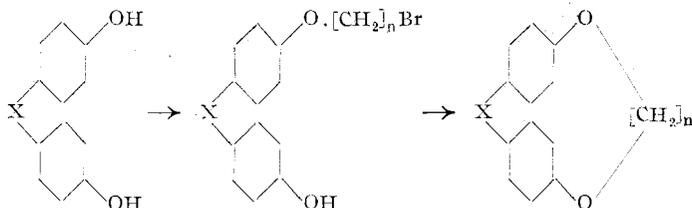


152. Arthur Lüttringhaus und Rudolf Kohlhaas: Valenzwinkelstudien, IV. Mittel.: Ermittlung von Bindungswinkeln auf chemischem Wege.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 21. März 1939.)

In der I. und II. Mitteilung¹⁾ dieser Reihe wurde erwähnt, daß aus Ringschlußversuchen unmittelbar absolute Angaben über Valenzwinkelgrößen nicht gemacht werden können. Es soll dies zunächst noch etwas näher begründet werden.

Wenn auch aus den Ergebnissen von Elektronen-Interferenzen, Dipolmomentbestimmungen u. a., sowie vor allem eigener früherer Versuche²⁾ hervorgeht, daß aromatischen Ringen und den von ihnen unmittelbar ausgehenden Bindungen ein hoher Grad von Starrheit zukommt, so sind doch deren Grenzen in den Systemen, an denen die dem Zwecke der Valenzwinkelbestimmung dienenden Ringschlußversuche ausgeführt wurden, keineswegs exakt festgelegt. Weiterhin ist vorläufig noch nicht zu ersehen, wie weit bei der Reaktionstemperatur und unter der Energie der Ringschlußreaktion selbst neben geringen Deformationen der aromatischen Kerne Spreizungen an den Tetraederwinkeln der Polymethylenbrücke und an den Sauerstoffatomen erfolgen können. Das bedeutet, daß zumindest die engsten der durch den Ringschluß



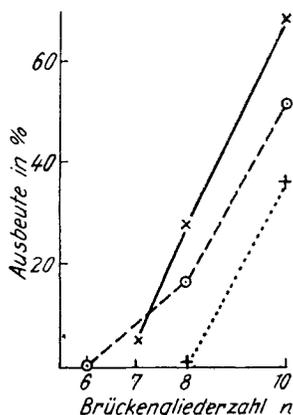
dargestellten Systeme gespannt sein können, und daß diese Spannung dann zum Teil auch vom Bindungswinkel am Atom X getragen würde. In diesem Falle wird eine „intramolekulare Vermessung“ des Winkels in der zugehörigen offenen Verbindung natürlich unzuverlässig. Allerdings können solche Spannungen, wie sich schon aus den früher mitgeteilten Versuchen ergibt, nur geringfügig sein; die Bildung solcher großer gespannter Ringsysteme ist mit dem Zustandekommen der bisher aus calorimetrischen Daten mit Sicherheit als gespannt erkannten Ringsysteme nicht vergleichbar. Bei deren Synthese, z. B. beim Übergang von Äthylenchlorhydrin in Äthylenoxyd, liegen die miteinander reagierenden Atome von vornherein zwangsläufig einander so nahe, daß die Energie der Reaktion zur Bildung des gespannten Ringes weitgehend ausgenutzt werden kann.

Immerhin könnte man die tatsächliche Existenz von Spannungen in den engeren Ringsystemen insofern aus den experimentell gefundenen Ergebnissen ableiten, als sich (vergl. Abbild. 1) zeigt, daß die Ausbeute mit kürzer werdender Brücke nicht schlagartig auf Null, sondern langsam absinkt. Es darf aber nicht übersehen werden, daß dieser Effekt noch eine andere Ursache haben kann: gemäß Abbild. 2, die unter Annahme eines Valenzwinkels von 110° an $X = CH_2$

¹⁾ A. Lüttringhaus, A. **528**, 223 [1937]; B. **72**, 887 [1939].

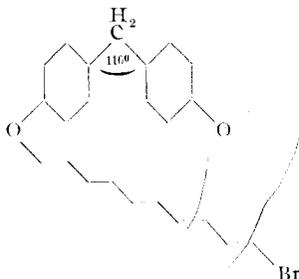
²⁾ A. Lüttringhaus, A. **528**, 181, 211 [1937].

ausgeführt und angenähert maßstabgerecht ist, ragt eine Dekamethylenkette in maximaler Streckung (unter Einhaltung der Tetraederwinkel) nicht unwesentlich über den beim Ringschluß zu überbrückenden O—O-Abstand hinaus. Es besteht aber — es sei an die Arbeiten von W. Kuhn erinnert — für die völlige Streckung der Kette eine wesentlich geringere Wahrscheinlich-



Abbild. 1. Ausbeuteergebnisse aus der I. und II. Mitteil. in Abhängigkeit von der Gliederzahl n der Brücke —[CH₂]_n bei unter gleichen Bedingungen ausgeführten Ringschlußversuchen.

- × — × für X = CH₂
- ⊙ - - - ⊙ für X = S
- + ····· + für X = O



Abbild. 2.

keit als für eine Reihe von Anordnungen, bei denen die Kettenenden geringere Abstände voneinander einnehmen. Eine größere Wahrscheinlichkeit des Verweilens des Kettenendes auf dem inneren Kreise (in Wirklichkeit Kugelfläche) bedeutet natürlich eine entsprechende Mehrung der Häufigkeit des Zusammentreffens der beiden miteinander reagierenden Gruppen —O— und Br—CH₂—CH₂—. Wenn also eine Oktamethylenbrücke zwar zum spannungsfreien Ringschluß noch ausreichen dürfte, wird dennoch infolge der Notwendigkeit nahezu völliger Streckung die Wahrscheinlichkeit des intra-

molekularen Ringschlusses geringer sein als bei der Dekamethylenbrücke. So erklärt sich zumindest teilweise der Ausbeuteabfall in Abbild. 1 beim Übergang von [CH₂]₁₀ zu [CH₂]₈.

Es sei eingefügt, daß, abgesehen von statistischen Betrachtungen, die Gestalt der Paraffinkette durch das Lösungsmittel spezifisch beeinflusst wird. Wir fanden bei der Cyclisation des Brenzcatechin-mono-ω-bromhexyläthers zum Brenzcatechinhexamethylenäther auf direktem, präparativem Wege, daß in der Reihe Benzol-Alkohol-Wasser die Ausbeute an monomeren Ringschlußprodukt von 10 über 38 auf 54 % d. Th. ansteigt. Zieht man zur besseren Kennzeichnung dieser Werte die Ziegler'sche „Kennzahl“ Ausbeute/100-Ausbeute heran, so ergibt sich in Benzol der Wert 10/90, in Wasser 54/46, also ein Unterschied um eine Zehnerpotenz. Da unter den gewählten Bedingungen — diese Ringschlüsse wurden nicht nach der Zulaufmethode, sondern in statischen, homogenen System bei gleicher Temperatur (78°) und Konzentration (1/20 molar) ausgeführt — der Einfluß der Gruppenreaktionsgeschwindigkeit eliminiert ist, ergibt sich, wie vorher schon Salomon³⁾ aus kinetischen Messungen über die Umlagerung von ω-Halogenaminen in cyclische Imin-hydrohalogenide schloß, daß das der Paraffinkette nahestehende und damit oberflächenaktivste Lösungsmittel Benzol die Kette zu strecken trachtet, während im „fremden“ Lösungsmittel Wasser die Kettenglieder sich möglichst zusammenzulegen suchen und dadurch in für den Ringschluß

³⁾ Helv. chim. Acta 19, 743 [1936].

wesentlich günstigere Konstellationen geraten. Bei dem Ringschluß an den gewinkelten Systemen vom Typ des Diphenylmethans dürften die Verhältnisse, wenigstens wenn man die Paraffinkette für sich allein betrachtet, gerade umgekehrt liegen, weil hier eine gestreckte Kette benötigt wird. Derartige Versuche halten wir für nicht uninteressant, weil sie auf chemischem Wege Auskunft über die Beeinflussung der Gestalt gelöster Moleküle durch das Lösungsmittel sowie überhaupt über die Verteilungskurve der verschiedenen Formen von Kettenmolekülen erbringen dürften.

Da die erwähnten Versuche aus äußeren Gründen einstweilen unterbrochen werden mußten, haben wir die Ergebnisse nur kurz zitiert. Sie spielen auch für die Diskussion der Valenzwinkelermittlung keine große Rolle, weil bei allen diesem Zwecke dienenden Ringschlußversuchen das gleiche Lösungsmittel (siedender „Isoamylalkohol“ vom Sdp. 128—130°) zur Anwendung kam. Dieses Lösungsmittel wird in seinem Charakter zwischen Alkohol und Benzol liegen. Es vereinigt für unseren Zweck eine Reihe von Vorteilen: infolge der geringen Löslichkeit des Kaliumcarbonats...⁴⁾ in ihm sind durch direkten Angriff des endständigen Bromatoms verursachte Nebenreaktionen weitgehend unterdrückt; dagegen scheint für die erwünschte rasche Überführung des phenolischen Hydroxyls in die dissoziierte Gruppe $-O^- \dots K^+$ die Löslichkeit gerade ausreichend zu sein. Da die Ringschlußreaktionen nach der Ruggli-Ziegler'schen Zulaufmethode ausgeführt wurden, ist die stationäre Konzentration der Kaliumverbindung um so geringer und damit die Wahrscheinlichkeit des intramolekularen Ringschlusses um so größer, je höher die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Hier zeigt sich der Isoamylalkohol infolge des hochliegenden Siedepunktes und der relativ großen Dielektrizitätskonstante wiederum recht vorteilhaft. Jedenfalls konnte schon früher⁴⁾ von uns festgestellt werden, daß die Verätherungsreaktionen in weniger polaren Lösungsmitteln wie Anisol und Benzol erwartungsgemäß ungleich langsamer verlaufen.

Da, wie gesagt, die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den reagierenden Gruppen die stationäre Konzentration bestimmt, darf sie weder durch die Länge der $[CH_2]_n$ -Br-Kette, mit dem das zweite Hydroxyl veräthert ist, noch durch das Zentralatom X beeinflußt werden. Sonst wird die Vergleichbarkeit der an den verschiedenen Systemen erzielten Ausbeuteergebnisse aufgehoben. Die erstere Voraussetzung ist nach allen chemischen Erfahrungen zweifellos erfüllt; zudem handelt es sich um Gliederzahlen ($n = 10, 8$, allenfalls 6) der gleichen Größenordnung. Daß auch die zweite Bedingung erfüllt ist — zumindest für $X = CH_2$ und O —, wurde bereits früher⁴⁾ durch Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit der Kaliumverbindungen von *p*-Oxy-*p'*-[10-brom-1-decyloxy]-diphenylmethan bzw. -diphenyläther mit überschüssigem Butylbromid in amylalkoholischer Lösung bewiesen: die Verätherungsgeschwindigkeit ist für beide Verbindungen gleich und hat praktisch den gleichen Temperaturkoeffizienten.

In Abschluß dieser Betrachtungen ist also festzustellen, daß die Versuchsbedingungen — wie sich schon in den ausgezeichneten Ergebnissen bei den Ringschlüssen mit überschüssiger Brückenlänge bekundet — ausgesprochen günstig und weiterhin in allen in Frage kommenden Punkten so übereinstimmend gewählt sind, daß die Ergebnisse für $X = CH_2, O$ und S relative Messungen der Bindungswinkel an X gestatten. Voraussetzung hierzu ist, daß bei den betrachteten Systemen die Ringbildungstendenz und damit die Ausbeute gleich groß ist, wenn der zu überbrückende Abstand und die

⁴⁾ a. a. O.

benötigte Brückenlänge im gleichen Verhältnis zueinander stehen. Die Vergleichbarkeit erscheint besonders erlaubt, wenn die Ausbeutekurven (Abbild. 1) an Punkten mit entweder nur geradzahligem oder ungeradzahligem n festgelegt sind und wenn die Brückenlängen und damit die Valenzwinkel nicht allzu stark differieren. Auch diese beiden Bedingungen sind erfüllt.

Die Möglichkeit einer relativen Meßbarkeit bedeutet also, daß die Ringschlußversuche quantitative Angaben über die Winkel an allen 3 Atomen bzw. Pseudoatomen dann zu machen gestatten, wenn der Winkel mittels einer unabhängigen Methode in einem Falle bestimmt ist. Diese Bestimmung gelang, wie in der vorangehenden Arbeit dargelegt, durch Röntgenstrukturanalyse am Dekamethylenäther des 4,4'-Dioxy-diphenylsulfids. Sie ergab in dieser Verbindung den Winkel am Schwefelatom zu

$$\varphi_s = 112.4^\circ \pm 1.5^\circ.$$

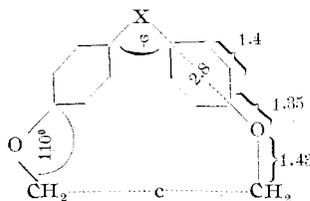
Es sei bemerkt, daß das System, an dem dieser Winkel bestimmt wurde, nicht etwa gespannt ist; die Dekamethylenbrücke weist einen beträchtlichen Längenüberschuß auf. Übrigens darf nicht übersehen werden, daß diese röntgenographische Winkelbestimmung im Krystallverbande ausgeführt wurde; es wurde aber schon in der betreffenden Arbeit diskutiert, daß wesentliche Winkeldifferenzen des betrachteten Moleküls im Gitterverbande und im isolierten Zustande im vorliegenden Falle unwahrscheinlich sind.

In der folgenden Tafel sind die Abstände der beiden endständigen C-Atome der überbrückenden Polymethylenkette voneinander angegeben, wie sie sich in Abhängigkeit von den Abständen $X-C_{arom}$ und vom Winkel an X für O, CH_2 und S ergeben. Wie diese Werte ermittelt sind, ergibt sich ohne weiteres aus Abbild. 3. Es wurden dabei eingesetzt: $C_{aliph}-C_{arom} = 1.47 \text{ \AA}$; $C_{arom}-C_{arom} = 1.4 \text{ \AA}$; $C_{aliph}-O = 1.43 \text{ \AA}$; $C_{arom}-O = 1.35 \text{ \AA}$; $C_{arom}-S = 1.7 \text{ \AA}$. Vorausgesetzt wurde, daß die endständigen CH_2 -Gruppen der Brücke die gemäß der freien Drehbarkeit der $O-CH_2$ -Bindung unter einem Valenzwinkel von 110° an den O-Atomen (geringe Abweichungen dieses Winkels spielen keine Rolle) nächstmöglichen Abstand voneinander einnehmen.

Tafel 1. Werte für c (vergl.

Abbild. 3) in \AA -Einheiten.

Winkel an X	X =		
	O	CH_2	S
90°	6.5	6.7	6.9
100°	7.4	7.6	7.9
110°	8.2	8.4	8.8
120°	9	9.2	9.6
130°	9.7	9.9	10.3



Abbild. 3.

Es zeigt sich, daß die gewählten Systeme sich für Valenzwinkeluntersuchungen besonders günstig erweisen, weil schon Differenzen von 10° im Winkel an X infolge der Länge der Schenkel eine Veränderung von c um rund 0.9 \AA , also nahezu den Wert der Projektion (1.25 \AA) einer $C-C$ -Bindung von 1.54 \AA auf die Längsachse der Paraffinkette, verursachen.

Einem Winkel von 112.4° an $X = S$ entspricht gemäß Abbild. 3 und Interpolation in der Tafel ein Abstand c von 9 \AA ; nun erreicht der Ringschluß bei $X = CH_2$ mit der Brückengliederzahl $n = 8$ eine Ausbeute von 27% . Bei $X = S$ und $n = 8$ erreicht der Ringschluß, unter gleichen Bedingungen

ausgeführt, 16% Ausbeute. Um auf 27% zu kommen, wäre gemäß Interpolation in die Ausbeutekurve (Abbild. 1) der fiktive Wert von 8.6 CH₂-Gruppen, der hier nur als Rechengröße dient, erforderlich. Das bedeutet, daß in dem System mit X = CH₂ der Abstand

$$c = 9 \times 8 / 8.6 \text{ \AA.}$$

also knapp 8.4 Å beträgt. 8.4 Å ist gemäß der Tafel gerade der Wert, der sich bei X = CH₂ für c ergibt, wenn

$$\varphi_{\text{CH}_2} = 110^\circ,$$

bei einer Fehlerbreite von $\pm 3^\circ$.

Wenn wir eine analoge Rechnung zur Ermittlung des Winkels an X = O anwenden, so ergibt sich: bei X = O und $n = 10$ beträgt die Ausbeute 36%. Durch Interpolation in die Ausbeutekurve ergibt sich für X = CH₂ eine 36-proz. Ausbeute, wenn $n = 8.5$ CH₂-Gruppen ist. Daraus ergibt sich für den Abstand c bei X = O

$$8.4 \times 10 / 8.5 = 9.88 \text{ \AA.}$$

Diesem Abstand entspricht gemäß Abbild. 3 und der Tafel ein Bindungswinkel von 133° am Zentral-O-Atom. Zu dem endgültigen Wert dieses Winkels ist noch folgendes zu betrachten. Bei der Synthese großer Ringsysteme hat sich gezeigt, daß in gewissen Fällen abstoßende Kräfte verschiedener Gruppen des gleichen Moleküls sich stark äußern und dadurch Ringschlüsse stark erschweren können. Dies läßt sich, wie es als erster Stoll⁵⁾ tat, an Modellen leicht demonstrieren. Aus Modellbetrachtungen an den vorliegenden Systemen ergibt sich zwar, daß gerade hier infolge des gewinkelten Aufbaus solchen Effekten wenig Einfluß zukommt. Es ist aber ohne weiteres ersichtlich, daß die Benzolkerne der [CH₂]_n-Kette um so näher kommen, je größer φ_x wird. Wenn sich auch dieser Effekt beim Übergang von $\varphi = 110^\circ$ zu 130° nicht wesentlich ändert, so doch in dem Sinne, daß der intramolekulare Ringschluß bei X = O gegenüber X = CH₂ auch bei gleichem Verhältnis von Brückenlänge zu c ein wenig erschwert wird. Weiterhin ist noch zu bedenken, daß nach W. Kuhn der wahrscheinlichste Wert für den Abstand der Enden einer Paraffinkette voneinander nicht linear mit der Gliederzahl ansteigt. Das bedeutet in der Rechnung, daß der Faktor 10/8.5 um einen geringen Betrag kleiner anzusetzen ist. Aus den beiden erwähnten Gründen ergibt sich, daß der Wert 133° zweifellos als maximal anzusprechen ist. Deshalb soll ihm die etwas größere Fehlerbreite $\pm 4^\circ$ und zwar nach unten hin, zuerteilt werden. Das ergibt mit hinreichender Zuverlässigkeit den Wert

$$\varphi_0 = 129 \pm 4^\circ.$$

Hiermit sind erstmalig Valenzwinkel in offenen Verbindungen auf synthetischem Wege bestimmt. Solche Bestimmungen auf Grund chemischer Verfahren scheinen sehr erwünscht, weil sie gestatten, die bisher lediglich mittels einer Reihe physikalischer Methoden ermittelten Winkelwerte zu kontrollieren.

Anfechtbar erscheinen vor allem eine Reihe von Werten, die aus der Bestimmung elektrischer Momente nach dem Prinzip der Vektoraddition errechnet sind; ihnen hat der Chemiker schon deshalb ein großes Mißtrauen entgegengebracht, weil von den verschiedenen Autoren die abweichendsten

⁵⁾ Helv. chim. Acta **13**, 1185 [1930].

Angaben gemacht wurden. Auch die gleichen Autoren korrigierten zumeist im Laufe einer Gruppe von Untersuchungen jeweils frühere Angaben, im allgemeinen nach kleineren Werten hin. Auf eine lange Aufzählung an dieser Stelle sei verzichtet. Betrachten wir indessen die neueren, mit großer Gewissenhaftigkeit von Sutton und Hampson⁶⁾ aus elektrischen Momenten abgeleiteten Werte

$$\begin{aligned}\varphi_0 \text{ im Diphenyläther} &= 128 \pm 4^\circ \\ \varphi_0 \text{ im Diphenylsulfid} &= 113 \pm 3^\circ,\end{aligned}$$

so überrascht die gute Übereinstimmung mit unseren auf ganz anderem Wege ermittelten Werten. Demnach darf doch der Valenzwinkelbestimmung aus zuverlässig gemessenen elektrischen Momenten, soweit diese sorgfältig diskutiert sind, zum Zwecke der Orientierung Vertrauen seitens der Chemiker entgegengebracht werden.

Für den Wert von φ_0 im Diphenyläther im Dampfzustande finden Coop und Sutton⁷⁾ $124^\circ \pm 5^\circ$, also keine große Abweichung. Auffallend niedrig erscheint dagegen der durch Elektronen-Interferenzen ermittelte O-Winkel $118 \pm 3^\circ$ im 4,4'-Dijod-diphenyläther⁸⁾. Daß die schweren *p*-Substituenten eine Verkleinerung des Winkels verursachen, scheint schwer verständlich. Sollte dieser Wert zuverlässig sein, so könnte er darauf deuten, daß im gelösten Zustand (also bei Dipolmomentmessung in Lösung und bei Ringschlußversuchen) durch Einwirkung des Lösungsmittels eine zusätzliche Winkelspreizung erfolgt; dafür würde schon der etwas kleinere Winkel am O im Diphenyläther bei der Momentbestimmung im Gaszustand sprechen. Wenn auch das vorliegende Versuchsmaterial noch nicht ausreicht, um endgültige Aussagen über diese Verhältnisse zu machen, so möge doch der exakten Definition halber betont sein, daß wirklich isolierte Moleküle nur in verdünnten Gasen vorliegen.

Was die Abhängigkeit der Valenzwinkel von den Substituenten betrifft, so wurden bereits für das Schwefelatom in der vorhergehenden Arbeit einige Werte zusammengefaßt, aus denen hervorgeht, daß die Spreizung mit der Größe der Substituenten wächst. Beim Sauerstoffatom ist, ganz im Sinne der Überlegungen von Stuart⁹⁾, der Spreizungseffekt noch größer, weil sich die gegenseitige Abstoßung der Substituenten infolge ihrer engeren Bindung an den Sauerstoff noch stärker äußern kann. So wird schon im Wasser der nach Slater und Pauling „natürliche“ O-Winkel von 90° auf 105° ¹⁰⁾ gespreizt, im Dimethyläther und Cl_2O beträgt er bereits $111^\circ \pm 4^\circ$, bzw. $\pm 2^\circ$ ¹¹⁾, um bei der Substitution durch Phenylkerne gemäß den bereits erwähnten Ergebnissen auf 120 bis 130° anzusteigen.

Für die CH_2 -Gruppe dagegen zeigt sich nach unserem Ergebnis¹²⁾ der Tetraederwinkel selbst bei Substitution durch Benzolkerne unverändert erhalten. Es ist daraus zu schließen, daß die Einbeziehung der Wasserstoffatome (erst recht natürlich anderer Substituenten) in die Elektronenhülle des

⁶⁾ Trans. Faraday Soc. **31**, 945 [1935]. ⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **1938**, 1869.

⁸⁾ Maxwell, Hendricks u. Mosley, Journ. chem. Physics **3**, 699 [1935].

⁹⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] **36**, 155 [1937].

¹⁰⁾ Mecke, Freudenberg, Baumann, Ztschr. Physik **81**, 313, 445, 465 [1933].

¹¹⁾ Sutton u. Brockway, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 473 [1935].

¹²⁾ Dem aus dem elektrischen Moment für Diphenylmethan von Hampson, Farmer und Sutton, Proc. Roy. Soc. London A. **143**, 147 [1934] abgeleiteten Winkel von $115^\circ \pm 5^\circ$ an der CH_2 -Gruppe ist nicht allzu viel Wert beizulegen, da in dieser Arbeit für φ_0 im Diphenyläther $142 \pm 8^\circ$ angegeben wird.

C-Atoms einer Spreizung des Winkels zwischen den übrigen Bindungen entgegen wirkt. Die Neigung zur Spreizung scheint besonders bei Atomen mit einsamen Elektronenpaaren wie Äthersauerstoff und -Schwefel ausgeprägt zu sein. Nun sind gerade bei der Verknüpfung derartiger Atome mit aromatischen Kernen elektromere Verschiebungen möglich. Sutton und Hampson⁶⁾ sowie Eistert¹³⁾ halten deshalb für wahrscheinlich, daß die Spreizung des O- und S-Winkels mit dem mesomeren Zwischenzustand verbunden ist. Demgegenüber ist immerhin einzuwenden, daß Spreizungen auch schon bei Substitution durch Wasserstoff oder aliphatische Reste abgestuft auftreten. Vorerst erscheint deshalb u. E. die Stuartsche Erklärung der Spreizung durch Abstoßungskräfte der Substituenten aufeinander ausreichend. Zweifellos könnten sich darüber noch Mesomerie-Effekte lagern. Wir sind bemüht, noch weiteres experimentelles Material beizubringen, um die interessante Frage einer Beeinflussung der Struktur durch Übergänge zwischen elektrischeren Grenzzuständen zu klären.

Zum Schluß ist es uns eine angenehme Pflicht, dem Institutsdirektor, Hrn. Prof. Dr. P. A. Thiessen für seine rege Anteilnahme und Unterstützung der vorangehenden Arbeiten sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Hilfsmitteln zu danken.

153. Géza Zemplén und Rezső Bognár: Synthese der Ruberythrinsäure, des Hauptglykosids der Krappwurzel*).

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

(Eingegangen am 22. März 1939.)

Die Gegenwart eines Alizaringlykosids in der Krappwurzel wurde zuerst von Schunck¹⁾ nachgewiesen, jedoch konnte damals die Säure noch nicht in Krystallen gewonnen werden. Einige Jahre später isolierte Rochleder²⁾ das Glykosid in reinem Zustande. Die Untersuchungen von Graebe und Liebermann³⁾, dann Liebermann und Bergami⁴⁾, führten zu dem Schluß, daß die aus frischen Krappwurzeln darstellbare Ruberythrinsäure bei der Spaltung mit Säuren außer Alizarin 2 Mol. Glucose ergibt, und daß diese beiden Glucosereste ursprünglich in Form einer Biose in dem Glykosid gebunden sein müssen. Da für eine in Gemeinschaft mit Alex. Müller geplante erneute Untersuchung der Ruberythrinsäure nach neueren Methoden keine frischen, echten Krappwurzeln beschafft werden konnten, haben wir schon in früheren Arbeiten ihre Synthese versucht. Durch Ausarbeitung des Verfahrens von Takahashi⁵⁾ mit Chinolin und Silberoxyd stellten wir das β -2-Alizarin-cellobiosid und β -2-Alizarin-gentio-biosid nebst Derivaten dar. Keines der beiden Bioside war jedoch mit

¹³⁾ Fußnote bei Lüttringhaus, A. 528, 230 [1937], sowie „Tautomerie und Mesomerie“, Stuttgart 1938, S. 100.

*) Wir sind Hrn. Dozenten Alex. Müller sehr dankbar für die Ausführung zahlreicher Versuche zur Synthese der Ruberythrinsäure aus Acetobromprimverose und Alizarin nach dem Chinolin-Silberoxyd-Verfahren, die leider nicht zum Ziele führten. Ebensowenig konnte er das Triacetyl-alizaringlykosid nach der Silberoxydmethode mit Acetobromxylose kuppeln. ¹⁾ A. 66, 176 [1847].

²⁾ A. 80, 324 [1851]. ³⁾ A. Spl. Bd. 7, 296 [1870]. ⁴⁾ B. 20, 2741 [1887].

⁵⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 1925, Nr. 525, 4 (C. 1926 I, 1646).