

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

Die Synthese des Primverins, des Hauptglucosids des gebräuchlichen Himmelschlüssels (*Primula officinalis*)

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 15. März 1941)

Vor längerer Zeit haben A. Goris, M. Mascrè und Ch. Vichniae¹⁾ aus dem gebräuchlichen Himmelschlüssel (*Primula officinalis*) zwei neue Glucoside Primulaverosid und Primverin isoliert. Bei der enzymatischen Spaltung lieferte das Primulaverosid als Aglykon Monomethyläther(5)-gentisin-säure-methylester und das Primverin m. Methoxysalicylsäure-methylester. Beide Glucoside lieferten als Zuckerkomponente dasselbe neue Disaccharid Primverose. Die letztere zerfällt bei der weiteren Säurespaltung in ein Molekül d-Glucose und ein Molekül d-Xylose. Die genaue Konstitution der Primverose wurde von Helferich und Rauch²⁾ 1927 durch Synthese als 1-Xylosido-6 Glucose festgestellt. Seitdem fanden verschiedene Forscher, daß dieses Disaccharid im Pflanzenreich in Form von Glucosiden sehr verbreitet ist. Vor kurzem teilte³⁾ ich die Synthese des Hexaacetylprimulaverosids mit, und in dieser Abhandlung berichte ich über die Synthese des Hauptglucosids des Primverins.

Zur Synthese des Aglykons wurde β -Resorcyssäure in alkalischer Lösung mit 1 Mol. Dimethylsulfat methyliert und lieferte so die m. Methoxysalicylsäure. Dieselbe wurde mittels Methylalkohol und Salzsäuregas in ihren Methylester verwandelt. Die als zweite Komponente nötige α -Acetobromprimverose stellte

¹⁾ C. 1913, I, 310; A. Goris u. H. Canal, C. 1936, I, 3351.

²⁾ Helferich u. Rauch, Liebigs Ann. Chem. 455, 168 (1927).

³⁾ J. prakt. Chem. 156, 150 (1940).

ich aus Lävoglucosan nach den Angaben von Zemplén und Gerecs¹⁾ und von Zemplén und Boduár²⁾ dar. Zur Synthese wurde das Aglykon und α -Acetobromprimverose in Chinolin gelöst und durch trocknes, aktives Silberoxyd kondensiert, wodurch das Hexaacetylprimverin erhalten wurde. Das Acetylderivat lieferte bei der Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak bei 0° das Primverin.

Experimenteller Teil

Monomethyläther(4)- β -resorcylsäuremethylester

25 g β -Resorcylsäure wurden in einer erkalteten Mischung von 13 g Natriumhydroxyd und 130 ccm Wasser gelöst auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 31 ccm Dimethylsulfat unter zeitweiser Kühlung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 25 Minuten lang geschüttelt. Dann wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Am anderen Tage wurde das Reaktionsgemisch angesäuert, daß ausfallende Reaktionsprodukt abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Zur Verseifung des gebildeten Esters wurde das Ganze mit einem Gemisch von 20 g Natriumhydroxyd und 80 ccm Wasser 3 Stunden lang am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedene Monomethyläther- β -resorcylsäure abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus etwa 2500 ccm Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 14 g Schmp. 158—159°.

Zur Veresterung wurden 25 g Säure mit 100 ccm abs. Methylalkohol übergossen, trocknes Salzsäuregas eingeleitet und dann 8 Stunden lang am Rückflußkühler am Wasserbade erwärmt. Dann wurden etwa $\frac{2}{3}$ des Methylalkohols abdestilliert, mit Wasser versetzt und 3-mal mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde 2-mal mit verd. Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt und die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der festgewordene Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 14 g, Schmp. 48—49°.

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1545 (1931).

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 47 (1939).

Hexaacetylprimverin

2 g Monomethylresorcylsäuremethylester und 7,2 g Acetobromprimverose wurden mit 10 ccm wasserfreiem Chinolin übergossen, 2,5 g trocknes Silberoxyd hinzugefügt und mit einem Glasstab 20 Minuten lang gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch $\frac{1}{2}$ Stunde lang in den Exsiccator gestellt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 60 ccm Eisessig übergossen gut durchgerührt und durch 2 Faltenfilter in je 750 ccm Wasser filtriert, wobei die Acetylverbindung ausfällt. Dann wurde jedes der Filter mit 20 ccm Eisessig ausgewaschen. Am anderen Tage wurde das Acetylprodukt abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt aus Alkohol umkrystallisiert. Nach nochmaligem Umkrystallisieren der Verbindung aus Alkohol ist es rein. Ausbeute 1,5 g.

4,867 mg Subst.: 9,381 mg CO₂, 2,469 mg H₂O.

C₃₂H₄₀O₁₉ Ber. C 52,7 H 5,40 Gef. C 52,51 H 5,63

Das Hexaacetylprimverin bildet farblose Nadeln, die bei 210—211° schmelzen. Das Acetylderivat ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in warmem.

Primverin

1 g feinst gepulvertes Hexaacetylprimverin wurde bei 0° mit 100 ccm bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak übergossen und 3 Stunden lang bei dieser Temperatur stehen gelassen. Jede Viertelstunde wurde das Reaktionsgefäß kräftig durchgeschüttelt, wobei das Acetylprodukt bald in Lösung geht. Dann wurde die Lösung i. V. abgesaugt, wobei tiefe Temperatur entsteht. Der Rückstand wurde mit Aceton extrahiert, das Lösungsmittel eingeengt, wobei sich das Glucosid ausscheidet. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Aceton ist das Glucosid rein und schmilzt bei 203—204⁰¹).

4,519 mg Subst.: 8,321 mg CO₂, 2,358 mg H₂O.

C₂₀H₂₈O₁₃ Ber. C 50,42 H 5,88 Gef. C 50,21 H 5,79

¹⁾ A. a. O.