

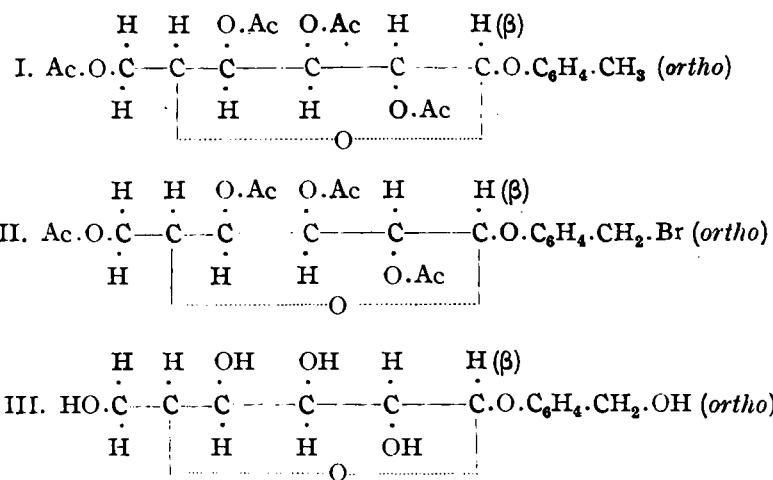
83. Burckhardt Helferich und Richard Gootz: Synthese des Saligenin- β -d-galaktosids.

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

(Eingegangen am 22. Januar 1932.)

Zu vergleichenden Ferment-Spaltungsversuchen, die an anderer Stelle veröffentlicht werden¹⁾, war die Beschaffung von einem Saligenin- β -d-galaktosid erforderlich, das dem Salicin, dem Glucosid des Saligenins entspricht.

Die für viele Zwecke ausgezeichnete Methode von Robertson zur Darstellung von Phenol-glucosiden²⁾ lieferte bei der Anwendung auf Saligenin nur eine sehr geringe Ausbeute. Wir haben daher den folgenden Umweg eingeschlagen: Aus dem Tetracetyl- α -kresyl- β -d-galaktosid (I), das entweder nach der Methode von Robertson oder bequemer nach einer neuen, später zu veröffentlichten Methode zur Gewinnung von Phenolglykosiden leicht und in beliebiger Menge darstellbar ist, läßt sich durch Behandlung in indifferenten Lösungsmitteln (z. B. Chloroform) mit der berechneten Menge Brom und bei Gegenwart von trockenem Natriumbicarbonat unter Röhren und Belichten mit einer kräftigen elektrischen Lampe in guter Ausbeute, das Tetracetyl-[ω -brom- α -kresyl]- β -d-galaktosid (II) gewinnen, das durch Verseifung mit Silberoxyd in wäßrigem Aceton sein Brom gegen Hydroxyl austauscht und durch weitere vorsichtige Verseifung der Acetylgruppen in das freie, schön krystallisierte Saligenin- β -d-galaktosid (III) übergeht. Diese Synthese schließt sich beim Salicin durchgeführten Versuchen von Kunz³⁾ an.



Beschreibung der Versuche.

Tetracetyl-[ω -brom- α -kresyl]- β -d-galaktosid.

Das als Ausgangs-Material nötige Tetracetyl- α -kresyl- β -d-galaktosid ist nach der Methode von Robertson²⁾ aus Aceto-bromgalaktose

¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. [1932].

²⁾ Robertson, Journ. chem. Soc. London 1930, 2730.

³⁾ Kunz, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 262 [1926].

und *o*-Kresol zu erhalten. Die Hauptmenge haben wir für unsere Versuche nach einem anderen einfacheren Verfahren hergestellt, das an anderer Stelle veröffentlicht werden soll.

In eine Mischung von 21 g Tetracetyl-*o*-kresyl- β -*d*-galaktosid (= 1 Mol.) in 300 ccm absol. Chloroform mit 21 g trocknem Natriumbicarbonat wird eine Lösung von 7.65 g Brom (= 1 Mol.) in 60 ccm absol. Chloroform gegeben und die ganze Masse unter kräftigem Rühren und unter Kühlen durch einen Luftstrom (Fön) auf kurze Entfernung mit einer 200-Watt-Lampe bestrahlt. Nach 20–25 Min. ist die Farbe des Broms verschwunden. Die Lösung wird von dem Salzgemisch abgesaugt, unter verminderter Druck zur Trockne verdampft, der meist schon krystallisierte Rückstand mit wenig Äther aufgenommen und das Bromid durch Zusatz von Petroläther krystallin ausgefällt. Durch Lösen in einem Gemisch von 4 Tln. Chloroform und 4 Tln. Äther und Fällen mit 8 Tln. Petroläther wird die Substanz rein erhalten. Ausbeute: 16 g = ca. 65% d. Th. Schmp. 149–150°.

4.083, 3.176 mg Sbst.: 7.381, 5.712 mg CO₂, 1.796, 1.442 mg H₂O. — 3.939, 3.555 mg Sbst.: 1.503, 1.320 mg AgBr.

C₂₁H₃₈O₁₀Br (517.11). Ber. C 48.8, H 4.87, Br 15.42.
Gef. ., 49.3, 49.05, ., 4.93, 5.08, ., 16.2, 15.8.

[α]_D²⁵ (in Chloroform) = +3.52⁰ × 2.3180/0.0927 × 1 × 1.4686 = +60.0⁰.

Die Substanz gibt schon beim kurzen Aufkochen in Aceton mit Silbernitrat eine Fällung von Bromsilber.

Tetracetyl-saligenin- β -*d*-galaktosid.

15 g des eben beschriebenen Bromids werden in einer Mischung von 200 ccm Aceton und 10 ccm Wasser mit 8 g Silbercarbonat (2 Mol.) 2 Stdn. rückfließend gekocht. Die abgesaugte Lösung wird unter verminderter Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und durch Versetzen mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung das acetylierte Glucosid krystallin ausgefällt; durch Wiederholung dieses Vorganges (25 ccm Chloroform, 25 ccm Petroläther) erhält man 8.5 g (= 65% d. Th.) vom Schmp. 139–140° (korrig.).

2.997, 3.329 mg Sbst.: 6.057, 6.748 mg CO₂, 1.501, 1.644 mg H₂O.

C₂₁H₃₈O₁₁ (454.2). Ber. C 55.25, H 5.78. Gef. C 55.12, 55.28, H 5.61, 5.53.

[α]_D²⁵ (in Chloroform) = +0.095⁰ × 2.0591/0.0471 × 1 × 1.4750 = +2.8⁰.

Die Substanz ist ebenfalls zu erhalten aus Saligenin und Aceto-bromgalaktose nach dem Verfahren von Robertson²⁾, jedoch nur in geringer Ausbeute. Die Identität der nach beiden Verfahren hergestellten Substanzen wird durch Schmp. und Misch-Schmp. gesichert.

Saligenin- β -*d*-galaktosid.

8 g der eben beschriebenen Tetracetylverbindung werden in 75 ccm absol. Methanol mit 5.0 ccm einer $1/10\text{-}n$. Natriummethylat-Lösung 5 Min. am Rückflußkühler gekocht. Aus der abgekühlten Lösung krystallisieren 4 g (90% d. Th.) des freien Glucosids aus, das durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von 30 Tln. 80-proz. Alkohol oder 3 Tln. Wasser gereinigt wird. Ausbeute 2.5 g. Schmp. 215–218°, korrig.

4.151, 3.364 mg Sbst.: 8.265, 6.725 mg CO₂, 2.284, 1.867 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₇ (286.14). Ber. C 54.45, H 6.34. Gef. C 54.30, 54.52, H 6.16, 6.21.

$$[\alpha]_D^{20} \text{ (in Wasser)} = -1.19^0 \times 1.0671 \times 0.0371 \times 1 \times 1.01 = -33.9^0. \quad [\alpha]_D^{20} \text{ (in Wasser)} = \\ -1.91^0 \times 2.6386 \times 0.0749 \times 2 \times 1.01 = -33.4^0.$$

Die Spaltung des Glucosids durch Emulsin führt zu Saligenin und Galaktose. 0.43 g Sbst. in 10 ccm Pufferlösung, $pH = 4.4$, werden mit Emulsin (aus süßen Mandeln, β -Glucosidase-Wert 0.7) 24 Stdn. bei 30^0 aufbewahrt. Durch Ausäthern läßt sich Saligenin gewinnen, das durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert wurde. In der wäßrigen Lösung wird nach der üblichen Methode Galaktosazon dargestellt und durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert.

**84. Wilhelm Steinkopf, Ilse Schubart und Johannes Roch:
Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, XVI. Mitteil.¹⁾: Über
die Spaltung von Dihalogeniden cyclischer Arsen- und Antimon-
derivate.**

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 23. Januar 1932.)

Über die pyrogene Spaltung von Dihalogeniden cyclischer Arsenerivate ist wenig bekannt. Grüttner und Wiernik²⁾ haben das Dichlorid des Cyclo-pentamethylen-phenyl-arsins in Dichlor-pentan und ein Gemisch von halogen-freien und halogen-haltigen Arsenverbindungen gespalten, deren Konstitution nicht ermittelt wurde. Bei der Spaltung des Bromcyanids des gleichen Körpers erhielten Steinkopf und Wolfram³⁾ das Ausgangs-Arsin zurück neben Cyclo-pentamethylen-phenyl-arsindibromid und Cyan, während das Bromcyanid des Cyclo-pentamethylen-äthyl-arsins nach Steinkopf, Donat und Jaeger⁴⁾ neben Bromäthyl und Bromcyan und dem cyclischen Ausgangs-Arsin wahrscheinlich auch Cyclo-pentamethylen-cyan-arsin lieferte, also z. T. analog den Dihalogeniden bzw. Bromcyaniden offenkettiger tertiärer Arsine reagierte. Von As-haltigen Fünfringen hat Zappi⁵⁾ das Dichlorid und Dibromid des Cyclo-tetramethylen-methyl-arsins untersucht. Das Dichlorid, das er in Gegenwart von Wasser darstellte, war völlig unrein, so daß dessen Spaltung nichts besagt. Das Dibromid ließ sich in Brommethyl und (unreines) Cyclo-tetramethylen-arsindibromid spalten.

Wir haben in der Hoffnung, zu klareren Verhältnissen zu kommen, Dihalogenide von Methyl-Derivaten gespalten, also Cyclo-pentamethylen- und Cyclo-tetramethylen-methyl-arsindichlorid, ferner, da in der Antimonreihe solche Spaltungen überhaupt noch nicht durchgeführt sind, das Cyclo-pentamethylen-methyl-stibindichlorid. Auch offenkettige Sb-Derivate, das Dimethyl-phenyl-stibin-bromcyanid bzw. -dichlorid sind untersucht worden. Dabei hat sich folgendes ergeben: Cyclo-tetramethylen- und Cyclo-pentamethylen-arsindichlorid spalten sich in normaler Weise in Chlormethyl und die entsprechenden Arsincarbonate. Allerdings ist im ersten Falle die Ausbeute sehr gering und im zweiten das Produkt nicht völlig zu reinigen, so daß vermutlich auch hier Nebenreaktionen eine Rolle spielen.

¹⁾ 15. Mitteil.: Steinkopf u. Dudek, B. 62, 2494 [1929].

²⁾ B. 48, 1480 [1915]. ³⁾ B. 54, 848 [1921]. ⁴⁾ B. 55, 2597 [1922].

⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 19, 291 [1916].