

Polymerisation des Isoprens mit Clarit bei höherer Temperatur.

50 g Isopren wurden mit 10 g Clarit-Spezial im Rohr unter CO_2 17 Stdn. auf 100° erhitzt, dann innerhalb 6 Stdn. die Temp. gesteigert und 18 Stdn. auf 200° gehalten. Nach dem Auswaschen des Katalysators mit Äther lag ein braunes Öl von blaugrüner Fluoreszenz vor, das neben seinem Aussehen auch im Geruch einem Schmieröl glich. Ausb. 46 g. Es nahm in Äther-Eisessig (3:1) mit PtO_2 keinen Wasserstoff auf. Durch Destillation wurden aus 20 g dieses Polymerisationsgemisches zwei Fraktionen gewonnen:

A I 45— $100^\circ/1.5$ mm 2.5 g,

A II 130— $155^\circ/1.5$ mm 4.7 g.

A I ergab nach der Destillation im Widmer-Kölbchen unter Stickstoff folgende Fraktionen:

B I 40— $65^\circ/11$ mm 0.3 g,

B II 70— $80-92-95^\circ/11$ mm 0.65 g,

B III 100— $102-103^\circ/11$ mm 0.5 g. $n_D^{20.5}$ 1.4803. $d_4^{20.5}$ 0.8614.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}$ (206.2). Ber. C 87.31, H 12.69. Gef. C 87.28, H 12.93.

B IV 110— $112-115^\circ/11$ mm 1.0 g. $n_D^{20.5}$ 1.4896. $d_4^{20.5}$ 0.8785.

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ (272.26). Ber. C 88.15, H 11.85, Mol.-Refr. (\bar{v}_4) 90.36.
Gef. „ 87.94, 87.73, „ 11.87, 12.04, Mol.-Refr. 89.54.

A II ließ sich durch Fraktionieren folgendermaßen aufteilen:

C I 120— $131^\circ/0.3$ mm,

C II 131— $133-134-136^\circ/0.3$ mm 21.2 g. n_D^{20} 1.5058. d_4^{20} 0.9095.

$(\text{C}_6\text{H}_8)_x$. Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 87.62, 87.51, H 12.11, 11.81.

C III 148— $150^\circ/0.3$ mm 0.9 g. n_D^{20} 1.5158. d_4^{20} 0.9294.

$(\text{C}_6\text{H}_8)_x$. Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 87.78, 87.55, H 12.00, 12.30.

Als Destillationsrückstand blieb eine dunkle, feste, in Benzol lösliche Masse zurück.

Der I. G. Farbenindustrie, Hauptlaborat. Ludwigshafen/Rh., verdanken wir die Überlassung von Isopren. Die Süd-Chemie A.-G., München stellte uns freundlicherweise Clarit zur Verfügung.

189. Géza Zemplén, ¹⁾Rezső Bognár und Sándor Morvay: Synthese von zwei Glucosiden des Salireposls.

[Aus dem organ.-chem. Institut d. technischen Universität Budapest.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1943.)

Aus der Rinde der Mattenweide (*Salix repens* L.) isolierte Wattiez¹⁾ im Jahre 1931 neben dem altbekannten Salicin ein neues Glucosid, das er Salireposid nannte. Bei der Säurespaltung ergab dieses Glucosid neben Glucose und Benzoesäure ein zur näheren Untersuchung unbrauchbares Harz. Mit Emulsin konnte das amorphe braune Aglykon ohne Polymerisation gewonnen werden. Es reduzierte Fehlingsche Lösung und wandelte sich mit verdünnter Schwefelsäure in ein polymeres Harz um. Aus diesen Ergebnissen zog er den Schluß, daß in dem Salireposid eine benzoyleierte Glucose mit einem empfindlichen Phenol glykosidisch gebunden ist. 4 Jahre später untersuchte J. Rabaté²⁾ das Salireposid näher. Er verseifte das Glucosid zum debenzoylierten

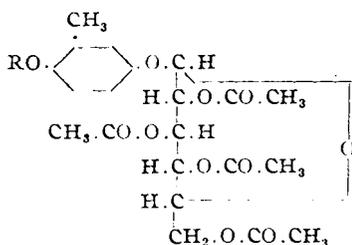
¹⁾ Bull. Soc. Chim. biol. **13**, 658 [1931].

²⁾ Bull. Soc. Chim. biol. **17**, 328 [1935].

Sutcliffe und Todd⁷⁾ gewannen. Durch Bromierung und nachfolgendes Kochen mit Silberacetat in Essigsäureanhydrid erhielten wir das 1-Acetyl-2.5-dibenzoyl-salirepol (VII).

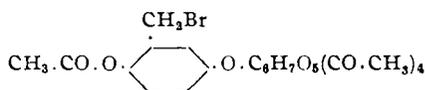
Aus dieser Verbindung konnten wir das freie Salirepol in reinem Zustand wegen seiner großen Empfindlichkeit gegen Säuren und Lauge einstweilen nicht isolieren.

Jetzt gingen wir zur Darstellung der Salirepolglucoside über. Toluhydrochinon läßt sich durch Acetobromglucose weder mit Chinolin und Silberoxyd, noch mit *p*-Toluolsulfonsäure in brauchbare Verbindungen überführen. Die alkalische Kupplung in Acetonlösung mißlang ebenfalls. Dagegen konnten wir in Ätherlösung in Gegenwart von wäßrigem Alkali im Wasserstoffstrom nach Mannich⁸⁾ das Tetraacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(5) (VIII) darstellen.



VIII, R=H: Tetraacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(5).

IX=VIII, jedoch R=CO.CH₃,
X=VIII, jedoch R=CO.C₆H₅,
XI=VIII, jedoch R=CH₃.



XII, ω-Brom-pentaacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(5).

XIII=XII, jedoch statt Br: O.CO.CH₃.

Die vollständige Acetylierung des Glucosids führte zu Pentaacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(5) (IX), die Benzoylierung zu 2-Benzoyl-tetraacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(5) (X) und die Methylierung mit Diazomethan zu 2-Methyl-tetraacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(5) (XI).

Bei der Bromierung des Pentaacetyl-glucosids erhielten wir das ω-Brom-pentaacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(5) (XII).

Letzteres führten wir mit Silberacetat in Hexaacetyl-salirepol-glucosid-(5) (XIII) über. Die schön krystallisierte Verbindung konnten wir einstweilen nicht zum krystallisierten freien Glucosid verseifen.

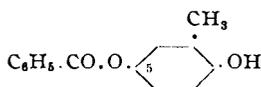
Zur Darstellung des isomeren Salirepolglucosids versuchten wir zunächst das nach Dimroth⁹⁾ erhaltene Monoacetyl-toluhydrochinon mit Acetobromglucose zu koppeln. Der Versuch führte nicht zum gewünschten Erfolg. Dagegen konnten wir das 5-Benzoyl-toluhydrochinon¹⁰⁾ (XIV) mit Acetobromglucose nach dem Chinolin + Silberoxyd-Verfahren in guter Ausbeute zu 5-Benzoyl-tetraacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(2) (XV) koppeln.

Nach Verseifung und Acetylierung erhielten wir die Pentaacetylverbindung XVI. Die Bromierung der Verbindung XV führte zu ω-Brom-5-benzoyl-tetraacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(2) (XVII), das mit

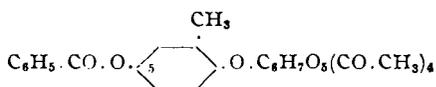
⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1940, 327.

⁸⁾ Arch. Pharmaz. 250, 547 [1912]. ⁹⁾ B. 72, 2051 [1938].

¹⁰⁾ Jacob, Sutcliffe u. Todd, Journ. chem. Soc. London 1940, 327; Bamberger, A. 390, 175 [1915].

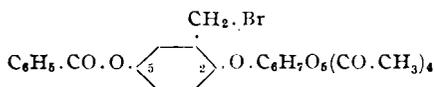


XIV, 5-Benzoyl-toluhydrochinon.



XV, 5-Benzoyl-tetraacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(2).

XVI = XV, jedoch statt Benzoyl: Acetyl.

XVII, ω -Brom-5-benzoyl-tetraacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(2).XVIII = XVII, jedoch statt Br: O.CO.CH₃.

XIX = XVIII, jedoch statt Benzoyl Acetyl.

Silberacetat in 1-Acetyl-5-benzoyl-tetraacetyl-salirepol-glucosid-(2) (XVIII) umgewandelt wurde.

Durch Verseifung und nachfolgende Acetylierung entstand das Hexaacetyl-salirepol-glucosid-(2) (XIX). Die Verseifung des Glucosids führte nicht zu einer krystallisierbaren Verbindung.

Die nachfolgende Tafel enthält die wichtigsten Verbindungen der beiden Glucosidreihen mit den entsprechenden Konstanten.

Verbindung	$[\alpha]_D$ in Chloro- form	Schmp.	Misch- schmp.
5-Benzoyl-tetraacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(2) (XV)	-17.5°	157°	
2-Benzoyl-tetraacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(5) (X)	-18.3°	135°	97°
Pentaacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(2) (XVI)	-24.4°	115°	
Pentaacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(5) (IX)	-23.1°	107°	90°
Hexaacetyl-salirepol-glucosid-(2) (XIII)	-25.5°	117°	
Hexaacetyl-salirepol-glucosid-(5) (XIX)	-15.96°	100°	92°

Da Rabaté keine Derivate des Salirepol-glucosids dargestellt hatte, so können wir einstweilen nicht entscheiden, welche der beiden von uns synthetisch gewonnenen Glucoside aus dem natürlichen Salireposid durch Entbenzoyleierung entstanden ist.

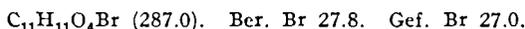
Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Monoacetyl-toluhydrochinon: Zu 2.2 g Toluhydrochinon in 8 ccm Pyridin werden unter Eiskühlung und Schütteln langsam in kleinen Anteilen 1.6 ccm Acetylchlorid zugesetzt, dann 3 Stdn. im Eisschrank aufbewahrt. Nach Verdampfen des Pyridins im Vak. wird der ölige Rückstand in 50 ccm Wasser aufgenommen. Das Diacetyl-toluhydrochinon scheidet sich aus, während die Monoacetylverbindung in Lösung bleibt. Sie wird mit Chloroform extrahiert, mit Chlorcalcium getrocknet, das Lösungsmittel im Vak. verdampft und der Rückstand aus Petroläther krystallisiert: 0.9 g (30.6% d. Th.). Schmp. 92° (Lit.¹¹⁾ 92°).

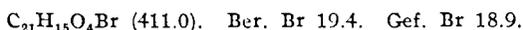
¹¹⁾ M. Schmid, Monatsh. Chem. **32**, 437 [1911].

ω -Brom-diacetyl-toluhydrochinon (V): 1.04 g (0.005 Mol) Diacetyl-toluhydrochinon in 25 ccm absol. Chloroform werden mit 20 ccm einer 4-proz. Brom-Lösung in Chloroform (= 0.005 Mol) versetzt und bei Zimmertemp. mit einer Quarzquecksilberlampe bestrahlt. Nach $2\frac{1}{4}$ Stdn. ist die Lösung nahezu entfärbt. Sie wird mit Natriumthiosulfatlösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, im Vak. verdampft, der Rückstand in Methanol aufgenommen und wiederum verdampft. Aus 2 ccm Methanol wiederholt umkrystallisiert: 0.4 g farblose Nadeln. Schmp. 107°. Leicht zersetzlich, kann im Vakuumexsiccator nur einige Tage unverändert aufbewahrt werden.



2.5-Dibenzoyl-toluhydrochinon ($\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4$) (IVa): Zu 5g Toluhydrochinon in 50 ccm Pyridin werden unter Eiskühlung und Schütteln in kleinen Anteilen 9.6 ccm Benzoylchlorid zugesetzt. Nach 12 Stdn. wird das Reaktionsgemisch in 500 ccm Wasser, das 50 g Schwefelsäure enthält, eingerührt, wobei ein bald erstarrender Niederschlag ausfällt. Dieser wird in Äther gelöst, mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther verdampft. Rückstand aus 450 ccm heißem Methanol umkrystallisiert: 11 g (82.7% d. Th.). Schmp. 122° (Lit.¹²) 122°.

ω -Brom-2.5-dibenzoyl-toluhydrochinon: 6.64 g 2.5-Dibenzoyl-toluhydrochinon in 100 ccm absol. Chloroform werden mit 80 ccm einer 4-proz. Lösung von Brom in Chloroform versetzt und wie bei ω -Brom-diacetyl-toluhydrochinon beschrieben, bromiert. Die Reaktion ist in $2\frac{1}{2}$ Stdn. beendet. Aus 750 ccm heißem Methanol umkrystallisiert: 4.9 g. Schmp. 126.5°, nach wiederholtem Umlösen aus heißem Methanol 133°.



1-Acetyl-2.5-dibenzoyl-salirepol (VII): 4 g ω -Brom-2.5-dibenzoyl-toluhydrochinon werden in 40 ccm Essigsäureanhydrid mit 4 g Silberacetat 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, dann 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht und nach dem Abkühlen in 240 ccm Wasser gegossen. Nach 12 Stdn. wird der Niederschlag abgesaugt und mit Chloroform ausgelaut, dann die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, im Vak. eingedampft und nach Zugabe von Methanol wiederum verdampft. Rückstand wiederholt aus 100 ccm heißem Methanol umkrystallisiert: 2.1 g (60% d. Th.). Schmp. 115.5°.

Tetraacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(5) (VIII): Zu 14.66 g (0.12 Mol) Toluhydrochinon und 24.60 g (0.06 Mol) Acetobromglucose in 200 ccm Äther werden 60 ccm Wasser zugesetzt und die Luft aus dem Gefäß mit Wasserstoff verdrängt, dann 120 ccm *n*-NaOH zugesetzt und auf der Maschine im Wasserstoffstrom geschüttelt. Nach 8, 24 und 32 Stdn. werden je 60—80 ccm der *n*-NaOH nachgefüllt. Nach 48 Stdn. wird das Reaktionsgemisch mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, die hellgelbe Ätherschicht von der hellbraunen wäßr. Lösung abgetrennt und die wäßr. Lösung noch 2-mal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther verdampft. Der Rückstand wird mit 20 ccm Chloroform tüchtig durchgearbeitet, nach 3 Stdn. abgesaugt und mit Chloroform gewaschen. Die Chloroformlösung wird mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, dann im Vak. verdampft und, mit Alkohol benetzt,

¹²) Jacob, Sutcliffe u. Todd, s. Fußn. 10.

wiederholt verdampft. Der Rückstand wird aus 20 ccm Alkohol + 80 ccm Wasser in Gegenwart von Kohle umkrystallisiert. Nach nochmaligem Umlösen steigt der Schmelzpunkt von 128.5° nicht mehr. 1.8 g Krystalle (6.7% d. Th.). $[\alpha]_D^{20}$: $-0.26^\circ \times 5/0.634 = -20.5^\circ$ (in Chloroform).

Reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Nach der Säurehydrolyse erhält man Reduktionswerte, die auf eine Monoglucosid stimmen.

Pentaacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(5) (IX): 0.5 g der Tetraacetylverbindung werden mit 3 ccm Essigsäureanhydrid und 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, dann in 20 ccm Wasser gegossen. Nach 12 Stdn. wird abgesaugt und aus 5 ccm Methanol + 1 ccm Wasser umkrystallisiert. Nach der zweiten Krystallisation erhält man farblose Prismen vom Schmp. 107°. $[\alpha]_D^{20}$: $-0.28^\circ \times 5/0.1214 = -23.1^\circ$ (in Chloroform).

2-Benzoyl-tetraacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(5) (X): 0.2 g der Tetraacetyl-Verbindung werden in Gegenwart von Pyridin mit Benzoylchlorid behandelt. Nach zweimaligem Umlösen aus wäbr. Methanol farblose Prismen vom Schmp. 135°. $[\alpha]_D^{20}$: $-0.22 \times 5/0.0600 = -18.34^\circ$ (in Chloroform).

2-Methyl-tetraacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(5) (XI): 0.2 g Tetraacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(5) werden in 5 ccm Methanol gelöst und 20 ccm einer 2-proz. äther. Diazomethan-Lösung zugesetzt. Nach 12 Stdn. wird das Lösungsmittel im Vak. verdampft, dann werden wiederum 20 ccm der Diazomethanlösung zugesetzt. Am nächsten Tag wird im Vak. verdampft und der Rückstand 2-mal aus 50-proz. wäbr. Methanol umkrystallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 102°. $[\alpha]_D^{20}$: $-0.21 \times 5/0.0550 = -19.1^\circ$ (in Chloroform).

$C_{22}H_{28}O_{11}$ (466.3). Ber. CH_3O 6.62. Gef. CH_3O 6.54.

ω -Brom-toluhydrochinon-glucosid-(5)-pentaacetat (XII): 1 g Pentaacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(5) wird in 50 ccm absol. Chloroform gelöst und mit 16 ccm einer 2-proz. Lösung von Brom in Chloroform unter den oben angegebenen Bedingungen bromiert. Das erhaltene Öl wird in 10 ccm Äther gelöst und 90 ccm warmer Petroläther zugesetzt. Nach nochmaligem Umlösen erhält man Prismen vom Schmp. 92–94°. $[\alpha]_D^{19}$: $-0.21/\times 5/0.0668 = -16.5^\circ$ (in Chloroform).

$C_{23}H_{27}O_{12}Br$ (575.2). Ber. Br 13.9. Gef. Br 13.1.

Hexaacetyl-salirepol-glucosid-(5) (XIII): 1.5 g der vorangehenden Verbindung werden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid und 1.5 g Silberacetat 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht und nach dem Abkühlen mit 90 ccm Wasser versetzt. Nach 12 Stdn. wird abgesaugt, der Niederschlag mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, im Vak. eingedampft, durch Verdampfen mit Alkohol vom Chloroform völlig befreit und der Rückstand aus wäbr. Methanol krystallisiert. Nach nochmaligem Umlösen: 0.72 g farblose, kleine Prismen vom Schmp. 100°. $[\alpha]_D^{20}$: $-0.27 \times 5/0.0846 = -15.0^\circ$ (in Chloroform).

5-Benzoyl-tetraacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(2) (XV): 2.4 g Benzoyl-toluhydrochinon (0.019 Mol) und 4.5 g Acetobromglucose (0.011 Mol) in 9 ccm Chinolin werden mit 2.7 g aktiven Silberoxyd tüchtig durchgearbeitet. Nach einigen Minuten wird unter Erwärmung die

Masse dick. Nach 2-stdg. Stehenlassen wird mit 14 ccm Essigsäure verrührt und zentrifugiert. Die Lösung wird mit 30 ccm Alkohol verdünnt und in 300 ccm Wasser gegossen. Die halb feste Ausscheidung wird nach 12 Stdn. in Chloroform gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet, im Vak. eingedampft und durch Verdampfen mit Alkohol vom Chloroform völlig befreit. Der Rückstand wird 2-mal aus heißem Alkohol umkrystallisiert: 2.3 g lange, farblose Prismen, Schmp. 157°. Mit 2-Benzoyl-tetraacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(5) starke Schmp.-Erniedrigung. $[\alpha]_D^{25}$: $-0.26^\circ \times 5/0.0744 = -17.5^\circ$ (in Chloroform).

Vor der Hydrolyse reduziert die Verbindung Fehlingsche Lösung nicht.

Pentaacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(2) (XVI): 0.2 g XV werden in 4 ccm n_{10} -Natriummethylat-Methanol-Lösung gut verschlossen 24 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt. Nach dem Ansäuern wird im Vak. verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Benzoesäure ausgeäthert. Die wäßr. Lösung wird eingedampft. Der Rückstand zeigt keine Neigung zur Krystallisation. Deshalb wird er mit Pyridin und Essigsäureanhydrid bei Zimmertemp. vollständig acetyliert. Aus verd. Alkohol farblose, lange Prismen vom Schmp. 115°. Mit Pentaacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(5) starke Erniedrigung des Schmelzpunktes. $[\alpha]_D^{25}$: $-0.25 \times 5/0.0512 = -24.4^\circ$ (in Chloroform).

ω -Brom-5-benzoyl-tetraacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(2) (XVII): 1.01 g 5-Benzoyl-tetraacetyl-toluhydrochinon-glucosid-(2) werden in 50 ccm Chloroform mit 14.5 ccm 2-proz. Bromlösung in Chloroform unter den oben angegebenen Bedingungen bromiert. Die Reaktion ist in $1\frac{1}{2}$ Stdn. beendet. Nach zweimaligem Umlösen aus heißem Methanol 0.6 g farblose Stäbchen vom Schmp. 186°. $[\alpha]_D^{25}$: $+0.9^\circ \times 5/0.0326 = +13.8^\circ$ (in Chloroform).

$C_{28}H_{29}O_{12}Br$ (635.2). Ber. Br 12.5. Gef. Br 12.0.

1-Acetyl-5-benzoyl-tetraacetyl-salirepol-glucosid-(2) (XVIII): Die Umwandlung der vorangehenden Bromverbindung mit Essigsäureanhydrid und Silberacetat erfolgt wie diejenige des ω -Brom-2,5-dibenzoyl-toluhydrochinons. Nach zweimaligem Umlösen aus heißem Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 158°. $[\alpha]_D^{25}$: $-0.15^\circ \times 5/0.0630 = -11.9^\circ$ (in Chloroform).

Hexaacetyl-salirepol-glucosid-(2) (XIX): 0.2 g 5-Benzoyl-pentaacetyl-salirepol-glucosid-(2) werden mit 4 ccm n_{10} -Natriummethylat in Methanol verseift. Da das freie Glucosid nicht krystallisierte, wurde es mit Essigsäureanhydrid in Pyridin acetyliert. Aus verd. Methanol farblose Prismen, Schmp. 117°. $[\alpha]_D^{25}$: $-0.26^\circ \times 5/0.0510 = -25.5^\circ$ (in Chloroform).

Der Wissenschaftlichen Gesellschaft Széchenyi sprechen wir für die Gewährung von Mitteln unseren besten Dank aus.

190. Ernst Schaaf und Otto Reinhard: Über das adsorptive Verhalten von Aminosäuren.

[Aus dem Hygiene-Institut der Waffen-SS Berlin.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1943.)

Einige Veröffentlichungen in jüngster Zeit zeigen, daß auf dem Gebiete der adsorptiven Trennung von Aminosäuren-Gemischen wesentliche Fortschritte erzielt worden sind¹⁾. Die geschilderten Verfahren beruhen auf der Beobachtung, daß die Adsorbier-

¹⁾ Literatur s. Schramm u. Primosigh; B. 76, 373 [1943]; J. Wachtel u. H. Cassidy, Science [New York] (N. S.) 95, 233 [1942].