

170. Herbert Hoyer: Wasserstoffbrücken-Bindung und chromatographische Trennbarkeit (Einfluß der Drehbarkeitsbehinderung; Grenzen der Isomerenregel)

[Aus den Farbenfabriken Bayer A. G.]

(Eingegangen am 8. Juli 1953)

Das chromatographische Verhalten einiger Anthrachinon-Derivate, vor allem aus der Klasse der Oxy-nitro-anthrachinone, wird in Hinsicht auf die früher aufgedeckte Gesetzmäßigkeit über die Rolle der inneren Wasserstoffbrücken-Bindung für die Isomerentrennung untersucht, wobei die scheinbare Ausnahmestellung des 1-Nitro-2-oxy-anthrachinons und des 1-Nitro-2-amino-anthrachinons aufgeklärt wird. Eine dem *o*-Nitro-phenol entsprechende starke innere Bindung zwischen Oxy- und Nitrogruppe existiert im 1-Nitro-2-oxy-anthrachinon-Molekül sicher nicht. Durch den Anthrachinonsauerstoff wird die Nitrogruppe an der Einstellung in die Ringe Ebene gehindert, wodurch die Ausbildung einer inneren Wasserstoffbrücke beeinträchtigt wird. In Übereinstimmung mit Schlüssen auf Grund der Betrachtung von Briegleb-Stuart-Modellen und dem ultrarotspektroskopischen Nachweis einer freien Oxygruppe im 1-Nitro-2-oxy-anthrachinon steht die Tatsache, daß diese Verbindung an Silicagel fest adsorbiert wird. Das chromatographische Verhalten des 1-Nitro-2-amino-anthrachinons ist auf Grund seines räumlichen Baues in gleicher Weise zu verstehen. Die Sonderstellung des verhältnismäßig fest adsorbierten 3-Nitro-2-oxy-anthrachinons scheint mit geringerer Bindungsfestigkeit seiner inneren Wasserstoffbrücke im Vergleich zu einer solchen zwischen α -ständiger Oxygruppe und Carbonylgruppe erklärbar zu sein. Daß es Grenzen des Anwendungsbereichs der früher entwickelten Vorstellung über Wasserstoffbrücken-Bindung und chromatographische Trennbarkeit gibt, beweist die Ausnahmestellung des 5-Nitro-1-amino-naphthalins in der Adsorptionsrangordnung der Nitronaphthylamine.

Bei der Adsorption OH-, NH- und SH-haltiger Moleküle an Stoffen wie Silicagel und wasserhaltigem Aluminiumoxyd spielt die Verknüpfung mit dem Adsorbens durch Wasserstoffbrücken eine wesentliche Rolle, wie sich z.B. an folgender in vorangehenden Arbeiten beschriebener Gesetzmäßigkeit¹⁾ erkennen läßt:

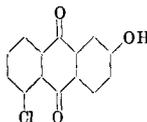
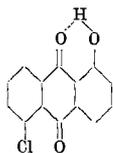
Löst man Isomere, die sich durch die Anzahl der innermolekularen Wasserstoffbrücken voneinander unterscheiden in (u.U. halogenierten) Kohlenwasserstoffen und benutzt zur chromatographischen Trennung die erwähnten Adsorbentien, so erfolgt die Isomeren-Trennung in der Weise, daß die Verbindungen mit der größeren Anzahl innermolekularer Wasserstoffbrücken vor den in diesem Punkte benachteiligten Isomeren durch die chromatographische Säule ziehen.

¹⁾ H. Hoyer, Kolloid-Z. **116**, 121 [1950]; Angew. Chem. **62**, 386 [1950]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 413 [1950]; Kolloid-Z. **121**, 121 [1951], **122**, 142 [1951], **126**, 52 [1952].

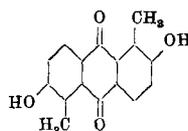
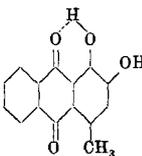
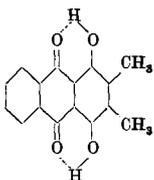
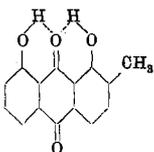
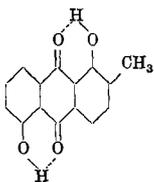
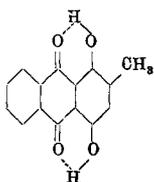
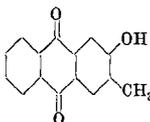
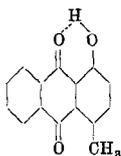
Den früheren Befunden entsprechend verlaufen z.B. die Isomeren-Trennungen im Gebiet der Oxychlor-, Oxymethyl- und Oxynitro-anthrachinone so, daß stets die links stehende Verbindung der folgenden Tafel 1 vor dem rechts stehenden Isomeren wandert, wenn man mit Benzol als Lösungsmittel und Silicagel als Adsorbens arbeitet:

Tafel 1. Chromatographische Isomeren-Trennungen an Silicagel in Benzol

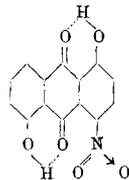
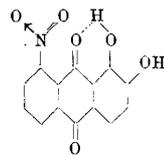
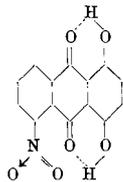
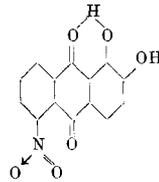
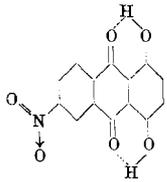
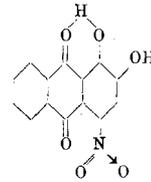
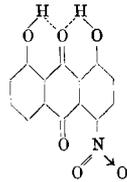
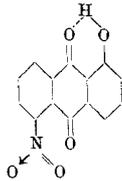
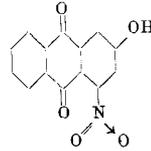
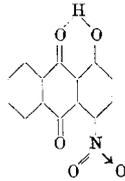
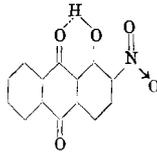
Oxy-chlor-anthrachinone



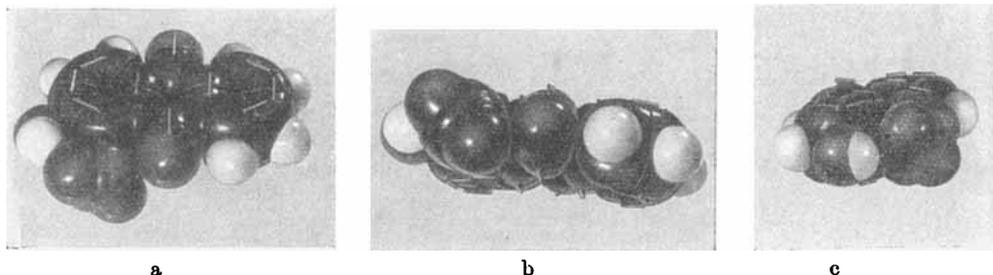
Oxy-methyl-anthrachinone



Oxy-nitro-anthrachinone



Diese Isomerenregel ist an einem umfangreichen Material bisher ausnahmslos als gültig erwiesen worden, so daß man Grund hat, neue unbekannte Gesetzmäßigkeiten zu vermuten, wo sich Abweichungen feststellen lassen.



Abbild. 1. Briegleb-Stuart-Modell²⁾ des 1-Nitro-2-oxy-anthrachinons (Demonstration der Drehbarkeitsbehinderung der α -ständigen Nitrogruppe)

Im Rahmen der zitierten Arbeiten wurde mit Hilfe eines Stuart-Kalotten-Modells festgestellt, daß eine α -ständige Nitrogruppe am Anthrachinon-Kern durch den benachbarten Anthrachinonsauerstoff in ihrer freien Drehbarkeit gehemmt wird. Die Nitrogruppe kann sich nicht in die Ebene des Anthrachinon-Ringes einstellen (s. Abbild. 1). Dies könnte die Ausbildung innermolekularer Wasserstoffbrücken in Verbindungen wie 1-Nitro-2-amino-anthrachinon und 1-Nitro-2-oxy-anthrachinon aus zwei Gründen möglicherweise beeinträchtigen:

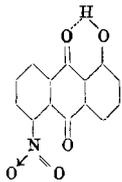
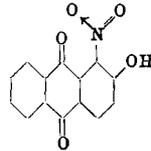
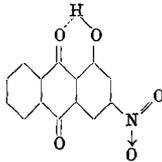
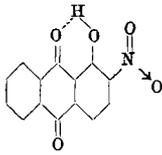
1) Da für die Ausbildung innermolekularer Wasserstoffbrücken die Möglichkeit der räumlichen Annäherung derjenigen Gruppen gegeben sein muß, die miteinander in Wechselwirkung treten sollen, könnte in den beiden Verbindungen infolge zu großer Entfernungen zwischen Amino- bzw. Oxygruppe und Nitrosauerstoff — bedingt durch das Herausdrehen der Nitrogruppe aus der Ringebene — die Ausbildung innermolekularer Wasserstoffbrücken verhindert werden.

2) Sollten innermolekulare Wasserstoffbrücken im allgemeinen unter Resonanzbeteiligung zustande kommen, so würde ihre Bildung in den erwähnten Fällen beeinträchtigt, weil die beteiligten Gruppen keine ebene Lage erreichen können.

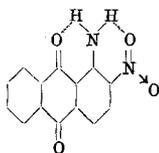
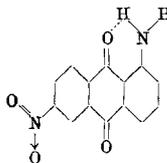
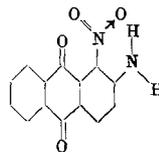
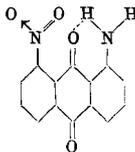
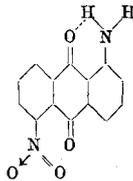
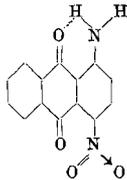
Nach den bereits vorliegenden Erfahrungen müßte ein stärkeres Haften dieser Verbindungen am Adsorbens die Folge sein im Vergleich zur Adsorbierbarkeit solcher Isomeren, in denen sich Amino- bzw. Oxygruppe an einer innermolekularen Wasserstoffbrücke beteiligen können. Tatsächlich bestätigten die Trennungen der folgenden Isomerenpaare, in der jeweils die schneller wandernde Verbindung links und die fester adsorbierte rechts verzeichnet ist, diese Auffassung (Tafel 2).

²⁾ Nach den Neuberechnungen von G. Briegleb (Fortschritte der chemischen Forschung Bd. I, 642 [1950], Verlag Springer); Kalotten der Firma E. Leybolds Nachfolger, Köln-Bayental.

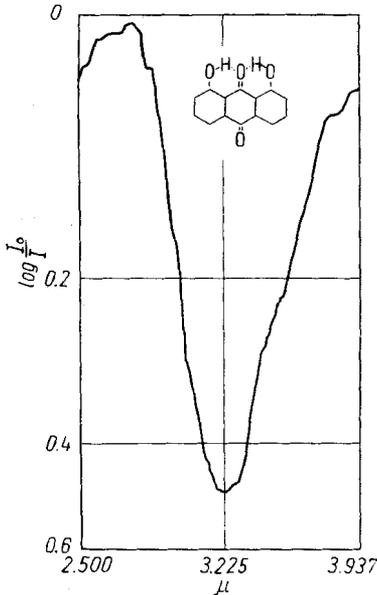
Tafel 2. Chromatographische Isomeren-Trennungen an Silicagel in Benzol
Oxy-nitro-anthracinone



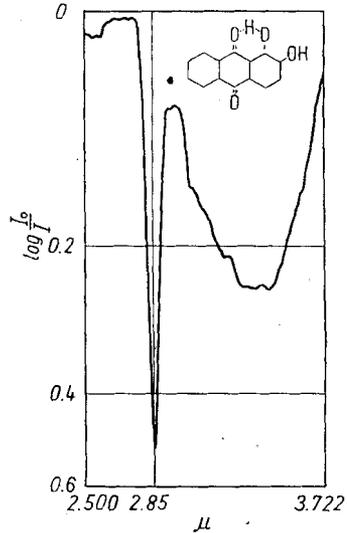
Amino-nitro-anthracinone



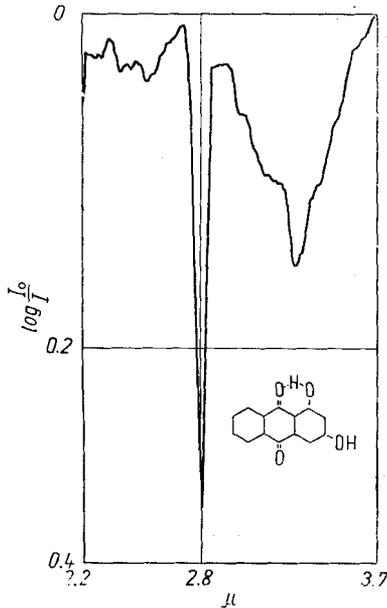
Um die Vorstellung von der Beeinträchtigung der Wasserstoffbrücken-Bindung über die Drehbarkeitsbehinderung der α -ständigen Nitrogruppe in 1-Nitro-2-oxy- oder 1-Nitro-2-amino-anthrachinonen weiter zu prüfen, wurde das Ultrarotspektrum der erwähnten Oxy-Verbindung aufgenommen und mit den Spektren einiger anderer Oxyanthrachinone verglichen (s. Abbild. 2–5). Wegen der Schwerlöslichkeit vieler Oxyanthrachinone in Schwefelkohlenstoff oder Kohlenstofftetrachlorid wurde bei diesen Aufnahmen z. Tl. geschmolzenes Hexa-



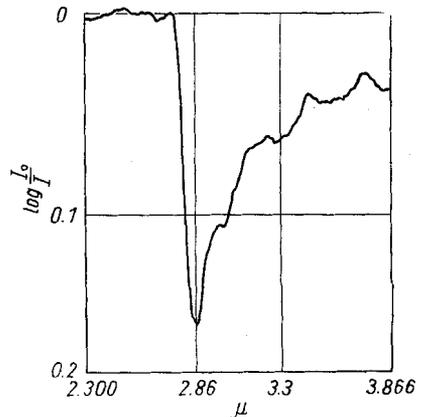
Abbild. 2. UR-Spektrum des 1,8-Dioxyanthrachinons (15 mg in 3.307 g geschmolzenem Hexachlorbenzol) $d = 5$ mm



Abbild. 3. UR-Spektrum des Alizarins (15 mg in 4.071 g geschmolzenem Hexachlorbenzol) $d = 5$ mm



Abbild. 4. UR-Spektrum des 1,3-Dioxyanthrachinons (in geschmolzenem Hexachlorbenzol; qualitativ) $d = 5$ mm

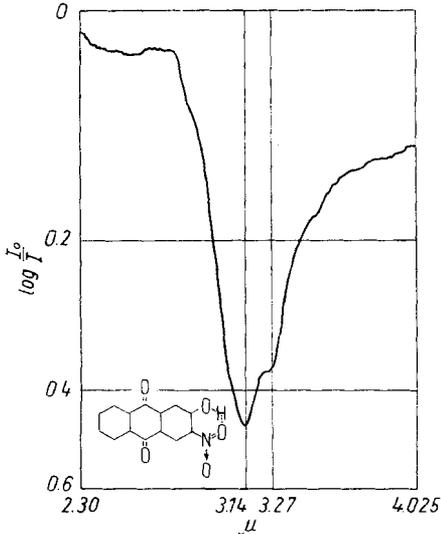


Abbild. 5. UR-Spektrum des 1-Nitro-2-oxyanthrachinons (in geschmolzenem Hexachlorbenzol; qualitativ) $d = 5$ mm

chlorbenzol als Lösungsmittel verwendet, das schon früher³⁾ bei Untersuchungen über Wasserstoffbrücken benutzt worden ist⁴⁾. In Übereinstimmung mit den damaligen Befunden an Salicylsäureestern im Gebiet des ersten Obertons der Hydroxylvalenzschwingung zeigt das 1,8-Dioxy-anthrachinon auch bei den hohen Temperaturen einer Hexachlorbenzolschmelze eine starke, breite, langwellig verschobene Hydroxylabsorption, wie man sie aus Arbeiten kennt, in denen verdünnte Lösungen von Verbindungen mit inneren Wasserstoffbrücken bei Zimmertemperatur im UR untersucht worden sind⁵⁾. Im Alizarin-Spektrum und im Spektrum des 1,3-Dioxy-anthrachinons findet sich neben einer solchen

verschobenen Hydroxylbande, die von der α -ständigen Oxygruppe herrührt, auch die zu erwartende scharfe Bande der β -ständigen Oxygruppe bei 2.85μ bzw. 2.8μ .

Das UR-Spektrum des 1-Nitro-2-oxy-anthrachinons⁶⁾ hat nun tatsächlich eine Hydroxylbande, deren Maximum gegenüber dem der Bande der freien Oxygruppe des Alizarins kaum verschoben ist. Die Bande fällt allerdings nach dem langwelligen UR hin flach ab, worin sich auch noch eine gewisse Störung durch die benachbarte Nitrogruppe abzuzeichnen scheint. Im wesentlichen ist also die Schlußfolgerung auf Grund der Modellbetrachtung auch durch die Ultraspektroskopie bestätigt und damit das chromatographische Verhalten des 1-Nitro-2-oxy-anthrachinons und der analogen Amino-Verbindung zu verstehen. Hinweise für die Unmöglichkeit einer Wasserstoffbrücke zwischen zwei Substituenten in den Stellungen 1 und 2 beim Wegfallen der sterischen Hinderung gibt es nicht. Das chromatographische Verhalten des 2-Nitro-1-amino-anthrachinons paßt zu der Vorstellung, daß die Aminogruppe



Abbild. 6. UR-Spektrum des 3-Nitro-2-oxy-anthrachinons (15 mg in ~ 3.3 g geschmolzenem Hexachlorbenzol)
d = 5 mm

in diesem Falle auch an einer Wasserstoffbrücke zur Nitrogruppe beteiligt ist⁷⁾. Es wandert schneller als Isomere, die sicher nur eine innere Wasserstoffbrücke haben.

Das Adsorptionsverhalten des 3-Nitro-2-oxy-anthrachinons muß besonders besprochen werden. Auch diese Verbindung fügt sich in das allgemeine Schema der Adsorptionsrangordnung ein, wie es für Isomere aufgestellt wurde, die sich in der Zahl starker innermolekularer Wasserstoffbrücken unterscheiden. Ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist

³⁾ H. Hoyer, Habilitationsschrift Leipzig 1945.

⁴⁾ Einzelheiten der Arbeitsweise siehe Kolloid-Z. (im Druck).

⁵⁾ H. Hoyer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 97 [1943].

⁶⁾ Wegen zu geringer Löslichkeit in Kohlenstofftetrachlorid ließ sich das UR-Spektrum des 1-Nitro-2-oxy-anthrachinons nicht bei niedrigen Temperaturen aufnehmen. Beim 3-Nitro-2-oxy-anthrachinon (Schmp. 247°) war es mit 2-cm-Cüvetten und erhitztem Kohlenstofftetrachlorid möglich, und das Spektrum zeigte die innere Wasserstoffbrücke an. Komplikationen durch Zersetzung dieses Stoffes in der Hexachlorbenzol-Schmelze waren nicht zu bemerken. 1-Nitro-2-oxy-anthrachinon schmilzt höher (Schmp. 256.5°). Sein Spektrum weist durch die langwellige Oxygruppen-Absorption auf eine OH-Gruppe neben *o*-ständigem Substituenten hin, wie es nach der Struktur des 1-Nitro-2-oxy-anthrachinons sein sollte.

⁷⁾ H. Hoyer, Kolloid-Z. 121, 121 [1951].

aber nur um wenig größer als die Wanderungsgeschwindigkeiten des 4-Nitro-2-oxy-anthrachinons.

Die Stellung der Oxy- und der Nitrogruppe des 3-Nitro-2-oxy-anthrachinons läßt eine Formulierung mit einer inneren Wasserstoffbrücke zu, die nach dem UR-Spektrum der Verbindung auch gerechtfertigt ist. Eine ausgeprägte scharfe OH-Bande wie etwa im UR-Spektrum des *p*-Nitro-phenols ist nicht vorhanden. Das Maximum der Hydroxyl-Absorption ist nach 3.12μ verschoben. Man wird die Wasserstoffbrücken-Bindung zwischen Oxy- und Nitrogruppe des 3-Nitro-2-oxy-anthrachinons nach dieser Lage der Hydroxyl-Valenzschwingung als stark bezeichnen. Quantitative Angaben über die Bindungsfestigkeit können zwar nicht gemacht werden. Auf ultrarotspektroskopischem Wege ließ sich jedoch über die Untersuchung der Carbonyl-Valenzschwingungsbanden geeignet substituierter Anthrachinon-Derivate nach Lage und Zahl für das Gebiet der 2-Nitro-1-oxy-anthrachinone nachweisen, daß dort nur Wasserstoffbrücken zwischen den α -ständigen Oxygruppen und dem Carbonylsauerstoff existieren. Für das Fehlen der Verknüpfung zwischen Oxygruppen und *o*-ständiger Nitrogruppe wird die vergleichsweise geringe Bindungsenergie der zu bildenden Wasserstoffbrücke verantwortlich gemacht, die die Einstellung des grundsätzlich zu erwartenden Gleichgewichts zweier rotationsisomerer Formen zugunsten der festeren $-\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}-$ -Brücken erlaubt. Es liegt nahe, auch beim 3-Nitro-2-oxy-anthrachinon mit einer Bindungsenergie der Wasserstoffbrücke zu rechnen, die geringer ist als die zwischen Oxygruppe und Anthrachinonsauerstoff und die stärkere Wechselwirkung zwischen 2-Nitro-3-oxy-anthrachinon und Silicagel mit der verringerten innermolekularen Wechselwirkung der polaren Gruppen in Beziehung zu bringen. Für eine Entscheidung zwischen den verschiedenen möglichen Mechanismen, die früher in anderem Zusammenhang erörtert wurden⁸⁾, ist das experimentelle Material zu gering.

Auch in der Gruppe der Nitro-amino-anthrachinone zeichnet sich das 2.3-Isomere durch feste Adsorption aus.

Bei Trennungen der Isomerenpaare aus je einer in der Tafel 3 (s. S. 1024) links und einer rechts stehenden Verbindung wandert stets die links stehende schneller.

Den zahlreichen Modelltrennungen, die zur Aufdeckung der Rolle der Wasserstoffbrücken-Bindung – speziell auch der inneren – bei der Adsorption geführt haben, lag die stillschweigende Annahme zugrunde, daß die allgemeinen Änderungen im Elektronenbau der Moleküle, die mit dem Übergang von einem Isomeren zu einem anderen verbunden sind, sich auf die Adsorption weniger auswirken als das Auftreten einer inneren Wasserstoffbrücke. Bei rund hundert Isomeren-Trennungen hat sich dieser Gesichtspunkt bewährt. Daß diese Vorstellung nicht unbeschränkt angewendet werden kann, zeigt die folgende Rangordnung bei der Adsorption einiger Nitro-naphthylamine an Aluminiumoxyd nach Brockmann in Benzol:

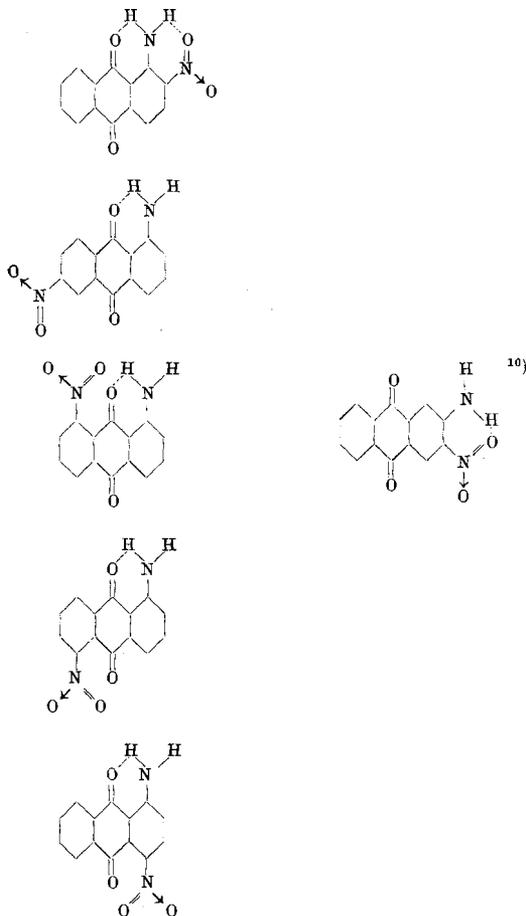
1-Nitro-4-amino-naphthalin	(langsamste Verbindung)
1-Nitro-2-amino-naphthalin	} (nicht getrennt)
2-Nitro-1-amino-naphthalin	
1-Nitro-5-amino-naphthalin	
1-Nitro-8-amino-naphthalin ⁸⁾	(schnellste Verbindung)

Die Stellung des 1-Nitro-5-amino-naphthalins, das im Gegensatz zu seinen beiden oberen Nachbarn⁹⁾ keine innere Wasserstoffbrücke hat, widerspricht der Isomerenregel,

⁸⁾ H. Hoyer, Kolloid-Z. 121, 126 [1951].

⁹⁾ D. E. Hathway u. M. St. C. Flett, Trans. Faraday Soc. 45, 819 [1949]. Nach UR-Messungen kann eine Wasserstoffbrücken-Bindung im 1.8-Nitro-naphthylamin höchstens schwach sein. Es läge dann ein siebengliedriger Ring vor, während 1-Nitro-2-amino-naphthalin und 2-Nitro-1-amino-naphthylamin sechsgliedrige Ringe haben.

Tafel 3. Trennversuche mit 3-Nitro-2-amino-anthracinon an Silicagel in Benzol



die also durch Gesetzmäßigkeiten anderer Art begrenzt wird. Außer dem erwähnten Beispiel fehlt Untersuchungsmaterial solcher Art noch vollständig, so daß die Abgrenzung des Gültigkeitsbereichs der Regel über die Trennbarkeit isomerer Verbindungen der Zukunft überlassen bleiben muß.

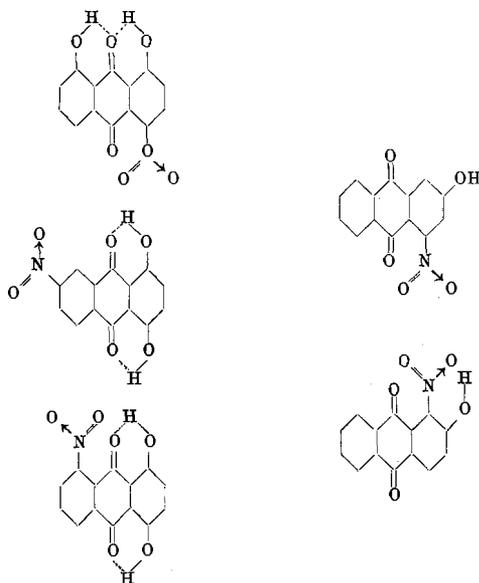
Durchbrechungen der Wintersteinschen Regeln

Die folgende Zusammenstellung enthält einige weitere Beispiele für die schon früher¹¹⁾ beobachtete Durchbrechung der Wintersteinschen Substituentenzahlregel. Die links stehenden Verbindungen wandern an Silicagel und mit Benzol als Lösungsmittel vor den rechts stehenden, obwohl sie um eine Oxygruppe reicher sind (Tafel 4).

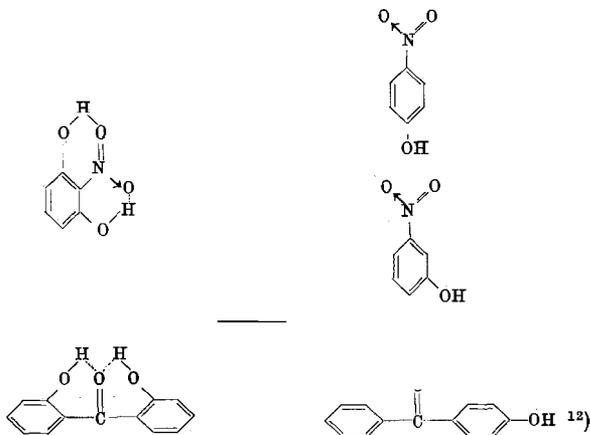
¹⁰⁾ Diese Schreibweise wird in Analogie zur Formulierung des 3-Nitro-2-oxy-anthraquinons gewählt.

¹¹⁾ H. Hoyer, Kolloid-Z. 116, 121 [1950]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 413 [1950]; Kolloid-Z. 121, 121 [1951].

Tafel 4. Durchbrechung der Wintersteinschen Regeln



Da in der Literatur die irrtümliche Ansicht zu finden ist, daß diese Ungültigkeit der Wintersteinschen Substituentenzahlregel eine Besonderheit ist, die nur im Anthrachinongebiet vorkommt, sei auf die Trennungen des 2-Nitro-resorzeins von *m*- und *p*-Nitro-phenol und des *o,o'*-Dioxybenzophenons vom *o*-Oxy-benzophenon besonders hingewiesen. Auch in diesen Fällen ist die an Oxygruppen reichere Verbindung schneller im Widerspruch zu Wintersteins Regel:



¹²⁾ Wegen der Farblosigkeit der einen Komponente wurde diese Trennung ultrarot-spektroskopisch kontrolliert.

Auch für die Durchbrechung der Wintersteinschen Farbtieferegell¹¹⁾ gibt es im Gebiet der Nitro-oxy-anthrachinone neue Fälle; z.B. wandert das im Rohr violette 5-Nitro-1.4-dioxy-anthrachinon schneller als 4-Nitro-1.2-dioxy-anthrachinon und 3-Nitro-1.2-dioxy-anthrachinon, die beide mit roter Farbe adsorbiert werden.

Beschreibung der Versuche

Verhalten der Einzelstoffe im chromatographischen Rohr

Adsorbens: Silicagel; Lösungsmittel: Benzol

Mononitro-monooxy-anthrachinone

- 4-Nitro-2-oxy-anthrachinon: in Benzol schwer, jedoch hinreichend löslich; gelbes, festsitzendes Adsorpt.
 2-Nitro-1-oxy-anthrachinon: gelbe Benzol-Lösung; am Silicagel Ausbildung eines kirschroten, breiten, schnell-wandernden Bandes.
 1-Nitro-2-oxy-anthrachinon: schlecht löslich in Benzol mit blaßgrüner Farbe; am Silicagel festes rötlich-gelbes Adsorpt.
 4-Nitro-1-oxy-anthrachinon: grüngelbe Lösung; im Rohr breites, gelbes Band, schnell wandernd.
 3-Nitro-1.4-dioxy-anthrachinon: grünlichgelbe Lösung; im Rohr ockergelb, schnell wandernd.
 5-Nitro-1-oxy-anthrachinon: gut löslich mit grüngelber Farbe; im Rohr goldgelbes, schnell wanderndes Band.
 2-Nitro-3-oxy-anthrachinon: Lösungsfarbe blaßgrün; im Rohr langsam wanderndes, aprikosenfarbenes Band.

Mononitro-dioxy-anthrachinone

- 4-Nitro-1.2-dioxy-anthrachinon: blaßgelbe Lösung geringer Konzentration; kirschrotes Adsorpt.
 5-Nitro-1.2-dioxy-anthrachinon: schlecht löslich; im Rohr blauvioletter, fest adsorbierter Ring.
 4-Nitro-1.8-dioxy-anthrachinon: gut löslich mit grüngelber Farbe; im Rohr rotoranges, schnell wanderndes Band.
 3-Nitro-1.2-dioxy-anthrachinon: grüngelbliche Lösung; an Silicagel tiefrotes, festsitzendes Adsorpt.
 6-Nitro-1.4-dioxy-anthrachinon: in Benzol rotorange; am Silicagel blauvioletter, breites Band.
 8-Nitro-1.2-dioxy-anthrachinon (verunreinigt mit 5-Nitro-1.2-dioxy-anthrachinon): Lösungsfarbe gelborange; schwarzvioletter, festsitzendes Adsorpt.; in der kurzen Dauer des Adsorptionsversuchs wurde keine Trennung der beiden Verbindungen beobachtet.
 5-Nitro-1.4-dioxy-anthrachinon: weinrote Lösung; im Rohr rotvioletter, breites, schnell wanderndes Band.

Chlor-oxy-anthrachinone

- 5-Chlor-1-oxy-anthrachinon: im Rohr breites schnell wanderndes, kanariengelbes Band; schwache, rötliche Verunreinigung bleibt adsorbiert.
 6-Chlor-2-oxy-anthrachinon: Lösungsfarbe blaß grüngelb, schwer löslich; festsitzendes, aprikosengelbes Adsorpt.; die Verbindung ist verunreinigt mit einem schnell wandernden, gelben Stoff.
 1-Chlor-2-oxy-anthrachinon: in Lösung blaß grünlichgelb; wird am Silicagel mit aprikosengelber Farbe adsorbiert.
 5-Chlor-2-oxy-anthrachinon: schwerlöslich in Benzol. Lösung im Reagensglas farblos; an Silicagel festes, aprikosengelbes Adsorpt.

Oxy-methyl-anthrachinone

- 1-Oxy-4-methyl-anthrachinon: Lösungsfarbe goldgelb. Läuft als breites, grüngelbes Band durchs Rohr; geringe rötlichbraune Verunreinigung wird fest adsorbiert.
 2-Oxy-3-methyl-anthrachinon: Benzol-Lösung blaßgrün, schlecht löslich; grüngelbe Zone wird fest adsorbiert, blaßgrüne Verunreinigung läuft als breiter Schleier voran.
 1.2-Dioxy-4-methyl-anthrachinon: Lösungsfarbe grüngelb; am Silicagel kirschrotes, langsam wanderndes Adsorpt.
 1.4-Dioxy-2-methyl-anthrachinon: in Benzol orangerot. Wandert als breites, orangerotes Band durch das Silicagelrohr; eine geringe Verunreinigung wandert als breiter, blaurötlicher Schleier hinterher.
 1.5-Dioxy-2-methyl-anthrachinon: in Benzol gelbgrün; wandert als breites, gelbgrünes Band durchs Rohr, geringes festsitzendes, orangefarbenes Adsorpt.
 1.8-Dioxy-2-methyl-anthrachinon: Benzol-Lösung gelbgrün, im Silicagelrohr breites, schnell wanderndes, goldgelbes Band; geringe rotorange Verunreinigung wird adsorbiert.
 2.6-Dioxy-1.5-dimethyl-anthrachinon: in Benzol schwer löslich; an Silicagel geringes blaßgelbliches, festsitzendes Adsorpt.
 1.4-Dioxy-2.3-dimethyl-anthrachinon: in Benzol orangerot; im Silicagelrohr breites, rötlichorangerfarbenes Band, schnell wandernd.

Nitro-amino-anthrachinone

- 3-Nitro-2-amino-anthrachinon: Benzol-Lösung gelb; am Silicagel einheitliches, gelbes Adsorpt.
 1-Nitro-2-amino-anthrachinon: Benzol-Lösung blaßgelb; an Kieselgel kanariengelbes, langsam wanderndes Adsorpt.

Oxy-benzophenone

- o,o'-Dioxy-benzophenon: hellgelbe Benzol-Lösung; im Silicagelrohr breites Band von gelber Farbe.
 p-Oxy-benzophenon: Benzol-Lösung farblos; im Silicagelrohr farblos.

Nitro-naphthylamine; Lösungsmittel: Benzol

- 1-Nitro-5-amino-naphthalin: im Aluminiumoxydrohr schnelles, braunockerfarbenes Band.
 1-Nitro-8-amino-naphthalin: im Aluminiumoxydrohr schnelles, breites, ockerfarbenes Band.
 1-Nitro-4-amino-naphthalin: langsam wanderndes, gelborangefarbenes Band im Aluminiumoxydrohr.
 1-Nitro-2-amino-naphthalin: an Aluminiumoxyd gelborange.
 2-Nitro-1-amino-naphthalin: an Aluminiumoxyd rotorange.

Präparation des *o,o'*-Dioxy-benzophenons

o,o'-Dioxy-benzophenon wurde unter Abwandlung der Vorschrift von C. Graebe und A. Feer¹³⁾ dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen von Xanthon und Kaliumhydroxyd-Pulver in siedendem Cyclohexanol (Kupferkolben). Nachdem das Cyclohexanol weitgehend abdestilliert worden war, wurde das Dikaliumsals des *o,o'*-Dioxy-benzophenons mit Salzsäure zersetzt, das *o,o'*-Dioxy-benzophenon in Ligroin aufgenommen und an Aluminiumoxyd zur Abtrennung von Cyclohexanol chromatographisch gereinigt¹⁴⁾.

171. Richard Kuhn und Irmentraut Löw: Über Lycobiose und Lycotriose, ein Disaccharid und Trisaccharid aus Tomatin

(Mitbearbeitet von Heinrich Trischmann)

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie]

(Eingegangen am 25. Juni 1953)

Durch partielle Säurehydrolyse von Tomatin läßt sich eine Glucosido-galaktose (Lycobiose) und eine Glucosido-glucosido-galaktose (Lycotriose) gewinnen. Beide Zucker, die in der α -Form erhalten wurden, sind sehr kristallisationsfreudig. Für die Reihenfolge der Zucker im Tetrasaccharid-Rest des Tomatins ergibt sich Xylose — Glucose — Glucose — Galaktose — Tomatidin.

Bei durchgreifender Hydrolyse zerfällt Tomatin in 1 Mol. Tomatidin + 1 Mol. Galaktose + 2 Moll. Glucose + 1 Mol. Xylose¹⁾. Führt man die Säurehydrolyse partiell durch, so findet man, daß mit besonderer Leichtigkeit die Xylose abgespalten wird. Ein Xylose enthaltendes Di- oder Trisaccharid konnte auch papierchromatographisch unter den Produkten unvollständiger Hydrolysen nicht gefunden werden. Dafür läßt sich in einer Ausbeute von 15 % d.Th. ein aus Glucose und Galaktose aufgebautes Disaccharid gewinnen, für das wir den Namen Lycobiose²⁾ vorschlagen. Es zeichnet sich durch geringe Löslichkeit

¹³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 2609 [1886].

¹⁴⁾ Die chromatographische Reinigung des *o,o'*-Dioxy-benzophenons war auf Grund der Überlegung über die geringe Adsorbierbarkeit von Verbindungen mit inneren Wasserstoffbrücken bewußt in den Gang der Präparation eingefügt worden, die im Jahre 1940 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig im Rahmen ultrarotspektroskopischer Untersuchungen über Wasserstoffbrücken durchgeführt worden ist. Die damals im Buche von Zechmeister-v. Cholnoky (Die chromatograph. Adsorptionsmethode, 2. Aufl., Verlag Springer, Wien [1938], S. 117) erfaßten Trennungen isomerer Nitroaniline und Nitrophenole sowie die Erklärungsversuche von R. T. Arnold (J. Amer. chem. Soc. 61, 1611 [1939]) für die Adsorptionsrangordnung der Nitrophenole unter Benutzung der (dafür unzureichenden) Dipolmomente waren Ausgangspunkte für die Vorstellungen über Wasserstoffbrücken-Bindung und chromatographische Trennbarkeit.

¹⁾ R. Kuhn, I. Löw u. A. Gauhe, Chem. Ber. 83, 448 [1950]; R. M. Ma u. Th. D. Fontaine, Arch. Biochemistry 27, 461 [1950].

²⁾ Die *Lycopersicum*-Arten, aus denen Tomatin isoliert wurde, sind *L. esculentum*, *L. pimpinellifolium*, *L. peruvianum* und *L. hirsutum*.