

keit bestehen bekanntlich, wie Schlenk<sup>1)</sup> zeigte, zahlreiche Übergänge zwischen Chinhydronen und *meri*-Chinoiden.

Es sei noch bemerkt, daß die Breite und allfällig geringere Maximalintensität mancher Chinhydronbanden sich zwanglos aus dem Vorhandensein von zwei Stoffen, nämlich Additionsprodukten mit 1 und 2 Mol. benzoider Komponente erklären läßt, deren nahe benachbarten Bänder zusammenfließen.

Wir sind mit dem weiteren Studium dieser Verhältnisse beschäftigt und hoffen in einer späteren, zusammenfassenden Abhandlung auch hierüber eingehend berichten zu können. Gerade der Hinweis von A. Hantzsch auf den Wert, »diese Frage an geeigneteren Versuchsobjekten« zu studieren, gab uns indes Anlaß, schon jetzt über vorstehende Resultate zu referieren. Die Frage nach der Konstitution der Phenazonium- und Acridoniumsalze<sup>2)</sup> wird natürlich durch unsere Ergebnisse in keiner Weise berührt.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

## 217. Wilhelm Schneider und Johanna Sepp: Äthyl-thioglucoSID<sup>3)</sup>.

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 7. August 1916.)

Während wir eine Reihe von kompliziert zusammengesetzten schwefelhaltigen Glykosiden kennen, in denen der Zucker durch Vermittelung des Schwefels an das Aglykon gebunden ist, — es sei an die natürlichen Senfölglykoside und an die, wenigstens in acetylierter Form hergestellten, Thiourethan-glykoside<sup>4)</sup> erinnert —, sind von einfachen Thioglykosiden bisher nur das Thiophenolglucosid und das Thiophenollactosid<sup>5)</sup> dargestellt worden. Beim Versuch, aliphatische Thioglykoside aus Mercaptanen und Zuckern durch Einwirkung von starker Salzsäure in ähnlicher Weise zu gewinnen, wie sie zur Bildung

<sup>1)</sup> A. 368, 271 [1909].

<sup>2)</sup> A. Hantzsch, l. c.

<sup>3)</sup> Ich halte es für zweckmäßig, die beiden Schreibweisen »Glykosid« und »Glucosid« in verschiedenem Sinne anzuwenden. Unter »Glykosiden« würde man die Verbindungen aller Zuckerarten mit Alkoholen, Phenolen usw. zu verstehen haben, mit »Glucosiden« würden aber die entsprechenden Abkömmlinge der Glucose im besonderen zu bezeichnen sein, so wie man ja auch im einzelnen von Galaktosiden, Rhamnosiden usw. spricht. W. Schneider.

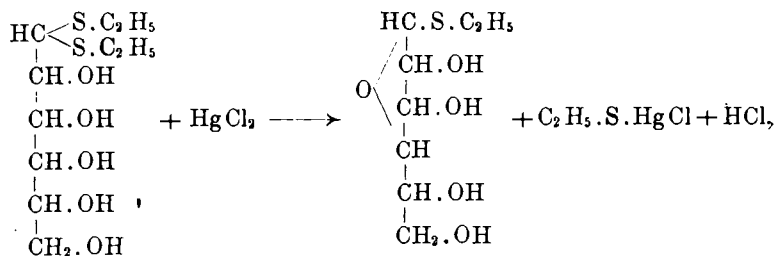
<sup>4)</sup> Wilhelm Schneider und Mitarbeiter, B. 47, 1258, 2218 [1914].

<sup>5)</sup> E. Fischer und Delbrück, B. 42, 1476 [1909].

der Alkoholglykoside geführt hatte, erhielt E. Fischer<sup>1)</sup> an Stelle der erwarteten Thioglykoside die Mercaptale der Zucker, d. h. Verbindungen, die durch Kondensation von zwei Molekülen Mercaptan mit einem Zuckermolekül entstanden waren, und die bezüglich ihrer Konstitution den Mercaptalen der gewöhnlichen Aldehyde an die Seite zu stellen sind.

Diese Glyko-mercaptale spalten, wie Fischer fand, unter Einwirkung gewisser Schwermetallsalze, wie Silbernitrat oder Quecksilberchlorid leicht den Mercaptanrest vollständig wieder ab unter Bildung von Metallmercaptiden und Zuckern. Es schien uns nun nicht unwahrscheinlich, daß bei diesem Zerfall der Mercaptale in die Komponenten als Zwischenprodukte die Thioglykoside gebildet werden.

In der Tat gelang es uns, zunächst beim Glucose-äthylmercaptal festzustellen, daß man leicht aus dieser Verbindung ein Äthyl-thioglycosid gewinnen kann, wenn man das Mercaptal mit nur genau einem Molekül entsprechender Menge Quecksilberchlorid umsetzt. Dann verläuft die Reaktion zum überwiegenden Teil im Sinne der Gleichung:



und das Thioglycosid läßt sich leicht in befriedigender Ausbeute gewinnen.

Das Äthyl-thioglycosid unterscheidet sich vom Mercaptal besonders durch sein starkes, positives Drehungsvermögen, durch den höheren Schmelzpunkt und durch die etwas größere Beständigkeit gegenüber Quecksilberchlorid. In seinem Drehungsvermögen ähnelt es dem  $\alpha$ -Äthyl-glucosid, und vielleicht ist daraus der Schluß erlaubt, daß es ebenfalls der  $\alpha$ -Glucosereihe angehört. Eine isomere  $\beta$ -Verbindung scheint bei der Reaktion nicht gleichzeitig zu entstehen. Über das Verhalten des Äthyl-thioglycosids gegen Enzyme werden wir später berichten.

Wir zweifeln nicht, daß sich auch aus anderen Glyko-mercaptalen auf gleichem Wege die entsprechenden Thioglykoside werden darstellen lassen, und sind mit dahinzielenden Versuchen beschäftigt.

<sup>1)</sup> B. 27, 673 [1894].

Äthyl-thioglucosid,  $C_6H_{11}O_5.S.C_2H_5$ .

8.55 g Glucose-äthylmercaptal (Schmp. 127°) und 8.20 g  $HgCl_2$  wurden je in 300 ccm heißem Wasser gelöst und die Lösungen nach dem Abkühlen zusammengegeben. Augenblicklich schied sich ein voluminöser, weißer Niederschlag, bestehend aus Quecksilberchloridmercaptid, in reichlicher Menge ab. Zur Vermeidung von Hydrolyse durch die freiwerdende Salzsäure wurde die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit *n*-Natronlauge neutralisiert, bis sich bei weiterem Stehen keine neue Säure mehr bildete. Nach etwa 2 Stunden wurde vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit einer Spur überschüssigen Ammoniaks versetzt und auf dem Wasserbade eingeeengt. Dann wurde der zugesetzte Indicator durch Behandlung der eingeeengten Lösung mit Tierkohle entfernt und die Lösung schließlich im Vakuum vollständig zur Trockne gedunstet. Der Rückstand wurde mit Essigester ausgekocht und die Lösung filtriert. Beim Erkalten krystallisierte das Äthyl-thioglucosid in feinen, weißen, seidigglänzenden Nadelchen aus dem Filtrate aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester schmilzt das Glucosid bei 153°. Durch sorgfältiges Aufarbeiten der Mutterlaugen wurden weitere Mengen der Verbindung erhalten, so daß die Ausbeute insgesamt 4.4 g (= etwa 65 % der Theorie) betrug.

Das Äthyl-thioglucosid ist stark rechtsdrehend, schmeckt bitter und löst sich sehr leicht in kaltem Wasser; in absolutem Alkohol ist es erheblich schwerer löslich als das Mercaptal. Fehlingsche Lösung wird auch in der Siedehitze nicht reduziert. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird die Verbindung leicht in Mercaptan und Zucker gespalten. Gegen Alkali ist sie beständig. Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des Thioglucosids mit wäßrigem Quecksilberchlorid bleibt die Mischung im ersten Augenblick klar, nach sehr kurzer Zeit jedoch scheidet auch sie Quecksilberchloridmercaptid aus.

0.2030 g Sbst.: 0.3178 g  $CO_2$ , 0.1290 g  $H_2O$ . — 0.1952 g Sbst.: 0.2074 g  $BaSO_4$ .

$C_8H_{16}O_5S$ . Ber. C 42.85, H 7.14, S 14.32.

Gef. » 42.70, » 7.11, » 14.60.

Das optische Drehungsvermögen wurde in wäßriger Lösung bestimmt. 0.6747 g gelöst zu 20 ccm zeigten im Natriumlicht bei 20° und im 2-dm-Rohr eine Drehung von  $\alpha^D = +8.15^\circ$ . Mithin berechnet sich  $[\alpha]_D^{20} = +120.8^\circ$ .

Tetraacetyl-[äthyl-thioglucosid],  $(CH_3.CO)_4C_6H_7O_5.S.C_2H_5$ .

1 g Thioglucosid wurde mit 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat in 6 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade 2½ Stunden erhitzt.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde dann auf Eis gegossen und die abgechiedene ölige Acetylverbindung nach dem Abstumpfen der Essigsäure in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet, dann eingedunstet. Es hinterblieb ein Sirup, der beim Anreiben rasch krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus 50-prozentigem Alkohol wurde die Acetylverbindung in schönen, farblosen, derben, prismatischen Nadeln vom Schmp.  $63^{\circ}$  erhalten. Mit Quecksilberchlorid reagiert sie in 50-prozentiger alkoholischer Lösung auch in der Siedehitze nicht merklich.

0.2681 g Sbst.: 0.1693 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{S}$ . Ber. S 8.18. Gef. S 8.67.

Das optische Drehungsvermögen wurde in alkoholischer Lösung bestimmt. 0.5450 g gelöst zu 20 ccm zeigten im Natriumlicht bei  $20^{\circ}$  im 2-dm-Rohr eine Drehung von  $\alpha_D = +8.46^{\circ}$ . Mithin berechnet sich  $[\alpha]_D^{20} = +155.2^{\circ}$ .

Zur Bestimmung der Acetylgruppen wurden 0.4512 g der Acetylverbindung in 45.5 ccm *n*-Natronlauge gelöst und die Lösung 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hiernach wurde mit *n*-Salzsäure zurücktitriert. Dazu wurden 41 ccm der Säure gebraucht. Die Differenz von 4.5 ccm *n*-Natronlauge war also zur Verseifung der Acetylgruppen verbraucht worden. Für die Abspaltung von 4 Acetylgruppen aus einer Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}(\text{CH}_3\text{CO})_4$  berechnen sich 4.6 ccm *n*-Natronlauge.

## 218. P. Karrer: Über die Brechwurzel-Alkaloide.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. August 1916.)

Die vorliegende Untersuchung war schon lange abgeschlossen, als mir die Arbeit von Carr und Pyman<sup>1)</sup> — infolge des Krieges verspätet — über denselben Gegenstand bekannt wurde. Carr und Pyman und ich sind in verschiedener Hinsicht zu ähnlichen Resultaten gelangt. Bei der Unsicherheit, die gegenwärtig in der Chemie der Brechwurzel-Alkaloide herrscht, ist indessen die ausführliche Wiedergabe auch derjenigen meiner Versuchsergebnisse, die sich mit jenen der englischen Autoren decken, nicht überflüssig, besonders auch weil sie in anderer Absicht unternommen und deshalb nach anderer Richtung ausgebaut wurden. Und da die Grundzüge der Emetin-Chemie

<sup>1)</sup> Soc. 105, 1591 u. ff. [1914].