

130. Burckhardt Helferich: Über zwei neue Derivate von α - und β -Methyl-glucosid. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. April 1921.)

Der direkte Ersatz von Hydroxylgruppen in Glucosiden oder verwandten Verbindungen durch Halogen ist bisher nicht bekannt. Im Folgenden sei eine Reaktion beschrieben, die — zunächst wenigstens teilweise — dies Ziel erreicht.

Trägt man fein gepulvertes α -Methyl-glucosid in ein ganz frisch bereitetes Gemenge von Pyridin, Chloroform und Sulfurylchlorid ein, so geht das Glucosid unter starker Erwärmung in Lösung, und aus dem Reaktionsgemisch läßt sich ein sehr schön krystallisierender, in Wasser schwer löslicher Körper isolieren, der die Glucosid-Bindung noch unverändert enthält — er reduziert erst nach der Hydrolyse mit heißen Mineralsäuren Fehlingsche Lösung — und dessen Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung auf ein Methyl-glucosid stimmen, in dem zwei Hydroxyle durch Chlor ersetzt, die beiden anderen mit einem Schwefelsäure-Rest verestert sind.

Beim β -Methyl-glucosid führt die Reaktion ebenfalls zu einem sehr ähnlichen Körper gleicher Zusammensetzung, aber von anderem Schmelzpunkt und anderem Drehungsvermögen — auch eine Tatsache, die dafür spricht, daß in beiden Fällen wirklich die Glucosid-Bindung intakt bleibt.

Die Reaktion ist sehr stark von Einzelheiten in den Versuchsbedingungen abhängig. Es entstehen stets nebenher andere Glucosid-Abkömmlinge, die ebenfalls Chlor und Schwefelsäure-Reste enthalten.

Wichtig ist, daß die Reaktion auch auf Di- und Polysaccharide und ihre Glucoside anwendbar ist. So konnte z. B. aus der Trehalose ein ebenfalls schön krystallisiertes, anscheinend analoges Produkt gewonnen werden.

Die vorliegende kurze Veröffentlichung hat den Zweck, dem Verfasser das ungestörte Weiterarbeiten zu sichern.

Versuche.

α -Methylglucosid-dichlorhydrin-sulfat.

Zu einer eiskalten Mischung von 28 g wasserfreiem Pyridin mit 110 ccm trockenem Chloroform werden 11.2 g Sulfurylchlorid gegeben. Dabei tritt unter ganz schwacher Erwärmung eine stark gelbe Färbung ein, im übrigen aber bleibt die Lösung klar. Unter tüchtigem Umschwenken werden nun sofort 4 g trockenes, fein gepulvertes α -Methyl-

glucosid zugegeben. Unter starker Erwärmung geht dasselbe völlig in Lösung, für einige Sekunden wird die Lösung fast farblos, dann tritt von neuem eine langsam sich verstärkende gelbe Färbung auf. Nach einiger Zeit beginnt sich ein krystallinischer Niederschlag abzusetzen (eine noch nicht näher untersuchte Pyridin-Verbindung), dessen Abscheidung durch 2-stündiges Aufbewahren in Eis möglichst vervollständigt wird. Die Chloroform-Lösung wird abgesaugt, 2-mal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck bei einer Badtemperatur von zuletzt etwa 65° zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird beim Verreiben mit Wasser fest. Ausbeute 2.4 g. Er läßt sich aus ganz wenig gewöhnlichem Alkohol umkrystallisieren (Nadeln), aus der Mutterlauge erhält man durch Füllen mit Wasser eine zweite Krystallisation. Zur völligen Reinigung wird die Substanz in Äther gelöst, von einigen ungelösten braunen Flocken abfiltriert und mit dem etwa 3-fachen Vol. Petroläther gefällt. Ausbeute an analysenreinem Produkt 1.8 g.

0.1708 g Sbst.: 0.1810 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.1730 g Sbst.: 0.1646 g AgCl. — 0.1960 g Sbst.: 0.1584 g BaSO₄.

C₇H₁₀O₆SCl₂ (293.10). Ber. C 28.67, H 3.44, S 10.94, Cl 24.20.

Gef. » 28.91, » 3.47, » 11.10, » 23.54.

Das Drehungsvermögen wurde in Eisessiglösung bestimmt.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+12.91 \times 3.5657}{1 \times 0.3031 \times 1.085} = +139.97^\circ.$$

Das Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunktsbestimmung in Bromoform festgestellt:

0.2690 g Sbst., 52.30 g Lösungsmittel (K = 143): 0.232° Depression.

Mol.-Gew. Ber. 293. Gef. 317.

Das Dichlorid-sulfat ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, auch in heißem recht schwer. In Methyl- und Äthylalkohol ist es ziemlich leicht löslich, leicht löslich in Äther, sehr leicht in Essigester, Chloroform, Eisessig und Benzol, unlöslich in Petroläther. Es schmilzt bei 104—105° (unkorr.).

Die Substanz reduziert beim kurzen Kochen Fehlingsche Lösung nicht; bei längerem Kochen tritt eine schwache Grünfärbung ein. Erhitzt man die Verbindung etwa 1/2 Stde. in 2-n. Salzsäure auf 100°, so läßt sich dann durch Fehlingsche Lösung reichlich Zucker nachweisen.

β-Methylglucosid-dichlorhydrin-sulfat.

Der Versuch wird auf ganz die gleiche Weise wie beim *α*-Methylglucosid mit *β*-Methylglucosid, das vorher sorgfältig getrocknet wurde, angestellt. Nach dem Verdampfen der Chloroform-Pyridin-Lösung

hinterbleibt ein zähes Öl, das auch beim Verreiben mit Wasser nicht vollständig fest wird. Es wird nach dem Trocknen im Exsiccator aus ganz wenig gewöhl. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so aus 2.5 g β -Methyl-glucosid 0.2 g der neuen Substanz, die zur völligen Reinigung aus Äther mit Petroläther gefällt wird.

0.1337 g Sbst.: 0.1418 g CO_2 , 0.0424 g H_2O . — 0.1294 g Sbst.: 0.1283 g AgCl. — 0.1406 g Sbst.: 0.1109 g BaSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6\text{SCl}_2$ (293.10). Ber. C 28.67, H 3.44, S 10.94, Cl₂ 24.20.

Gef. » 28.93, » 3.55, » 10.83, » 24.53.

Das Drehungsvermögen wurde in Eisessiglösung bestimmt.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{19} = \frac{-0.66 \times 2.6557}{1 \times 0.1383 \times 1.070} = -11.84^\circ.$$

Die Substanz schmilzt bei 137° (unkorr.) nach ganz geringem Sintern unter geringer Zersetzung (Braunfärbung). Beim Kochen mit Fehlingscher Lösung tritt schwache Grünfärbung ein. Durch kurzes Erhitzen mit 2-n. Salzsäure auf 100° wird die Glucosid-Bindung gespalten; es läßt sich dann mit Fehlingscher Lösung reichlich Zucker nachweisen.

131. Hans Einbeck und Ludwig Jablonski:

Zur Kenntnis des 2.4.6-Trinitro-resorcins (Styphninsäure).

[Aus dem Laboratorium des Verbandes der Ledertreibriemen-Fabrikanten Deutschlands E. V.]

(Eingegangen am 1. April 1921.)

Aus dem bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure (D.1.4) auf Quebracho-Gerbextrakt entstandenen Reaktionsgemisch wurde eine Nitroverbindung isoliert, welche bei der Analyse die Zahlen für ein Trinitro-dioxy-benzol lieferte. Der Schmelzpunkt der Verbindung schwankte zwischen 174° und $179\text{--}180^\circ$. Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhielten wir fast farblose, schneesternartige Gebilde, aus Alkohol hellstrohgelbe, hexagonal erscheinende Prismen, welche beide beim Liegen an der Luft sich intensiv gelb färbten. Die exakte Identifizierung der so erhaltenen Verbindung als 2.4.6-Trinitro-resorcin, das lediglich in Betracht zu kommen schien, stieß auf Schwierigkeiten. Die Angaben über den Schmelzpunkt der Styphninsäure schwanken zwischen 165° und 177° . Die Durchsicht der Literatur nach einer charakteristischen Reaktion für die oft bei der Nitrierung von Naturprodukten festgestellte Styphninsäure zeigte, daß eine solche nicht vorhanden ist. v. Hemmelmayr, der augenscheinlich auch Schwierigkeiten bei der Identifizierung des