

Lactose- und Maltose- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptal-bis-thio- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-äther: Die Herstellung und Aufarbeitung erfolgte wie die der *n*-Hexyl-mercaptale. Die Ansätze wurden hier mit konz. Salzsäure-Zinkchlorid-Lösung gemacht.

Der Lactose- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptal-bis-thio- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-äther schmolz nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 137°; $[\alpha]_D^{25}$: +4.47° (*c* = 0.9 in Pyridin).

$C_{44}H_{56}O_8S_4$ (840.2) Ber. C 62.84 H 6.66 S 15.26 Gef. C 62.99 H 6.88 S 15.30

Die Additionsverbindung mit Quecksilber(II)-chlorid schmolz nach dem Umkristallisieren aus Dioxan + Äthanol bei 229° (Zers.).

$C_{44}H_{56}O_8S_4 \cdot 2HgCl_2$ (1383.2) Ber. S 9.27 Gef. S 9.12

Der Maltose- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-mercaptal-bis-thio- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-äther schmolz nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 148°; $[\alpha]_D^{25}$: +10.5° (*c* = 0.76 in Pyridin).

$C_{44}H_{56}O_8S_4$ (840.2) Ber. S 15.26 Gef. S 14.81

Die Additionsverbindung mit Quecksilber(II)-chlorid schmolz nach dem Umkristallisieren aus Dioxan + Äthanol bei 235° (Zers.).

$C_{44}H_{56}O_8S_4 \cdot 2HgCl_2$ (1383.2) Ber. S 9.27 Gef. S 8.78

145. Carl Heinz Brieskorn und Lilly Capuano: Der Chemismus der Farbreaktionen nach Liebermann und Salkowski bei Triterpenen und Sterinen

[Aus dem Institut für Galenische Pharmazie der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 12. Mai 1953)

Bei den Farbreaktionen nach Liebermann und Salkowski wird unter der wasserabspaltenden und isomerisierenden Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure ein konjugiertes Dien gebildet. Aus Ursolsäure entsteht dabei die bisher noch nicht beschriebene Ursadiencarbonsäure $C_{30}H_{46}O_2$, aus Cholesterin das bereits bekannte Bicholestadien. Werden an das Dien zwei Molekeln Schwefelsäure angelagert, dann bildet sich die rote Farbe der Salkowski-Reaktion. Wird die Konzentration der Schwefelsäure durch Verdünnungsmittel wie Essigsäureanhydrid, Eisessig, Essigester, *n*-Butanol herabgesetzt, so wird nur eine Molekel Schwefelsäure angelagert, und es erscheint die grüne Farbe der Liebermann-Reaktion. Die Auffindung von diesem Chemismus führte zu der Erkenntnis, daß beide Nachweisverfahren immer dann positiv ausfallen werden, wenn in einer Verbindung bereits zwei Doppelbindungen in Konjugation vorliegen oder sie sich unter der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure bilden können. Der Beweis dafür wurde durch Versuche an einschlägigen Stoffen erbracht.

Triterpene und Sterine geben für sich oder in Chloroform gelöst nach Zusatz von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure ein Farbspiel, das von Rot über Violett nach Grün wechselt. Diese Beobachtung wurde erstmals durch C. Liebermann¹⁾ gemacht und durch V. Storch, Th. Morawski²⁾, H. Burchard³⁾ und G. Denigès⁴⁾ genauer definiert. Die Re-

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 1804 [1885].

²⁾ Z. analyt. Chem. 28, 123 [1889]. ³⁾ C. 1890 I, 25.

⁴⁾ V. Grignard, G. Dupont u. R. Locquin, *Traité de Chimie Organique*, Bd. XVI, S. 853.

aktion eignet sich nicht nur zum empfindlichen qualitativen Nachweis der Triterpene und Sterine; sie läßt sich nach A. P. Kenny⁵⁾ auch colorimetrisch zur quantitativen Bestimmung von Cholesterin im Blut auswerten.

Über den Chemismus der Farb-Bildung liegen bisher noch keine übereinstimmenden Ergebnisse vor. H. Wieland und F. J. Weil⁶⁾ deuten ihn in Bezug auf die Sterine als Halochromie, die durch Addition von Schwefelsäure an ein ungesättigtes Keton bedingt sein soll. C. R. Noller, R. A. Smith, G. H. Harris u. J. W. Walker⁷⁾ bezweifeln, daß die Farbreaktion zwischen Thionylchlorid und Triterpenen — in Anwesenheit bestimmter Salze — halochromer Natur ist. W. Lange, R. G. Folzenlogen u. D. G. Kolp⁸⁾ erklären das Farbspiel, welches alle 3(β)-Oxy-en-(5)-Sterine mit Perchlorsäure oder Hexafluorphosphorsäure geben, durch die Bildung halochromer Salze an einer konjugierten Doppelbindung. H. Kägi und K. Miescher⁹⁾ machen für die Liebermann-Reaktion der Sterine die Seitenkette oder OH-Gruppe an C¹⁷ verantwortlich. L. Yoder¹⁰⁾ isolierte, vom Cholesterin ausgehend, das grüne Farbprodukt in Form eines schwerlöslichen Bariumsalzes, welches sich vom $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien ableiten soll. M. C. Nath, M. K. Chakraborty und S. R. Chowdhury¹¹⁾ isolierten das grüne Reaktionsprodukt ebenfalls über das Bariumsalz und beschrieben es als Sulfonsäure des $\Delta^{3,5}$ - oder $\Delta^{4,6}$ -Cholestadiens.

Durch die Beschäftigung mit Oxytriterpensäuren¹²⁾ veranlaßt, gingen wir bei unseren Untersuchungen nicht vom Cholesterin, sondern — was sich nachträglich als sehr glücklich erwies — von der Ursolsäure aus, die wir aus *Salvia triloba*¹³⁾ isolierten. Zunächst stellten wir fest, daß sich das Farbspiel aufteilen läßt, wenn man die Reihenfolge der Reagenzien wechselt. Werden Sterine oder Triterpene mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, dann bildet sich beim Cholesterin, dessen OH-Gruppe in β -Stellung zur Doppelbindung steht, sofort eine blutrote Färbung. Sie ist identisch mit derjenigen, welche bei der Reaktion nach Salkowski¹⁴⁾ auf Sterine entsteht. Ursolsäure gibt anfänglich nur eine gelbe, dann gelbrote und schließlich auch die blutrote Farbe, die wesentlich beständiger als die aus Cholesterin erhaltene ist. Wird zu den rotgefärbten Reaktionsgemischen Essigsäureanhydrid hinzugegeben, dann geht die Farbe über Violett und Blau in Grün über. Auf Zusatz von wenig Wasser verschwinden alle Färbungen, und es bildet sich ein farbloser, flockiger Niederschlag oder eine kolloidale Lösung.

Wir vermuteten, daß bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Ursolsäure (I) Wasser abgespalten wird und dabei eine Verbindung entsteht, welche keine alkoholische Gruppe an C² mehr, dafür aber zwei Doppelbindungen enthält. Diese Verbindung sollte aus noch näher zu besprechenden Gründen mit konz. Schwefelsäure die Rotfärbung geben. Tatsächlich gelang es, nach Zersetzung der rotgefärbten Flüssigkeit mittels Wassers eine blaß-

⁵⁾ Biochem. J. 52, 611 [1952]. ⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 3315 [1913].

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 64, 3047 [1942]. ⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 71, 1733 [1949].

⁹⁾ Helv. chim. Acta 22, 683 [1939]. ¹⁰⁾ J. biol. Chemistry 68, 821 [1926].

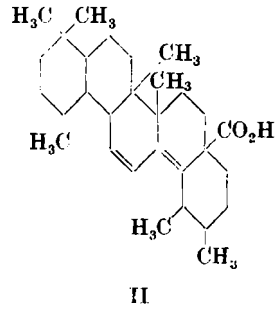
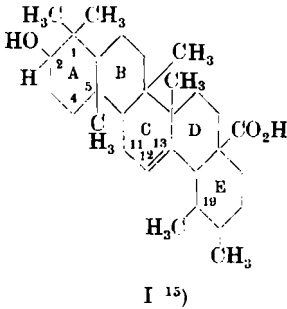
¹¹⁾ Nature [London] 157, 103 [1946].

¹²⁾ C. H. Brieskorn, M. Briner, L. Schlumprecht u. K. H. Eberhardt, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 285/57, 290 [1952]; C. H. Brieskorn u. K. H. Eberhardt, ebenda 286/58, 124 [1953].

¹³⁾ C. H. Brieskorn u. L. Schlumprecht, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 284/56, 239 [1951].

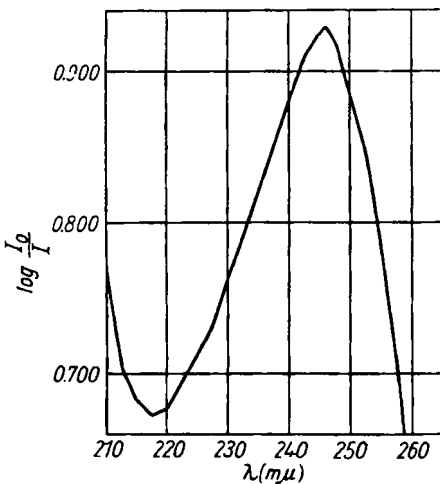
¹⁴⁾ Pfügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 6, 207 [1872].

gelb gefärbte Substanz zu isolieren, deren Analyse annähernd auf die Formel eines Wasserabspaltungsprodukts stimmte und die auf Zugabe von konz. Schwefelsäure sofort wieder die Rotfärbung ergab. Dieser Vorgang war



wiederholbar. Die blaßgelb gefärbte, aus Sphärokristallen bestehende Verbindung vom Schmp. 125° war in Äthanol, Aceton, Äther, Chloroform, Benzin und Benzol löslich. Sie ließ sich mit alkoholischer Kalilauge titrieren, ent-

hielt also noch die Carboxygruppe der Ursolsäure. Bei der Bromtitration war zwar nur eine Doppelbindung erfaßbar; wir vermuteten trotzdem das Vorliegen von zwei Doppelbindungen, da die Doppelbindung der Ursolsäure an C¹² infolge sterischer Hinderung durch die Methylgruppe an C¹⁹ bekanntlich reaktions-träge ist¹⁶⁾. Die intensive Rotfärbung, welche in Verbindung mit konz. Schwefelsäure eintrat, ließ außerdem vermuten, daß es sich um konjugierte Doppelbindungen handelte. Für diese Annahme sprach auch das starke Absorptionsmaximum bei 245.5 m μ im UV-Spektrum, das nach R. Woodward¹⁷⁾ auf ein heteroannellares konjugiertes Dien schließen läßt.



Abbild. UV-Absorption von Ursadiencarbonsäure (II) ($c = 0,153$ g/l, Mol.-Gew. 438; Lösungsmittel: Äthanol)¹⁸⁾

¹⁵⁾ O. Jeger, in L. Zechmeister, Fortschritte der Chemie org. Naturstoffe, S. 59, Wien 1950 (Springer-Verlag).

¹⁶⁾ O. Jeger, in L. Zechmeister, Fortschritte der Chemie org. Naturstoffe, S. 54, Wien 1950 (Springer-Verlag).

¹⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **64**, 72 [1942]; J. Chopin, Vortragsref. Angew. Chem. **65**, 213 [1953].

¹⁸⁾ Hrn. Dr. H. Civelekoglu, Institut für technische Chemie der Universität Istanbul, danken wir bestens für die Durchführung der Messung.

Zur Bildung dieses Systems mußte sich nicht nur die im Ring A der Ursolsäure bei der Wasserabspaltung neu gebildete Doppelbindung nach C¹¹, sondern auch die bereits an C¹² vorhandene Doppelbindung nach C¹³ verschoben haben.

Die Möglichkeit der Wanderung von Doppelbindungen unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure prüften wir an einer einfacher gebauten Verbindung als Ursolsäure, und zwar an *d,l*-Limonen. Es gab gleichfalls die Reaktionen nach Liebermann und Salkowski. Das dabei entstehende Reaktionsprodukt ließ sich nicht mehr in Isopren spalten. Nach H. Staudinger und H. W. Klever¹⁹⁾ ist dies bei den Isomeren des Dipentens der Fall. Sie können sich aber nur gebildet haben, wenn unter dem Einfluß der Schwefelsäure eine Verschiebung der Doppelbindungen eingetreten ist.

Die bei der Wasserabspaltung aus Ursolsäure sich bildenden konjugierten Doppelbindungen an C¹¹ und C¹³ dürften veranlassen, daß – analog der Beobachtung von C. E. Bills und F. G. McDonald²⁰⁾ bei Ergosterin – die am quartären C⁵ der Ursolsäure gelegene Methylgruppe nach C⁴ wandert. Für die entstehende Verbindung schlagen wir den Namen Ursadiencarbonsäure vor. Sie könnte die Konstitution II einer $\Delta^{11,13}$ -Ursadien-carbonsäure-(17) haben.

Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Cholesterin ist die Bildung eines konjugierten Diens wesentlich leichter erklärbar, da hier die OH-Gruppe bereits in β -Stellung zur Doppelbindung steht. Infolge starker Harzbildung bereitete jedoch die Analysierung des Reaktionsgemisches erheblich größere Schwierigkeiten. Es wurde nicht analog zur Ursadiencarbonsäure das monomere Cholestadien, sondern ein Bicholestadien erhalten, das im Schmelzpunkt mit dem von J. L. Owades und A. E. Sobel²¹⁾ gefundenen übereinstimmte. Sie stellten es durch thermische Spaltung von Cholesterylsulfat her und beschrieben es als 3,6'-Bis-cholestadien-(2,4). Wir führten die Salkowski-Reaktion auch an dem $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien²²⁾ durch und konnten aus dem Reaktionsgemisch ebenfalls nur Bicholestadien vom gleichen Schmelzpunkt isolieren.

Zur Klärung der Natur der Farbprodukte, die sich bei den Reaktionen nach Liebermann und Salkowski bilden, half eine Beobachtung von A. P. Kenny⁵⁾ weiter, wonach die Farbe der Liebermann-Reaktion beim Cholesterin vom Verhältnis der Schwefelsäure zum Essigsäureanhydrid abhängig ist. Ein Überschuß an Schwefelsäure bewirkt stets einen Stich ins Rötliche, während die grüne Farbe nur durch einen Überschuß an Essigsäureanhydrid zustande kommt. Wir fanden nun, daß bei konjugierten Doppelbindungen, wie sie in der Ursadiencarbonsäure oder im Bicholestadien vorliegen, auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure sofort eine Rotfärbung eintrat. Wird jedoch eine Mischung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure zugegeben, dann bildet sich in Abhängigkeit vom Mischungs-Verhältnis eine Blau- oder

¹⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2213 [1911].

²⁰⁾ J. biol. Chemistry 88, 337, 601 [1930]. ²¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 78, 4223 [1951].

²²⁾ Wir danken Hrn. Prof. Dr. L. F. Fieser, Harvard University, Cambridge Mass., für die freundliche Überlassung einer Probe von $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien.

Grünfärbung. Essigsäureanhydrid spielt dabei nur die Rolle eines Verdünnungsmittels für die Schwefelsäure, was sich dadurch zeigen ließ, daß wir es durch Essigester, Eisessig oder *n*-Butanol ersetzen konnten. Ursadiencarbonsäure gab mit konz. Schwefelsäure, die mit Essigester verdünnt war, folgende Färbungen:

Tafel. Farbreaktionen von Ursadiencarbonsäure

Mischungsverhältnis in g		Färbung
Konz. Schwefelsäure	Essigester	
3	7	rot
1.5	8.5	violett
1	9	blau
0.5	9.5	grün

Die Schwefelsäure-Essigester-Verdünnung mußte stets in starkem Überschuß zugesetzt werden (das 10–20fache der theoretischen Menge).

Auch Diacetylursolsäure ergab mit konz. Schwefelsäure nur eine Rotfärbung, gleichfalls ein Beweis dafür, daß sich der Essigsäure-Rest nicht an der Reaktion beteiligt.

Die Farbprodukte der Salkowski- und der Liebermann-Reaktion ließen sich, wenn man von Ursolsäure ausging, gut isolieren. In der roten Verbindung befanden sich an Ursadiencarbonsäure 2 Moll. Schwefelsäure, in der grünen nur 1 Mol. Schwefelsäure angelagert. Das rote Farbprodukt ging beim vorsichtigen trockenen Erhitzen in das grüne über.

Da dem Verlauf der Reaktion nach Liebermann ein allgemeines Prinzip zugrunde zu liegen schien, prüften wir noch, welche Verbindungen diese Reaktion zu geben vermag²³⁾.

Die Liebermann-Reaktion fiel positiv aus

1.) bei cyclischen Verbindungen mit zwei konjugierten Doppelbindungen, z. B. Testoviron, Progesteron, Vitamin D₂, $\Delta^{3.5}$ -Cholestadien, Ursadiencarbonsäure. Die Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure trat sofort ein. Färbungen zwischen Rot und Grün wurden bei dieser Gruppe auch mit Schwefelsäure erhalten, die mit geeigneten Lösungsmitteln (s. o.) verdünnt war.

2.) bei cyclischen Verbindungen mit zwei isolierten Doppelbindungen, z. B. *d,l*-Limonen. Das Maximum der Rotfärbung stellte sich unter dem Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure erst nach einigen Minuten ein. Die Verschiebung der Doppelbindung in die konjugierte Stellung nimmt demnach einige Zeit in Anspruch. Auf Zusatz von Essigester trat Farbumschlag nach Grün ein.

3.) bei cyclischen Verbindungen mit einer Doppelbindung und einer abspaltbaren OH- oder OR-Gruppe a) in benachbarter Stellung, z. B. Cholesterin. Die Rotfärbung erschien hier beinahe sofort, da nach Wasserabspaltung bereits das Dien vorlag.

b) in nicht benachbarter Stellung, z. B. Ursolsäure, Diacetylursolsäure, Oleanolsäure, α - und β -Amyrinen. Die Rotfärbung mit konzentrierter Schwefel-

²³⁾ Hrn. Prof. Dr. F. Arndt, Chemisches Institut der Universität Istanbul, sei an dieser Stelle für einige wertvolle Ratschläge bestens gedankt.

säure trat erst nach mehreren Stunden, schneller in der Wärme ein. Neben der Wasserabspaltung mußte hier noch die Zeit beanspruchende Isomerisierung ablaufen.

4.) bei acyclischen Verbindungen a) mit konjugierten Doppelbindungen, z.B. β -Carotin. Bemerkenswert ist, daß mit konzentrierter Schwefelsäure nicht die Rotfärbung der Salkowski-Reaktion, sondern sofort eine sehr intensive Blaufärbung eintrat. Beim Verdünnen mit Essigester wechselte die Farbe nach Grün, ähnlich wie es bei der Reaktion nach Liebermann beobachtet wurde.

b) mit einer Doppelbindung und einer abspaltbaren OH-Gruppe, z.B. Ricinolsäure. Zur Ausführung dieser Reaktion war es wichtig, daß Ricinolsäure in einem starken Überschuß aus gleichen Teilen Chloroform und Essigsäureanhydrid gelöst wurde. Auf Zusatz von wenig konzentrierter Schwefelsäure bildete sich an der Grenzfläche eine grüne Zone.

Bei der Salkowski-Reaktion trat eine intensive Rotfärbung auf²⁴).

Die Liebermann-Reaktion war negativ

- 1.) bei Verbindungen mit aromatischen Doppelbindungen, z.B. Oestron,
- 2.) bei cyclischen Verbindungen mit nur einer Doppelbindung, z.B. Camphen, Cyclohexen,
- 3.) bei cyclischen Verbindungen mit einer abspaltbaren OH-Gruppe, z.B. Menthol, Borneol, Androsteron,
- 4.) bei acyclischen Verbindungen mit einer Doppelbindung, z.B. Ölsäure und Elaidinsäure.

Die Verbindungen der vorstehenden Gruppen 1–4 gaben wohl mit konz. Schwefelsäure braunrote bis dunkelbraune Färbungen. Bei den Substanzen aus der Gruppe 4 traten diese sofort, bei den anderen erst allmählich oder nach längerem Erwärmen ein. Es handelte sich jedoch hier nicht um die Salkowski-Reaktion, da bei nachträglichem Zusatz von Essigsäureanhydrid kein Übergang in Grün auftrat.

Beschreibung der Versuche

Ausführung der Reaktion nach Liebermann-Storch-Morawski auf Triterpene: 5 mg Ursolsäure werden heiß in 1 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, und die erkaltete Lösung mit 0.5 ccm konz. Schwefelsäure unterschichtet. Es zeigt sich ein Farbspiel von Rot über Violett nach Blau und Grün.

Ausführung der Reaktion nach Salkowski bei Sterinen: 5 mg Cholesterin werden in 1 ccm Chloroform gelöst und die Lösung mit dem gleichen Vol. konz. Schwefelsäure durchgeschüttelt. Die Chloroform-Lösung färbt sich blutrot. Auf Zusatz von Essigsäureanhydrid tritt die Liebermann-Reaktion ein.

Darstellung der Ursadiencarbonsäure(II): 0.50 g Ursolsäure werden durch $\frac{1}{2}$ stdg. Erwärmen auf einem Wasserbad von 40° in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Die intensiv rotgefärbte Lösung wird durch Zusatz kleiner Eisstückchen entfärbt, und der gebildete Niederschlag abgenutscht. Zwecks Entfernung der anhaftenden Schwefelsäurespuren löst man den Niederschlag in möglichst wenig kaltem 96-proz. Äthanol oder Aceton, schüttelt die Lösung bei Raumtemperatur mit Aktivkohle und versetzt sie dann mit

²⁴) Diese Beobachtung dürfte zur Klärung des Reaktionsmechanismus bei der Türkischrotöl-Darstellung beitragen.

dem gleichen Vol. Wasser. Aus der sich bildenden milchigweißen, kolloidalen Lösung läßt sich durch Zusatz von 1–2 Tropfen 12-proz. Salzsäure Ursadiencarbonsäure ausflocken, die durch Lösen in Benzin von unveränderter Ursolsäure befreit wird. Die Benzin-Lösung wird i. Vak. eingeeengt, der Rückstand wieder mit 96-proz. Äthanol aufgenommen und wie oben weiterbehandelt. Zum Waschen des abgenutzten Niederschlages benutzten wir 50-proz. Äthanol. Es empfiehlt sich nicht, die Substanz durch Umkristallisieren aus heißem 50-proz. Äthanol zu reinigen, da sich Ursadiencarbonsäure in heißen Lösungen rasch zersetzt.

$C_{30}H_{46}O_2$ (438.4) Ber. C 82.19 H 10.5

Gef. C 81.26 H 10.47²⁵) Mol.-Gew. 500 (in Benzol), Äquiv.-Gew. 414 (titrimetr., Phenolphthalein)

Die direkte Bromtitration erfolgte mit alkohol. 1-proz. Brom-Lösung. Als Indicator diente die Substanz selbst, die bei Sättigung mit Brom einen Farbumschlag von Gelb nach Grün zeigte. Bei der indirekten Bromtitration mit 0,2 *n* JBr wurde das gleiche Ergebnis erhalten.

Darstellung des Bicholestadiens: 0.50 g Cholesterin wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und 10 Min. mit 5 ccm Schwefelsäure geschüttelt. Zum tiefroten Reaktionsgemisch gab man kleine Eisstückchen, wobei die Farbe der Chloroform-Lösung nach Grün-gelb wechselte. Die über Natriumsulfat getrocknete Chloroform-Lösung chromatographierte man über standardisiertes Aluminiumoxyd nach Brockmann. Im oberen Teil der Säule bildete sich ein schmaler grüner Ring, die darunter liegende Zone färbte sich gelbbraun. Durch Nachwaschen der Säule mit Chloroform erhielt man eine gelbbraune Lösung; die Schwefelsäure wurde vom Aluminiumoxyd adsorbiert. Den Rückstand der Chloroform-Lösung kochten wir mit einer Mischung aus gleichen Teilen 96-proz. Äthanol und Benzol aus. Der dabei unlöslich bleibende Anteil ließ sich aus einem Gemisch von 1 Tl. Äthanol (96-proz.) und 2 Tln. Benzol zur Kristallisation bringen. Es wurden 0.15 g schwach grünlichgelb gefärbte Kristalle (flache Prismen) vom Schmp. 290–298° erhalten.

$C_{54}H_{88}$ (736.6) Ber. C 88.04 H 11.96 Gef. C 87.83 H 12.09

Die Liebermann- und Salkowski-Reaktion an *d,l*-Limonen: *d,l*-Limonen gibt bei der Liebermann-Reaktion eine violette Farbe, die sofort in Braun umschlägt.

Zur Durchführung der Salkowski-Reaktion, die sofort eintritt, wurden 3 g *d,l*-Limonen mit dem gleichen Vol. Chloroform und 3 g konz. Schwefelsäure 10 Min. geschüttelt. Die rotgefärbte Mischung versetzte man unter guter Außenkühlung mit Eisstückchen, wobei die Farbe der Chloroformphase über Grün nach Grünbraun umschlug. Die abgetrennte Chloroform-Lösung wurde über standardisiertes Aluminiumoxyd chromatographiert. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb eine braungelbe, aromatisch-riechende Flüssigkeit zurück. Sie wurde unter 50 Torr destilliert, wobei die Dämpfe eine bis zur Weißglut erhitzte Platinspirale passieren mußten. Während *d,l*-Limonen bei 177–178° siedete und im Destillat Spuren von Isopren (Sdp. 32°) nachweisbar waren, lag der Siedepunkt des Reaktionsproduktes oberhalb 250°. Niedrig siedende Destillate (Isopren) wurden überhaupt nicht erhalten. Nähere Untersuchungen erfolgten nicht.

Darstellung des grüngefärbten Anlagerungsproduktes aus Ursadiencarbonsäure und 1 Mol. Schwefelsäure: In die Lösung von 0.50 g Ursolsäure in 5 ccm Essigsäureanhydrid werden 4–5 ccm konz. Schwefelsäure allmählich eingerührt. Dabei darf die Reaktionstemperatur 30° nicht übersteigen. Nach 30 Min. Stehen bei Zimmertemperatur ist die Lösung olivgrün gefärbt. Sie wird 2–3 mal mit Chloroform ausgeschüttelt oder besser noch mit Chloroform in einer Reibschale verrührt. Dabei geht ein Teil der grünen Substanz zusammen mit Essigsäureanhydrid in die Chloroformphase über. Aus der noch grün gefärbten Schwefelsäure läßt sich nach dem Verdünnen mit Wasser weitere Substanz — allerdings verunreinigt mit freier Ursadiencarbonsäure — durch Chloroform ausschütteln. Die vereinigten Chloroform-Auszüge trocken man über

²⁵) Für die Ausführung der Verbrennungen und der Mol.-Gew.-Bestimmungen danken wir dem Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung: Dr. F. Fischer), Knoll-AG., Ludwigshafen, bestens.

Natriumsulfat und destilliert das Chloroform ab. Der dunkelgrüne Rückstand wird auf Ton getrocknet und dann in Wasser verteilt, wobei sich eine trübe, filtrierbare Suspension bildet. Nach Zusatz von 1–2 Tropfen 12-proz. Salzsäure scheidet sich das Anlagerungsprodukt in grünen Flocken aus. Es wird abzentrifugiert und der Hauptteil der Mutterlauge abgehebert. Den Niederschlag saugt man nach Verteilung in der verbliebenen Mutterlauge auf der Nutsche scharf ab, wäscht ihn mit schwach salzsaurem Wasser und trocknet ihn dann i. Vak. (0.16 g).

$C_{30}H_{46}O_2 \cdot H_2SO_4$ (536.1) Ber. C 67.17 H 8.95 S 5.97 (als Sulfat)

Gef. C 67.73 H 8.67 S 5.57 Äquiv.-Gew. 203 (titrimetr.,
Phenolphthalein)

Der zu hohe Wert bei der C- sowie die zu niedrigen Werte bei den H- und S-Bestimmungen sind durch Verluste an Schwefelsäure bedingt, die während der Darstellung infolge der Labilität des grünen Anlagerungsproduktes unvermeidbar sind.

Die grüne Substanz löst sich leicht in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Eisessig, Essigester, schwer in Benzin, Benzol und Äther. In Alkohol und Aceton tritt allmählich Zersetzung ein. In frisch gefälltem Zustand ist sie in Wasser kolloidal löslich, die wäßr. Lösung bläut Kongopapier. Auf Zusatz von konz. Schwefelsäure färbt sich die Substanz tiefrot. Die Abspaltung der einen Molekel Schwefelsäure aus der grünen Additionsverbindung erfolgt spontan, wenn die in Chloroform gelöste Substanz über standardisiertes Aluminiumoxyd nach Brockmann chromatographiert wird. Im obersten Teil der Säule bildet sich ein schmaler grüner Ring, während die darunter liegende Zone sich gelbbraun färbt.

Darstellung des rotgefärbten Anlagerungsproduktes aus Ursadiencarbonsäure und 2 Moll. Schwefelsäure: 0.50 g Ursolsäure werden mit wenig konz. Schwefelsäure zu einem Brei verrieben und bis zur Rotfärbung auf einem Wasserbad von 40° erwärmt. Es bildet sich eine dunkelrote Masse, die scharf abgesaugt und mit wenig Isobutylalkohol gewaschen wird, bis an der Oberfläche der Substanz die Farbe nur noch weinrot ist. Nach Trocknen auf Ton erhält man ein rötlichbraunes Pulver, das sich bei 125° zersetzt.

$C_{30}H_{46}O_2 \cdot 2H_2SO_4$ (634.1) Ber. S 10.09 Gef. S 9.03 (als Sulfat)

Der zu niedrige S-Wert erklärt sich wiederum aus der nur lockeren Bindung der Schwefelsäure, die beim Auswaschen mit Isobutylalkohol bereits verdrängt wird.

Die rote Substanz löste sich mit violetter Farbe in Essigsäureanhydrid; in Alkohol und Aceton gelöst, trat Zersetzung ein.

Versuche zur Darstellung der grünen bzw. roten Anlagerungsverbindung aus Bicholestadien + einer bzw. zwei Molekeln Schwefelsäure wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, wie sie bei den entsprechenden Verbindungen der Ursadiencarbonsäure beschrieben sind. Beide Produkte verharzten jedoch so außerordentlich rasch, daß sie nicht in einer für die Analyse geeigneten Form gefaßt werden konnten.

146. Bureckhardt Helferich, Helmut Grünewald und Ferdinand Langenhoff: Notiz über die Darstellung von Methyl- α -*l*-thio-arabinosid und von Methyl- β -*d*-thio-galaktosid

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 13. Mai 1953)

Es wird die Darstellung von Methyl- α -*l*-thio-arabopyranosid und von Methyl- β -*d*-thio-galaktopyranosid beschrieben.

Acetobrom- β -*l*-arabinose und Acetobrom- β -*d*-galaktose setzen sich in Methanol mit Kaliummethylmercaptid recht glatt zu den entsprechenden Acetylthio-glykosiden um. Durch Entacetylierung mit Natriummethylat in Metha-