

Aus dem Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien,  
Vorstand: Prof. Dr. *Wo. Pauli*.

## Über die Spaltung von Glykosiden im Hochvakuum.\*

Von

**A. Frh. v. Christiani und Ch. Hofmann.**

*(Eingegangen am 17. August 1937.)*

Vor einiger Zeit konnten *A. v. Christiani* und *M. Pailer*<sup>1</sup> zeigen, daß Sterindigitonide und andere Molekülverbindungen durch Erwärmen im Hochvakuum glatt in ihre Komponenten zerfallen, die im Hochvakuum bei verschiedenen Temperaturen übergehen und somit durch eine bequeme und schnelle Methode voneinander trennbar sind. Der gleiche Arbeitsvorgang wurde auf sehr geringe Mengen (etwa 1 mg) Ausgangsmaterial angewendet, sodaß dadurch die Möglichkeit gegeben war, Molekülverbindungen mikrochemisch zu zerlegen und zu identifizieren.

Es ergab sich nun die Frage, wie sich im allgemeinen Glykoside beim Erwärmen im Hochvakuum verhalten und ob auch bei diesen Verbindungstypen eine glatte Spaltung und Trennung in ihre Komponenten zwecks Identifizierung des Aglucons zu bewerkstelligen ist.

In der Tat zeigte es sich, daß auch Glykoside verschiedenster Verbindungsklassen durch Erwärmen im Hochvakuum Zersetzung erleiden und daß das auf diese Art gewonnene Aglucon sowohl hinsichtlich der Ausbeute als auch hinsichtlich der Reinheit nichts zu wünschen übrig läßt. Diese Art der Gewinnung des Aglucons aus einem Glykosid scheint deshalb von gewissem präparativem Interesse zu sein, da die bisher bekannte und allgemein verwendete Methode der Spaltung eines Glykosids durch Erwärmen mit verdünnten Säuren nicht selten unangenehme Mängel aufweist. So läßt sich keine allgemeine Methode der hydrolytischen Spaltung mit Hilfe von verdünnten Säuren angeben; bei jedem einzelnen Glykosid muß eine bestimmte experimentell festgelegte Vorschrift hinsichtlich der Stärke der angewendeten Säure, der Art der Erhitzung usw. eingehalten werden.

---

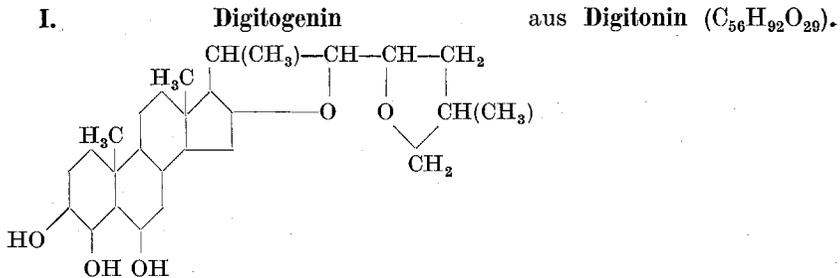
\* *Otto von Fürth* zum 70. Geburtstag.

<sup>1</sup> *Microchim. Acta* 1, 26 (1937).

Das durch hydrolytische Spaltung gewonnene Aglucon ist meist stark verunreinigt und läßt sich bisweilen nur durch mühsame und zeitraubende Reinigungsverfahren in entsprechend reiner Form gewinnen.

Das durch Zersetzung des Glykosids und durch Sublimation im Hochvakuum gewonnene Aglucon wird in Äther gelöst, filtriert und einer Resublimation unterworfen. Das so erhaltene Produkt ist völlig rein und mit dem durch hydrolytische Spaltung gewonnenen identisch.<sup>1</sup>

### Beschreibung der Versuche.



#### A. Durch Zersetzung und Sublimation im Hochvakuum.

In einem Sublimierröhrchen nach *E. Späth* werden geringe Mengen Digitonin (Merck) bei einer Außentemperatur von etwa 250 bis 270° und bei einem Druck von 0,001 mm Hg destilliert. Die Destillation muß vorsichtig vorgenommen werden, da bei etwas höherer Temperatur auch karamelartige Stoffe, die durch Zersetzung der Zuckerkomponente entstehen, übergehen und das Aglucon verunreinigen könnten. Das bereits in der Vorlage schön kristallisierende Digitogenin wird in 50%igem Alkohol in der Siedehitze gelöst, abfiltriert und erkalten gelassen, sodann tropfenweise mit Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt, neuerdings bis zur klaren Lösung erwärmt und im Eisschrank zur Kristallisation stehen gelassen. Das Produkt schmilzt bei 279 bis 280° (vak.).

#### B. Durch hydrolytische Spaltung.<sup>2</sup>

Ein Teil Digitonin wird mit 8 Teilen 95%igem Alkohol und 2 Teilen konzentrierter Salzsäure (1,19) 1½ Stunden unter Rückfluß erhitzt.

<sup>1</sup> Nach Abschluß unserer Beobachtungen fanden sich ältere Literaturangaben über unvollkommene Versuche betreffend thermische Zersetzungen von Glykosiden bei: *H. Schiff*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 302 (1881); *A. Pictet* und *H. Gondet*, *Hoppe-Seyler*: Ztschr. physiol. Chem. **2**, 698 (1919).

<sup>2</sup> *K. Kiliani* und *B. Merck*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3564 (1901); vgl. auch Literatur *A. Windaus* und *K. Weil*, *Hoppe-Seyler* Ztsch. physiol. Chem. **121**, 62 (1922) sowie *H. Lettré* und *H. H. Imhoffen*: Über Sterine und Gallensäuren. Stuttgart (1936).

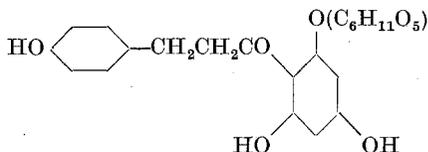
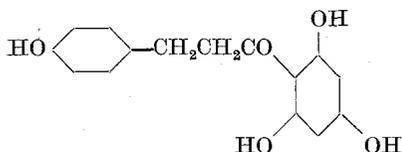
Das beim Erkalten auskristallisierende Digitogenin wird aus Alkohol mehrmals umgelöst. F: 280 bis 281° (vak.).

Mischschmelzpunkt mit dem Produkt aus der Hochvakuumdestillation: 280° (vak.).

## II. Phloretin

aus

## Phloridzin



### A. Durch Zersetzung und Sublimation im Hochvakuum.

Geringe Mengen des Glykosids Phloridzin werden in einem Sublimierröhrchen bei einer Luftbadtemperatur von 250 bis 270° und einem Druck von 0,001 mm Hg einer vorsichtigen Destillation unterworfen. Das übergehende kristallisierte Phloretin wird nach Resublimation im Hochvakuum aus Wasser umgelöst: F: 257° (vak.).

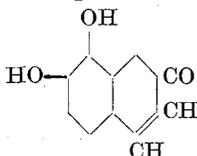
### B. Durch hydrolytische Spaltung.<sup>1</sup>

Man löst 20 g Phloridzin in 140 ccm fast kochendem Wasser, fügt 50 g 20%ige heiße Schwefelsäure hinzu und erhält die Lösung etwa eine Stunde nahezu auf Siedehitze. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Phloretin abfiltriert und mit kaltem Wasser säurefrei gewaschen. Aus Wasser umgelöst: F: 257° (vak.).

Mischschmelzpunkt mit dem Produkt der Hochvakuumdestillation: 257° (vak.).

## III. Daphnetin

aus Daphnin (Glucoseres in 7-Stellung)



### A. Durch Zersetzung und Sublimation im Hochvakuum.

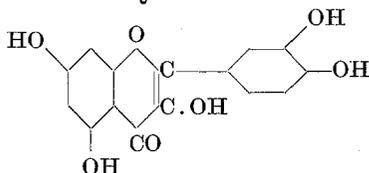
Außentemperatur 110 bis 120°, 0,001 mm Hg. F: 263° (vak.).

Mischschmelzpunkt mit Daphnetin<sup>2</sup> aus Säurespaltung: 265° (vak.).

<sup>1</sup> H. Schiff: A. 172, 357 (1874).

<sup>2</sup> Wurde uns in liebenswürdiger Weise von Herrn Prof. Dr. F. Wessely (Wien) zur Verfügung gestellt.

IV. Quercetin aus Quercitrin.

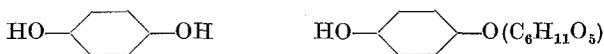


Hochvakuumdestillation: 230 bis 270°, 0,005 mm Hg. Vorlauf: karamelartige Stoffe; Nachlauf: gelbes, kristallisiertes Quercetin.

Mischschmelzpunkt mit Produkt aus Säurespaltung<sup>1</sup>: 310° (vak.).

Produkt aus Säurespaltung: F: 308 bis 309° (vak.).

V. Hydrochinon aus Arbutin



Hochvakuumdestillation bei 200 bis 230°, 0,001 mm Hg. Das übergehende Produkt wird in Äther gelöst, filtriert und einer Resublimation im Hochvakuum unterworfen. F: 170° (vak.), Mischschmelzpunkt mit sublimiertem, käuflichem Hydrochinon: 170 bis 173° (vak.).

Zusammenfassung.

Die Zerlegung und Sublimation von Glykosiden im Hochvakuum bietet gegenüber der hydrolytischen Spaltung mit verdünnten Säuren viele Vorteile. Ausbeute und Reinheit des so gewonnenen Aglucons sind sehr befriedigend.

Summary.

Decomposition and sublimation in high vacuum of small quantities of glucosides compare advantageously, in many respects, with hydrolytic scission by means of diluted acids. Yield and purity of the aglucone thus obtained are very satisfactory.

Résumé.

La décomposition et la sublimation de petites quantités de glucosides ont beaucoup d'avantages sur l'hydrolyse avec des acides dilués. Le rendement et la pureté de l'aglucone, gagnée de cette manière, sont très satisfaisants.

<sup>1</sup> C. Liebermann und S. Hamburger: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 1182 (1879).