

152. Burckhardt Helferich, Albrecht Löwa, Waldemar Nippe und Hans Riedel: Über zwei neue Derivate von Trehalose und Mannit und über ein α -Methylglucosid-dichlorhydrin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin und d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Dahlem.]

(Eingegangen am 22. März 1923.)

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ war vor einiger Zeit eine Reaktion zwischen Glucosiden, Pyridin und Sulfurylchlorid beschrieben, als deren Ergebnisse zwei neue, schön krystallisierte Derivate von α - und β -Methylglucosid entstanden waren. In der folgenden Arbeit sei ein auf gleiche Weise aus der Trehalose erhaltenes Produkt beschrieben. Entsprechend den 2×4 in diesem Disaccharid vorhandenen Hydroxylen tritt die Reaktion hier doppelt ein, so daß im ganzen 4 Hydroxyle durch Chlor ersetzt werden und 4 an 2 Schwefelsäure-Reste verestert werden.

Auch aus dem Mannit gelang es, auf ähnliche Weise eine schön krystallisierte Substanz zu erhalten. In ihr sind 4 Hydroxyle des Mannits durch Chlor ersetzt und 2 an Schwefelsäure verestert.

Es wurden noch eine ganze Reihe von Zuckern oder Zuckerderivaten ohne freie Aldehydgruppe der Reaktion unterworfen, doch gelang es bisher in keinem Fall, noch weitere krystallisierte Derivate zu erhalten. Es scheint, wie schon aus den in der ersten Arbeit angegebenen Ausbeuten hervorgeht — beim α -Methylglucosid sehr viel besser als beim β -Methylglucosid —, daß für das Entstehen analoger krystallisierter Substanzen die im α -Methylglucosid vorliegende Konfiguration wesentlich ist. Damit stimmt überein, daß auch die Trehalose in brauchbarer Ausbeute ein derartiges Produkt liefert. Denn nach den bisherigen Anschauungen enthält die Trehalose 2-mal die Konfiguration der α -Glucose.

Zur näheren Untersuchung wurde bisher nur der am leichtesten zugängliche dieser Körper, aus dem α -Methylglucosid, herangezogen. Seine Darstellung konnte noch etwas verbessert werden, so daß jetzt immerhin eine Ausbeute von einigen 30% erhalten wird. Die Substanz ist zunächst durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser schwer angreifbar für alle wäßrigen Reagenzien. Die Cl-Atome sind fest gebunden; denn es wird durch $\frac{1}{4}$ -ständiges Erwärmen mit wäßrigem Silbernitrat auf dem Wasserbad kein Chlor abgespalten. Dagegen gelang es, durch Schütteln mit Barytwasser bei 37° die Verbindung allmählich in Lösung zu bringen. Bemerkenswert ist, daß dabei nach etwa 20 Stdn. genau $1\frac{1}{2}$ Äquivalente Baryt auf 1 Mol. Ausgangsmaterial verbraucht werden und diese Menge auch bei längerem Aufbewahren bei 37° nicht mehr steigt. In der Lösung lassen sich nur Chlor, keine Schwefelsäure-Ionen nachweisen; dagegen läßt sich das Bariumsalz einer chlorhaltigen Glucosido-schwefelsäure isolieren, deren Zusammensetzung nach den Analysen einigermaßen einheitlich scheint, trotzdem es sich um eine amorphe Substanz handelt. Danach scheint die Schwefelsäure halbseitig abverseift und gleichzeitig aus 1 Mol. des Bariumsalzes, d. h. 2 Zucker-Resten, 1 Mol. Salzsäure abgespalten zu sein. Da beides in verschiedener Richtung erfolgen kann, ist die Einheitlichkeit des Salzes, zumal bei seiner amorphen Beschaffenheit, fraglich.

¹⁾ B. 54, 1082 [1921].

Zu einem krystallisierten und sicher einheitlichen Produkt führte die Verseifung mit methylalkohol. Ammoniak. Aus dem zunächst entstehenden amorphen Ammoniumsalz läßt sich in Ausbeute bis zu 50% ein schön krystallisiertes Na-Salz und ebenso ein Cu-Salz einer α -Methylglucosid-dichlorhydrin-schwefelsäure gewinnen, während das Ba-Salz zwar von dem oben beschriebenen sicher verschieden (Löslichkeit in Alkohol), aber auch amorph ist.

Das Cu-Salz erleidet beim längeren Aufbewahren, besonders bei Gegenwart von Kupfersulfat, einen Zerfall, aus dessen Produkten sich ein Methylglucosid-dichlorhydrin in schön krystallisierter Form isolieren läßt. Das gleiche Produkt entsteht aus dem krystallisierten Na-Salz beim Kochen seiner wäßrigen Lösung mit Kupfersulfat. Wahrscheinlich genügt die saure Reaktion des Kupfersulfats zur Abspaltung der Schwefelsäure, während sie die Glucosidgruppe sehr viel langsamer angreift. Freilich läßt bisher die Ausbeute sehr viel zu wünschen übrig. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Mannit-tetrachlorhydrin-sulfat, $C_6H_8Cl_4SO_4$.

(Bearbeitet von Hrn. Löwa.)

Ein eiskaltes Gemisch von 26 ccm wasserfreiem Pyridin mit 50 ccm trockenem Chloroform wird unter Anschluß von Luftfeuchtigkeit mit 4.4 g Sulfurylchlorid gemischt und dann sofort mit 1 g feingepulvertem Mannit, der in 7 ccm Chloroform aufgeschlämmt ist, versetzt. Unter Erwärmen geht der Hauptteil des Mannits in Lösung, und es scheidet sich ein dunkler Niederschlag ab. Nach 2-stündigem Aufbewahren in Eis wird die Chloroform-Lösung mehrfach mit Wasser, dann mit Kaliumbisulfat-Lösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck bei höchstens 40° zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird nach einigem Stehen und Verreiben unter Wasser fest. Durch Aufnehmen mit Alkohol, Schütteln mit Tierkohle, Einengen unter vermindertem Druck auf wenige ccm und Füllen mit Wasser erhält man ein in Blättchen krystallisierendes Reaktionsprodukt, das aus Chloroform mit Petroläther analysenrein erhalten wird. Ausbeute 0.18 g.

0.0959 g Sbst.: 0.0792 g CO_2 , 0.0244 g H_2O . — 0.1059 g Sbst.: 0.1908 g AgCl. — 0.1752 g Sbst.: 0.1359 g $BaSO_4$.

$C_6H_8O_4Cl_4S$ (317.99). Ber. C 22.65, H 2.54, S 10.08, Cl 44.59.

Gef. » 22.53, » 2.84, » 10.60, » 44.57.

Das Drehungsvermögen würde in Acetylen-tetrachlorid bestimmt.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+ 8.60^\circ \times 4.7698}{0.2440 \times 1.599} = + 105.13^\circ.$$

Die Substanz schmilzt bei 107°. Sie ist in Wasser unlöslich, fast ebenso in Petroläther und Ligroin. In den anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie leichter löslich.

Trehalose-tetrachlorhydrin-disulfat, $C_{12}H_{14}O_7Cl_4S_2O_4$.

(Bearbeitet von Hrn. Riedel.)

Die zu den Versuchen verwandte Trehalose war aus Trehala Manna durch Extraktion mit Alkohol gewonnen. Die Reinheit war durch die Drehung kontrolliert.

Auf die gleiche Weise wie beim Mannit erhält man aus 30 ccm Pyridin, 70 ccm Chloroform, 5.8 g Sulfurylchlorid und 1.7 g Trehalose, die in

5 ccm Chloroform aufgeschlämmt sind, nach dem Verdampfen des Chloroforms unter vermindertem Druck ein Öl, das beim Verreiben unter Wasser allmählich fest wird. Dies Rohprodukt wird mit etwas Tierkohle aus 10 Tln. Methylalkohol umkrystallisiert, dann nochmals in Äther gelöst und mit 3 Tln. Petroläther gefällt. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man 0.97 g analysenreines Material in weißen, seideglänzenden Nadelchen.

0.1682 g Sbst.: 0.1653 g CO₂, 0.0423 g H₂O. — 0.1900 g Sbst.: 0.1612 g Ba SO₄. — 0.1993 g Sbst.: 0.2121 g Ag Cl.

C₁₂H₁₄O₁₁Cl₄S₂ (540.13). Ber. C 26.67, H 2.61, S 11.85, Cl 26.26.

Gef. » 26.82, » 2.81, » 11.65, » 26.32.

Die optische Drehung wurde in Chloroform bestimmt:

$$1. [\alpha]_D^{17} = \frac{+ 11.86^0 \times 3.4269}{0.2475 \times 1.0809} = + 151.9^0.$$

$$2. [\alpha]_D^{20} = \frac{+ 11.20^0 \times 3.9724}{0.2701 \times 1.0817} = + 152.29^0.$$

Die Substanz zeigt keinen scharfen Schmp.: Sie verkohlt beim Erhitzen im Röhrchen von etwa 175° an. Sie ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol und Äther ziemlich leicht löslich, ebenso in den meisten anderen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, bis auf Petroläther und Ligroin, in denen sie sehr schwer löslich ist.

α-Methylglucosid-dichlorhydrin-sulfat.

(Von hier ab bis zum Schluß bearbeitet von Hrn. Nippe.)

Die Darstellungsweise wurde wie folgt abgeändert: In eine auf 15° gebrachte Mischung von 220 ccm trockenem Chloroform, 66 ccm wasserfreiem Pyridin und 10 g feingepulvertem α-Methylglucosid werden unter Umschwenken ohne Kühlung 28 g Sulfurylchlorid zugegeben. Unter Erwärmung und vorübergehender Verfärbung geht das Glucosid in Lösung. Nach etwa 2 Stdn. wird die Lösung mit Eis versetzt, die Chloroform-Lösung abgehoben, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der zunächst ölige Rückstand wird unter Wasser allmählich fest. Er wird getrocknet, in etwa 12 Tln. Äther gelöst, wobei einige braune Flocken ungelöst zurückbleiben, mit Tierkohle entfärbt und mit Petroläther in schönen Nadeln ausgefällt. Ausbeute an reinem Produkt vom Schmp. 106° betrug 5.4 g oder 36% der Theorie.

Verseifung mit Baryt: 3 g α-Methylglucosid-dichlorhydrin-sulfat werden mit Barytwasser bei 37° geschüttelt. Nach etwa 4 Stdn. ist die Substanz in Lösung gegangen. Die Lösung wird noch ca. 15 Stdn. bei 37° aufbewahrt, dann mit Kohlendioxyd, Silberoxyd und wieder Kohlendioxyd von Ba und Cl befreit und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, mit Tierkohle entfärbt, nochmal unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und mit 20 ccm heißem absol. Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten fällt ein amorpher, weißer Niederschlag aus, der durch Umlösen aus 15 ccm absol. Alkohol noch weiter gereinigt wird. Zur Analyse wurde bei 100° und 1 mm über P₂O₅ getrocknet:

0.1172 g Sbst.: 0.1005 g CO₂, 0.0344 g H₂O. — 0.2493 g Sbst.: 0.1471 g Ag Cl, 0.0811 g Ba SO₄. — 0.1347 g Sbst.: 0.0872 g Ba SO₄.

C₁₄H₂₁O₁₄Cl₃S₂Ba (721.1). Ber. C 23.31, H 2.94, Cl 14.75, S 8.89, Ba 19.05.

Gef. » 23.38, » 3.28, » 14.60, » 8.89, » 19.14.

Verseifung mit Ammoniak: 5 g α -Methylglucosid-dichlorhydrin-sulfat werden in 60 ccm 95-proz. Methylalkohol gelöst, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt war, und bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach etwa 20 Stdn. war kein Ausgangsmaterial — beim Eingießen in Wasser entstand kein Niederschlag — mehr nachzuweisen. Der Methylalkohol wurde unter vermindertem Druck verdampft, der ölige Rückstand (Ammoniumsalz der entstandenen Sulfonsäure?) wurde in 17 ccm *n*-Natronlauge = 1 Mol. gelöst und bei stark vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand ist zum größten Teil krystallinisch. Durch Ausspülen und Waschen mit im ganzen 50 ccm kaltem absol. Alkohol erhält man das Natriumsalz einer α -Methylglucosid-dichlorhydrin-schwefelsäure in schönen, weißen Nadeln in einer Ausbeute von 2.7 g oder 47% d. Th.

Zur Analyse wurde das Salz in 20 Tln. Alkohol auf dem Wasserbad erhitzt, Wasser bis zur Lösung vorsichtig zutropft (etwa 5 Tle.). Beim Erkalten krystallisiert das Salz in breiten Nadeln aus.

0.1263 g Sbst.: 0.1161 g CO₂, 0.0394 g H₂O. — 0.2224 g Sbst.: 0.1575 g BaSO₄. — 0.1354 g Sbst.: 0.1182 g AgCl. — 0.0956 g Sbst.: 0.0196 g Na₂SO₄.

C₇H₁₁O₇Cl₂SNa (333.1). Ber. C 25.23, H 3.33, Cl 21.28, S 9.62, Na 6.90.

Gef. » 25.08, » 3.49, » 21.62, » 9.73, » 6.64.

Das Salz ist krystallwasser-frei. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, etwas löslich auch in Methylalkohol. In den anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es schwer bis unlöslich. Es reduziert Fehlingsche Lösung erst nach dem Erhitzen mit verd. Mineralsäuren.

Aus dem oben erwähnten Ammoniumsalz kann durch Abdampfen mit Baryt und Ausfällen des überschüssigen Bariums mit Kohlendioxyd ein amorphes, in Alkohol lösliches Bariumsalz, aus diesem durch Eindampfen mit überschüssiger Kupfersulfat-Lösung (unter vermindertem Druck), Aufnehmen mit absol. Alkohol, Eindampfen bei möglichst niedriger Temperatur und Umlösen des amorphen Rückstandes aus heißem Essigester ein krystallisiertes Kupfersalz gewonnen werden.

Das Cu-Salz wurde zur Analyse durch Lösen in 12 Tln. absol. Alkohol, Klären mit Tierkohle und Fällen mit 80 Tln. absol. Äther gereinigt. Es krystallisiert in schönen, meist rhombisch begrenzten, blauen Blättchen, die Krystallwasser enthalten:

0.1216 g Sbst.: verloren beim Trocknen über P₂O₅ bei 100° und 0.2 mm Druck 0.106 g H₂O. — 0.1173 g Sbst.: ebenso 0.0101 g H₂O.

3½ Mol. Krystallwasser. Ber. 8.42. Gef. 8.72, 8.61.

0.1110 g Sbst.: 0.0985 g CO₂, 0.0350 g H₂O. — 0.0973 g Sbst.: 0.0819 g AgCl. — 0.1416 g Sbst.: 0.1003 g BaSO₄, 0.0190 g CuO.

(C₇H₁₁O₇Cl₂S)₂Cu (683.8). Ber. C 24.58, H 3.24, Cl 20.74, S 9.4, Cu 9.3.

Gef. » 24.20, » 3.53, » 20.82, » 9.9, » 10.72.

Die Drehung wurde in wäßriger Lösung bestimmt:

1. 4 Tage nach der Darstellung:

$$\frac{+11.74^{\circ} \times 1.9733}{0.1781 \times 1.050} = +123.87^{\circ}.$$

2. Nach 2 weiteren Tagen:

$$\frac{+11.90^{\circ} \times 1.9733}{0.1781 \times 1.050} = +125.56^{\circ}.$$

Das Salz ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, sehr schwer in den anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Frisch hergestellt, schmilzt es bei 125° zu einer trüben Flüssigkeit. Es zersetzt sich beim Aufbewahren. Nach 8 Tagen ist der Schmp. auf 121° gesunken, und es löst sich nicht mehr klar in Alkohol. Fehlingsche Lösung wird nach dem Kochen mit verd. Mineralsäuren reduziert.

2) Die Substanz wurde krystallwasser-haltig gewogen und dann auf die obige Zahl umgerechnet.

α -Methylglucosid-dichlorhydrin, $C_7H_{12}O_4Cl_2$.

1 g des oben beschriebenen Na-Salzes wird mit 8 g kryst. Kupfersulfat in 60 ccm Wasser rückfließend 40 Stdn. gekocht, dann unter vermindertem Druck völlig zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 60 ccm Benzol heiß ausgezogen. Beim Erkalten krystallisiert in weißen Nadeln das α -Methylglucosid-dichlorhydrin. Ausbeute 0.2 g. Beim Verdunsten der Mutterlauge hinterbleibt noch einmal etwa ebensoviel allerdings erheblich unreinere Substanz.

0.0829 g Sbst.: 0.1106 g CO_2 , 0.0396 g H_2O . — 0.0595 g Sbst.: 0.0723 g AgCl.

$C_7H_{12}O_4Cl_2$ (231.05). Ber. C 36.37, H 5.24, Cl 30.7.

Gef. » 36.40, » 5.34, » 30.41.

Die Drehung wurde in alkohol. Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+6.98^\circ \times 1.7042}{0.081 \times 0.8127} = +180.7^\circ.$$

Die Substanz schmilzt bei 155° . Sie ist löslich in etwa 20 Tln. Alkohol, ähnlich in Aceton und Eisessig. Etwas schwerer ist sie löslich in Wasser und Äther, noch schwerer in Chloroform und Benzol, so gut wie unlöslich in Petroläther und Ligroin. Sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach dem Erhitzen mit verd. Mineralsäuren. Unter einem Druck von 0.2 mm sublimiert sie bei 100° schon recht beträchtlich.

Dieselbe Substanz entsteht auch bei dem allmählichen Zerfall des oben beschriebenen Cu-Salzes, der in wäßriger Lösung oder in Essigester oder ganz langsam auch mit der festen Substanz selbst vor sich geht.

Durch kurzes Kochen der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat wird kein Chlor abgespalten.

153. Alfred Stock und Paul Stiebeler: Siliciumwasserstoffe, XV.: Trisilan und Chloroform.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 26. März 1923.)

Moissan und Smiles beobachteten¹⁾, daß das Gemisch flüssiger Siliciumhydride, welches sie irrthümlich für Si_2H_6 hielten, beim Zusammenbringen mit Tetrachlorkohlenstoff unter heftiger Explosion reagierte, wobei Chlorwasserstoff, Kohlenstoff und Silicium auftraten. Wie wir fanden²⁾, reagieren die Silane Si_2H_6 , Si_3H_8 und Si_4H_{10} mit Tetrachlorkohlenstoff sämtlich in dieser Weise, während die Reaktion bei SiH_4 ausbleibt. Chloroform verhält sich wie Tetrachlorkohlenstoff.

Nähere Prüfung führte zu dem überraschenden Ergebnis, daß die Reaktion bloß erfolgte, wenn die Chlor-methane ($CHCl_3$, CCl_4) Sauerstoff oder Luft, und war es auch nur spurenweise, enthielten. Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff besitzen ein beträchtliches Lösungsvermögen für Sauerstoff: der Absorptionskoeffizient ist bei 17° für $CHCl_3$ etwa 0.20, für CCl_4 0.23³⁾. Die beiden Chloride sind für gewöhnlich mehr als genügend sauerstoff-haltig, um mit den Silanen augenblicklich unter Explosion zu reagieren. Werden sie jedoch im Vakuum von Luft und Sauerstoff befreit

¹⁾ C. r. 134, 1551 [1902].

²⁾ vergl. Stock und Somfieski, B. 49, 150 u. 153 [1916].

³⁾ F. Fischer und Pfeleiderer, Z. a. Ch. 124, 68 [1922].