

Pentadecen-(1)³⁴): Nach Grignard aus Dodecylchlorid und Allylbromid hergestellt. Nach Zugabe des Allylbromids fiel ein in Äther unlöslicher Niederschlag aus, während bei Verwendung von Alkylbromid und Allylbromid sich zwei ineinander unlösliche Schichten bilden. Das Pentadecen zeigte folgende Kennzahlen: d_{20} 0.7769; n_D^{20} 1.4393; Schmp. —3.8°; J.Z. 120, ber. 120.6.

70 g Pentadecen-(1) wurden bei 0° in Pentanlösung ozonisiert. 88 g Ozonid. Aufarbeitung wie üblich³⁵): 1.8 g Öl (2.5%), 70.6 g farblose Rohmyristinsäure (= 95.5% d. Th., ber. auf Pentadecen). S.Z. 247, ber. 246, Schmp. 52.8°. 65 g Rohsäure wurden bei 2.5 mm mit einer kleinen Kolonne rasch rektifiziert. Von 158—163° wurden 2.8 g mit der S.Z. 249 erhalten. Die folgenden Fraktionen gingen alle bei 163° über (S.Z. 246), zusammen 54.3 g. Schmp. der vereinigten Fraktionen 53.8°³⁶). Rückstand 5.1 g, S.Z. 240, das sind noch 4.9 g Myristinsäure. Es ergaben sich so etwa 0.5 g Tridecylsäure und 61.5 g Myristinsäure.

Bei der Ozonidspaltung entstanden insgesamt 72 ccm Wasserstoff, 15 ccm Kohlenoxyd und kein Methan.

Undecylensäurespaltung: 100 g Undecylensäure wurden bei 0° in Chloroformlösung ozonisiert. Nach Abdestillieren des Chloroforms wurde das Ozonid in heißes Wasser getropft, um die Reste des Chloroforms zu entfernen. Das durch Natronlauge in Lösung gebrachte Undecylensäureozonid wurde, wie üblich, in die alkalische 95° heiße Silberoxydsuspension eingetrofft.

Nach der Aufarbeitung erhielt man 103 g Sebacinsäure, die nach Krystallisation aus heißem Wasser bei 134° schmolz³⁷). Ausbeute 93% d. Theorie.

91. Burckhardt Helferich und Johanna Werner: Propinol- β -*D*-glucosid.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 3. Mai 1943.)

Vor einiger Zeit wurde die eigentümliche Beobachtung gemacht, daß bei Gegenwart von [β , γ -Dibrom-propyl]- β -*D*-glucosid oder Bromallyl- β -*D*-glucosid (I) die Reduktion Fehlingscher Lösung durch Traubenzucker ausbleibt, genauer gesagt, in der üblichen Weise nicht sichtbar wird¹). Es wurde als Grund dafür damals die Entstehung eines Propinol- β -*D*-glucosids in der alkalischen Lösung angenommen.

Diese Annahme ist in der vorliegenden Arbeit durch die Herstellung des Propinol- β -*D*-glucosids geprüft und bestätigt worden.

Bromallyl- β -*D*-glucosid (I) spaltet in alkalischer Lösung Bromwasserstoff ab, ohne daß die Glucosidbindung dabei zerstört wird. Das entstandene Propinol- β -*D*-glucosid (II) läßt sich als Tetra-acetyl-Derivat in

³⁴) Vergl. A. W. Schmidt, B. **74**, 1313 [1941]; H. Suida u. F. Drahowzal, B. **75**, 991 [1942].

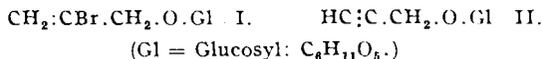
³⁵) Auch hier wurde statt Natronlauge Kalilauge zur Neutralisation verwendet.

³⁶) Vergl. Krafft, B. **15**, 1724 [1882]; Partheil Ferié Ar. **241**, 556 [1903]; Levene u. West, Journ. biol. Chem. **18**, 466 [1913].

³⁷) Vergl. Voerman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **23**, 272 [1904].

¹) B. Helferich u. J. Goerdeler, B. **73**, 538 [1940].

brauchbarer Ausbeute isolieren und nach Abspaltung der Acetyle in freiem Zustand als kristalline Verbindung gewinnen.



Das Glucosid reduziert Fehlingsche Lösung nicht, ist also gegen Alkali auch in der Siedehitze beständig. Durch Säuren wird es in der Hitze gespalten und reduziert dann Fehlingsche Lösung. Das intakte Glucosid verhindert die Fällung von CuOH , z. B. bei der Reduktion von Traubenzucker durch Fehlingsche Lösung, durch die Bildung eines in Wasser zunächst löslichen CuI -Salzes. Dies wird verursacht durch die Anwesenheit eines Acetylen-Wasserstoffes im Glucosid.

Durch Süßmandel-Emulsin wird das Glucosid normal, wenn auch nicht sehr rasch gespalten. Gegen eine Fermentlösung vom β -Glucosidase-Wert 1 zeigt es unter den üblichen Bedingungen²⁾ etwa die Wertigkeit 0.01. Die Spaltung wurde dabei polarimetrisch bestimmt. Eine mittels hochwertigen Süßmandel-Emulsins fast völlig gespaltene Lösung von 0.3 g Propinol- β -*d*-glucosid ergab mit CuCl in ammoniakalischer Lösung den für freies Propinol charakteristischen Niederschlag des CuI -Salzes von Propinol³⁾.

Wie beim freien Propinol tritt auch beim Propinol-glucosid die Entfärbung von Brom in Eisessig erst beim gelinden Erwärmen ein.

Vielleicht läßt sich das Glucosid zu Polymerisations- und Kondensationsreaktionen verwenden.

Beschreibung der Versuche.

Tetra-acetyl-propinol- β -*d*-glucosid: 5g Monobromallyl- β -*d*-glucosid⁴⁾ (I) werden mit 660 ccm Kaliumalkoholat — hergestellt durch Auflösen von 2.8 g Kalium unter Eiskühlung in 700 ccm absol. Alkohol — unter Ausschluß von Sauerstoff (durch trocknen Stickstoff) 12—14 Stdn. rückgekocht. (In besonderen Versuchen wurde durch Titration des jeweils abgespaltenen HBr [argentometrisch] festgestellt, daß die Abspaltung des HBr erst nach dieser Zeit vollständig ist.) Die blaßgelbliche Lösung wird mit H_2SO_4 gegen Phenolphthalein neutralisiert. Unter Zusatz von Kohle wird vom K_2SO_4 abgesaugt, durch wenige Tropfen Alkali die Lösung deutlich alkalisch gemacht, im Vak. zur Sirupdicke eingedampft und der Rückstand im Exsiccator erst über KOH , dann über P_2O_5 getrocknet. Die Trennung des Glucosids von dem im Sirup noch vorhandenen KBr gelingt am besten durch Acetylierung. Dazu wird der Rückstand zunächst mit 60 ccm absol. Alkohol extrahiert, von den zurückbleibenden Salzen abgesaugt (Kohle), die Lösung im Vak. zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einem Gemisch von je 27.5 ccm Pyridin und Essigsäureanhydrid aufgenommen und etwa 15 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt. Die noch vorhandenen Salze bleiben dabei ungelöst und werden, bei dem dann folgenden Zusatz von Wasser (Kühlung mit Eis-Kochsalz) bis zur eben beginnenden Trübung, aufgelöst. Hat man Impfkristalle zur Verfügung, so impft man nach Zusatz von etwa 50 ccm Wasser und fügt in dem

²⁾ z. B. B. 74, 1797 [1941].

³⁾ L. Henry, B. 5, 571 [1872].

⁴⁾ E. Fischer, Ztschr. physiol. Chem. 108, 6 [1920].

Maße wie die Krystallisation fortschreitet nach und nach noch weitere 200 ccm Wasser zu. Ein zunächst öliges Ausfallen der Substanz ist zu vermeiden. Tritt es doch ein, so wird es durch Zusatz einiger Tropfen Pyridin rückgängig gemacht. Ausb. an krystallinem Tetra-acetyl-glucosid 3.5 g d. i. mehr als 50 % d. Theorie. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in 2—3 Vol.-Thn. warmem Benzol gelöst, die Lösung mit Kohle geklärt und durch Zusatz etwa des 3- bis 4-fachen Volumens von heißem Ligroin und Abkühlen ausgefällt. Nach 4-maligem Umkrystallisieren bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 117—118°. Die Verbindung zeigt im allgemeinen die Löslichkeit der Acetylzucker. Nur ist sie in heißem Wasser reichlicher löslich, aus dem sie beim Abkühlen ebenfalls wieder auskrystallisiert. Fehlingsche Lösung wird erst nach Hydrolyse mit Säuren reduziert. Die entstandene Dreifachbindung zeigt wenig Neigung zur Addition. Brom wird bei Zimmertemperatur nicht angelagert.

$$[\alpha]_D^{25} : -2.04^{\circ} \times 4.3210 / 0.1346 \times 1 \times 1.469 = -44.6^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

$C_{17}H_{22}O_{10}$ (386.16).

Ber. C 52.90, H 5.70, Acetyl 44.6.

Gef. „ 52.87, „ 5.65, „ 45.1 (nach Freudenberg-Bredereck⁵⁾).

Mol.-Gew.-Best.⁶⁾: 0.267 mg Sbst. in 2.540 mg Campher: Δ : 8.80°.

Ber. Mol.-Gew. 386.16. Gef. Mol.-Gew. 478.

Propinol- β -*d*-glucosid (II): Zur Abspaltung der Acetylene wird eine Lösung von 0.5 g der Acetylverbindung in 40 ccm absol. Alkohol in der Wärme hergestellt, auf Zimmertemp. abgekühlt, mit 20.00 ccm *n*-NaOH (wäbr.) versetzt, 15 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt und durch Zusatz von 19.80 ccm *n*-H₂SO₄ die Natronlauge fast neutralisiert. Die Lösung wird im Vak. zur Trockne verdampft, der Rückstand nach gutem Trocknen über KOH portionsweise mit im ganzen 50 ccm absol. Alkohol extrahiert, die vereinigten Auszüge über Kohle filtriert und wiederum im Vak. zur Trockne verdampft.. Bei Anwendung reinen Ausgangsmaterials beginnt nach einigen Stdn. der Rückstand spontan zu krystallisieren. Besser ist es, den noch amorphen Rückstand in absol. Essigester heiß zu lösen und diese Lösung im Vak. auf etwa 5 ccm einzudampfen. Dabei krystallisiert das Glucosid aus. Es wird durch mehrfaches Umkrystallisieren aus wenig Essigester gereinigt. Ausb. an reiner Substanz 0.2 g, d. i. etwa 80 % d. Theorie. Schmp. 109—111°. Zunächst fast geschmacklos, aber mit bitterem Nachgeschmack; leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin, schwerer in Essigester, sehr schwer in Aether und so gut wie unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther.

$$[\alpha]_D^{25} : -2.41^{\circ} \times 3.0348 / 0.0953 \times 1 \times 1.01 = -76.6^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

$C_9H_{14}O_6$ (218.20). Ber. C 49.6, H 6.40. Gef. C 49.37, H 6.09.

0.1571 g Sbst. in 14.93 ccm H₂O; Δ = 0.110°.

Ber. Mol.-Gew. 218.20. Gef. Mol.-Gew. 178.

Die Acetylierung mit Pyridin-Essigsäureanhydrid führt zur Tetra-acetylverbindung zurück.

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 45, 241 [1932].

⁶⁾ K. Rast, B. 55, 1051, 3727 [1922].