vermindertem Druck getrocknet wurde. Er ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, löslich in warmem Petroläther, woraus er sich beim Erkalten als Öl abscheidet.

Präparat I. 0.0480, 0.0640 g Subst.: 0.1816, 0.2474 g AgJ; Präparat II. 1.585, 2.660 mg Subst.: 6.245, 10.355 mg AgJ.

Heptamethyl-rutinose $C_{19}H_{36}O_{10}$ (424.29). Ber. OCH_3 , 51.19. Gef. OCH_3 , I. 49.88, 50.60. II. 52.06, 51.44.

$$[\alpha]_D^{18}: +0.12^\circ \times 10/0.5362 = +2.6^\circ \text{ in Wasser.}$$

Hydrolyse der Heptamethyl-rutinose.

In wäßriger Lösung: 0.5362 g Heptamethyl-rutinose (Präp. I) werden in 10 ccm Wasser gelöst. 8 ccm dieser Lösung werden mit 15 ccm 5-proz. Salzsäure und 7 ccm Wasser versetzt und 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. In der Lösung befinden sich die aus 0.4290 g Heptamethyl-rutinose bei der Hydrolyse entstehenden methylierten Monosen: 0.4330 g.

$$[\alpha]_D^{18}: +1.62^\circ \times 30/0.4330 \times 2.2 = +51.01^\circ.$$

20 ccm der Lösung entspr. 0.2887 g methylierten Monosen: 10.46 ccm n_{10} -KMnO₄ \approx 0.0340 g Glucose = 11.8%.

In wäßrig-alkoholischer Lösung: Diese Versuche wurden mit dem Präparat I ausgeführt, um die Ergebnisse mit denjenigen des methylierten Rutins und Neohesperidins vergleichen zu können, die in Wasser unlöslich sind.

A) 0.6118 g Heptamethylrutinose gelöst in 10 ccm Alkohol.

$$[\alpha]_D^{18}: -1.3^\circ \times 10/0.6118 = -21.2^\circ \text{ in Alkohol.}$$

3 ccm dieser Lösung (0.1835 g Heptamethyl-rutinose) werden mit 25 ccm 2.5-proz. wäßriger Salzsäure 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Menge der entstehenden methylierten Monosen beträgt 0.1853 g.

$$[\alpha]_D^{18}: +0.67^\circ \times 28/0.1853 \times 2.2 = +46.0^\circ.$$

B) Wiederholung von Versuch A) $[\alpha]_D$ vor der Hydrolyse: -21.25° , nach der Hydrolyse: $+46.2^\circ$.

Reduktionsvermögen: A) 20 ccm entspr. 0.1320 ccm methylierten Monosen: 2.54 ccm n_{10} -KMnO₄ \approx 0.008 g Glucose = 6.05%. — Reduktionsvermögen: B) 5.86%.

Hydrolysen in wäßriger Essigsäure: Diese Versuchsreihe mit Präparat II wurde zwecks Vergleichs mit dem methylierten Hesperidin usw. ausgeführt.

A) 0.5070 g Heptamethyl-rutinose (entspr. 0.5118 methylierten Monosen) wurden in 5 ccm Eisessig + 5 ccm 5-proz. wäßr. Salzsäure gelöst, 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit Kohle bei Zimmertemperatur geklärt.

$$[\alpha]_D^{20}: +2.22^\circ \times 20/0.5118 \times 2.2 = +39.4^\circ.$$

15 ccm der Lösung: 11.35 ccm n_{10} -KMnO₄ = 0.0371 g Glucose = 9.66%.

B) 0.3654 g (entspr. 0.3688 g methylierten Monosen) wie bei Versuch A) angesetzt. Hydrolysendauer 4 Stunden.

$$[\alpha]_D^{21}: +1.49^\circ \times 20 / 0.3688 \times 2.2 = +36.7^\circ.$$

$$10 \text{ ccm der Lösung: } 5.48 \text{ ccm } n_{10}\text{-KMnO}_4 = 0.0174 \text{ g Glucose} = 9.44\%.$$

Methylierung des Rutins.

Rutin wurde von Attree und Perkin⁹⁾ mit Diazomethan methyliert, wobei ein Pentamethyl-rutin entstand. Eine vollständige Methylierung fehlte bisher.

Die Methylierung muß unter möglichst vollständigem Ausschluß der Luft erfolgen, da Rutin in alkalischer Lösung durch Luft leicht verändert wird. 10 g wurden mit 50 ccm Dimethylsulfat und 48 g NaOH in 100 ccm Wasser wie folgt behandelt: Zu 5 g Rutin gibt man das Dimethylsulfat und läßt bei +10° unter starkem Rühren im Laufe einer Stde. $\frac{1}{3}$ der Lauge zutropfen, wobei das Reaktionsgemisch Zimmertemperatur erreicht. Nun gibt man wieder 5 g Rutin zu, rührt $\frac{1}{2}$ Stde., erwärmt auf 30° und läßt in 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. das zweite Drittel der Lauge zutropfen. Dann erwärmt man binnen 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. langsam auf 70°, wobei man das letzte Drittel der Lauge zutropfen läßt. Man erhitzt rasch auf 95—100°, rührt $\frac{1}{2}$ Stde. weiter und kühlt dann auf Zimmertemperatur ab. Zwei weitere Methylierungen erfolgen mit 25 ccm Dimethylsulfat und 50 ccm Wasser, das 24 g NaOH enthält, unter denselben Bedingungen wie die erste. Die Abscheidung des Natriumsulfats und die Lösung des vormethylierten Rutins in Chloroform geschehen wie üblich. Erhalten 8.1 g mit einem Methoxylgehalt von 32% statt des theoretischen von 41.34%.

Jetzt folgt eine 48-stdg. Methylierung mit 50 ccm Methyljodid in Gegenwart von 25 g Silbercarbonat. Der Methoxylgehalt erhöht sich auf 35%. Die weiteren Methylierungen erfolgen in Methyljodidlösung in Gegenwart von aktivem Silberoxyd nach Helferich-Klein, 2-mal nacheinander, je 1 Woche lang.

Das unter vermindertem Druck getrocknete Präparat I zeigt folgende Zahlen:

$$0.0440, 0.0404 \text{ g Sbst.: } 0.1324, 0.1232 \text{ g AgJ.}$$

$$\text{Dekamethyl-rutin } C_{37}H_{60}O_{16} \text{ (750.40). Ber. OCH}_3 \text{ 41.34. Gef. OCH}_3 \text{ 39.76, 40.28.}$$

Ein zweites Präparat (II) gab folgende Werte:

$$2.895, 2.610 \text{ mg Sbst.: } 9.270, 8.385 \text{ mg AgJ.}$$

$$\text{Gef. OCH}_3 \text{ 42.31, 42.45.}$$

$$[\alpha]_D^{19}: -1.75^\circ \times 10 / 0.5346 = -32.8^\circ \text{ in Alkohol.}$$

Hydrolyse des Dekamethyl-rutins.

In wäßrig alkoholischer Lösung: 0.5346 g des Präparats I werden in 10 ccm Alkohol gelöst, 3 ccm dieser Lösung werden mit 25 ccm 2.5-proz. Salzsäure 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Während der Hydrolyse scheidet sich das methylierte Aglykon als Öl ab, das beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Das Filtrat enthält 0.0915 g methylierte Monosen.

$$[\alpha]_D^{19}: +0.36^\circ \times 28 / 0.0915 \times 2.2 = +50.1^\circ$$

$$20 \text{ ccm entspr. } 0.0654 \text{ g methylierten Monosen: } 1.36 \text{ ccm } n_{10}\text{-KMnO}_4 \approx 0.0042 \text{ g Glucose} = 6.4\%.$$

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 234.

Die Wiederholung des Versuches ergab $[\alpha]_D^{20}$: + 51.5° und Reduktionsvermögen: 6.7%.

In wäßriger Essigsäure: 0.4964 g des Präparates II (0.2833 g methylierte Monosen) werden in 5 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 5 ccm 5-proz. wäßriger Salzsäure 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, mit 10 ccm Wasser verdünnt und dann bei Zimmertemperatur mit Kohle geklärt.

$$[\alpha]_D^{18}: +0.54^{\circ} \times 20/0.2833 = +38.1^{\circ}.$$

$$10 \text{ ccm: } 4.30 \text{ ccm } n_{10}\text{-KMnO}_4 \approx 0.0135 \text{ g Glucose} = 9.53\%.$$

0.4936 g des Präparates II entspr. 0.2816 g methylierten Monosen, Hydrolysendauer 4 Stunden.

$$[\alpha]_D^{18}: +0.56^{\circ} \times 20/0.2816 = +39.8^{\circ}.$$

$$10 \text{ ccm: } 4.86 \text{ ccm } n_{10}\text{-KMnO}_4 \approx 0.0153 \text{ g} = 10.86\%.$$

0.4996 g, entspr. 0.2852 g methylierten Monosen, Hydrolysendauer 6 Stunden.

$$[\alpha]_D^{18}: +0.55^{\circ} \times 20/0.2852 = +38.6^{\circ}.$$

$$10 \text{ ccm: } 4.30 \text{ ccm } n_{10}\text{-KMnO}_4 \approx 0.0135 \text{ g Glucose} = 9.47\%.$$

Enneaacetyl-phloroglucin- β -1-cellobiosid.

6 g Acetobrom-cellobiose (1 Mol.) und 3.3 g wasserfreies Phloroglucin (2.5 Mol.) werden in 45 ccm Aceton gelöst und allmählich eine Lösung von 1.5 g Kaliumhydroxyd in 24 ccm Wasser zugegeben¹⁰). Von der alkalischen Lösung wird jedesmal nur so viel zugesetzt, daß beim Schütteln eine homogene Lösung entsteht. Die Reaktion nimmt 6 Stdn. in Anspruch. Nach 1-stdg. Stehenlassen wird in 500 ccm Wasser gegossen, wobei ein farbloser Niederschlag entsteht. Die Lösung wird nach dem Ansäuern mit 4 ccm Essigsäure 3-mal mit 50 ccm Benzol ausgeschüttelt; die vereinigten Benzollösungen werden nach dem Trocknen mit Natriumsulfat unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand (6.3 g) wird mit 6 ccm Pyridin und 18 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, dann in 100 ccm Wasser gegossen. Am nächsten Tag wird der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Das Produkt zeigt ein Reduktionsvermögen von 12%, ber. auf Glucose. Die reduzierenden Substanzen gehen beim wiederholten Auskochen mit Alkohol bis auf Spuren in Lösung. Der unlösliche Rückstand wird in warmem Chloroform gelöst und warmer Alkohol zugefügt. Beim Erkalten kristallisiert die Substanz in farblosen Nadeln aus (0.65 g). Beim Erhitzen in der Capillare sintert sie bei 218°, bildet bei 226° einen Meniskus und schmilzt bei 231° vollständig zu einer farblosen Flüssigkeit.

$$[\alpha]_D^{20}: -0.75^{\circ} \times 10/0.2082 = -36.0^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

Reduktionstabelle der Rhamnose nach Bertrand.

Die Bestimmungen wurden ausgeführt, indem die eingewogene Rhamnosehydratmenge immer zu 20 ccm gelöst und mit je 20 ccm Bertrand-Lösung I und II 3 Min. gekocht wurde. Es ist wichtig, daß das Kochen langsam beginnen soll, sonst bilden sich an der Gefäßwand Kupferoxydulkrusten, die der Filtration entgegen.

¹⁰) s. Helferich u. Weber, B. 69, 1411 [1936].

Tafel 2.

n_{10} -KMnO ₄ ccm	Rhamnose- hydrat mg	Rhamnose mg	n_{10} -KMnO ₄ mg	Rhamnose- hydrat mg	Rhamnose mg
1	3.9	3.5	14	52.7	47.5
2	7.6	6.85	15	56.6	51.0
3	11.3	10.2	16	60.5	54.5
4	15.0	13.5	17	64.4	58.0
5	18.7	16.85	18	68.3	61.5
6	22.4	20.2	19	72.2	65.0
7	26.1	23.55	20	76.2	68.6
8	29.9	26.95	21	80.2	72.2
9	33.7	30.35	22	84.3	75.9
10	37.5	33.75	23	88.5	79.7
11	41.3	37.2	24	92.7	83.5
12	45.1	40.6	25	97.0	87.4
13	48.9	44.0	26	101.3	91.3

418. Géza Zemplén und Árpád Gerecs: Darstellung der Rutinose aus Rutin ohne Fermentwirkung.

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

(Eingegangen am 27. Oktober 1938.)

Unlängst haben wir die Rutinose, die Biöse, die durch die Einwirkung von Rhamnusferment aus Rutin entsteht, untersucht und auch synthetisch aufgebaut¹⁾. Diese Spaltung des Rutins konnte bisher auf chemischem Wege nicht ausgeführt werden. Bei systematischen Hydrolysen mit Hilfe von verdünnter Essigsäure konnten wir diese chemische Spaltung in Aglykon und Rutinose bewerkstelligen, obschon die gebildete Biöse ebenfalls einer langsamen Hydrolyse anheimfällt. Die Rutinose bildet ein ausgezeichnet krystallisierendes Heptaacetat, das aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden kann.

Beschreibung der Versuche.

5 g Rutin werden mit 150 ccm 10-proz. Essigsäure 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, wobei das Rutin langsam in Lösung geht. Diese wird mit 150 ccm Wasser verdünnt und über Nacht im Eisschrank aufbewahrt, wobei eine Fällung entsteht. Sie wird abgesaugt und getrocknet (3.2 g). Die Mutterlauge wird bei Zimmertemperatur mit Kohle geschüttelt und das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in 50 ccm Wasser gelöst und in der Wärme nochmals mit Kohle geklärt, wobei ein farbloses Filtrat entsteht. Es wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, dann mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, dann in Wasser gegossen, die Mutterlauge mit Wasser versetzt, die Krystallisation abgesaugt und zunächst aus 5 ccm, dann aus 3 ccm heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausb. 0.4 g β -Heptaacetylrutinose vom Schmp. 169—170°; Mischschmelzpunkt mit dem synthet. Produkt 167—168.5°.

$[\alpha]_D^{20}$: $-0.42^0 \times 10/0.1516 = -27.7^0$ in Chloroform.

¹⁾ Zemplén u. Gerecs, B. 68, 1318 [1935].