

Zur Ausschaltung des beträchtlichen Lycopin-Gehaltes haben wir die Krystalle in 5 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und 100 ccm Petroläther zugesetzt. Im Eisschrank schoß allmählich Lycopin hervor. Sein Filtrat wurde abgedampft, der Rückstand in wenig CS_2 aufgenommen und mit 100 ccm Weingeist wieder gefällt. Das Carotin war nun stark angereichert, aber noch immer nicht frei von dem Isomeren. Wir lösten deshalb nochmals in 5 ccm Schwefelkohlenstoff, versetzten mit 25 ccm Petroläther und kühlten auf -18° ab. Zuerst krystallisierte eine Mischfraktion, die hauptsächlich aus Lycopin bestand und rasch abfiltriert werden konnte, sodann reines Carotin in Form von metallisch flimmernden Täfelchen, die ein homogenes mikroskopisches Bild zeigten. Die Ausbeute betrug 0.07 g; Schmp. 176° (korr., Ölbad). Ein Vergleich mit einem Carotin-Präparat anderer Herkunft ergab völlige Identität.

Zur Analyse wurde der Farbstoff aus CS_2 -Alkohol, sodann aus viel leichtem Petroläther umkrystallisiert.

3.805 mg Subst.: 12.460 mg CO_2 , 3.590 mg H_2O .

$\text{C}_{60}\text{H}_{86}$. Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 89.31, H 10.56.

Spektrum in Schwefelkohlenstoff (5 mg in 1 l CS_2):

Schichtdicke 20 mm: I. 525—510. II. 492—476.

„ 10 „ : I. 524—510. II. 491—475.

Die Endmutterlauge war so stark verunreinigt, daß sich ihr Carotin-Gehalt nicht abscheiden ließ. Das Spektroskop zeigte, daß kein anderer Farbstoff zugegen sein kann, und im Colorimeter ließen sich 0.07 g Carotin feststellen. Die Menge des in 150 kg frischer Frucht enthaltenen Carotins beträgt also etwas mehr als 0.14 g und dürfte 0.2 g nicht übertreffen.

443. L. Zechmeister und J. Truka: Notiz über die Reduktion von Schiffschen Basen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1930.)

Magnesium in Methylalkohol, das sich bei der Umwandlung von Nitroverbindungen in Azoxykörper bewährt hat¹⁾, kann auch zur Überführung der Gruppe $-\text{CH}:\text{N}-$ in $-\text{CH}_2.\text{NH}-$ bei der Reduktion von aromatischen Anilen vorteilhaft Verwendung finden. Die Wasserstoff-Aufnahme verläuft in neutralem Medium, und eine nennenswerte Hydroxylionen-Konzentration tritt auch dann nicht auf, wenn die Flüssigkeit nach beendeter Reaktion mit Wasser versetzt wird. Bei der Verarbeitung von alkali-empfindlichen Körpern dürfte dies von Nutzen sein.

Man löst die Schiffsche Base in nahezu wasser-freiem Holzgeist, fügt einen mindestens 5-fachen Überschuß an Magnesium (frisch geschmirgeltes Band, zu Schnitzeln zerschnitten) hinzu und reguliert den Vorgang durch Erwärmen oder Kühlen, je nach Bedarf. Nachdem das Metall verschwunden ist, wird der Alkohol durch Destillation größtenteils regeneriert, der Rückstand mit Eiswasser versetzt und das Magnesiumhydroxyd mit Hilfe von 30—50-proz. Essigsäure, eventuell unter Kühlung, in Lösung gebracht.

¹⁾ A. 468, 117 [1929], gemeinsam mit P. Rom.

Das abgeschiedene Rohprodukt (krystallisiert oder ölig) läßt sich auf dem üblichen Wege reinigen.

Bei der Darstellung nachstehender Basen lag die Ausbeute an analysen-reiner Substanz zwischen 70 und 90% d. Th. Weitere Einzelheiten, sowie die analytischen Belege können der Promotionsarbeit von J. Truka²⁾ entnommen werden.

- Phenyl-benzyl-amin, $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_5$, Schmp. 37—38°;
 Phenyl-[*p*-methoxy-benzyl]-amin, $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_4.OCH_3$, Schmp. 64.5°;
 Phenyl-[γ -phenyl-propyl]-amin, $C_6H_5.NH.[CH_2]_3.C_6H_5$, Sdp. 193—195° (aus dem Anil des Zimtaldehyds);
 Phenyl-[*o*-oxy-benzyl]-amin, $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_4.OH$, Schmp. 108°;
 Phenyl-piperonyl-amin, $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_3(O_2CH_2)_2$, Schmp. 78°;
 Phenyl-[*p*-dimethylamino-benzyl]-amin, $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$, Schmp. 62°;
 Benzyl-*p*-tolyl-amin, $C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$, Sdp. 318—320°;
 Anisyl-*p*-tolyl-amin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$, Schmp. 65°;
 Benzyl- α -naphthyl-amin, $C_6H_5.CH_2.NH.C_{10}H_7$, Schmp. 67°;
 Anisyl- α -naphthyl-amin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.C_{10}H_7$, Schmp. 80°;
 Benzyl- β -naphthyl-amin, $C_6H_5.CH_2.NH.C_{10}H_7$, Schmp. 68°;
 Anisyl- β -naphthyl-amin, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.C_{10}H_7$, Schmp. 104.5°.

444. Percy Brigl und Richard Schinle: Kohlenhydrate, X.: Weitere 1.2-Derivate der Glucose.

[Aus d. Württ. Landes-Versuchsanstalt für landw. Chemie, Landw. Hochschule Hohenheim.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1930.)

Gelegentlich eines zweiten Konstitutions-Beweises für das von dem einen von uns vor einigen Jahren erhaltene Glucose-anhydrid¹⁾ wurde die 2-Methyl-glucose in Form ihres recht charakteristischen Phenylhydrazons isoliert und beschrieben²⁾. Diese Methyl-glucose hat inzwischen dadurch erhöhtes Interesse gewonnen, daß mit ihrer Hilfe von Lieser³⁾ bewiesen werden konnte, daß bei der Viscose-Reaktion der Cellulose der Eintritt des Schwefelkohlenstoff-Restes in die 2-Stellung der Glucose erfolgt. Die Darstellung der Methyl-glucose in genügenden Mengen war nicht ganz einfach, und zwar deswegen, weil sie über eine ganze Reihe von Zwischenprodukten erfolgte und die Methylierung der freien Hydroxylgruppe in der 2-Stellung infolge sterischer Hinderung niemals vollständig verlief. Die Verfasser können nun heute einen von dem älteren Verfahren ganz unabhängigen Weg zu dem gleichen Körper beschreiben, der wesentlich glatter verläuft. Das Verfahren läßt sich zur Gewinnung einer ganzen Reihe weiterer 2-Derivate der Glucose ausgestalten.

Das Ausgangsmaterial war das Tetrabenzoat des Glucose-äthylmercaptals, das neben dem Pentabenzoat beim Studium der Aldehydform der Glucose gewonnen wurde⁴⁾. Die eine freie Hydroxylgruppe, die

²⁾ „Die Reduktion von Schiffschen Basen mit Hilfe von Magnesium und Methylalkohol.“ Dissertat. Pécs (1930) [ungarisch].

¹⁾ P. Brigl, Ztschr. physiol. Chem. **122**, 245 [1922].

²⁾ P. Brigl u. R. Schinle, B. **62**, 1716 [1929]. ³⁾ A. **470**, 110 [1929].

⁴⁾ P. Brigl u. H. Mühlshlegel, B. **63**, 1551 [1930].