

**428. Wilhelm Schneider, Hellmuth Fischer und Walter Specht: Über Schwefel-Zucker und ihre Abkömmlinge, XV.: Die Natur des Zuckers der Senföl-glucoside.**

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1930.)

Das Strukturprinzip I der natürlichen Senföl-glucoside, nach dem sie als Salze mit Schwefelsäure gepaarter *S*-Glucoside von *N*-Alkyl- bzw. *N*-Aryl-imino-thiolkohlsäuren II anzusehen sind, ist erschlossen, seitdem J. Gadamer<sup>1)</sup> die heute noch zu Recht bestehenden Formeln für das Sinigrin und das Sinalbin aufstellte. Diese beiden Verbindungen bilden die am besten bekannten Beispiele für zwei unterschiedene Typen der gleichen Gruppe von Glucosiden, von denen der durch das Sinigrin (*R* = Allyl) ver-



tretene Kalium als Anion (*Me*) enthält, während im Sinalbin (*R* = *p*-Oxybenzyl) als solches eine komplizierte organische Base, das Sinapin (Sinapinsäure-cholinester), auftritt. Für eine Anzahl weiterer, nicht in reiner Substanz isolierter Glucoside von pflanzlichen Senfölen (z. B. Gluco-tropäolin und Gluco-nasturtiin) ist die Zugehörigkeit zum Sinigrin-Typus wahrscheinlich gemacht worden<sup>2)</sup>, während das Gluco-cheirolin<sup>3)</sup> des Goldlack-Samens geradezu als ein völliges Analogon des Sinigrins (mit *R* = Methyl-sulfon-propyl) erkannt werden konnte. Höchst wahrscheinlich wird auch der Typus des Sinalbins sich in anderen Fällen wiederfinden. Die Zucker-Komponente besteht allgemein aus *d*-Glucose<sup>4)</sup>. Daß der Zucker, entsprechend der Formulierung von Gadamer, am Schwefel des Senföls gebunden ist, haben vor einiger Zeit W. Schneider und F. Wrede<sup>5)</sup> bewiesen durch Auffindung der Kalium-methylat-Spaltung des Sinigrins, bei welcher der Zucker-Komplex mit dem Schwefel zusammen als Glucothiose (*l*-Thio-glucose) vom Rest des Moleküls abgelöst werden kann. Es blieb somit bezüglich der Natur der Senföl-glucoside nur noch eine einzige Aufgabe zu lösen, nämlich zu entscheiden, ob es sich bei ihnen um  $\alpha$ - oder um  $\beta$ -Glucoside handelt.

Von vornherein sprachen mehrere Umstände dafür, sie als  $\beta$ -Glucoside aufzufassen; so schon ihr negatives optisches Drehungsvermögen und dann die Tatsache, daß die bisher daraufhin untersuchten Pflanzen-Glucoside sämtlich als Derivate der  $\beta$ -Glucose erkannt worden sind. Es mußte daher auffallen, daß nach Versuchen, über die F. Wrede<sup>6)</sup> berichtete, der aus dem Sinigrin abspaltbare Schwefel-Zucker nicht mit der von W. Schneider mit seinen Schülern<sup>7)</sup> entdeckten, von Wrede<sup>8)</sup> erstmalig in krystallisierten Acetaten charakterisierten, synthetischen Glucothiose identisch sein sollte. Da diese nach Bildungsweise und Reaktionen zweifellos als  $\beta$ -Verbindung erscheint, sprach Wrede den Sinigrin-Zucker als deren  $\alpha$ -Form und das Sinigrin selbst somit als ein  $\alpha$ -Glucosid an.

<sup>1)</sup> Arch. Pharmaz. **235**, 44, 83, 570, 577 [1897].

<sup>2)</sup> Gadamer, Arch. Pharmaz. **287**, 92, 111 [1899]; B. **32**, 2335 [1899].

<sup>3)</sup> W. Schneider u. L. Schütz, B. **46**, 2634 [1913].

<sup>4)</sup> vergl. besonders H. ter Meulen, C. **1905**, II 1255.

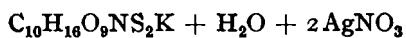
<sup>5)</sup> B. **47**, 2225 [1914]. <sup>6)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **126**, 210 [1923].

<sup>7)</sup> B. **47**, 1260, 2223 [1914]. <sup>8)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **119**, 46 [1922].

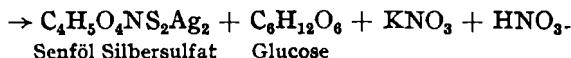
Die in der XII.<sup>9)</sup> und XIV.<sup>10)</sup> Mitteilung über Schwefel-Zucker beschriebene Reindarstellung der beiden mutameren Modifikationen der Glucothiose in Gestalt ihrer krystallisierten Natriumsalze und die dadurch möglich gewordene exakte Charakterisierung des optischen Verhaltens des freien Schwefel-Zuckers hat jedoch inzwischen der Schlußfolgerung Wredes den Boden entzogen, so daß die Frage nach der Natur des Zuckers in den Senföl-glucosiden erneut offen stand. Da die beiden typischen Glucosidasen Emulsin und Hefe-Maltase in diesem Falle wirkungslos sind, die Glucoside der Senföle vielmehr nur durch die spezifisch auf sie allein eingestellte Myrosinase enzymatisch zerlegt werden, da andererseits ihre Synthese noch nicht verwirklicht ist, konnte eine Entscheidung der gekennzeichneten Frage nur durch Ermittlung der Konfiguration des aus ihnen bei Spaltungsvorgängen primär in Freiheit gesetzten Traubenzuckers erbracht werden.

In einer Zuschrift an die „Naturwissenschaften“ aus dem hiesigen Laboratorium<sup>11)</sup> war jüngst das Ergebnis von Vorversuchen, die mit dem Sinigrin in dieser Richtung ausgeführt wurden, mitgeteilt worden. Das anfängliche Drehungsvermögen des bei der Hydrolyse durch Myrosinase aus dem Sinigrin entbundenen Traubenzuckers ließ sich allerdings in Anlehnung an die von E. F. Armstrong<sup>12)</sup> für die Konfigurations-Bestimmung der Methyl-glucoside benutzten enzymatischen Methoden, wie im Gegensatz zu der vorläufigen Angabe betont sei, nicht eindeutig beobachten. Die Nachprüfung des dort angeführten Enzym-Versuches ergab, daß es nicht möglich war, eine optisch inaktive Myrosinase-Lösung zu bereiten; deren Rotation wurde zudem durch Ammoniak-Zusatz in einer Weise beeinflußt, daß ein auf den abgespaltenen Zucker entfallender Mutarotations-Effekt nicht mit Sicherheit zu erkennen war. Im übrigen aber bestätigen die nachfolgend beschriebenen Versuche den Inhalt der Notiz. Sie führen zur gleichen Deutung der Natur des Zuckers der Senföl-glucoside und der bei seiner Abspaltung sich abspielenden Erscheinung; nur wird die Schlußfolgerung jetzt experimentell zuverlässiger begründet.

Die Senföl-glucoside werden in wässriger Lösung durch Silbernitrat glatt und rasch unter Entbindung des Traubenzuckers zerlegt. Die Spaltung des Sinigrins z. B. verläuft nach dem Schema:



Sinigrin



Hierbei scheidet sich das Allyl-senföl-Silbersulfat als unlöslicher Niederschlag ab. Beim Sinalbin verläuft die Reaktion analog, nur daß hier die Fällung aus einem Gemenge der Silberverbindungen des Sinalbin-senföls und der Sinapinsäure besteht. Sorgt man für sofortige Abstumpfung der frei werdenden Salpetersäure, indem man die Silbernitrat-Spaltung in Gegenwart von Barium- oder Silbercarbonat vor sich gehen läßt, so erreicht man, daß einerseits die Reaktion schon nach  $\frac{1}{2}$  Stde. praktisch quantitativ abgelaufen ist, und daß andererseits die Mutarotation des freigewordenen Traubenzuckers keine unerwünschte Beschleunigung durch die Säure erleidet. Man kann dann

<sup>9)</sup> B. 61, 1244, vergl. bes. 1249 [1928].

<sup>10)</sup> B. 62, 1384 [1929].

<sup>11)</sup> W. Schneider u. M. Becker, Naturwiss. 18, 133 [1930].

<sup>12)</sup> Journ. chem. Soc. London 83, 1305 [1903].

durch Beobachtung des Drehungsvermögens der nach der angegebenen Zeit filtrierten Lösungen und am Sinn ihrer Mutarotation die Natur des anfänglich abgespaltenen Zuckers erkennen.

Auch die Umsetzung der Senföl-glucoside mit Mercurisalzen ist für den dargelegten Zweck, wenn auch minder gut, brauchbar.

### 1. Sinigrin und Silbernitrat (F.).

Das Sinigrin wurde im wesentlichen nach der Vorschrift von Gadamer aus schwarzem Senfsamen hergestellt<sup>13)</sup>. Seine Konstanten waren Schmp. 127–129° und  $[\alpha]_D^{20} = -16.4^\circ$  ( $c = 2.622$  in Wasser).

Die abgewogene Glucosid-Menge wurde im Meßkölbchen von 10 ccm bei Anwesenheit von überschüssigem, frisch gefälltem Bariumcarbonat unter Eiskühlung mit einer Lösung von 3 Mol. Silbernitrat in 6 ccm Wasser versetzt, die Mischung mit Wasser zur Marke aufgefüllt und unter zeitweiligem Einstellen des Kölbens in ein Bad von 20° wiederholt kräftig durchgeschüttelt. Nach 30 Min. wurde klar filtriert und die Drehung  $[\alpha]_D^{20}$  des Filtrats im 2-dm-Rohr jeweils t Min. nach Ansatz bis zum Eintritt der Konstanz unter Beobachtung ihrer zeitlichen Änderung gemessen. Die Messungen geschahen unter Benutzung eines Halbschatten-Polarisationsapparates nach Lippich mit Gas-Natriumlampe als Beleuchtungsquelle in einem fensterlosen, leicht auf  $20^\circ \pm 1^\circ$  konstant zu haltenden Raum, in dem auch die Polarisationsröhren bis zur Beendigung der Mutarotation aufbewahrt wurden. Die Ablese-Genaugkeit betrug etwa  $\alpha = \pm 0.01^\circ$ . Die Winkel für  $t = \infty$  wurden am folgenden Tage nach Ansatz, d. h. im allgemeinen nach 20–30 Std., bestimmt. Die Werte für  $[\alpha]_D^{20}$  wurden mit Berücksichtigung des Volumens  $V_B$  des Bodensatzes (Senföl-Silbersulfat + Bariumcarbonat-Überschuß) für die Konzentration c der theoretisch abspaltbaren Glucose-Menge G1 im Volumen  $V_L$  der Lösung berechnet.

$$\text{a) } 0.3564 \text{ g Sinigrin}^{14)} = 0.1545 \text{ g G1.} \quad \text{b) } 0.3543 \text{ g Sinigrin} = 0.1536 \text{ g G1.}$$

$V_B$	0.3 ccm.	$V_L$	9.7 ccm.	c	1.593.	$V_B$	0.25 ccm.	$V_L$	9.75 ccm.	c	1.576
t	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$				t	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$			
40	+2.58°	+81.0°				37	+2.54°	+80.6°			
60	+2.36°	+74.1°				60	+2.29°	+72.7°			
120	+2.06°	+64.7°				300	+1.69°	+53.6°			
∞	+1.71°	+53.7°				∞	+1.68°	+53.3°			

### 2. Sinalbin und Silbernitrat (Sp.).

Das Sinalbin wurde ebenfalls nach Gadamer bereitet. Es schmolz bei 84–85° und besaß eine spezif. Drehung von  $[\alpha]_D^{20} = -8.76^\circ$  ( $c = 0.2967$  in Wasser).

Das Glucosid wurde zugleich mit der 3 Mol. entsprechenden Menge Silbernitrat in ein Kölben von 25 ccm eingewogen. Nach Zugabe eines Überschusses von frisch gefälltem Silbercarbonat<sup>15)</sup> und Auffüllen mit Wasser von 20° bis zur Marke wurde wiederholt kräftig umgeschüttelt und nach 30 Min. klar filtriert. Weiter wurde wie im Falle des Sinigrins verfahren, nur mußte vor der zweiten Ablesung die inzwischen wieder trübe gewordene Flüssigkeit durch Filtration erneut geklärt werden. Danach blieb sie dauernd klar durchsichtig.

<sup>13)</sup> Über eine kleine Abänderung bei der Aufarbeitung des Samen-Extraktes vergl. die demnächst im Druck erscheinende Dissertation von H. Fischer, Beiträge zur Kenntnis von Schwefel-Zuckern, Jena 1930. <sup>14)</sup>  $C_{10}H_{18}O_9NS_2K + H_2O$ :

<sup>15)</sup> Die Verwendung von Bariumcarbonat lieferte beim Sinalbin intensiv gelbe Lösungen, deren Färbung eine Beobachtung des Drehwinkels nicht gestattete.

a) 0.4509 g Sinalbin = 0.09848 g Gl.

b) 0.4055 g Sinalbin = 0.08856 g Gl.

 $V_B = 0.4 \text{ ccm. } V_L = 24.6 \text{ ccm. } c = 0.4003. \quad V_B = 0.4 \text{ ccm. } V_L = 24.6 \text{ ccm. } c = 0.3606$ 

t	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	t	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$
40	+0.75°	+93.7°	45	+0.65°	+90.1°
60	+0.53°	+66.2°	60	+0.48°	+66.6°
90	+0.51°	+63.7°	90	+0.45°	+62.4°
180	+0.42°	+52.4°	180	+0.38°	+52.7°
∞	+0.42°	+52.4°	∞	+0.38°	+52.7°

## 3. Die Senföl-glucoside und Mercurisalze (F. u. Sp.).

Zur Spaltung des Sinigrins wurde Mercuriacetat gewählt, zu der des Sinalbins eine Lösung von Mercurisulfat in verdünnter Schwefelsäure.

Die Glucoside wurden in 10-ccm-Kölbchen eingewogen, bei Zimmer-Temperatur mit wenig Wasser gelöst und mit jeweils etwa 2.5 Mol. des gelösten Quecksilbersalzes versetzt. Nach Auffüllen mit Wasser wurde wieder mehrfach kräftig geschüttelt, nach 30 Min. (Sinigrin) bzw. 15 Min. (Sinalbin) klar filtriert und alsbald im Polarisationsrohr beobachtet. In beiden Fällen wurde der Rohrinhalt nach etwa  $2\frac{1}{2}$  Stdn. durch Fortschreiten der Spaltung undurchsichtig trübe, klärte sich jedoch im Laufe eines Tages durch Absetzen der Ausscheidung wieder, so daß der Endwert der Drehung sich nunmehr ablesen ließ. Auf die Berücksichtigung des Niederschlags-Volumens bei Berechnung der spezif. Drehungen auf die theoretisch abspaltbaren Glucose-Mengen wurde wegen seiner Geringfügigkeit verzichtet.

a) 0.2604 g Sinigrin = 0.1129 g Gl.

 $V = 10 \text{ ccm. } c = 1.129.$ 

b) 0.3856 g Sinalbin = 0.08423 g Gl.

 $V = 10 \text{ ccm. } c = 0.8423.$ 

t	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	t	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$
40	+1.37°	+60.6°	20	+0.98°	+58.1°
50	+1.39°	+61.6°	60	+0.94°	+55.8°
70	+1.49°	+66.0°	—	—	—
120	+1.32°	+58.5°	120	+0.92°	+54.6°
∞	+1.20°	+53.1°	∞	+0.85°	+50.4°

Im Falle des Sinigrins geht die Spaltung durch Mercuriacetat so langsam vor sich, daß ihr Fortschreiten noch nach 1 Stde. am Ansteigen der Drehung (Zunahme der Konzentration des hochdrehenden Zuckers) erkennbar ist. Erst nach 2 Stdn. ist die Reaktion soweit abgelaufen, daß jetzt die Mutarotation der Glucose mit Absinken des Drehwinkels überwiegt. Die Beobachtung dieser Erscheinung wird durch die nicht unbedeutliche Löslichkeit der Senföl-Quecksilber-Verbindung ermöglicht. Daß beim Sinalbin-Versuch infolge der von vornherein anwesenden größeren Menge freier Schwefelsäure die Mutarotation des Zuckers nur noch eben angedeutet erkennbar wird, ist nicht verwunderlich.

Die bisherigen Versuchsreihen zeigen demnach in schöner Übereinstimmung, daß bei der Spaltung der beiden Senföl-glucoside durch Schwermetallsalze unverkennbar ein Traubenzucker von hohem anfänglichen Drehungsvermögen auftritt, dessen Wert mit einer Geschwindigkeit von zu erwartender Größenordnung auf den Betrag von  $[\alpha]_D = + 52.5^\circ$  innerhalb der Meßbarkeitsgrenze herabsinkt. Es handelt sich also zweifellos um  $\alpha$ -Glucose. Diese Tatsache könnte zunächst als eine Stütze für die Auffassung von Wrede erscheinen, und das Sinigrin, sowie das Sinalbin wären somit  $\alpha$ -Glucoside.

Wenn dies aber zutraf, so mußte die ebenfalls mittels Silbernitrats glatt erfolgende Zersetzung des synthetischen Natrium- $\beta$ -glucothiosats:

$C_6H_{11}O_5S \cdot Na + H_2O + 2AgNO_3 \rightarrow C_6H_{12}O_6 + Ag_2S + NaNO_3 + HNO_3$

zur Bildung der  $\beta$ -Glucose mit niedrigem Anfangs-Drehungsvermögen führen.

#### 4. Natrium- $\beta$ -glucothiosat und Silbernitrat (F.).

Diese Reaktion wurde zunächst ebenfalls in Gegenwart von überschüssigem Bariumcarbonat (a, b c.), außerdem aber auch ohne Bindung der freiwerdenden Salpetersäure (d und e) der Prüfung unterzogen.

Die Arbeitsweise und die Auswertung der optischen Ablesungen waren im übrigen die gleichen wie beim Sinigrin beschrieben. Die Anwesenheit von Bariumcarbonat beschleunigt die Umsetzung, so daß man auch hier wieder nach 30—40 Min. klar filtrieren und alsbald die Ablesung vornehmen kann, während ohne diesen Zusatz die Beendigung der Reaktion etwas länger dauert und die erste Beobachtung im Polarimeter erst etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. später möglich wird. Die Menge des Silbernitrats wurde auf 5 Mol., nur bei Versuch d auf 4 Mol. bemessen.

$$a) 0.1367 \text{ g Na-Salz}^{16)} = 0.09685 \text{ g Gl.} \quad b) 0.1470 \text{ g Na-Salz} = 0.1042 \text{ g Gl.}$$

$$V_B = 0.26 \text{ ccm. } V_L = 9.74 \text{ ccm. } c = 0.9945. \quad V_B = 0.28 \text{ ccm. } V_L = 9.72 \text{ ccm. } c = 1.072$$

t	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	t	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$
45	+1.36°	+68.5°	45	+1.55°	+72.5°
60	+1.25°	+62.9°	65	+1.41°	+65.9°
90	+1.11°	+56.0°	90	+1.25°	+58.5°
140	+1.02°	+51.5°	120	+1.17°	+54.7°
195	+0.98°	+49.5°	180	+1.10°	+51.4°
∞	+0.96°	+48.5°	∞	+1.05°	+49.1°

Der in diesen beiden Fällen beobachtete, gegenüber der spez. Drehung der Gleichgewichts-Glucose von +52.5° zu niedrige, konstante Endwert scheint darauf zurückzuführen zu sein, daß ein Teil der Glucothiose in Gestalt ihrer kolloide Eigenschaften besitzenden Silberverbindung an den Bodensatz ( $BaCO_3 + Ag_2S$ ) adsorbiert und mit ihm abfiltriert wird. Dieser Teil entgeht damit der Zersetzung vor der Filtration, und die Lösung enthält zu wenig Glucose.

Dafür spricht der folgende Versuch:

c) 0.7127 g Na-Salz = 0.5050 g Gl. wurden im 25-ccm-Kölbchen wie oben angesetzt ( $V_B = 0.96 \text{ ccm. } V_L = 24.04 \text{ ccm. } c = 2.10$ ). Nach 30 Min. wurde etwa die Hälfte der Lösung filtriert, wobei der größte Teil des Bodensatzes im Rest verblieb. Die Drehung des Filtrates sank ähnlich wie vorher auf einen konstanten Wert von  $\alpha_D^{20} = +2.00^\circ$  bzw. von  $[\alpha]_D^{20} = +47.6^\circ$ . Der Rest der Lösung wurde 24 Std. über dem Bodensatz belassen und dann erst filtriert. Jetzt waren die entsprechenden konstanten Winkel  $\alpha_D^{20} = +2.37^\circ$  und  $[\alpha]_D^{20} = +56.4^\circ$ .

Danach dürfte das adsorbiert gewesene Glucothiose-Silber nachträglich noch zersetzt und die Glucose-Konzentration der Restlösung dadurch entsprechend zu hoch geworden sein. Eine Bestätigung dieser Auffassung bringen auch die Versuche in Abwesenheit von Bariumcarbonat. Hier läuft

<sup>16)</sup>  $C_6H_{11}O_5SNa + 2H_2O$ .

die Mutarotation unter dem Einfluß der freiwerdenden Salpetersäure wesentlich rascher ab, führt aber auch wieder zu Enddrehwerten, die sehr nahe bei  $+52.5^{\circ}$  liegen. Das Volumen des  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Niederschlages wurde wieder als geringfügig vernachlässigt.

$$d) 0.1441 \text{ g Na-Salz} = 0.1021 \text{ g Gl.}$$

$$V = 10 \text{ ccm. } c = 1.021.$$

t	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$
80	$+1.59^{\circ}$	$+77.9^{\circ}$
100	$+1.36^{\circ}$	$+66.6^{\circ}$
$\infty$	$+1.08^{\circ}$	$+52.9^{\circ}$

$$e) 0.1310 \text{ g Na-Salz} = 0.0928 \text{ g Gl.}$$

$$V = 10 \text{ ccm. } c = 0.928.$$

t	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$
70	$+1.41^{\circ}$	$+76.0^{\circ}$
100	$+1.11^{\circ}$	$+59.8^{\circ}$
$\infty$	$+0.98^{\circ}$	$+52.8^{\circ}$

Es wird also auch bei der Entschwefelung der  $\beta$ -Glucothiose durch Silbernitrat der Traubenzucker als  $\alpha$ -Glucose abgespalten, d. h. bei der Spaltung tritt Waldensche Umkehrung ein, ein Vorgang, der in neuerer Zeit auch sonst bei Substitutionen am C<sub>1</sub> der Zucker nachgewiesen ist und insbesondere zur Erklärung der Bildung von  $\beta$ -Glucosiden bei ihrer Synthese aus der gewöhnlichen  $\alpha'$ -Aceto-bromglucose herangezogen wird<sup>17)</sup>.

Da nun der Silbernitrat-Zersetzung der  $\beta$ -Glucothiose die Reaktion der Senföl-glucoside mit Schwermetallsalzen durchaus an die Seite zu setzen ist, haben wir auch bei dieser das primäre Auftreten von  $\alpha$ -Glucose als Folge einer Waldenschen Umkehrung anzusehen. Die Senföl-glucoside sind demnach mit Sicherheit als  $\beta$ -Glucoside erkannt. Sie sind somit auch Derivate der  $\beta$ -Glucothiose.

Für diesen letzteren Schluß konnte endlich noch ein direkter präparativer Beweis erbracht werden, der sich an die eingangs erwähnte Abspaltung von Glucothiose aus dem Sinigrin bei dessen Behandlung mit Kalium-methylat anschließt. Einen analogen Abbau erfährt, wie gefunden wurde, das Glucosid auch durch wäßrige Natronlauge.

### 5. Sinigrin und Natronlauge (F.).

Eine Auflösung von 1.5 g Sinigrin in 80 ccm  $n/10$ -Natronlauge (ca. 2.2 Mol.) wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abkühlung auf Zimmer-Temperatur wurde mit Essigsäure neutralisiert und sofort  $n/10$ -Jodlösung zugegeben, solange deren Farbe noch verschlückt wurde. Hierauf wurde im Vakuum eingedunstet und der Rückstand mit je 7 ccm Essigsäure-anhydrid und Pyridin während 24 Stdn. auf Eis behandelt. Das durch Wasser aus dieser Mischung gefällte Produkt wurde in Alkohol aufgenommen und darin mittels Tierkohle entfärbt. Beim langsamen Abdunsten des Alkohols erschienen ca. 0.09 g schwefel-haltige Krystalle vom Schmp.  $140^{\circ}$ . In Mischung mit reinem  $\beta, \beta$ -Diglucosyldisulfid-oktaacetat (Schmp.  $142-143^{\circ}$ )<sup>18)</sup> gaben sie keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Auch im spezif. Drehungsvermögen bestand gute Übereinstimmung.

<sup>17)</sup> vergl. hierzu H. Schlubach, B. 59, 842 [1926], 61, 1217 [1928].

<sup>18)</sup> B. 61, 1253 [1928].

Es wurde ermittelt in Acetylen-tetrachlorid-Lösung:

für das Disulfid-octaacetat aus synthetischem  $\beta$ -Glucothiose-natrium:

$$[\alpha]_D^{21} (c = 1.265) = -4.15^0 \times 100/2 \times 1.265 = -164.0^0,$$

für die Krystalle aus Sinigrin:

$$[\alpha]_D^{21} (c = 1.78) = -5.65^0 \times 100/2 \times 1.78 = -158.7^0.$$

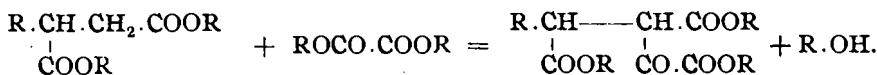
Es dürfte somit kein Zweifel bestehen, daß das Sinigrin durch Natronlauge unter Bildung von  $\beta$ -Glucothiose zerlegt wird. Diese konnte bei den Versuchs-Bedingungen keinesfalls aus der  $\alpha$ -Modifikation durch Umlagerung hervorgegangen sein; denn in alkalischer Lösung besitzt der Schwefel-Zucker nicht die Fähigkeit dazu, und in einer neutralisierten verläuft seine Mutarotation so langsam, daß angesichts der sofort vorgenommenen Oxydation durch Jod eine nachweisbare Menge der umgelagerten Form nicht entstanden sein konnte.

#### 429. A. E. Tschitschibabin und M. N. Schtschukina: Synthesen auf dem Gebiete der Santonin-Derivate.

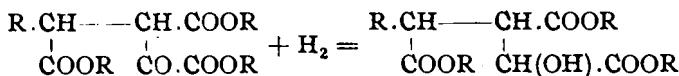
(Eingegangen am 1. Oktober 1930.)

Das Erscheinen der Abhandlungen von Clemo, Haworth und Walton<sup>1)</sup> „Eine Synthese des Desmotropo-santonins“ und von Bergs<sup>2)</sup> „Über einige Synthesen von santonin-artigen Lacton-Derivaten“ veranlaßt uns, einen Teil unserer Arbeiten zu veröffentlichen, die auf Synthesen des Santonins, seiner Derivate und anderer, ihm verwandter Substanzen gerichtet sind.

Der von uns aufgefundene, dazu führende Weg unterscheidet sich von den Wegen der englischen und auch des deutschen Forschers; er schließt sich eng an die vor kurzer Zeit von Tschitschibabin und N. Preobraschensky<sup>3)</sup> veröffentlichte Synthese der Pilopsäuren an. Dieser Weg ist der folgende: Bei der Kondensation von Bernsteinsäure-estern und ihren Homologen mit Oxalsäure-estern bilden sich Ester der Oxalbernsteinsäure und ihrer Homologen<sup>4)</sup>:



Durch Reduktion dieser Ester können Ester der entsprechenden Oxy-säuren dargestellt werden:



<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 1930, 1110; vergl. auch Journ. chem. Soc. London 1929, 2368. <sup>2)</sup> B. 63, 1285 [1930]. <sup>3)</sup> B. 63, 460 [1930].

<sup>4)</sup> Blaise, Gault, Compt. rend. Acad. Sciences 147, 198 [1908]; Bull. Soc. chim. France [4] 9, 458, 588 [1911]; Haworth, King, Journ. chem. Soc. London 105, 1347.

• Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. LXIII.