

Chloroplastin: Aus klein geschnittenen Spinatblättern wurde durch Verrühren mit der doppelten Menge $m/50$ Phosphatpuffer vom pH 7.3 (Eiskühlung) und Zentrifugieren bei 3000 Umdrehungen/Min. eine tiefdunkelgrüne Chloroplastin-Lösung gewonnen²³⁾. Diese gab an Benzol nur geringe Mengen gelber Farbstoffe, jedoch keinen grünen Farbstoff ab.

Beim Verrühren mit einer Diazomethan-Lösung in Toluol ging der gesamte grüne Farbstoff in die Toluolschicht. Die Bandenschwerpunkte lagen bei 664, 619, 579, 484, 461 und 436 μ . Die gleichen Banden zeigte eine Chlorophyll-Lösung in Benzol bzw. Toluol, die durch Spaltung der Chloroplastin-Lösung mit Lauryl-dimethyl-benzyl-ammoniumbromid hergestellt worden war⁸⁾.

Hummerfarbstoffe: Eine dialysierte Ovoverdin-Lösung nach K. G. Stern und K. Salomon²⁴⁾ wurde unter Rühren zu einer eisgekühlten Lösung von Diazomethan in Benzin (Sdp. 40–60°) getropft. Die grüne Farbe verschwindet fast augenblicklich, es bildet sich ein leicht rot gefärbter Schaum. Durch Zentrifugieren erhält man eine schwach gelbrot gefärbte Benzinschicht, die keine scharfen Banden zeigt. Bei der Verteilungsprobe mit 90-proz. Methanol geht fast der gesamte Farbstoff in die untere Phase.

Werden ganze Hummereier mit Diazomethan-Lösung übergossen, so findet eine heftige Gasentwicklung statt, die Eier quellen, die dunkelgrüne Farbe schlägt nach Rot um, ohne daß Farbstoff an Benzin abgegeben wird.

Ein Stück vom Schwanzfächer eines Hummers wurde in einer Benzinlösung von Diazomethan innerhalb 2 Stdn. vollständig rot. In reinem Benzin blieb die blaue Farbe des Panzers tagelang erhalten.

In einer diazomethanhaltigen Atmosphäre (Exsiccator in dem sich Diazomethan-Lösung in Benzin befand) färben sich Eier und Stücke des Panzers bald rot. Nach 6 Stdn. war der Farbumschlag vollständig.

7. Friedrich Weygand und Ernst Csendes: Eine Nachweismethode für Endiole und Enole der 1,3-Diketone

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 30. Oktober 1951)

Endiole reagieren mit Titan(III)-chlorid in pyridinhaltiger methanolischer Lösung beim Schütteln an der Luft unter Bildung ziegelroter bis blutroter Färbungen oder Niederschläge. Verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen zu Endiolen reduziert werden (z.B. Dehydroascorbinsäure oder *o*-Chinone) geben die gleiche Reaktion. Die Konstitution der entstehenden Titan(IV)-Komplexe wurde an den aus Brenzcatechin und Ascorbinsäure entstehenden Verbindungen untersucht.

Enole von 1,3-Diketonen reagieren in methanolischer Lösung mit Titan(III)-chlorid und ergeben dunkelblaue bis dunkelgrüne Färbungen, die stark luftempfindlichen Titan(III)-Komplexen zugeschrieben sind.

In der Literatur ist bereits gelegentlich über die Umsetzung von Titansalzen mit oxygruppenhaltigen Verbindungen berichtet worden. J. Piccard¹⁾ hat beobachtet, daß Brenzcatechin in wässriger Lösung bei Zusatz von Titan(III)-chlorid eine gelborange Färbung, bei nicht zu großer Verdünnung einen rotbraunen Niederschlag liefert. Ähnliche Feststellungen machte H. J. H. Fenton²⁾ bei der Dioxymaleinsäure. A. Monier³⁾ hat

²³⁾ Vergl. A. Stoll u. E. Wiedemann, Ber. X. Internat. Chemiekongreß Rom 5, 206 [1938/39]. ²⁴⁾ Journ. biol. Chem. 122, 461 [1937/1938].

¹⁾ B. 42, 4343 [1909]. ²⁾ Journ. chem. Soc. London 93, 1064 [1908].

³⁾ Ann. Chim. analyt. 20, 1 [1915] (C. 1916 I, 638).

aus neutraler Lösung die Alkalosalze der Gerbsäure mittels Titan(III)-chlorids gefällt. Auf Protocatechusäure, Pyrogallol und Gallussäure wirken nach A. Rosenheim und O. Sorge⁴⁾ ätherische Titan(IV)-chlorid-Lösungen unter HCl-Entwicklung ein, wobei rote bis braunrote Färbungen auftreten; bei Zusatz von Ammoniak, Pyridin oder Kaliumacetat scheidet sich kristalline Salze ab, die jedoch nicht rein erhalten wurden. S. Krishna und N. Ram⁵⁾ haben aus ammoniumcarbonathaltigen Lösungen Gallussäure und Gerbsäure mit Titan(III)-chlorid gefällt. Bei der Untersuchung der Reaktionen einer konzentrierten Lösung von Titansäure in Salzsäure oder Schwefelsäure mit verschiedenen Phenolen fanden O. Hauser und A. Lewite⁶⁾, daß Phenol, Hydrochinon und Guajacol mit dem Reagens erst in verhältnismäßig hohen Konzentrationen (wenige Tropfen + einige 100 mg Substanz) unter Tiefrot- oder Violettfärbung beim Erhitzen reagierten, während Brenzcatechin und Pyrogallol schon bei geringerer Konzentration, insbesondere wenn die freie Mineralsäure abgestumpft wurde, gelbrote bis tiefrote Färbungen ergaben.

Im folgenden wird über eine eingehende Untersuchung berichtet, die ergeben hat, daß Titan(III)- oder Titan(IV)-chlorid zum Nachweis der Endiol-Gruppierung und der „1-Enol-3-keto-Gruppe“ brauchbar ist.

A) Reaktionen mit Endiolen

Versetzt man eine Mischung von Pyridin und Methanol mit einer wäßrigen $TiCl_3$ -Lösung, so entsteht eine schwarzbraune Fällung, die unter Kohlendioxyd oder Stickstoff beständig ist, die sich aber beim Schütteln an der Luft aufhellt (Blindprobe). Wahrscheinlich bildet sich zunächst ein basisches Titan(III)-Salz.

Wird aber die Lösung eines aliphatischen oder aromatischen Endiols⁷⁾ in pyridinhaltigem Methanol mit einem Tropfen einer 5-proz. eisenfreien $TiCl_3$ -Lösung in Wasser versetzt, so verschwindet zwar auch die zunächst auftretende schwarzbraune Fällung wenn Luft zugegen ist, es entsteht aber in allen Fällen eine ziegelrote bis blutrote Färbung, und in manchen Fällen bildet sich ein ebenso gefärbter Niederschlag (vergl. Tafel 1). Die isolierten Komplexe sind an trockener Luft unbegrenzt haltbar. Das Metall-Ion zeigt beim Lösen solcher Komplexe in verd. Salzsäure keine reduzierenden Wirkungen mehr, z. B. gegenüber Methylenblau, und da man dieselben Färbungen bzw. Niederschläge auch aus den in pyridinhaltigem Methanol gelösten Endiolen und $TiCl_4$ -Lösung erhalten kann (vergl. Tafel 2), liegen somit $Ti(IV)$ -Komplexe vor. Wir verwendeten dennoch meist Titantrichlorid zur Ausführung der Teste, da die Reaktion bei seiner Verwendung empfindlicher ist. Lediglich wenn gewisse Differenzierungen notwendig sind (vergl. Abschnitt D und G), zogen wir auch Titanetrachlorid heran.

Von den verschiedenen Endiolen gaben Ascorbinsäure (1)⁸⁾ und Brenzcatechin (5) eine ziegelrote Färbung und nach einem Stehen blut(orange)-bzw. ziegelrote Niederschläge. Trioseredukton (Enoltartronaldehyd) (2), Protocatechualdehyd (6), Kaffeesäure (7), 3- und 4-Nitro-brenzcatechin (8 und 9), Pyrogallol (10) und Dihydropyrogallol (11) lieferten sofort ziegelrote voluminöse Niederschläge. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist groß. So konnten

⁴⁾ B. 58, 936 [1920]. ⁵⁾ B. 61, 771 [1928]. ⁶⁾ B. 45, 2480 [1912].

⁷⁾ Vergl. H. v. Euler u. H. Hasselquist, „Reduktone“ (F. Enke, Stuttgart 1950), S. 1.

⁸⁾ Die in Klammern angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Nummern der Verbindungen in der Tafel 1 oder (wenn dies besonders vermerkt ist) der Tafel 2.

von Ascorbinsäure noch 3–5 γ/ccm und von Brenzcatechin noch 2–4 γ/ccm nachgewiesen werden. Gallussäuremethylester (14) sowie Derivate der Gallussäure (Ellagsäure) (16), 3-Galloyl-d-glucose (17), 6-Galloyl-d-glucose (18), 3,6-Digalloyl-d-glucose (19), Chebulinsäure (20), Chebulagsäure (21) und Tannin (22), ebenso Purpurogallin (23) geben einen positiven Test. Dehydroascorbinsäure gibt die gleiche Reaktion wie Ascorbinsäure, da sie von Titan(III)-chlorid zu Ascorbinsäure reduziert wird.

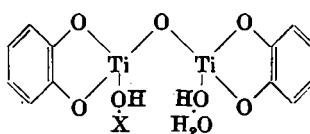
Phenole reagieren nicht. Ebenso fällt der Test negativ aus, wenn eine der Oxygruppen der Endiolgruppierung methyliert ist oder wenn beide methyliert sind, ebenso wenn eine OH-Gruppe durch eine Alkyl-, Halogen-, Amino- oder Nitrogruppe ersetzt ist (vergl. Tafel 1). Die Gruppierungen -CCl:CCl- , $\text{C}(\text{NH}_2)\text{-C}(\text{NH}_2)\text{-}$ sowie -C: C(OH)·CO- , wobei die Carbonylgruppe keinem chinoiden System angehört (12.88), geben keine Färbung. Auch Carbonsäuren, Alkohole, *o*-Dialkohole, Amine und Aminosäuren (mit Ausnahme des die Brenzcatechin-Anordnung tragenden Dioxyphenylalanins) geben den Test nicht.

In die Tafel 1 sind auch die Reaktionen der untersuchten Verbindungen mit Titan(III)-chlorid in methanolischer Lösung, also ohne Pyridinzusatz, in Gegenwart von Luftsauerstoff aufgenommen worden. Bei den positiv reagierenden Verbindungen beobachtet man im allgemeinen die gleichen Färbungen wie bei Pyridinzusatz, jedoch sind die Farbintensitäten viel geringer.

B) Zur Konstitution der Titan-Endiol-Komplexe

Die beim Endiol-Test auftretenden Niederschläge haben wir zunächst beim Brenzcatechin näher untersucht. Die reine Verbindung stellt ein ziegelrotes, mikrokristallines Pulver dar (betr. Löslichkeit in org. Lösungsmitteln, vergl. Versuchsteil). In $n/10$ HCl löst sie sich unter Stickstoff mit roter Farbe, allmählich findet jedoch unter Zerstörung des Komplexes Entfärbung statt. Eine solche Lösung entfärbt Methylenblau nicht, d. h. das Titan liegt in 4wertigem Zustand vor. Die typischen Reaktionen des Ti(IV)-Ions sind getarnt: in 25-proz. Ammoniak-Lösung löst sich der Komplex ohne sichtbare Veränderung und selbst bei 100° wird erst nach längerem Erhitzen Titansäure abgeschieden. $n/10$ NaOH löst in der Kälte, und beim Erwärmen auf 100° scheidet sich innerhalb 10 Min. Titansäure ab; $2n$ NaOH zersetzt die Verbindung schon bei Zimmertemperatur. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung wird Pyridin frei, beim Trocknen der Verbindung über Schwefelsäure i. Vak. wird es jedoch nicht abgegeben, ebenso nicht beim Trocknen bei $78^\circ/12$ Torr über Diphosphorpentoxid.

Eine Titanverbindung ähnlicher Eigenschaften haben bereits O. Hauser und A. Levite⁹⁾ beim Umsatz einer Lösung von Titansäure in verd. Salzsäure mit Brenzcatechin unter Zusatz von Anilin im Überschuß in der Siedehitze erhalten. Auf Grund der Analyse kommt dem anilinhaltigen Komplex die Formel I zu.



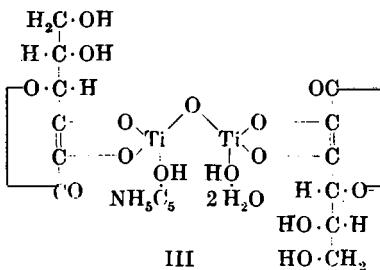
I: X = Anilin II: X = Pyridin

⁹⁾ B. 48, 215 [1915].

Sie enthält die Oxy-dititan-Gruppierung, die bereits aus der Untersuchung der Oxy-dititan-hexasalicylsäure^{6,9,10)} bekannt war. Unsere Verbindung (II) stellt auf Grund der Analyse das Pyridin-Analoge von I dar.

Die Ti(IV)-Ascorbinsäure-Verbindung wurde in Form eines orangefarbenen, mikrokristallinen Pulvers erhalten, das sich im Gegensatz zur Brenzcatechin-Verbindung nur schlecht in Anilin oder Pyridin löst. In Wasser hingegen ist die Verbindung mit roter Farbe löslich. Das Verhalten gegen Ammoniak und Natronlauge ist dasselbe wie das der Brenzcatechin-Verbindung. Nach der Analyse kommt ihr die Formel III zu. Die spezifische Drehung ($[\alpha]_{556.3}^{20.2} : + 264^0$) ist wesentlich höher als die der Ascorbinsäure ($[\alpha]_{556.3}^{20.2} : + 18.3^0$).

Der Redukton-Komplex konnte nicht in analysenreinem Zustand gewonnen werden; den erhaltenen Niederschlägen haftete noch Titandioxyd an.



Sowohl im Ascorbinsäure- wie auch im Redukton-Komplex sind die Enole in unveränderter Form vorhanden. Nach Lösen in verd. Salzsäure können sie mit Jod- oder Dichlorphenol-indophenol-Lösung titriert werden. In Abhängigkeit von der Verweilzeit der Lösungen an der Luft findet man wechselnde Titrationsergebnisse, da die Ti(IV)-Ionen die Oxydation beschleunigen¹¹⁾.

C) Reaktionen mit Enolen von 1,3-Diketonen

Enole von 1,3-Diketonen enthalten die Gruppierung $-\text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot$ und die Bezeichnung „1-Enol-3-keto-Gruppe“ soll im folgenden auch bei aromatischen *o*-Oxy-carbonyl-Verbindungen angewandt werden.

Versetzt man eine Lösung von Dibenzoylmethan in Methanol mit einem Tropfen einer 5-proz. TiCl_3 -Lösung in Wasser, so tritt eine dunkelgrüne Färbung auf. Durch Einwirkung von Luft werden die Lösungen allmählich, in pyridinhaltigen Lösungen beim Schütteln schnell gelb.

Dieselbe Reaktion zeigen alle Verbindungen, die die 1-Enol-3-keto-Gruppierung enthalten, wie Salicylaldehyd (30), Benzoylaceton (26), Resacetophenon (28), 3-Methyl-resacetophenon (29) u. a.; die Färbung variiert zwischen dunkelblau und dunkelgrün. Acetylaceton (27) gibt in methanolischer Lösung nur eine weinrote Farbe, bei Zusatz von Pyridin ist die Farbreaktion aber tiefblau. Ähnliche Verhältnisse liegen auch beim Phloretin (31) vor, das in methanolischer Lösung eine violettrote, bei Zusatz von Pyridin eine dunkelgrüne Farbreaktion liefert. Ersetzt man die Ketogruppe durch die Carboxygruppe, Carbonsäureester- oder Carbonamidgruppe, so tritt die Farbreaktion nicht auf.

Die dunkelblauen bis grünen Färbungen sind Ti(III) -Komplexen zuzuschreiben, da bei Einwirkung von Sauerstoff Aufhellung (Gelbfärbung, Übergang in die Ti(IV) -Verbindung) stattfindet.

¹⁰⁾ A. Rosenheim u. R. Schnabel, B. 38, 2777 [1905].

¹¹⁾ Vergl. hierzu die Titration der Fe-Ascorbinsäure, L. Freedman u. A. Sack, Journ. Amer. Pharm. Assoc. 33, 316 [1944] (Chem. Abstr. 38, 6498^a [1944]).

Beim Eintropfen von $TiCl_3$ -Lösung in eine pyridinhaltige methanolische Lösung einer 1-Enol-3-keto-Verbindung tritt sofort, ohne daß es zunächst zu einer schwarzbraunen Fällung kommt, eine dunkelgrüne Färbung auf. Die Luftempfindlichkeit solcher pyridinhaltiger Lösungen ist noch größer als die der rein methanolischen.

Versetzt man eine Lösung einer 1-Enol-3-keto-Verbindung in Methanol oder in pyridinhaltigem Methanol mit Titan(IV)-chlorid in Methanol, so treten gelbe Färbungen auf (vergl. Tafel 2, Nr. 5, 6, 7). Die Konstitution der $Ti(IV)$ -Komplexe des Acetylacetons^{12,13}), Benzoylacetons¹²), Dibenzoylmethans¹²), Salicylaldehyds¹⁴) und *o*-Oxy-acetophenons¹²) ist bereits bekannt.

D) Reaktionen mit Chinonen und ihren Oxy-Derivaten

o-Chinone, z. B. 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) (35), 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) (36) und das *o*-Chinon des Brucins (37), werden bei der Reaktion mit Titantrichlorid reduziert; sie geben deshalb in pyridin-methanolischer Lösung dieselben orange bis blutroten Färbungen bzw. Niederschläge wie die Endiole. *p*-Chinone (z. B. *p*-Benzochinon (38), Naphthochinon-(1.4) (39), 2,3-Dichlor-naphthochinon-(1.4)(49), 2'-Oxy-2,5-dioxo-diphenyl (62)) und *p*-Hydrochinone geben den Test nicht. *peri*-Oxy-naphthochinone, z. B. Juglon (40), 3-Chlor-juglon (48) sowie β -Hydrojuglon (44) reagieren in pyridin-methanolischer Lösung wie Endiole und geben rote Niederschläge. Wird die periständige Oxygruppe methyliert, so fällt der Test negativ aus (41). Bei Anwesenheit von zwei periständigen Oxygruppen wie z. B. im Naphthazarin (56), 2,3-Dihydro-naphthazarin (57) und Naphthopurpurin (58) ist die Farbreaktion ähnlich der der 1-Enol-3-keto-Verbindungen.

Enthalten *p*-Chinone eine zu einer chinoiden Carbonylgruppe, *o*-ständige Oxygruppe, so entsteht zunächst durch Reduktion eine Endiolgruppe, die mit Titantrichlorid in pyridinhaltiger Lösung einen positiven Endiol-Test ergibt (vergl. Phönizin (59)). Das gilt auch für zwei *o*-ständige Oxygruppen (z. B. Isonaphthazarin (50)). Sein Monomethyläther (51) enthält noch eine *o*-ständige Oxygruppe und reagiert deshalb positiv, der Dimethyläther negativ. Der Isonaphthazarin-methyl-lauryläther (53)¹⁵) muß ein *o*-Chinon sein, da er einen positiven Test ergibt.

Unter den Oxyanthrachinonen geben Chinizarin (67) und 1,4,5-Trioxo-anthrachinon (68) die 1-Enol-3-keto-Gruppen-Reaktion. Die dunkelgrünen Färbungen sind auch hier $Ti(III)$ -Komplexen zuzuschreiben. Titanetrachlorid liefert mit Chinizarin eine rotviolette Färbung, wie sie auch durch Oxydation der dunkelgrünen, pyridinhaltigen Lösungen beim Schütteln an der Luft entsteht.

¹²) W. Dilthey, B. 37, 588 [1904]; A. 344, 300 [1906].

¹³) A. Rosenheim, W. Löwenstamm u. L. Singer, B. 36, 1833 [1903].

¹⁴) A. Rosenheim, R. Schnabel u. R. Bilecki, B. 48, 447 [1915]; G. Scagliarini u. G. Tartarini, Atti R. Accad. Lincei (Roma) [6] 4, 312 [1926] (C. 1927 I, 412).

¹⁵) H. W. Ruelius, unveröffentlicht.

Enthält ein Oxyanthrachinon sowohl eine 1-Enol-3-keto-Gruppe als auch eine Endiolgruppe, so reagiert in methanolischer Lösung vorzugsweise die erstgenannte, in pyridinhaltigen Lösungen beim Schütteln mit Luft die letztgenannte; vergl. Alizarin (63), 1,2,4-Trioxy-anthrachinon (64) und 1,2,6-Trioxy-anthrachinon (65). Wegen der intensiven Eigenfarbe der Chinone sind nur sehr geringe Substanzmengen zu verwenden.

o-Diketone vom Typ des Benzils (81,85) werden bei der Titantrichlorid-Reaktion im Gegensatz zu den *o*-Chinonen nicht zu stabilen Endiolen reduziert. So gibt eine methanolische Lösung des Benzils (81) eine sehr schnell verblassende intensive kirschrote Färbung. Ähnlich verhält sich α,α' -Dipyridyl (84). Benzoin (82) gibt ein schwaches, schnell verblassendes Rosa. Das analoge Verhalten von Benzil und Dipyridyl legt nahe, daß es sich bei der luftempfindlichen Rotfärbung um eine der α,β -Dicarbonyl-Gruppe eigentümliche Reaktion handelt.

E) Reaktionen mit Flavonolen¹⁶⁾ und Anthocyanidinen

Die Anwendung der Titan(III)-chlorid-Reaktion auf Flavonole und Anthocyanidine erwies sich als brauchbar.

Das Kämpferol-biosid (70) aus *Sophora japonica* zeigt im Test deutlich die 1-Enol-3-keto-Gruppe. Kämpferol (71) und Morin (72) verhalten sich gleichartig, sie zeigen jedoch in pyridinhaltigen Lösungen die Reaktion der Endole, obwohl sie diese Gruppierungen nicht enthalten. Eine Reduktion der Carbonylgruppe in 4-Stellung ist nicht anzunehmen, da auch mit Titantrichlorid ein orangeroter Niederschlag entsteht (vergl. Tafel 2, Nr. 9 und 10). Die Frage nach der Ursache dieser Ausnahme muß vorläufig offen gelassen werden (tautomere Form mit chinoidem Benzolkern ?).

Beim Quercitrin (74), Rutin (75) und Quercetin (76) finde' man die Erfahrung bestätigt, daß beim Vorliegen einer 1-Enol-3-keto-Gruppe und einer Endiolgruppe erstere mit Titantrichlorid in methanolischer, letztere in pyridinhaltiger Lösung und bei Schütteln an der Luft am besten zu erkennen ist. Mit Fisetinidinchlorid (78), Cyanidinchlorid (79) und Cyaninchlorid (80) fällt erwartungsgemäß der Test positiv, mit Pelargonidinchlorid (77) negativ aus. Wegen der starken Eigenfarbe der Verbindungen muß auch hier die zum Test verwendete Substanzmenge sehr klein gehalten werden.

F) Anwendung der Titan-Endiol-Reaktion in der Papierchromatographie

Endole können mit der Titan-Reaktion auch auf Papierchromatogrammen nachgewiesen werden. Zu diesem Zweck besprüht man die trockenen

¹⁶⁾ P. Karrer, Y. Yen u. J. Reichstein, Helv. chim. Acta 13, 1308 [1930], verwandten $TiCl_3$ und Ammoniak zur Hydrierung von Flavonen, Flavanonen und Pentamethylquercetin.

Tafel 1. Farbreaktionen mit $TiCl_3$

Nr.	Verbindung	Sbst. in Methanol + $TiCl_3$	Sbst. in Methanol und Pyridin + $TiCl_3$ und Schütteln an der Luft	Bemerkungen
1	Ascorbinsäure	ziegelrot	blutroter Niederschl.	Der Niederschl. entsteht nach einigem Stehen
2	Redukton (Enoltartronaldehyd)	orange	rotorangefarbener Niederschl.	
3	Redukton-3-methyläther	negativ	negativ	
4	Brom-malonaldehyd	blau → grün	negativ	Die Färbung verblaßt sehr schnell
5	Brenzatechin	orange	ziegelroter Niederschl.	
6	Protocatechualdehyd	ziegelrot	ziegelroter Niederschl.	
7	Kaffeesäure	ziegelrot	ziegelroten Niederschl.	
8	3-Nitro-brenzatechin	orange	orangefarbener Niederschl.	
9	4-Nitro-brenzatechin	ocker	ockerfarbener Niederschl.	
10	Pyrogallol	ziegelrot	ziegelroter Niederschl.	
11	Dihydropyrogallol	orange	orangeroter Niederschl.	
12	Dihydropyrogallol-3-methyläther	bläßgrün (negativ)	negativ	
13	Dihydropyrogallol-2-methyläther	negativ	negativ	
14	Gallussäuremethylester	rot	blutrot → Niederschl.	
15	Gallussäuretrimethyläther	negativ	negativ	
16	Ellagäure	schwach orangefarben	ziegelroter Niederschl.	Unter Zusatz von etwas Wasser gelöst
17	3-Galloyl-d-glucose		orangerot	
18	6-Galloyl-d-glucose		orangeroter Niederschl.	
19	3,6-Digalloyl-d-glucose		orangefarbener Niederschl.	
20	Chebulinsäure		orangefarbener Niederschl.	
21	Chebulagsäure		orangefarbener Niederschl.	
22	Tannin		orangefarbener Niederschl.	
23	Purpurogallin	ziegelrot	ziegelroter Niederschl.	
24	Dioxyphenylalanin		orangeroter Niederschl.	Unter Zusatz von Wasser ausgeführt
25	Dibenzoylmethan	dunkelgrün	dunkelgrün	
26	Benzoylacetone	dunkelgrün (blaustichig)	dunkelgrün	
27	Acetylacetone	weinrot	tieflau	Beim Eintropfen weinrot, dann sofort tieflau
28	Resacetophenone	dunkelblau (violettstichig)	dunkelgrün	
29	3-Methyl-resacetophenone	dunkelblau	dunkel blaugrün	
30	Salicylaldehyd	dunkelgrün (giftgrün)	dunkelgrün	In der pyridinhalt. Lösg. ist die Farbe nur kurz haltbar
31	Phloretin	violettrot	dunkelgrün	In der pyridinhalt. Lösg. alsbald Umschlag in Gelb, dann gelber Niederschl.
32	Acetessigester	schwach orangegelb	negativ	In der pyridinhalt. Lösg. zunächst rotbraun, die Farbe verschwindet in $\frac{1}{2}$ Min.
33	Salicylsäure	schwach hellrot (verblaßt)	negativ	
34	Naphthol AS	schwach olivbraun (verblaßt)	negativ	
35	3-Methyl-naphthochinon-(1,2)	bordeaux	blutroter Niederschl.	
36	3-Nitro-naphthochinon	tieflutrot	tieflutrot	Niederschl. in 2 Min.
37	o-Chinon des Brucins		orangefarbener Niederschl.	
38	p-Benzochinon	negativ	negativ	Ebenso p-Benzo-hydrochinon
39	Naphthochinon-(1,4)	negativ	negativ	Ebenso 1,4-Dioxy-naphthalin

Fortsetzung von Tafel 1

Nr.	Verbindung	Sbst. in Methanol + $TiCl_3$	Sbst. in Methanol und Pyridin + $TiCl_3$ und Schütteln an der Luft	Bemerkungen
40	Juglon	violettrot	violett bis blutrot → Niederschl.	
41	5-Methoxy-naphthochinon-(1.4)	schwach rosa	negativ	
42	2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)	negativ	negativ	
43	Hydrojuglon-5-glucoisid	negativ	negativ	
44	β -Hydrojuglon	blaugrün (schmutzig braun)	rotbraun → blutrot → violetter Niederschl.	Die Änderungen erfolgen in wenigen Sekunden
45	5-Oxy-1,4-dimethoxy-naphthalin	negativ	negativ	
46	3-Oxy-juglon	dunkelblau	rot → orangeroter Niederschlag	
47	2-Oxy-juglon	rotbraun (in Verdünnung violett)	rotvioletter Niederschl.	
48	3-Chlor-juglon	bordeaux	bordeaux → Niederschl.	
49	2,3-Dichlor-naphthochinon-(1.4)	blau rosa	negativ	
50	Isonaphthazarin	schmutzig braunviolett	rotbraun → Niederschl.	Niederschl. entsteht erst nach $2\frac{1}{3}$ Std.
51	Isonaphthazarin-monomethyläther	rotviolett	tiefe rotvioletter Niederschl.	
52	Isonaphthazarin-dimethyläther	negativ	negativ	
53	Isonaphthazarin-methyl-lauryläther	rosaviolett (schwach)	blutrot → Niederschl.	
54	6-Brom-2,3-dioxy-naphthochinon-(1.4)	rotbraun	rotbrauner Niederschl.	
55	5,6-Dioxy-1-n-hexyl-benzotriazol-chinon	braunrot	blutrot → Niederschl.	
56	Naphthazarin	dunkelblau	dunkelblau	
57	2,3-Dihydro-naphthazarin	grün	dunkelgrün, in 1 Std. blaugrüner Niederschl. → gelbgrün	In Methanol beim Schütteln mit Luft grün → gelbgrün
58	Naphthopurpurin	blaugrün	dunkelblau	
59	Phönizin	rotbraun	orangeroter Niederschl.	
60	1,5-Dichlor-2,6-dioxy-naphthalin	negativ	negativ	
61	Tetrachlorhydrochinon	negativ	negativ	
62	2'-Oxy-2,5-dioxy-diphenyl	negativ	negativ	
63	Alizarin	dunkelgrün	dunkelviolett → blutrot (violettähnlich) → Niederschl. in 1-2 Std.	Die grüne Färbung ist haltbar
64	1,2,4-Trioxo-anthrachinon	dunkelgrün	violettrot → blutroter Niederschl.	
65	1,2,6-Trioxo-anthrachinon	dunkelgrün	violettrot → blutroter Niederschl.	
66	1,2,7-Trioxo-anthrachinon	schwarzgrün → dunkel olivgrün	dunkelviolett → blutroter Niederschl.	
67	1,4-Dioxy-anthrachinon	dunkelgrün	dunkelgrün → violett	
68	1,4,5-Trioxo-anthrachinon	grün	dunkelgrün → blaugrün → azurblau → Niederschl.	Niederschl. erst nach 2 Std.
69	1,2,5,8-Tetraoxo-anthrachinon	violett → dunkelgrün	dunkelgrün → blaugrün → azurblau → Niederschl.	Niederschl. erst in einigen Std.
70	Kämpferol-biosid aus <i>Sophora japonica</i>	dunkelgrün	dunkelgrün → gelborange → gelber Niederschl.	
71	Kämpferol	gelbgrün	rotorange → Niederschl.	
72	Morin	gelbbraun	rotorange → Niederschl.	

Fortsetzung von Tafel 1

Nr.	Verbindung	Sbst. in Methanol + $TiCl_3$	Sbst. in Methanol und Pyridin + $TiCl_3$ und Schütteln an der Luft	Bemerkungen
73	Hesperidin	negativ	braungrün (verschwindet sofort)	
74	Quercitrin	dunkelgrün	rotorange-farbener Niederschl.	
75	Rutin	grün	orange → Niederschl.	
76	Quercetin	dunkelbraun	rotorange-farbener Niederschl.	sehr empfindlich
77	Pelargonidinchlorid	negativ	negativ	
78	Fisetinidinchlorid	kirschrot bis violett	grün → grüner Niederschl. mit braunem Stich	
79	Cyanidinchlorid	kirschrot bis violett	orangerot → olivgrün → roter Niederschl. (überstehende Lös. grün-blau)	
80	Cyaninchlorid	dunkel kirschrot	grün, in 20 Min. grüner Niederschl.	
81	Benzil	kirschrot bis violett, in 1.5 Min. rosaviolett → blaß rosa, in 1 Min. entfärbt	beim Eintropfen rotviolett → rotorange, in 5 Min. entfärbt und farbloser Niederschl.	
82	Benzoin	(blaß rosa) negativ	rosa violett → hellbraun	
83	Dihydrobenzoin	negativ	negativ	
84	α, α' -Dipyridyl	blutrot → violettrot (verblaßt)	blutrot (verblaßt)	
85	5,5'-Dibrom-2,2'-dioxy-benzil	violett, in 6 Min. gelb (negativ)	violett → tief braun- violett → Trübung, verblaßt in 3 Min., gelbbrauner voluminöser Niederschl.	
86	Anilin- <i>N</i> -glucosid	negativ		
87	<i>p</i> -Toluidin- <i>N</i> -glucosid	negativ	negativ	
88	Redukton- <i>p</i> -methylamino- benzoësäure	negativ	negativ	
89	Redukton- <i>p</i> -amino-benzoe- säure	negativ	orange-farbener Niederschl.	
90	Phenol	negativ	negativ	
91	<i>o</i> -Nitro-phenol	negativ	negativ	
92	<i>o</i> -Kresol	negativ	negativ	
93	<i>o</i> -Chlor-phenol	negativ	negativ	
94	<i>o</i> -Amino-phenol	negativ	negativ	
95	Guajacol	negativ	negativ	
96	Vanillin		negativ	
97	3-Oxy-4-methoxy-cumarin ..	blaß rosa	negativ	
98	<i>o</i> -Phenylendiamin	negativ	negativ	
99	8-Oxy-chinolin	gelb	dunkelgrün → gelb	
100	Aliphatische Aminosäuren ..	negativ	negativ	
101	Benzoësäure	negativ	negativ	

Papiere zunächst leicht mit einem Gemisch von 50 Vol. Methanol und 50 Vol. Pyridin und anschließend sogleich mit einer 5-proz. $TiCl_3$ -Lösung in Wasser. Beim Hängen an der Luft verschwindet die zunächst auftretende Braunschwarzfärbung allmählich und die farbständigen orangefarbenen Flecke der Endiolverbindungen erscheinen auf farblosem Grund. Anwendungsbeispiele sind im Versuchsteil beschrieben.

Tafel 2. Farbreaktionen mit $TiCl_4$

Nr.	Verbindung	Sbst. in Methanol + $TiCl_4$	Sbst. in Methanol und Pyridin + $TiCl_4$	Bemerkungen
1	Ascorbinsäure	negativ	blutrot, in 3 Min. Trübung, in 30 Min. Niederschl.	
2	Brenzatechin	gelbbraun (mit rotem Stich)	orangeroter Niederschl. (sofort)	kein Niederschl. in methanol. Lsg.
3	Kaffeesäure	braun	orangeroter Niederschl. (sofort)	
4	Gallussäuremethylester	blutrot	blutrot	
5	Dibenzoylmethan	gelb	gelb	
6	Salicylaldehyd	gelb	gelb	
7	Salicylsäure	gelb	gelb	
8	1,4-Dioxy-anthrachinon	rotviolett	dunkel rotviolett, in 3 Stdn. voluminöser Niederschl.	
9	Kämpferol	orangerot	orangerot → Niederschl.	
10	Morin	orangerot	orangerot → Niederschl.	
11	Quercetin	orangerot	orangeroter Niederschl.	
12	Benzil	negativ	negativ	
13	5,5'-Dibrom-2,2'-dioxy-benzil	negativ	gelber Niederschl.	
14	Phenol	negativ	negativ	
15	Brom-malonaldehyd	negativ	negativ	

G) Verhalten von Aureomycin und Terramycin beim Titan-Test

Die Antibiotica Aureomycin und Terramycin zeigen in Form ihrer Hydrochloride die in der Tafel 3 aufgeführten Reaktionen gegenüber Titan(III)-bzw. Titan(IV)-chlorid (Ausführung der Teste, wie in Abschnitt A angegeben).

Tafel 3. Titan-Test von Aureomycin und Terramycin

	in Methanol		in Pyridin-Methanol	
	mit $TiCl_3$	mit $TiCl_4$	mit $TiCl_3$	mit $TiCl_4$
Aureomycin	dunkelgrün (mit braunem Stich)	gelb	orangerot, nach 3 Stdn. Niederschlag	gelb
Terramycin	dunkelgrün	gelb	orange, nach 3 Stdn. Niederschlag	gelb

Beide zeigen in methanolischer Lösung mit Titantrichlorid eine dunkelgrüne Färbung (Empfindlichkeit bei Aureomycin 60 γ/ccm), die auf Anwesenheit einer „1-Enol-3-keto-Gruppe“ hinweist. In pyridinhaltigem Methanol geben beide Verbindungen einen positiven Endiol-Test mit $TiCl_3$; die auftretende Färbung vertieft sich bei Zugabe von mehreren Tropfen Reagens (Empfindlichkeit bei Aureomycin 6 γ/ccm). Im Gegensatz hierzu ergibt die Reaktion mit $TiCl_4$ sowohl in Methanol wie in pyridinhaltigem Methanol eine Gelbfärbung, die für die Abwesenheit einer Endiolgruppe im Molekül spricht. Da die $-\text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH})$ -Gruppe mit $Ti(\text{III})$ -Salz nicht miterfaßt wird, spricht der positive Ausfall der $Ti(\text{III})$ -Reaktion neben dem negativen der $Ti(\text{IV})$ -Reaktion für das Vorliegen einer α - β -Dicarbonyl-Gruppe sowohl im Aureomycin wie im Terramycin.

Den Herren Prof. H. v. Euler, Stockholm, Prof. F. Arndt, Istanbul, Prof. O. Th. Schmidt, Heidelberg, Dr. H. W. Ruelius, Dr. W. Mayer, Dr. H. J. Teuber und Dr. F. Cramer, Heidelberg, danken wir bestens für die Überlassung von Substanzproben.

Beschreibung der Versuche

Ausführung der Teste

a) In Methanol: 1–5 mg Sbst. werden in 1–5 ccm 95-proz. Methanol gelöst; dann fügt man 1 Tropfen einer 5-proz. $TiCl_3$ -Lösung in Wasser hinzu.

b) In pyridinhaltigem Methanol: 1–5 mg Sbst. werden in 3 ccm 95-proz. Methanol gelöst, dann wird 1 ccm Pyridin (Pyridin purissimum Merck) zugegeben und dann 1 Tropfen der 5-proz. $TiCl_3$ -Lösung in Wasser. Hierauf wird die Lösung, die eine dunkelbraune bis braunschwarze Farbe hat, kurz an der Luft heftig geschüttelt.

Die verwendete $TiCl_3$ -Lösung wurde aus der käuflichen 15-proz. $TiCl_3$ -Lösung (Merck, eisenfrei) in Wasser durch Verdünnen mit Wasser hergestellt. Eine solche Lösung hält sich in einer Tropf-Flasche längere Zeit.

Blindversuche

a) 3 ccm 95-proz. Methanol werden mit 1 Tropfen der $TiCl_3$ -Lösung versetzt. Es tritt schwache Rosafärbung auf, die beim Umschütteln verschwindet.

b) 3 ccm 95-proz. Methanol werden mit 1 ccm Pyridin versetzt, dann mit 1 Tropfen $TiCl_3$ -Lösung: schwarzbraune Färbung, die beim Stehen, schneller beim Umschütteln verschwindet; die Lösung wird farblos.

c) 3 ccm Wasser werden mit 1 ccm Pyridin versetzt, dann mit 1 Tropfen $TiCl_3$ -Lösung: schwarzvioletter, voluminöser gallertiger Niederschlag, der nach 2 Min. blau wird und sich in einigen Std. entfärbt.

Empfindlichkeit der Nachweise

Ascorbinsäure zeigt bei 100 γ /ccm eine intensiv orangegelbe Färbung, bei 10 γ /ccm eine strohgelbe Färbung und bei 3 γ /ccm eine von der Blindprobe noch unterscheidbare schwache Gelbfärbung. Grenze der Empfindlichkeit bei Brenzcatechin 2–4 γ /ccm bei Ausführung nach b. Dibenzoylmethan zeigt bei 100 γ /ccm intensive giftgrüne Färbung, bei 25 γ /ccm nur eine schwache grüne Färbung, bei 3 γ /ccm eine von der Blindprobe noch unterscheidbare schwache Gelbfärbung. Ausführung nach a. Der Titan-Test ist beim Dibenzoylmethan um eine Zehnerpotenz empfindlicher als die Eisen(III)-chlorid-Reaktion (Empfindlichkeit 50 γ /ccm).

Herstellung und Eigenschaften der Endiol-Titan-Komplexe

Brenzcatechin-Titan-Komplex (II): 2.2 g (0.2 Mol) Brenzcatechin wurden in 10 ccm 95-proz. Methanol gelöst, mit 10 ccm Pyridin versetzt, worauf man 10 ccm einer 15-proz. $TiCl_3$ -Lösung in Wasser unter Kohlendioxyd zugab (1.55 g = 0.1 Mol $TiCl_3$). Es bildete sich ein braunschwarzer Niederschlag.

Anschließend wurde unter anteilweiser Zugabe von 25 ccm Methanol und gelegentlichem Schütteln Luft durchgeleitet. Dabei ging die Farbe in Dunkelrot über. Nach 24 Std. wurde die rotbraune Masse, die noch Titandioxyd-hydrat enthielt, abgesaugt. Der Niederschlag wurde noch feucht in einer Schliffstöpsel-Flasche 2 mal mit einer Lösung von Brenzcatechin in Methanol-Pyridin geschüttelt, wobei überschüss. Titansäure in den Komplex übergeführt wurde. Zwischendurch wurde der Komplex jeweils abgesaugt. Dann wurde nochmals mit einer Lösung von Brenzcatechin in Methanol geschüttelt, anschließend 3 mal mit reinem Methanol gewaschen, in Aceton 2 mal aufgeschlämmt und 3 mal mit Äther nachgewaschen. Nach 24 stdg. Trocknen über Calciumchlorid bei 12 Torr hatte das Präparat nur noch ganz schwachen Pyridingeruch. Nachgetrocknet wurde 4 Std./12 Torr über Schwefelsäure und Natriumhydroxyd, dann weitere 12 Std. bei 760 Torr; Ausb. 17.3 g = 80% d.Th., ber. auf eingesetztes $TiCl_3$.

$C_{17}H_{11}O_8NTi_2$ (459.1) Ber. N 3.05 Ti 20.87 Gef. N 2.82 Ti 20.56

Die frisch gefällte Verbindung löst sich sehr leicht in Pyridin und kann durch Zusatz von Methanol ausgefällt werden. Sie stellt ein ziegelrotes, etwas hygroskopisches Pulver dar. Die nach obiger Vorschrift hergestellte Verbindung ist chlorfrei. In verd. Salzsäure löst sie sich mit roter Farbe, die beim Verdünnen oder Stehen infolge Zerfall des Komplexes farblos wird. Beim Neutralisieren mit Pyridin fällt der Komplex wieder mit orangefarbener Farbe aus. Neutralisiert man mit Ammoniak oder Alkali, so wird Titansäure gefällt.

Die Verbindung ist unzersetzt löslich in 25-proz. Ammoniak-Lösung; in der Wärme erfolgt auf dem Wasserbad erst nach etwa 2½ Stdn. Abscheidung von $TiO_2 \cdot aq.$ $n/10$ NaOH löst in der Kälte ohne Zersetzung, beim Erwärmen auf dem Wasserbad erfolgt Zersetzung. 2n NaOH zerstört den Komplex schon in der Kälte, beim Kochen entweicht Pyridin. 2n Na_2CO_3 löst den Komplex auf, beim Erwärmen scheidet sich Titansäure ab.

Der Komplex ist löslich in Pyridin und Anilin, wenig in Alkoholen, unlöslich in Kohlenwasserstoffen, Äthern, Estern und Ketonen, unlöslich in Glykol und Wasser. In Eisessig ist er in der Kälte gut löslich, ebenso in Essigsäureanhydrid mit blutroter Farbe; beim Erwärmen erfolgt Zersetzung.

Beim Trocknen über Diphosphorpentoxid bei 12 Torr wird bei 85° das Kristallwasser abgegeben, ohne daß die Löslichkeitseigenschaften merklich geändert werden. Erst bei 150° beginnt Verflüchtigung von Pyridin.

Ascorbinsäure-Titan-Komplex (III): 0.85 g (0.05 Mol) Ascorbinsäure wurden mit 10 ccm 95-proz. Methanol und 8 ccm Pyridin versetzt. Die klare Lösung färbte sich bei Zugabe von 5 ccm 15-proz. $TiCl_3$ -Lösung (= 0.75 g $TiCl_3$ = 0.05 Mol) unter Kohlendioxyd zunächst rotbraun, beim Schütteln an der Luft wurde sie blutrot. Man verdünnte tropfenweise unter Schütteln mit 15 ccm Methanol, wobei ein hochroter, feinkörniger Niederschlag entstand. Nach weiterer Zugabe von 15 ccm Methanol ließ man stehen, saugte den Niederschlag nach 24 Stdn. ab, schlammte ihn 2 mal in Methanol auf und wusch ihn mit Methanol und gut mit Äther. Das Trocknen erfolgte wie beim Brenzcatechin-Komplex.

$C_{17}H_{23}O_1NTi_2$ (609.2) Ber. N 2.30 Ti 15.75 Gef. N 2.39 Ti 15.75

Der Ascorbinsäure-Titan-Komplex ist ein orangefarbenes, hygroskopisches Pulver, das im Gegensatz zum Brenzcatechin-Komplex in Wasser leicht mit blutroter Farbe löslich ist. Solche Lösungen verändern sich unter einem inerten Gas nicht.

Aus der Mutterlauge läßt sich durch Fällen mit Äther noch eine weitere Fraktion gewinnen.

Hinsichtlich des Verhaltens gegen Säure und Alkali ähnelt die Verbindung dem Brenzcatechin-Komplex.

Der Ascorbinsäure-Komplex ist in Pyridin und Anilin wenig löslich, in Alkohol, Kohlenwasserstoffen und Äther unlöslich, ebenso in Essigsäure und Essigsäureanhydrid, gut löslich in Glykol und sehr leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_{D}^{20.2} : +264^{\circ}$ (c = 0.193 in doppelt dest. Wasser).

Die zur Herstellung des Komplexes verwendete Ascorbinsäure zeigte eine Drehung von $[\alpha]_{D}^{20.2} : +18.3^{\circ}$ und $[\alpha]_{D}^{10.2} : +22.4^{\circ}$ (c = 0.984 in doppelt dest. Wasser).

Titan(III)-Dibenzoylmethan-Verbindung: Beim Eintropfen von Titantrichlorid in eine Lösung von Dibenzoylmethan in Methanol tritt eine dunkelgrüne Färbung auf. Beim Eindampfen solcher Lösungen erhält man kein kristallines Produkt; es entsteht eine gelatinöse, stark reduzierende, an der Luft rauchende Masse, die sich einige Zeit unverändert unter Stickstoff hält, dann aber unter Gelbfärbung und schließlich unter orangefarbener und gleichzeitiger Kristallisation in die bekannten rötlich gefärbten $Ti(IV)$ -Verbindungen des Dibenzoylmethans übergeht.

Verwendung der Titan-Reaktion zum papierchromatographischen Nachweis von Endiolen: Es war von Interesse zu prüfen, ob die bei der Redukton-Bildung aus Glucose bei Behandlung mit cyanidhaltiger Natronlauge unter Stickstoff¹⁷⁾ und anschließendem Chromatographieren neben Redukton entstehenden, auf Tillmans

¹⁷⁾ F. Weygand, Arkiv Kemi 8, 13 [1950].

Reagens reduzierend wirkenden Substanzen Endiole sind oder nicht. Bei Wiederholung des Versuches fanden wir alle früher beobachteten Flecke auch mit dem Titan-Endiol-Reagens wieder.

Zur Untersuchung der Redukton-Bildung aus Glucose wurden 10 mg Glucose unter Stickstoff mit 0.2 ccm *n* NaOH, die Spuren Kaliumcyanid enthielt, 3 Min. auf 90° erwärmt. Die verschlossenen Versuchsröhrchen wurden vollständig in das heiße Wasser eingetaucht. Die alsdann schnell auf 20° abgekühlten Röhrchen wurden mit 1 Tropfen Eisessig angesäuert. Diese Lösung wurde mit Butanol : Wasser : Eisessig (100 : 30 : 20 Vol) in einer schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre auf Munktell-OB-Papier chromatographiert. Nach 15 Min. Trockenzeit wurden die Papierstreifen, wie in Abschnitt F beschrieben, behandelt.

Die Empfindlichkeit des papierchromatographischen Nachweises mit Hilfe des Titan-Reagenzies liegt bei Ascorbinsäure bei 1.0 γ absolut, bei Brenzocatechin bei 0.5 γ absolut. Trotz der großen Empfindlichkeit gelang es uns bis jetzt nicht, den Nachweis der Ascorbinsäure zu einer quantitativen Vitamin C-Bestimmung zu verwenden, da die auf dem Papier vorhandene überschüss. Titansäure ein quantitatives Auslaugen der Flecke verhindert.

TiCl₄-Reagens: Die zu den Vergleichstesten verwendete TiCl₄-Lösung (vergl. Tafel 2 und 3) war eine 10-proz. Lösung von TiCl₄ in absol. Methanol. Bei den Testen wurde, wie bei den TiCl₃-Testen unter a und b beschrieben, verfahren.

8. Friedrich Weygand und Otto Trauth: Eine neue Synthese der 2-Methyl-glucose

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]
(Eingegangen am 30. Oktober 1951)

Es wird eine neue Synthese der 2-Methyl-glucose beschrieben, die folgenden Verlauf nimmt: 1.2-Monoaceton-*d*-glucose → 1.2-Monoaceton-3.5.6-tribenzyl-glucose → 3.5.6-Tribenzyl-methylglucosid → 2-Methyl-3.5.6-tribenzyl-methylglucosid → 2-Methyl-methylglucosid → 2-Methyl-glucose.

Mit der 2-Methyl-*d*-glucose haben sich im Laufe der Jahre schon mehrere Forscher beschäftigt. E. Pacsu¹⁾ hatte den Zucker wohl als erster in Händen, hielt ihn aber für 4-Methyl-glucose. In Form des Phenylhyrazons wurde der Zucker von P. Brügel und R. Schinle²⁾, von W. J. Hickinbottom³⁾ sowie von Th. Lieser⁴⁾ erhalten. Die erste brauchbare und klare Synthese, die zum kristallisierten Produkt führte, wurde von Brügel und Schinle⁵⁾ angegeben. Ebenfalls in kristallisierter Form gewannen P. A. Levene, G. M. Meyer und A. Raymond⁶⁾ den Zucker. Eine weitere Synthese ist von J. W. H. Oldham und J. K. Rutherford⁷⁾ beschrieben worden.

Bei den bisher besten Darstellungsweisen ging man folgendermaßen vor: Brügel und Schinle⁵⁾ gewannen aus Glucose-1.1-diäthylmercaptal zunächst die 3.4.5.6-Tetrabenzoyl-Verbindung. Infolge sterischer Hinderung bleibt die 2ständige Oxygruppe frei, mit Methyljodid und Silberoxyd lässt sie sich jedoch leicht methylieren. Nach Verseifung der Benzoylgruppen und Entfernung der Äthylmercaptogruppen mit Quecksilberchlorid erhielten sie die 2-Methyl-glucose vom Schmp. 158°. Schwierig ist nach unseren Erfahrungen die Isolierung der 1.1-Diäthylmercapto-3.4.5.6-tetrabenzoyl-glucose. Oldham und Rutherford⁷⁾ gingen von der Monoacetonglucose aus, benzoilierten sie in 3.5.6-Stellung

¹⁾ B. 58, 1457 [1925]. ²⁾ B. 62, 1716 [1929].

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 3140. ⁴⁾ A. 470, 109 [1929].

⁵⁾ B. 63, 1551, 2884 [1930]. ⁶⁾ Journ. biol. Chemistry 91, 497 [1931].

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 54, 1086 [1932].