

0.6000 g des luft-trocknen Dihydrats wurden in wenig Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Natriumpikrat-Lösung gefällt und dann mit Wasser auf 25 ccm aufgefüllt. Das Pikrat fiel sofort aus, doch blieb die Lösung trübe. Daher wurde durch ein trocknes gehärtetes Filter gegossen und die nunmehr völlig klare Lösung untersucht. Drehung im 2-dcm-Rohr: +2.11°, während sich für die angewandten 0.6000 g Subst., wenn die Ausfällung mit Pikrinsäure nicht erfolgt wäre, 2.13° berechnen würde.

Die abnorme Drehung kann somit nur durch eine besondere Modifikation<sup>9)</sup> der  $\alpha$ -Brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonsäure veranlaßt sein, denn in der Lösung ist nach Ausfällung des Chinolin-oxyd-Pikrats praktisch nur noch das Natriumsalz letzterer Säure vorhanden.

Für ihre vortreffliche Mitwirkung bin ich den HHrn. Dr. Behringer und Dr. Preiß sehr zu Dank verpflichtet.

## 206. Emil Schlittler: Die Konstitution des Boldins und die Synthese seines $r$ -Diäthyläthers.

[Aus d. Institut für Medizin. Chemie d. Universität Edinburgh.]

(Eingegangen am 16. Juni 1933.)

Die Veröffentlichung der Arbeit von Späth und Tharrer<sup>1)</sup> führt mich dazu, über eine Untersuchung zu berichten, die dasselbe Thema betrifft und auf teilweise anderem Wege gleiche Resultate ergab. Nach den Arbeiten von Warnat blieb noch zu ermitteln, wo die beiden phenolischen Hydroxylgruppen haften, welche im nahe verwandten Glaucin methyliert sind. Auch ich habe, ebenso wie Warnat, durch Permanganat-Oxydation nur Oxalsäure erhalten. Darauf wurde Boldin-diäthyläther auf gleiche Weise oxydiert, wobei Methyl-äthyl-äther-*nor-m*-hemipinsäure in guter Ausbeute entstand. Dies bewies einwandfrei die Vermutung von Warnat, daß die Hydroxyle in verschiedenen Benzolkernen vorhanden sind; die Symmetrie der beiden Carboxylgruppen erlaubte aber keinen weiteren Schluß. Dann wurde, in Analogie zu einer Arbeit von Späth und Berger<sup>2)</sup> über Corytuberin, Boldin mit nur 1 Mol. Diazo-äthan behandelt. Im Falle, daß das Hydroxyl im Kern A (s. unten Formel I) vorzugsweise geschützt wird, konnte man die Bildung einer Methoxy-äthoxy-benzol-tricarbonsäure bei der Oxydation erwarten. Ihre Isolierung gelang aber nicht, es wurde nur die schon erwähnte *m*-Hemipinsäure erhalten. Das Problem könnte aber durch die Synthese der vier isomeren Aporphine (s. Späth und Tharrer, S. 905) gelöst werden.

In Anbetracht der Vermutung, daß bei den Alkaloiden Derivate des Iso-vanillins häufiger auftreten, als solche des Vanillins<sup>3)</sup>, schritt ich zunächst zur Synthese der Substanz I. Zur Aufhebung des Asymmetrie-Zentrums

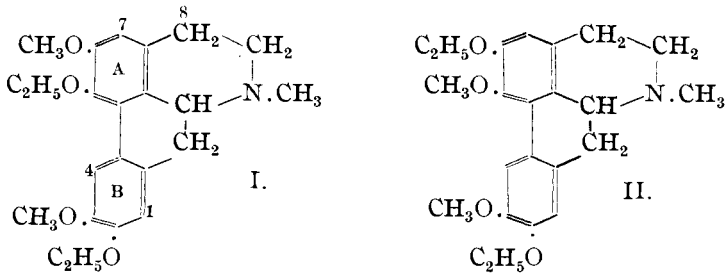
<sup>9)</sup> vergl. F. S. Kipping, Journ. chem. Soc. London **87**, 635 [1905]; J. Meisenheimer u. Mitarbeiter, B. **57**, 1751 [1924].

<sup>1)</sup> B. **66**, 904 [1933]; siehe dort Literatur, außerdem Noguera, Estudio farmacologico y terapeutico de los alcaloides y glucosidos, Madrid 1897; Laborde, Compt. rend. Acad. Sciences **98**, 1053 [1884].

<sup>2)</sup> B. **64**, 2038 [1931].

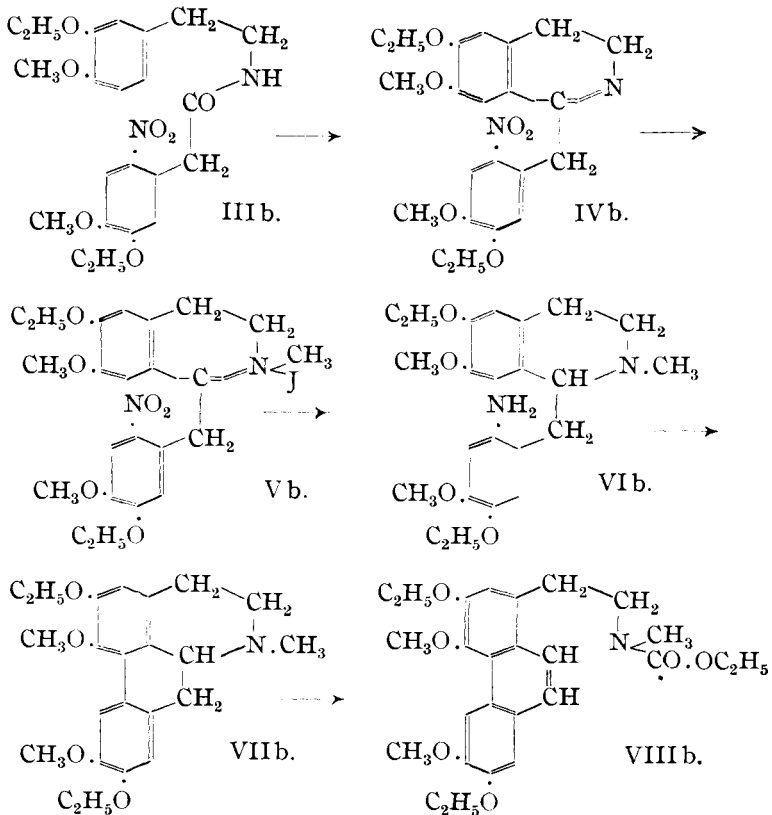
<sup>3)</sup> Späth u. Strauhal, B. **61**, 2395 [1928].

wurde der stickstoff-haltige Ring mit Chlorkohlensäure-äthylester geöffnet<sup>4)</sup>. Das erhaltene Produkt war aber nicht identisch mit dem Analogon



aus Boldin, wohl aber wurde auf gleichem Wege die Identität der Verbindung II mit dem Boldin-Derivat festgestellt.

Aus [3-Äthoxy-4-methoxy-6-nitro-phenyl]-essigsäure<sup>5)</sup> und  $\beta$ -[4-Methoxy-3-äthoxy-phenyl]-äthylamin<sup>6)</sup> entstand ein Amid IIIb, das wie folgt umgewandelt wurde:



<sup>4)</sup> Gadamer u. Knoch, Arch. Pharm. **259**, 146 [1921].

<sup>5)</sup> Barger, Eisenbrand, Eisenbrand u. Schlittler, B. **66**, 454 [1933].

<sup>6)</sup> Späth u. Dobrowsky, B. **58**, 1280 [1925].

Im experimentellen Teil sind die der Formel I entsprechenden Derivate mit IIIa—VIa bezeichnet.

Als zweiter Beweis der Konstitution wurde dann Boldin-diäthyläther zu einem Phenanthren-alkyläther abgebaut und mit dem synthetischen Produkt (entsprechend Formel II) identisch befunden. Dieses substituierte Phenanthren ist eine der vier isomeren Verbindungen, die schon Späth und Tharrer dargestellt haben. Die Eigenschaften der Zwischenprodukte stimmen völlig mit den Angaben dieser Forscher überein, weshalb hier auf eine Beschreibung verzichtet wird; das Endprodukt besaß den Schmp. 134—135<sup>0</sup>.

Das Boldin von Pneumus Boldus aus der Familie der Monimiaceen ähnelt in seiner Konstitution dem Laurotetanin. Dieses Alkaloid ist in der nahe verwandten Familie der Lauraceen weit verbreitet, der Ring B ist in beiden Alkaloiden völlig gleich. Darum ist es um so auffallender, daß die beiden Alkaloide Pukatein und Laurelin<sup>7)</sup> aus der Monimiacee *Laurelia Novae Zelandiae* einen ganz anders gebauten Kern B besitzen.

### Beschreibung der Versuche.

Boldin wurde mir in dankenswerter Weise von der Firma E. Merck in Darmstadt zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte. Das Alkaloid wurde aus Chloroform umgelöst und besaß nach dem Trocknen den Schmp. 162<sup>0</sup>.

#### A. Äthylierung des Boldins.

2 g Boldin wurden in 20 ccm absol. Alkohol gelöst und mit einer ätherischen Lösung von Diazo-äthan, bereitet aus 5 ccm Nitroso-äthylurethan, versetzt. Am folgenden Tage wurde nochmals die gleiche Menge Diazo-äthan zugegeben, nach weiteren 6 Stdn. wurde der Überschuß von Diazo-äthan mit einigen Tropfen Essigsäure zerstört, der Äther abgedampft und der Rückstand in verd. HCl aufgenommen. Die saure Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und die nicht-phenolische Base mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand wurde mit alkohol. Salzsäure in das Hydrochlorid übergeführt, nach Entfernen der überschüssigen Salzsäure im Exsiccator wurde das Hydrochlorid in wenig Wasser gelöst und mit Tierkohle behandelt. Durch Zusatz von Kaliumjodid wurde das Diäthyl-boldin-hydrojodid ausgefällt; dieses kann aus Alkohol umkrystallisiert werden, doch zeigt es große Neigung zur Gallert-Bildung. Die freie Base ist ein gelbbraunes Öl. Die Ausbeute stimmt mit den Angaben von Späth überein.

Einwirkung von Chlorkohlensäure-äthylester auf Diäthylboldin: 0.077 g der öligen Diäthylboldin-Base (aus 0.15 g Hydrojodid) wurden in 5 ccm Chloroform gelöst und unter Eiskühlung innerhalb 1 Stde. 2-mal je 0.05 ccm Chlorkohlensäure-äthylester und 5.73 ccm *n*/<sub>10</sub>-Natronlauge zugegeben. Dann wurde das Chloroform abgetrennt, mit verd. HCl gewaschen und nach dem Trocknen abgedampft. Der krystallinische Rückstand wurde aus verd. Alkohol, 40-proz. Essigsäure und nochmals aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 115—116<sup>0</sup>.

3.966 mg Sbst.: 10.005 mg CO<sub>2</sub>, 2.575 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 68.57, H 7.25. Gef. C 68.81, H 7.27.

<sup>7)</sup> Barger u. Girardet, Helv. chim. Acta 14, 481ff. [1931].

Das mit Benzoylchlorid dargestellte Benzoylprodukt war ein Öl, das nicht kristallisiert werden konnte.

Mit 0.082 g Diäthyl-boldin wurde der Hofmannsche Abbau ausgeführt, das entsprechende Vinylprodukt (s. Späth, Formel IX) hatte den Schmp. 113°.

3.749 mg Sbst.: 10.31 mg CO<sub>2</sub>, 2.21 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.00, H 6.82. Gef. C 75.00, H 6.60.

### B. Oxydation von Diäthyl-boldin.

0.369 g der öligen Diäthyl-boldin-Base wurden in verd. HCl gelöst und mit verd. NaOH versetzt, bis gerade eine Trübung auftrat. Bei Zimmer-Temperatur wurde 1-proz. Kaliumpermanganat in Portionen von 20 ccm zugegeben; nach Verbrauch von 90 ccm wurde auf dem Wasserbade weiter oxydiert. Insgesamt wurden nicht ganz 180 ccm der Permanganat-Lösung verbraucht. Der Braunstein wurde durch Einleiten von Schwefeldioxyd gelöst, die wäßrige Lösung im Vakuum auf etwa 50 ccm konzentriert, mit Salzsäure angesäuert und im Schliff-Extraktor mit Äther ausgezogen. Der Äther-Rückstand wurde in ganz verd. Ammoniak aufgenommen, die heiße Lösung mit einer Calciumchlorid-Lösung versetzt, bis keine Fällung von Ca-Oxalat mehr eintrat. Von den geringen Mengen des Oxalats wurde abfiltriert und hierauf ein zweites Mal im Schliff-Extraktor sauer mit Äther ausgezogen. Der Äther-Rückstand wurde mit Aceton in ein Kugelrohr gebracht und im Hochvakuum destilliert. Bei 115° ging ein kleiner Vorlauf über, der krystallinisch erstarrte, der Schmp. lag bei 103–108°; dieser Vorlauf wurde aber nicht weiter untersucht. Die Hauptfraktion (gelbliche Krystalle) ging bei 150–190° über, nach nochmaliger Sublimation lag ihr Schmp. bei 186°.

Die Hauptfraktion wurde in einem Kugelrohr 3-mal mit alkohol. Äthylamin-Lösung abgedampft, 5 Min. auf 100° und 5 Min. auf 180° erhitzt, dann wurde sie im Hochvakuum bei 130–150° destilliert. Nach 2-maligem Umlösen aus Methylalkohol hatten die ganz schwach gelblichen Krystalle den Schmp. 201–202°.

2.146 mg Sbst.: 4.91 mg CO<sub>2</sub>, 1.09 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 62.65, H 6.02. Gef. C 62.49, H 5.69.

Zum Vergleich wurde Methyl-äthyl-äther-*m*-hemipinsäure<sup>8)</sup> wie folgt dargestellt: 1 g β-[4-Methoxy-3-äthoxy-phenyl]-propionsäure (s. unten) wurde durch Phosphorpentoxyd in benzolischer Lösung in das entsprechende Hydrindon übergeführt<sup>9)</sup>. 0.454 g des rohen Hydrindons wurden hierauf mit 6.5 ccm Salpetersäure (*d* = 1.2) 3 Stdn. auf dem Wasserbade oxydiert. Die Lösung wurde filtriert, mit Kaliumcarbonat neutralisiert, mit verd. HCl kongo-sauer gemacht und im Schliff-Extraktor mit Äther ausgezogen. Der Äther-Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert, wie oben mit Äthylamin-Lösung behandelt und nach der Hochvakuum-Destillation 2-mal aus Methylalkohol umgelöst. Schmp. 202.5°; er zeigte keine Depression mit dem Äthylimid der Säure, die durch Oxydation von Boldin-diäthyläther erhalten wurde. Die Verbindung war auch identisch mit dem Äthylimid der Methyl-äthyl-äther-*nor-m*-hemipinsäure, die nach Späth und Dobrowsky (loc. cit.) dargestellt worden war.

<sup>8)</sup> Späth u. Dobrowsky, B. 58, 1280 [1925].

<sup>9)</sup> Perkin u. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1907, 1080; Wislicenus u. König, A. 275, 345 [1893].

## C. Synthese der Phenyl-äthylamine.

Die beiden substituierten Phenyl-äthylamine wurden nicht wie von Späth und Dobrowsky, sondern aus den  $\beta$ -Phenyl-propionsäureamiden durch Hofmannschen Abbau dargestellt.

1a) 3-Methoxy-4-äthoxy-zimtsäure aus Äthyl-vanillin und Malonsäure in Pyridin-Lösung. Ausbeute 90%. Schmp. 200–201° (aus Äthylalkohol).

3.984 mg Sbst.: 9.49 mg CO<sub>2</sub>, 2.28 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.86, H 6.31. Gef. C 64.97, H 6.40.

1b) 4-Methoxy-3-äthoxy-zimtsäure aus Äthyl-iso-vanillin und Malonsäure in Pyridin-Lösung. Ausbeute 90%. Schmp. 176° (aus Äthylalkohol).

3.826 mg Sbst.: 9.095 mg CO<sub>2</sub>, 2.175 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.86, H 6.31. Gef. C 64.83, H 6.36.

2a) [3-Methoxy-4-äthoxy-phenyl]-propionsäure, dargestellt durch katalytische Hydrierung von Säure 1a mit Pd-Calciumcarbonat in alkalischer Lösung. Ausbeute beinahe quantitativ. Schmp. 130° (aus Chloroform-Ligroin).

4.256 mg Sbst.: 10.025 mg CO<sub>2</sub>, 2.74 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.28, H 7.14. Gef. C 64.24, H 7.20.

2b) [4-Methoxy-3-äthoxy-phenyl]-propionsäure wurde auf gleiche Weise aus Säure 1b durch katalytische Hydrierung dargestellt. Ausbeute quantitativ. Schmp. 105.5° (aus Chloroform-Ligroin).

4.133 mg Sbst.: 9.755 mg CO<sub>2</sub>, 2.66 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.28, H 7.14. Gef. C 64.37, H 7.20.

3a) [3-Methoxy-4-äthoxy-phenyl]-propionamid wurde aus dem Säurechlorid und Ammoniak dargestellt. Ausbeute 40–60%. Schmp. 128° (unscharf; aus Benzol).

3b) Die Ausbeute an Amid 3a war wenig befriedigend, sie war auch ziemlich schwankend<sup>10)</sup>. Das [4-Methoxy-3-äthoxy-phenyl]-propionamid wurde deshalb folgendermaßen dargestellt: 26 g Säure 2b wurden in einer Lösung von 75 ccm absol. Alkohol und 125 ccm Toluol mit 5 ccm konz. Schwefelsäure 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wurden 100 ccm Lösungsmittel abgedampft, die wäßrige Schicht abgetrennt, die Toluol-Lösung mit verd. Soda-Lösung ausgeschüttelt und getrocknet. Das Toluol wurde abdestilliert, der Äthylester der [4-Methoxy-3-äthoxy-phenyl]-propionsäure im Vakuum fraktioniert. Sdp.<sub>16.5</sub> 187°; der Ester erstarrte auch beim Stehen im Eisschrank nicht. Ausbeute: 21–22 g. 18 g dieses Esters wurden dann nach Pyman und Child (loc. cit.) mit 50 ccm konz. Ammoniak (0.88) 5 Tage geschüttelt und dann 4 Wochen in verschlossener Flasche stehen gelassen. Dabei schied sich das Amid sehr rein aus. Ausbeute: 85%. Schmp. 123° (aus Benzol).

4.069 mg Sbst.: 9.58 mg CO<sub>2</sub>, 2.66 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 64.57, H 7.62. Gef. C 64.21, H 7.31.

4a)  $\beta$ -[3-Methoxy-4-äthoxy-phenyl]-äthylamin: Der Hofmannsche Abbau wurde mit der berechneten Menge Hypochlorit unter

<sup>10)</sup> vergl. Pyman u. Child, Journ. chem. Soc. London 1929, 2010.

Bedingungen ausgeführt, die von Decker<sup>11)</sup> genau ausgearbeitet worden sind. Bei sehr sorgfältigem Arbeiten wurde eine Ausbeute von 67% erreicht, sie war jedoch ziemlich wechselnd. Reinigen durch Destillation im Vakuum; farbloses, amin-artig riechendes Öl, Sdp.<sub>11</sub> 156°<sup>8)</sup>.

4b)  $\beta$ -[4-Methoxy-3-äthoxy-phenyl]-äthylamin wurde gleichermaßen dargestellt. Sdp.<sub>12.5</sub> 158°, farbloses, amin-artig riechendes Öl<sup>8)</sup>.

Diese beiden Amine wurden mit dem Chlorid der [3-Äthoxy-4-methoxy-6-nitro-phenyl]-essigsäure gekuppelt. Für die Überlassung dieser Säure bin ich Hrn. und Frau Dr. J. Eisenbrand, Berlin, zu Dank verpflichtet; bei der Darstellung des Säurechlorids wurden die von ihnen angegebenen Vorsichtsmaßregeln befolgt<sup>12)</sup>.

#### D. Synthese der Verbindung I.

IIIa) *N*-[ $\beta$ -(3-Methoxy-4-äthoxy-phenyl)-äthyl]-3-äthoxy-4-methoxy-6-nitro-phenacetamid wurde dargestellt nach den Angaben von Barger und Mitarbeitern (loc. cit.). Ausbeute: 52%. Schmp. 164.5–165° (aus Methylalkohol).

4.303 mg Sbst.: 9.53 mg CO<sub>2</sub>, 2.475 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 61.10, H 6.48. Gef. C 60.40, H 6.44.

IVa) 1-[3-Äthoxy-4-methoxy-6-nitro-benzyl]-6-methoxy-7-äthoxy-3,4-dihydro-isochinolin wurde in einer Ausbeute von 78% erhalten<sup>13)</sup>. Schmp. 177–178° (aus Äthylalkohol).

4.082 mg Sbst.: 9.57 mg CO<sub>2</sub>, 2.24 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.77, H 6.28. Gef. C 63.94, H 6.14.

Va) 1-[3-Äthoxy-4-methoxy-6-nitro-benzyl]-6-methoxy-7-äthoxy-3,4-dihydro-isochinolin-Jodmethylat wurde dargestellt durch Erhitzen der freien Base mit überschüssigem Jodmethyl im Bombenrohr auf 100°. Umkrystallisieren aus Wasser, dann aus Alkohol; Ausbeute beinahe quantitativ. Schmp. 198–199° unt. Zers.

4.273 mg Sbst.: 7.77 mg CO<sub>2</sub>, 2.005 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>J. Ber. C 49.64, H 5.22. Gef. C 49.59, H 5.25.

VIa) 1-[3-Äthoxy-4-methoxy-6-amino-benzyl]-2-methyl-6-methoxy-7-äthoxy-tetrahydro-isochinolin wurde durch Reduktion der Verbindung Va erhalten. Zur Isolierung dieser Base eignet sich das Dipikrolonat wohl am besten<sup>14)</sup>. Ausbeute: 65%. Nach dieser Vorschrift wurde daraus die Base durch Schwefelsäure und Methylalkohol wieder frei gemacht, mindestens 90% der Pikrolonsäure lassen sich dabei regenerieren.

VIIa) 2,5-Diäthoxy-3,6-dimethoxy-aporphin wurde nach der Pschorrschen Methode erhalten, indem man direkt das Rohprodukt aus obigem Pikrolonat mit Bariumnitrit diazotierte. Die Ausbeute ist eine außerordentlich geringe (5–10%), die Aporphin-Base wurde als Hydrojodid isoliert<sup>15)</sup>. Das Hydrojodid kann aus Alkohol umgelöst werden, doch ist ein Umkrystallisieren von derart kleinen Mengen mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Deshalb wurde das Reaktionsprodukt direkt weiter verarbeitet.

<sup>11)</sup> A. 395, 291 [1912]. <sup>12)</sup> B. 66, 455 [1933]. <sup>13)</sup> Helv. chim. Acta 15, 399 [1932]

<sup>14)</sup> Douglas u. Gulland, Journ. chem. Soc. London 1931, 2895.

<sup>15)</sup> Barger u. Schlittler, Helv. chim. Acta 15, 392 [1932].

VIIIa) Einwirkung von Chlorkohlensäure-äthylester auf 2.5-Diäthoxy-3.6-dimethoxy-aporphin<sup>16)</sup>: 0.037 g der öligen Base wurden in 5 ccm Chloroform gelöst und unter guter Kühlung innerhalb 1 Stde. 2-mal 0.021 ccm Chlorkohlensäure-äthylester und 3.2 ccm  $n/_{10}$ -NaOH zugegeben. Das Reaktionsprodukt wurde wie oben aufgearbeitet und 2-mal aus verd. Alkohol umgelöst. Schmp. 106–107°.

3.558 mg Sbst.: 8.905 mg CO<sub>2</sub>, 2.29 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 68.57, H 7.25. Gef. C 68.26, H 7.20.

#### E. Synthese von *r*-Boldin-diäthyläther (II).

IIIb) *N*-[β-(4-Methoxy-3-äthoxy-phenyl)-äthyl]-3-äthoxy-4-methoxy-6-nitro-phenacetamid wurde gleichermaßen dargestellt wie Verbindung IIIa. Ausbeute: 50 %. Schmp. 157.5° (aus Methylalkohol).

4.051 mg Sbst.: 9.065 mg CO<sub>2</sub>, 2.32 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 61.10, H 6.48. Gef. C 61.03, H 6.41.

IVb) 1-[3-Äthoxy-4-methoxy-6-nitro-benzyl]-6-äthoxy-7-methoxy-3.4-dihydro-isochinolin wurde wie das Produkt IVa dargestellt. Ausbeute 76 %. Schmp. 163.5° (aus Äthylalkohol), die Krystalle sind etwas gelblicher als diejenigen von IVa.

4.125 mg Sbst.: 9.69 mg CO<sub>2</sub>, 2.32 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.77, H 6.28. Gef. C 64.06, H 6.29.

Vb) 1-[3-Äthoxy-4-methoxy-6-nitro-benzyl]-6-äthoxy-7-methoxy-3.4-dihydro-isochinolin-Jodmethylat wurde dargestellt durch Erhitzen der freien Base mit überschüssigem Jodmethyl im Bombenrohr auf 100°. Ausbeute beinahe quantitativ; umkrystallisiert aus Wasser, dann aus Alkohol, Schmp. 188° unt. Zers.

VIb) 1-[3-Äthoxy-4-methoxy-6-amino-benzyl]-2-methyl-6-äthoxy-7-methoxy-tetrahydro-isochinolin wurde dargestellt wie Verbindung VIa. Die Base wurde über das Pikrolonat gereinigt, Ausbeute 92 %.

VIIb) Der Pschorrsche Ringschluß wurde wie bei der Verbindung VIIa ausgeführt. Aus 0.51 g Dipikrolonat der Aminbase wurden 0.042 g 2.6-Diäthoxy-3.5-dimethoxy-aporphin-Hydrojodid erhalten.

VIIIb) 0.042 g des obigen Hydrojodids wurden in die ölige Base (0.029 g) übergeführt, diese in 5 ccm Chloroform gelöst und unter guter Eiskühlung innerhalb 1 Stde. 2-mal mit 0.016 ccm Chlorkohlensäure-äthylester und 2.49 ccm  $n/_{10}$ -NaOH versetzt. Das Reaktionsprodukt wurde wie oben aufgearbeitet, nach 2-maligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol schmolz die Verbindung bei 114–115°.

2.949 mg Sbst.: 7.445 mg CO<sub>2</sub>, 1.90 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 68.57, H 7.25. Gef. C 68.85, H 7.21.

Das entsprechende Derivat aus Boldin schmolz wie das synthetische Produkt VIIIb bei 115° und ergab damit keine Depression. Dagegen lag der Misch-Schmp. mit der Verbindung VIIIa (Schmp. 106°) bei 98°.

<sup>16)</sup> vergl. B. 66, 460 [1933].

Die Identität des Vinylprodukts aus der Verbindung VIIb mit dem Vinylprodukt aus der natürlichen Verbindung (s. oben) konnte nicht einwandfrei festgestellt werden, da eine völlige Reinigung des synthetischen Produkts wegen Materialmangel nicht möglich war (Schmp. und Misch-Schmp. 107°).

Die Mikroanalysen wurden von Hrn. Dr. H. Roth, Heidelberg, ausgeführt. Der Moray-Stiftung der Universität Edinburgh bin ich für finanzielle Hilfe zu Dank verpflichtet.

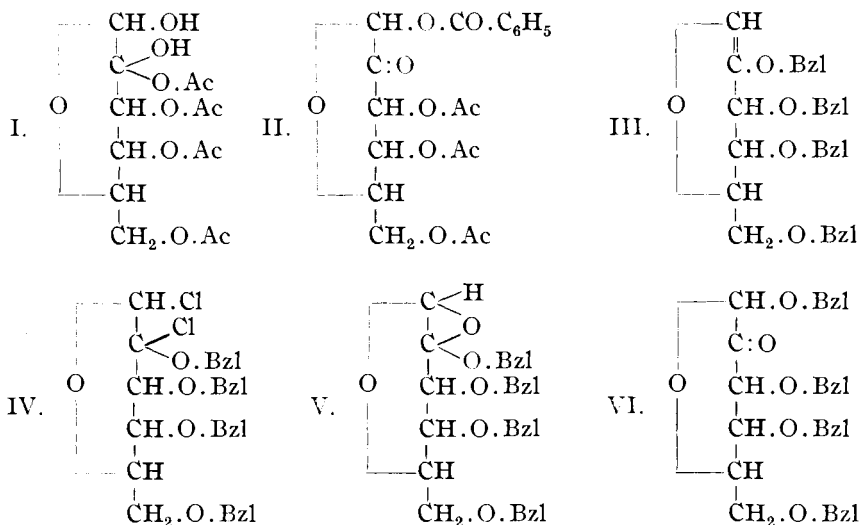
## 207. Kurt Maurer und Werner Petsch: Über neue Derivate des Glucosons.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. Juni 1933.)

Partiell acetylierte Osone sind in den letzten Jahren von K. Maurer und Mitarbeitern<sup>1)</sup> beschrieben worden. Vom Glucoson konnten bisher zwei kristallisierte Acetate dargestellt werden, das 2,3,4,6-Tetraacetylglucoson-hydrat und das 3,4,6-Triacetylglucoson-hydrat. In beiden Derivaten ist die reduzierende Gruppe am C-Atom 1 nicht verestert. Die auffälligste Eigenschaft dieser Körper besteht darin, mit Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur in Diacetyl-kojisäure überzugehen.

Vollständig acylierte Hexosone sind bisher unbekannt. Nach einigen Mißerfolgen ist es nun gelungen, vom 2,3,4,6-Tetraacetylglucoson-hydrat (I) aus durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Pyridin das 1-Benzoyl-3,4,6-triacetylglucoson (II) darzustellen. Die Reaktion geht unter Verlust einer Acetylgruppe am C-Atom 2 vor sich, wie aus den analytischen Daten zu erkennen war.



Bzl = Benzoyl.

<sup>1)</sup> B. 64, 2011 [1931].