

Gewinnung von Buten aus Butanol-(1) mittels Phthalsäureanhydrids + Benzolsulfonsäure: Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen die gleiche wie früher<sup>1)</sup> angegeben. Im Laufe von 2½ Stdn. werden 37 g (0.5 Mol) Butanol-(1) zu 100 g (0.67 Mol) siedendem Phthalsäureanhydrid und 2 g Benzolsulfonsäure in einem Kolben gleichmäßig zugetropft. Der Kolben trägt ein Steigrohr von 1.5 m Länge und aus dem anschließenden senkrecht absteigenden Kühler tropft das übergehende Wasser und Butanol in einen z. Tl. mit Quecksilber gefüllten Wasserfänger. Durch allmähliches Ablassen des Quecksilbers erreicht man, daß durch einen Überlauf, der gasdicht in den Tropftrichter zurückmündet, nur Butanol wieder dorthin zurückfließen kann. Während des Versuches wird ein Stickstoff-Strom durch die Apparatur geleitet. Das abgespaltene Buten wurde mit 2*n* NaOH gewaschen und dann in eine gekühlte *m*-Brom-Lösung in Tetrachlorkohlentstoff geleitet. Nach 3¾ Stdn. war die Buten-Entwicklung beendet. Es wurden 452 cc *m*-Brom-Lösung entfärbt. Im Wasserfänger befanden sich noch etwa 0.8 g Butanol. Unter Berücksichtigung dieser Menge betrug die Ausb. an Buten 92.5% d. Theorie. Nach Beendigung des Versuches konnte in der Reaktionsmasse kein Dibutylphthalat nachgewiesen werden. Etwa 5% der Benzolsulfonsäure waren bei einem Versuche zersetzt worden (nachgewiesen und bestimmt als Schwefeldioxyd; Schwefelsäure wurde nicht gefunden). Das Dibrombutan-Gemisch zeigte zu 96% den Sdp.<sub>760</sub> 157.4–160.4° (korr.). Die Isomerbestimmung<sup>11)</sup> aus der Dichte ( $d_4^{25}$  1.7769 i. Vak.) und der Geschwindigkeitskonstanten ( $k_2$  0.0462) der Reaktion der Dibromide mit Kaliumjodid in Methanol bei 75° ergab 73.9% *meso*-2.3-Dibrom-butan entsprechend *trans*-Buten-(2) und 29.8% *racem.*-2.3-Dibrom-butan entsprechend *cis*-Buten-(2).

Ohne die Geschwindigkeit der Buten-Entwicklung zu beeinträchtigen, ließ sich die Phthalsäureanhydrid-Menge um 60% auf 0.54 Mol. je Mol. Butanol herabsetzen. Bei 0.4 Mol. Phthalsäureanhydrid und gleicher Zutropfgeschwindigkeit verlangsamte sich die Buten-Entwicklung (Abbild. 2, Kurve b). Im Reaktionsgemisch konnten nach 5¾ Stdn. 14.2% Dibutylphthalat nachgewiesen werden.

## 22. Karl Freudenberg, Hermann Knauber und Friedrich Cramer: Die Übereinstimmung der Sophorose mit 2-[β-Glucosido]-glucose

[Aus dem Chemischen Institut und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide Heidelberg]

(Eingegangen am 12. August 1950)

Die von K. Freudenberg und C. C. Andersen sowie K. Soff synthetisierte 2-[β-Glucosido]-glucose wurde mit dem von J. Rabaté aufgefundenen Disaccharid Sophorose identifiziert.

1928 haben K. Freudenberg und C. C. Andersen<sup>1)</sup> das 4.6-Benzal-α-methyl-glucosid mit Acetobromglucose umgesetzt. Von den beiden freien Oxygruppen 2 und 3 reagiert die erstere. Aus dem entstandenen Disaccharid-derivat wurde die Benzal-Gruppe durch Hydrierung entfernt und durch Acetylierung das Heptaacetyl-α-methyl-biosid gewonnen. Dieses haben später K. Freudenberg und K. Soff<sup>2)</sup> der Acetolyse mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure unterworfen. Hierbei wird die Methyl-Gruppe leicht abgespalten, während die Disaccharid-Bindung unter geeigneten Bedingungen erhalten

<sup>11)</sup> R. T. Dillon, W. G. Young u. H. J. Lucas, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1935, 1964 [1930].

<sup>1)</sup> B. 61, 1760 [1928].    <sup>2)</sup> B. 69, 1247 [1936].

bleibt. Aus dem Gemisch der Oktaacetate ließ sich die schöne Acetobrom-Verbindung und aus dieser das  $\beta$ -Oktaacetat der Biose gewinnen. Durch Entacetylieren entstand die prachtvoll kristallisierende Biose selbst.

Daß es sich um die 2-[ $\beta$ -Glucosido]-glucose handelt, geht aus der Beobachtung hervor, daß mit Phenylhydrazin nur Glucosazon, aber kein Biosazon entsteht (Beweis für die Verknüpfung in Stellung 2). Aus der Synthese und dem Drehwert ist zu folgern, daß ein Disaccharid der  $\beta$ -Reihe vorliegt. Es ist von der 3-[ $\beta$ -Glucosido]-glucose von L. Zechmeister und G. Tóth<sup>3)</sup> verschieden.

J. Rabaté und J. Dussy<sup>4)</sup> haben in den Früchten des in Europa häufig angepflanzten Baumes *Sophora japonica* L. unter anderen Glykosiden ein Biosid des Kämpferols (3.5.7.4'-Tetraoxy-flavons) gefunden. Es läßt sich mit verdünnter Säure in Kämpferol und ein Biosid der Glucose spalten, das mit Phenylhydrazin nur Glucosazon liefert und dem daher Rabaté<sup>5)</sup> die Konstitution einer 2-[ $\beta$ -Glucosido]-glucose zuspricht. Es wurde von den französischen Autoren Sophorose genannt.

Zur sicheren Identifizierung mit dem synthetischen Disaccharid reicht die Beschreibung des Naturproduktes nicht aus. Wir haben daher die Sophorose aus Sophorafrüchten bereitet. Mutarotation, Schmelzpunkt, Kristallwassergehalt, papierchromatographischer  $R_F$ -Wert und Acetobrom-Verbindung (Mischprobe) des synthetischen und natürlichen Disaccharids stimmen überein. Sophorose ist daher mit 2-[ $\beta$ -Glucosido]-glucose identisch<sup>6)</sup>.

### Beschreibung der Versuche

2.5 kg der Früchte (im Oktober in Heidelberg geerntet) werden von den Kernen befreit und bei 300 atü ausgepreßt. Der Saft wird aufgeköcht und kalt zentrifugiert. Er wird mit Äther ausgeschüttelt, 2 Tage bei 36° mit Bierhefe vergoren, zentrifugiert und i. Vak. auf 60% Trockensubstanz eingedickt (200 g). In diesem Zustand läßt sich der dunkle Sirup unter Toluol aufbewahren.

Zur Isolierung des Kämpferol-sophorosids wird 2 Tage mit 800 cem 96-proz. Alkohol bei Zimmertemperatur geschüttelt. Der alkohol. Abguß wird i. Vak. zum Sirup eingengt und dieser mit dem 5 fachen Volumen Aceton 2 Tage ausgeschüttelt. Die Acetonlösung wird eingedampft, der sirupöse Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und das Aceton vollends verdampft. Die Lösung wird in einer 12 stufigen Verteilungskolonne<sup>7)</sup> gegen Butanol fraktioniert verteilt. Die einzelnen Fraktionen werden eingengt und der Kristallisation überlassen. Aus den Fraktionen 7–11 werden insgesamt 7 g, manchmal mehr, gelbe Kristalle des Biosides erhalten. Es wird aus wenig 90-proz. Alkohol umkristallisiert und muß in absol. Alkohol bei 20° löslich sein.

Das Biosid wurde bei 100° i. Vak. getrocknet; Schmp. 198° (Zers.).

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.43^\circ \cdot 100/1 \cdot 1.008 = -42.6^\circ$  (in 90-proz. Alkohol).

Mit Pyridin und Acetanhydrid wurde das Acetat gewonnen; Schmp. 118°.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-2.12^\circ \cdot 100/7.71 \cdot 0.5 = -55^\circ (\pm 0.5)$  (in Chloroform).

Bei der Entacetylierung wurde das Biosid mit den obigen Eigenschaften zurückgewonnen.

<sup>3)</sup> Biochem. Ztschr. 270, 309 [1934], 284, 133 [1936]; K. Freudenberg u. E. Planckenhorn, A. 536, 257 [1938]. <sup>4)</sup> Bull. Soc. Chim. biol. 20, 459, 467 [1938].

<sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 7, 565 [1940].

<sup>6)</sup> K. Freudenberg u. H. Knauber, Naturwiss. 34, 344 [1947], vorläuf. Mitteilung.

<sup>7)</sup> F. Weygand, Chem. Ing. Technik 22, 213 [1950].

10 g des Glykosids werden in 1 l siedender 0.1-proz. Schwefelsäure gelöst und 1 Stde. gekocht. Das erkaltete Filtrat vom Kämpferol wird mit Bariumhydroxyd neutralisiert und heiß mit Kohlendioxyd behandelt. Das Filtrat von den Bariumsalzen wird i. Vak. auf 100 cem eingedunstet, mit Kohle entfärbt und weiter bis zum dünnen Sirup eingeeengt; dazu wird die 3 fache Menge Alkohol gegeben. Die Sophorose kristallisiert in schönen Nadeln aus; sie wird aus 90-proz. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 195–196°; Ausb. 2.8 g.

Die i. Vak. getrocknete Sophorose zeigt abwärts gerichtete Mutarotation.  $[\alpha]_D^{20}$  (Endwert in Wasser): +20.0°; K. Freudenberg und K. Soff<sup>2)</sup> fanden für das synth. Disaccharid + 19.9°.

2 g trockene Sophorose werden in 8 cem Acetanhydrid und 14 cem Pyridin 2 Tage bei 40° acetyliert. Das Oktaacetat besteht überwiegend aus der  $\beta$ -Form ( $[\alpha]_D^{20}$ : –8°). Die Nachprüfung des Originalpräparates von reinem  $\beta$ -Oktaacetat von K. Soff hat ergeben, daß es nicht die spez. Drehung –32.5° besitzt, sondern –3.8°.

Das rohe getrocknete Acetat aus 2 g Sophorose wird mit 3 cem Eisessig-Bromwasserstoff versetzt und 4 Stdn. bei 0° belassen. Die Acetobrom-Verbindung  $C_{12}H_{14}O_{10}$   $(COCH_3)_7Br$  wird mit Wasser gefällt, getrocknet, in Chloroform mit Kohle entfärbt und aus dieser Lösung nach Zusatz von Essigester durch Verdunsten abgeschieden; Schmp. 196°. Die aus synthet. Disaccharid hergestellte Acetobrom-Verbindung hat denselben Schmelzpunkt (Mischprobe); auch die spez. Drehung stimmt bei beiden Präparaten überein.

$C_{26}H_{35}O_{17}Br$  (699.5) Ber. Br 11.43 Gef. Br 11.40.