

0.1120 g Subst. : 0.0353 g Pt.

$(C_6H_{11}N, HCl)_2PtCl_4 + C_2H_5.OH.$ Ber. Pt 31.09. Gef. Pt 31.47.

6. Nitro-benzol.

Die Substanz ist in Ammoniak leicht löslich. Das Reduktionsprodukt gab die Indophenin-Reaktion und mit Essigsäure-anhydrid Acetanilid vom Schmp. 114—115⁰.

332. Hans Heinrich Schlubach und Kurt Maurer: Darstellung des β -Methylglucosids.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 13. August 1924.)

Während die Methode der Permethylierung der Zucker von Th. Purdie und J. C. Irvine¹⁾ bei reduzierenden Zuckern wegen der oxydierenden Wirkung des Silberoxyds die vorhergehende Darstellung der Methylglucoside zur Voraussetzung hat, gestattet das von W. N. Haworth²⁾ ausgearbeitete Verfahren die direkte Methylierung der freien reduzierenden Zucker. Allerdings wird auch hier der Prozeß in zwei Stufen durchgeführt, indem zunächst bis zum Verschwinden der Reduktionswirkung bei niedriger Temperatur methyliert wird. Es wird die Bildung des Monomethylderivates angenommen, ohne daß es jedoch bisher isoliert worden wäre. Die von M. L. Maquenne³⁾ angegebene Darstellungsweise für β -Methylglucosid scheint für diese Annahme eine Bestätigung zu bilden, aber es gelingt schwer, unter den angeführten Bedingungen das β -Methylglucosid überhaupt zu fassen, außerdem lassen die Ausbeuten sehr zu wünschen übrig. Dieser Umstand, sowie verschiedene, bei der Permethylierung der Zucker hinsichtlich der Ausbeuten sich ergebende Unstimmigkeiten, haben uns veranlaßt, die Frage einer genaueren Prüfung zu unterziehen.

Methyliert man Glucose unter den von W. N. Haworth angegebenen Bedingungen bis zum Verschwinden der Reduktionswirkung und versucht, durch Eindampfen der Lösung und Extraktion des Rückstandes mit Alkohol, Äther oder Essigester ein krystallinisches Produkt zu erhalten, so ergibt sich kein befriedigendes Resultat. Bei der niedrigen Temperatur von 30⁰ wird, wie F. Ullmann⁴⁾ und C. Graebe⁵⁾ feststellten, das zuerst gebildete methylschwefelsaure Natrium auch durch überschüssiges Alkali nur sehr unvollständig in Natriumsulfat übergeführt. Bei der Extraktion geht es mit in die genannten Lösungsmittel über und verhindert die Krystallisation des β -Methylglucosids. Wir haben die Trennung vom methylschwefelsauren Natrium dadurch erreicht, daß wir den Trockenrückstand direkt mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin acetylierten und das Ganze in Eiswasser goßen. Das gebildete Tetraacetyl- β -methylglucosid fällt gleich in reiner Form aus, während das methylschwefelsaure Salz in Lösung bleibt. Damit ist die primäre Bildung des β -Methylglucosids bewiesen. Um uns zu überzeugen, ob gleichzeitig schon höher methylierte Glucosen entstehen, haben wir, aber ohne Erfolg, den trocknen Rückstand vor der Acetylierung mit Chloroform ausgezogen.

¹⁾ Bio. Z. **22**, 357 [1909].

²⁾ Soc. **107**, 8 [1915].

³⁾ Bl. [3] **33**, 470 [1905].

⁴⁾ A. **327**, 104 [1903].

⁵⁾ A. **340**, 204 [1905].

Da das Tetraacetyl- β -methylglucosid rasch und bequem in einer Ausbeute von etwa 40% erhalten und nach dem Verfahren von E. Fischer und E. F. Armstrong⁶⁾ quantitativ in das β -Methylglucosid übergeführt werden kann, so haben wir hier eine Darstellungsweise für das letztere vor uns, welche sowohl das ältere Verfahren von E. Fischer⁷⁾ als auch dasjenige von M. L. Maquenne⁸⁾ an Geschwindigkeit und Ausbeute übertrifft.

Beschreibung der Versuche.

18 g ($1/10$ Mol.) Glucose wurden in 100 ccm Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur unter Umrühren tropfenweise insgesamt 15 ccm ($3/20$ Mol.) Dimethylsulfat und 40 ccm 30-proz. Natronlauge ($3/10$ Mol.) zugegeben, wobei die Lösung stets alkalisch bleiben muß. Etwa am 5. Tage ist das Reduktionsvermögen verschwunden, und zur Vervollständigung der Reaktion wird noch kurz auf 40° erwärmt. Nach vorsichtiger Neutralisation mit verd. Schwefelsäure wurde unter Zusatz von etwas Bariumcarbonat bei 40–50° im Vakuum zur Trockne verdampft, der zurückbleibende Sirup in 60 ccm Pyridin aufgenommen, mit 60 ccm Essigsäure-anhydrid unter Glasperlenzusatz 24 Stdn. auf der Maschine geschüttelt und in 1 l Eiswasser gegossen. Das ausgeschiedene Tetraacetyl- β -methylglucosid wurde mehrfach aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 15 g = 41%. Schmp. 102–103°. $[\alpha]_D^{20} = -22.5^\circ$ (Benzol, $c = 1$).

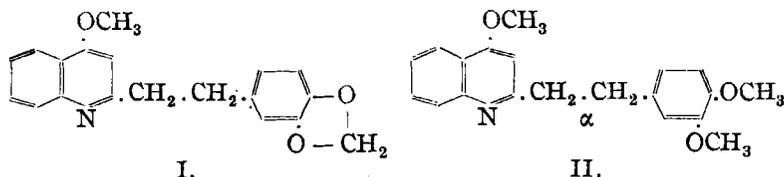
Das daraus nach E. Fischer und E. F. Armstrong bereitete β -Methylglucosid zeigte folgende Konstanten: Schmp. 109–111°. $[\alpha]_D^{20} = -32.5^\circ$ (Wasser, $c = 1$).

333. Ernst Späth und Hermann Eberstaller: Über die Angostura-Alkaloide, II.: Synthese des Galipins.

[Aus d. I. u. II. Chem. Laborat. d. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 17. Juli 1924.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit¹⁾ gelang es, wahrscheinlich zu machen, daß die bei der Oxydation des Galipins von Tröger²⁾ erhaltene Abbausäure $C_{11}H_9O_3N$ die Konstitution einer 4-Methoxy-chinolin-2-carbonsäure besitzen dürfte. Auf Grund dieser möglichen Übereinstimmung, ferner mit Rücksicht auf die Ähnlichkeit von Galipin und Cusparin, haben wir dann die Synthese des letzteren Alkaloids, dem wir die Formel I zuschrieben, durchgeführt und tatsächlich die Identität



dieser Base mit dem natürlichen Cusparin feststellen können. Nach diesem Ergebnis war es naheliegend, für das Galipin die Formel II anzunehmen.

⁶⁾ B. 34, 2885 [1901]. ⁷⁾ B. 28, 1151 [1895]. ⁸⁾ l. c.

¹⁾ E. Späth und Brunner, B. 57, 1243 [1924].

²⁾ Tröger und Kroseberg, Ar. 250, 522 [1912].