

dation war bei Voraussetzung paarigen Reaktionsverlaufes nur durch die Vorstellung zu erreichen, daß immer zwei Atome des Metalls an demselben Elementarvorgang beteiligt seien, ohne daß die daraus erfließenden Folgerungen für die Reaktionsgeschwindigkeit (quadratische Abhängigkeit von der Konzentration) verfolgt oder gar bewiesen worden wären. Sie haben sich in dem ersten näher studierten einschlägigen Autoxydationsfalle (Haber und Sachsse, l. c.) in der Tat als unrichtig erwiesen.

468. Hellmut Bredereck: Zur Molisch-Reaktion.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1931.)

Die allgemeinste Anwendung zur Erkennung von Kohlehydraten findet die α -Naphthol-Schwefelsäure-Reaktion von Molisch¹⁾: Unterschichtet man eine mit α -Naphthol versetzte Zuckerlösung mit konz. Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsstelle der beiden Lösungen ein rot- bis blauvioletter Ring. Später hat diese Reaktion durch Verwendung anderer Phenole und durch Abänderung der Arbeits-Bedingungen die mannigfältigsten Variationen erfahren.

Was den Chemismus dieser Reaktion anbelangt, so lag es nahe, anzunehmen, daß unter dem Einfluß der Säure zunächst eine Abspaltung von Furfurol bzw. 5-Oxymethyl-furfurol-(2) aus den Kohlehydraten erfolgt, und dieses sich dann mit α -Naphthol kondensiert. So hält bereits v. Udransky²⁾ auf Grund der gleichen Farberscheinung beim Versetzen einer wäßrigen Furfurol-Lösung mit α -Naphthol und Schwefelsäure die Molischsche Kohlehydrat-Reaktion für eine Furfurol-Reaktion. In der Literatur findet man daher häufig die Bezeichnung Molisch-v. Udranskysche Furfurol-Reaktion. Ein Beweis jedoch, daß die Molischsche Kohlehydrat- und die v. Udranskysche Furfurol-Reaktion ein und dasselbe darstellen, war nicht erbracht. Neuberg³⁾ hält es durchaus für möglich, daß, neben anderen angeführten Beispielen, auch bei der Molisch-Reaktion Huminsubstanzen entstehen, die durch Kondensation mit α -Naphthol Farbstoff-Bildung bewirken.

Die Tatsache, daß man bei der Einwirkung von Säuren auf Kohlehydrate primär wohl immer — auch bei Entstehung von Huminsubstanzen — mit der Bildung von Furfurol bzw. Oxymethyl-furfurol rechnen muß, war die Veranlassung, zunächst Kondensationsversuche zwischen Furfurol und α -Naphthol auszuführen. Nach vielen vergeblichen Versuchen durch Kondensationen mit verd. und konz. Säuren zu wohldefinierten Substanzen zu gelangen, wurde als Kondensationsmittel 10-proz. Natronlauge verwendet. Nach sorgfältiger Reinigung gelang es, ein Kondensationsprodukt (I) zu erhalten, dessen Konstitution durch die analytischen Daten sowohl der Verbindung selbst als auch des aus ihr dargestellten Acetyl- und Benzoyl-Derivates sichergestellt sein dürfte.

¹⁾ Monatsh. Chem. 7, 198 [1886].

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. 12, 355—395.

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. 31, 564.

Während die beiden fast rein weiß erhaltenen Acyl-Derivate an der Luft vollkommen beständig sind, kann die freie Verbindung, -- wie man es für sie als *leuko*-Triaryl-methan-Farbstoff erwarten darf — nur schwer farblos erhalten werden und verfärbt sich wieder nach kurzer Zeit. Beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure entsteht, ebenso auch bei dem Acetyl- und Benzoyl-Derivat, eine tief rot- bis blauviolette Lösung, ähnlich der bei der Molisch- und v. Udransky-schen Reaktion auftretenden Farbe. Es sind Versuche im Gang, die Konstitution des dabei entstehenden Farbstoffes aufzuklären.

Es schien von vornherein schwierig, die Identität des aus den synthetischen Produkten entstehenden Farbstoffes mit dem bei der Molisch-Reaktion entstehenden mit Hilfe von Absorptionsspektren beweisen zu wollen. Es wurde daher folgender Weg eingeschlagen: Sollte in der Tat der Verlauf der Molischschen Kohlehydrat-Reaktion auf einer Kondensation zwischen primär entstehendem Furfurol und α -Naphthol beruhen, so mußte man versuchen, aus der Reaktionslösung den Farbstoff oder aber seine Vorstufe, das Kondensationsprodukt (I), zu isolieren. Molisch gibt bereits an, daß beim Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser ein blauschwarzer Niederschlag entsteht. In dieser Arbeit wurde eine größere Menge dieses Niederschlages dargestellt. Die Reaktion wurde mit Arabinose ausgeführt. Durch Acetylierung dieses Niederschlages und Trennung des erhaltenen Acetylproduktes durch fraktionierte Fällung mit verschiedenen Lösungsmitteln gelang es, trotz verlustreicher Reinigungsmethode, eine Substanz zu isolieren, die auf Grund ihrer Löslichkeiten, ihrer Farbreaktion beim Versetzen mit konz. Schwefelsäure und ihrer analytischen Daten mit dem Acetylprodukt des Kondensationsproduktes (I) im wesentlichen identisch sein dürfte:

synthetisches Acetylprodukt C	76.9	H	5.0	CO.CH ₃	16.9	Mol.-Gew. in Eisessig	473
aus der Molisch-Reaktion							
isoliertes Acetylprodukt . . .	78.1	..	5.3	..	17.0
berechnet für C ₂₁ H ₂₂ O ₅	77.3	..	4.9	..	19.1

Zur Durchführung der Acetyl-Analysen wurde für die Bestimmung nach Freudenberg eine Halb-mikro-Methode ausgearbeitet, die es erlaubt, mit 0.1—0.05 g Sbst. in kürzerer Zeit einwandfreie Resultate zu erzielen. Der Anwendungsbereich dieser Methode muß noch festgelegt werden.

Auf Grund dieser Ergebnisse darf zunächst für die Pentosen gefolgert werden, daß zumindest in erheblichem Maße die Molisch-Reaktion in der Weise verläuft, daß unter Einwirkung der Schwefelsäure aus dem Zucker Furfurol entsteht, dieser sich wiederum unter dem Einfluß der Säure und begünstigt durch die beim Unterschichten mit Schwefelsäure an der Berührungsstelle der beiden Lösungen entstehende höhere Temperatur über das Kondensationsprodukt (I) zum Farbstoff kondensiert. Die gleiche Kondensation soll mit Oxymethyl-furfurol durchgeführt und damit versucht werden, den Verlauf der Molisch-Reaktion auch für die Hexosen und somit für die meisten Oligo- und Polysaccharide aufzuklären.

Beschreibung der Versuche.

Bis-[oxy-4-naphthyl-1]-[furyl-2']-methan (Di- α -naphthol-furyl-methan).

16 g α -Naphthol (2 Mol.) werden in 50 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und 4.5 ccm Furfurol (1 Mol.) zugefügt. Die Lösung wird 25 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, die tief dunkelrot gefärbte Flüssigkeit mit reichlich Wasser verdünnt und dann unter Schütteln vorsichtig mit verd. Salzsäure versetzt. Der gelbbraune Niederschlag wird abgesaugt und zur Entfernung von α -Naphthol 8-mal mit Wasser ausgekocht. Ausbeute: 15 g.

Die getrocknete Substanz wird in 200 ccm Äther gelöst, die Lösung 2-mal mit reichlich Carboraffin geschüttelt und das goldgelbe Filtrat im Vakuum eingeengt. Die Lösung wird dann mit Petroläther versetzt und das meist flockig ausfallende, nur schwach gefärbte Produkt abgesaugt und im Vakuum-Exsiccator aufbewahrt.

Zur Analyse wurde nochmals in wenig Äther gelöst, mit Tierkohle geschüttelt und das Filtrat mit Petroläther versetzt. Die jetzt fast farblose Substanz wird bei Zimmer-Temperatur über Chlorcalcium bei 12 mm Druck getrocknet.

4.391 mg Sbst.: 13.09 mg CO₂, 2.22 mg H₂O.

C₂₅H₁₈O₃ (366.14). Ber. C 81.93, H 5.0. Gef. C 81.31, H 5.6.

Die Substanz löst sich leicht in Aceton, Äther, Alkohol, Pyridin, Eisessig, schwer in Wasser, Petroläther, Ligroin. Beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure wird die Lösung tief blauviolett. An der Luft färbt sich die Substanz in kurzer Zeit rosa.

Acetylierung: 1 g Di- α -naphthol-furyl-methan werden in 10 ccm eines Gemisches gleicher Teile Essigsäure-anhydrid und Pyridin gelöst und 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die schwach rotbraun gefärbte Lösung wird tropfenweise in 200 ccm Wasser eingerührt, der Niederschlag abgesaugt und an der Luft getrocknet. Das Rohprodukt wird in wenig Aceton gelöst, das doppelte Volumen Alkohol zugefügt und die Lösung mit Tierkohle entfärbt. Das Filtrat wird unter Röhren tropfenweise mit Wasser versetzt und der Niederschlag nochmals in der gleichen Weise aus Aceton-Alkohol-Wasser umgefällt.

Zur Analyse wird die fast rein weiß erhaltene Substanz über P₂O₅ bei 68° und 12 mm Druck zur Konstanz getrocknet.

4.204 mg Sbst.: 11.85 mg CO₂, 1.88 mg H₂O. -- 0.4692 g Sbst.: 9.25 ccm n/5-NaOH. -- 0.0861 g Sbst.: 17.73 g Eisessig: Δ = 0.040°.

C₂₆H₂₂O₅ (450.18). Ber. C 77.3, H 4.9, CO.CH₃ 19.1, Mol.-Gew. 450.18.
Gef. .. 76.9, .. 5.0, .. 16.9, .. 473.

Die Substanz löst sich leicht in Aceton, Äther, Eisessig, Pyridin; etwas löslich ist sie in Alkohol, schwer in Wasser, Petroläther, Ligroin. Lösung in konz. Schwefelsäure tief rot- bis blauviolett.

Benzoylierung: Zur Lösung von 1 g Di- α -naphthol-furyl-methan in 10 ccm 10-proz. Natronlauge werden 2 ccm Benzoylchlorid zugefügt; dann wird unter Kühlung wenige Minuten geschüttelt, das hellbraune Produkt abgesaugt, in wenig Aceton gelöst, das doppelte Volumen Alkohol zugegeben, mit Tierkohle geschüttelt, das Filtrat unter Röhren mit Wasser versetzt und die Substanz in der gleichen Weise nochmals umgefällt.

Das so fast rein weiß erhaltene Benzoylderivat wird über P_2O_5 bei 100° und 12 mm Druck zur Konstanz getrocknet.

4.283 mg Sbst.: 12.75 mg CO_2 , 1.66 mg H_2O .

$C_{39}H_{26}O_6$ (574.21). Ber. C 81.50, H 4.56. Gef. C 81.19, H 4.34.

Die Substanz zeigt die gleichen Löslichkeits-Eigenschaften wie die Acetylverbindung. In konz. Schwefelsäure löst sie sich gleichfalls tiefrot- bis blauviolett.

Ausführung der Molisch-Reaktion mit Arabinose: Isolierung von Bis-[acetoxy-4-naphthyl-1]-[furyl-2'-]methan.

8 g Arabinose werden in einem 3-l-Erlenmeyer in 40 ccm Wasser gelöst, 12.2 g α -Naphthol und 50 ccm Alkohol zugegeben. Die klare Lösung wird mit etwa 100 ccm konz. Schwefelsäure unterschichtet, sofort umgeschüttelt und mit Wasser verdünnt. Der schwarzblaue Niederschlag wird abgesaugt, 3-mal mit je 500 ccm Wasser ausgekocht, zunächst auf dem Wasserbade, dann im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Hiernach wird die Substanz in einem Gemisch gleicher Teile Essigsäure-anhydrid-Pyridin gelöst (je 1 g in 8 ccm), $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und die tief rotbraun gefärbte Lösung in Eiswasser eingerührt. Das Rohprodukt wird 2-mal mit je 500 ccm Wasser ausgekocht und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 20 g. Das braune Produkt wird in 150 ccm Aceton gelöst, von evtl. Ungleistem (schwefel-haltig) abgesaugt und das Filtrat unter Schütteln mit einem großen Überschuß an Petroläther versetzt (etwa 1 l). Die braune Fällung (schwefel-haltig!) wird abgesaugt und das goldgelb gefärbte Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft. Der rotgelbe Rückstand (2 g) wird in wenig Eisessig gelöst, die Lösung mit Carboraffin geschüttelt und das Filtrat unter Schütteln mit Wasser versetzt. Der schwach gelbbraun gefärbte Niederschlag wird nochmals in der gleichen Weise aus Eisessig-Wasser umgefällt. Er enthält keinen Schwefel mehr. Die Substanz wird zur Entfernung der Essigsäure mit warmem Wasser im Mörser zerrieben, so dann über Phosphorpentoxyd bei 68° und 12 mm Druck zur Konstanz getrocknet. Ausbeute: 0.2 g.

4.265 mg Sbst.: 12.22 mg CO_2 , 2.03 mg H_2O . -- 0.0757 g Sbst.: 5.98 ccm $n/10$ -NaOH.
— 0.0671 g Sbst. in 16.14 ccm Eisessig: $\Delta = 0.034^\circ$.

$C_{29}H_{22}O_6$ (450.18). Ber. C 77.3, H 4.9, CO_2CH_3 19.1, Mol.-Gew. 450.18.
Gef. , , 5.3, , 17.0, , 476.0.

Die Substanz zeigt die gleichen Löslichkeits-Eigenschaften wie das weiter oben beschriebene Diacetyl-derivat. In konz. Schwefelsäure löst sie sich tiefrot- bis blauviolett.