

Salze und Derivate des 1,2-Diamino-2-methyl-propans.

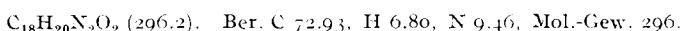
Korrigierte Schmelzpunkte der von uns schon früher veröffentlichten Salze unter den oben genannten Bedingungen: Chlorhydrat: Schmp. 303°. — Pikrolonat: Sintert bei 256°, zersetzt sich bei 260—262°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz: Schmp. 151—152°. — Chloroplatinat: Schmp. 270°. — Chloroaurate: $C_4H_{12}N_2(HAuCl_4)_2 + 2.5 H_2O$. Eingeschmolzen bei 135°, getrocknet 233°. — $C_4H_{12}N_2(AuCl_4)_2$: Schmp. 228°. — Pikrat: Krystallisiert in Prismen mit 1 H_2O , sintert bei 230°, zersetzt sich bei 235° (wasser-frei bei 241°). In Wasser von 18° sind 0.17%, in siedendem Wasser 5.1% Pikrat gelöst.

Sulfat: Wird wie beim 1,2-Diamino-butan erhalten. Prismen, die bis 300° nicht geschmolzen sind. In Wasser sehr leicht, in Äthanol unlöslich.



Gef., „ 25.85, „ 7.67, „ 15.01.

Dibenzoyl-diamin: Kommt aus 80-proz. Äthanol in spitzen Säulen heraus, die bei 180° sintern und 182.5° schmelzen. In Wasser schwer, in Äthanol leicht und in Pyridin sehr leicht löslich.



Gef., „ 72.88, „ 6.86, „ 9.56, „ 290.

Di-*m*-nitrobenzoyl-diamin: Aus Äthanol scharfe, rhomben-ähnliche Krystalle, die bei 171° sintern und bei 174° schmelzen. Bedeutend schwerer löslich als das Benzoylderivat. Auch das früher beschriebene, bei 145° schmelzende Produkt gleicher Zusammensetzung konnte aus der Mutterlauge erhalten werden⁴⁾.

Neue Verfahren zur Darstellung der noch fehlenden 4 isomeren Diamino-butane werden wir in Kürze beschreiben.

Der Rockefeller Foundation sind wir für die Unterstützung zu Dank verpflichtet.

282. Endre Berner und Fredrik Melhus: Über den alkoholytischen Abbau der Stärke.

[Aus d. Institut für organ. Chemie, Norges Tekniske Höiskole, Trondheim.]

(Eingegangen am 19. August 1933.)

Voriges Jahr zeigten E. Berner und R. Petersen¹⁾, daß die zuerst von A. Pictet und Mitarbeitern²⁾ durch Erhitzen von Stärke mit Glycerin erhaltenen Abbauprodukte keine chemischen Individuen seien. Es wurde damals nur festgestellt, daß die sog. Hexosane aus undefinierbaren Abbauprodukten der Stärke bestanden, die stark mit Alkohol und Glycerin verunreinigt waren, ohne daß etwas Bestimmtes über die Natur des Abbaues ausgesprochen wurde. Es erschien jedoch besonders auffällig, daß das begleitende Glycerin, selbst bei den wenig abgebauten „Hexa“- und „Trihexosan“, sich nicht vollständig abtrennen ließ, ein Verhalten, das auf eine chemische Mitwirkung des Glycerins bei der Abbau-Reaktion hindeutete.

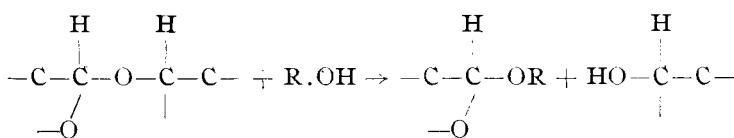
In dem verflossenen Jahre hat nun der eine von uns³⁾ nachgewiesen, daß der Abbau anderer Kohlenhydrate, wie Lichenin, Inulin und Rohrzucker

¹⁾ B. **65**, 687 [1932].

²⁾ Helv. chim. Acta **5**, 640 [1922], **7**, 932, 934 [1924], **10**, 276 [1927], **12**, 700 [1929].

³⁾ E. Berner, A. **500**, 52 [1932], **505**, 58 [1933]; B. **66**, 1076 [1933]; Det Kongelige Norske Videnskabers Selskab, Forhandlinger Bd. V, S. 167 [1932].

zucker, durch Erhitzen mit Glycerin oder anderen Alkoholen in einer Alkoholysis, dem folgenden Schema entsprechend, besteht:



In der vorliegenden Untersuchung haben wir festgestellt, daß auch der Abbau der Stärke in Glycerin und in anderen hydroxyl-haltigen Medien als eine Alkoholysis verläuft, und daß die Abbauprodukte folglich aus Gemischen von Glykosiden des betreffenden Alkohols bestehen; z. B. fanden wir bei einem nach den Angaben von Pictet und Mitarbeitern dargestellten „Trihexosan“ eine gebundene Glycerin-Menge von rund 4%, was, unter Zugrundelegung des obigen Schemas für den Abbau, einem mittleren Molekulargewicht von 2000—2500 entspricht.

Der vollständige Abbau der Stärke in Glycerin bei 180° führte zu einem Gemisch der α - und β -Modifikationen des Glycerin-*d*-glucosids mit einer spezif. Drehung von ungefähr $+60^{\circ}$. Zur Charakterisierung wurde das Glycerin-glucosid zuerst acetyliert und das Acetat durch 2-malige Behandlung mit Dimethylsulfat und Natronlauge in das vollständig methylierte Glycerin-glucosid übergeführt. Dies stellte eine farblose, unter 0.1 mm Druck bei 127° siedende Flüssigkeit dar, die in Chloroform-Lösung $[\alpha]_D^{20} = +59.9^{\circ}$ zeigte. Durch Hydrolyse mit 2-n. HCl entstand in guter Ausbeute die krystallinische 2,3,4,6-Tetramethyl-glucose mit dem Schmp. 83° und einer Enddrehung in Wasser von $+83.2^{\circ}$. Wenn der Abbau bei der von Pictet benutzten höheren Temperatur (210°) ausgeführt wurde, trat gleichzeitig eine Abspaltung von Wasser ein, was an einem in Bezug auf den Glycerin-Gehalt niedrigeren Acetyl-Gehalt des Acetats erkannt wurde. Auf der anderen Seite ließ sich die Alkoholysis der Stärke in Glycerin schon bei 130° durchführen, wenn eine kleine Menge Phosphorsäure als Katalysator zugesetzt wurde.

Bei der Verwendung von Glykol entstanden in guter Ausbeute α - und β -Glykol-glucosid, deren Pentacetate nach Destillation im Hochvakuum einen zähen Sirup mit $[\alpha]_D^{20} = +70^{\circ}$ darstellten. Aus diesem Gemisch der beiden Modifikationen krystallisierte nach einiger Zeit die α -Modifikation in feinen Nadeln vom Schmp. 66° und $[\alpha]_D^{20} = +143^{\circ}$. Die Zusammensetzung und das Molekulargewicht entsprachen, wie aus dem experimentellen Teil hervorgeht, ganz den berechneten Werten.

Während die Stärke selbst in Methylalkohol ohne Anwesenheit von Katalysatoren nur äußerst wenig angegriffen wurde, ließ sich die methylierte Stärke in diesem Medium ziemlich glatt alkoholysisch abbauen. Das entstandene Produkt destillierte im Hochvakuum bei 115° als farbloses Öl über und besaß Zusammensetzung und Eigenschaften des 2,3,6-Tri-methyl-(α + β)-methylglucosids.

Schließlich sei noch kurz erwähnt, daß die Stärke auch durch Erhitzen in Phenol oder in Benzylalkohol alkoholysisch abgebaut wird. In den durch Überführung in Acetate gereinigten Abbauprodukten ließen sich nämlich reichliche Mengen Phenol bzw. Benzylalkohol nachweisen, und sowohl der Acetyl-Gehalt als auch das Drehungsvermögen entsprachen einem weitgehenden Abbau.

Beschreibung der Versuche.

Die folgenden Versuche wurden mit im Vakuum bei 100° getrockneter Kartoffel-Stärke von Kahlbaum ausgeführt. Das benutzte Glycerin war durch Destillation im Vakuum vom Wasser befreit worden. Auch die übrigen Alkohole waren wasser-frei.

„Trihexosan“.

Nach Pictet und Jahn⁴⁾ wurde Stärke mit der 10-fachen Menge Glycerin solange auf 205° erhitzt, bis mit Jod keine Färbung mehr entstand. Die Aufarbeitung nach den Angaben im Original lieferte 87 % Ausbeute an bei $103-105^{\circ}$ getrocknetem „Trihexosan“.

0.696 g Sbst. in 20 g Wasser, $\Delta = 0.133^{\circ}$. Scheinbares Molekulargewicht $M = 486$; ber. für $[C_6H_{10}O_5]_3$ 486. — Die Lösung wurde auf das doppelte Volumen verdünnt und destilliert. 20 ml Destillat: $\Delta = 0.033^{\circ}$, entspr. 0.0163 g oder 2.34 % Alkohol. Der Alkohol wurde qualitativ mittels der Jodoform-Probe nachgewiesen. — Im Rückstand von der Destillation Glycerin-Bestimmung: 0.1942 g AgJ = 0.0762 g oder 10.95 % Glycerin. $[\alpha]_D^{20} = +150.1^{\circ}$ (Wasser, c = 3.0).

Zur Entfernung des freien Glycerins wurde zuerst 14 Tage mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler gekocht, wobei der Alkohol ein paar Mal erneuert wurde. Nach dem Trocknen enthielt das Produkt noch 7.60 % Glycerin (0.7169 g Sbst.: 0.1388 g AgJ). Das extrahierte Produkt wurde nun in der doppelten Menge Wasser gelöst und die Lösung in viel absolutem Alkohol unter Röhren gegossen. Nach einer zweiten Umfällung war der Glycerin-Gehalt noch 5.32 % (0.6620 g Sbst.: 0.0900 g AgJ).

Ein anderer Teil des „Trihexosans“ wurde in Pyridin-Lösung mit Essigsäure-anhydrid acetyliert, das Acetat aus heißem Methylalkohol umgelöst und dann mittels methylalkohol. Ammoniaks verseift.

0.4347 g Sbst.: 0.0475 g AgJ = 0.0186 g oder 4.27 % Glycerin.

Ein Teil des Acetats wurde weiter gereinigt. Nach einer Umfällung aus Chloroform-Petroläther enthielt es 2.1 % Glycerin (0.4110 g Sbst.: 0.0220 g AgJ). Nach 2 weiteren Umlösungen aus heißem Methylalkohol und einer Umfällung aus Chloroform-Petroläther war der Glycerin-Gehalt 2.0 % (0.3202 g Sbst.: 0.0160 g AgJ).

Das „Trihexosan“ enthält also ungefähr 4 % gebundenes Glycerin, was unter der Voraussetzung, daß der Abbau in einer Alkoholyse besteht, einem mittleren Molekulargewicht der Abbauprodukte von 2000—2500 entspricht.

Stärke und Glycerin bei 180° .

10 g Stärke und 100 g Glycerin wurden 40 Stdn. auf 180° erhitzt. Die spezif. Drehung, berechnet auf Glycerin-glucosid, betrug dann $+60^{\circ}$. Die Hauptmenge des Glycerins wurde im Hochvakuum abdestilliert und der Rest (18 g) mit 270 ml Pyridin und 180 ml Essigsäure-anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur acetyliert. Nach 1 Tag wurde in Eis-Wasser gegossen, wobei 13 g Acetat (a) ausfielen, während 13.3 g Acetat (b) durch Extraktion mit Chloroform gewonnen wurden. Das Acetat (b) wurde durch Schütteln

⁴⁾ Helv. chim. Acta 5, 640 [1922].

der Chloroform-Lösung mit Salzsäure von Pyridin befreit und dann zur Entfernung des Triacetins längere Zeit im Hochvakuum auf 100° erhitzt.

Acetat (b): Drehung in Benzol $[\alpha]_D^{20} = +56.9^\circ$ ($c = 0.9$).

0.1150 g Sbst.: 0.0529 g AgJ = 0.0207 g oder 18.0% Glycerin. — 0.1230 g Sbst.: 14.54 ml $n/_{10}$ -KOH = 50.9% CH_3CO .

Ber. für Hexacetyl-glyceringlucosid: 18.19% Glycerin und 50.99% CH_3CO .

Das ausgefällte Acetat (a) enthielt etwas weniger Glycerin und zeigte einen entsprechend niedrigeren Acetyl-Gehalt (49.0%); es wurde jedoch zusammen mit Acetat (b) für die Methylierungs-Versuche verwendet.

12.8 g Acetat, in 100 ml Aceton gelöst, wurden nach den Angaben von W. N. Haworth, E. L. Hirst und J. I. Webb⁵⁾ mit 45 ml Dimethylsulfat und 110 ml 30-proz. Natronlauge methyliert. Nach einer zweiten Methylierung mit den halben Mengen der Reagenzien betrug das Methylierungsprodukt 5.4 g. Es wurde zusammen mit 4.8 g von einem anderen Versuch 2-mal im Hochvakuum destilliert. Bei der zweiten Destillation blieb der Siedepunkt konstant bei 127° unter 0.1 mm Druck stehen (Bad-Temp. = 158°). Ausbeute 7.5 g farbloses Öl.

Drehung in Chloroform $[\alpha]_D^{20} = +59.9^\circ$ ($c = 1.2$).

Acetyl-Bestimmung: 0.2146 g Sbst.: 0.02 ml $n/_{10}$ -KOH = 0 CH_3CO . Destillation mit HJ: 0.0572 g Sbst.: 0.2537 g AgJ, ber. für Hexamethyl-glyceringlucosid 0.2779 g AgJ. (Die Ursache für die zu niedrig gefundene Silberjodid-Menge liegt darin, daß bei dieser Bestimmung eine ziemlich konzentrierte Arsenit-Lösung anstatt einer Jod-Suspension als Waschflüssigkeit in dem Apparat von Stritar benutzt wurde. Wir wurden erst nachher darauf aufmerksam, daß Arsenit nur bei Glycerin-, nicht aber bei Methoxyl-Bestimmungen brauchbar ist⁶⁾).

Molekulargewichts-Bestimmungen: 0.140 g Sbst. in 18.50 g Benzol, Gefrierp.-Erniedrig. = 0.133°, M = 284. — 0.177 g Sbst. in 8.08 g Äther, Siedep.-Erhöhung = 0.160°, M = 296, ber. 338.

5.0 g Hexamethyl-glyceringlucosid wurden mit 100 ml 2-n. HCl durch 3½-stdg. Erhitzen im siedenden Wasserbade hydrolysiert. Nach Neutralisieren mit BaCO₃ und Abdampfen des Wassers wurde mehrmals mit siedendem Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterließ beim Einengen die Tetramethyl-glucose als einen Sirup, der nach Impfen mit Krystallen von *n*-Tetramethyl-glucose anderen Ursprungs in langen Nadeln krystallisierte. Nach 2-maliger Krystallisation aus einer Mischung von Äther und Petroläther war der Schmp. 83°.

Drehungsvermögen in Wasser ($c = 1.6$): $[\alpha]_D^{20}$ nach 12 Min. +94.5° und nach 48 Std. +83.2°. Nach T. Purdie und J. C. Irvine⁷⁾ hat 2,3,4,6-Tetramethyl- α -glucose den Schmp. 88—89°, eine Anfangsdrehung von +100.8° und eine Enddrehung von +83.3°.

0.1714 g Sbst.: 0.3190 g CO₂, 0.1292 g H₂O. — 0.1651 g Sbst.: 0.6364 g AgJ.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Ber. C 50.81, H 8.54, CH_3O 52.55.

Gef., 50.76, , 8.44, , 50.9.

Stärke und Glycerin bei 210°.

20 g Stärke und 100 g Glycerin wurden 15 Std. auf 210° erhitzt, die Hauptmenge des Glycerins dann im Hochvakuum abdestilliert und

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **1928**, 2681.

⁶⁾ H. Meyer, Analyse u. Konstitutions-Ermittlung organ. Verbindungen, 4. Aufl., S. 900. ⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **85**, 1049 [1904].

die zurückgebliebene dunkelbraune Masse wie oben acetyliert. Zur Befreiung von Triacetin wurde das Acetat aus Methylalkohol-Wasser umgefällt und nach Vortrocknen im Vakuum-Exsiccator 2 Stdn. im Hochvakuum auf 100° erhitzt.

Drehung in Benzol: $[\alpha]_D^{20} = +64.1^\circ$ ($c = 0.6$).

0.2099 g Sbst.: 0.0982 g AgJ = 0.0385 g = 18.35% Glycerin. — 0.1956, 0.2133 g Sbst.: 21.80, 23.80 ml $n/10$ -KOH = 47.92, 47.98% CH_3CO .

Wegen des niedrigen Acetyl-Gehalts wurde das Acetat aufs neue mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin behandelt und dann wie zuvor gereinigt und getrocknet.

0.1748 g Sbst.: 0.0807 g AgJ = 0.0317 g = 18.1% Glycerin. — 0.2583 g Sbst.: 29.14 ml $n/10$ -KOH = 48.54% CH_3CO .

Einem Glycerin-Gehalt von 18.1% entsprechen, ohne eingetretene Wasser-Abspaltung, 50.97% CH_3CO .

Katalytische Wirkung der Phosphorsäure.

5 g Stärke wurden zuerst durch Erhitzen auf 180° in 50 g Glycerin gelöst. Nach dem Abkühlen und Zusetzen von 60 mg Phosphorsäure ($d = 1.75$) wurde auf 130° erhitzt. Die spezif. Drehung, berechnet auf die Stärke-Menge, war nach: 1 Stde. $+158^\circ$, 10 Stdn. $+121^\circ$, 20 Stdn. $+95^\circ$ und 27 Stdn. $+92^\circ$. Das Erhitzen wurde jetzt abgebrochen, die hellbraune Masse mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin acetyliert und das Acetat, wie früher beschrieben, von Triacetin befreit.

Drehung in Benzol: $[\alpha]_D^{20} = +71.6^\circ$ ($c = 1.7$).

0.1554 g Sbst.: 0.0579 g AgJ = 0.0227 g = 14.6% Glycerin. — 0.2596 g Sbst.: 30.06 ml $n/10$ -KOH = 49.82% CH_3CO ; ber. aus dem Glycerin-Gehalt 49.78%.

Abbau der Stärke in Glykol.

5 g Stärke und 50 g Glykol wurden zur völligen Entfernung des Wassers solange im Vakuum erhitzt, bis 5% des Glykols abdestilliert waren, und dann noch 24 Stdn. auf 180°. $[\alpha]_D$ berechnet auf die Stärke-Menge = $+77.8^\circ$. Nach Abdestillieren des Glykols im Vakuum wurde wie üblich acetyliert. Das entstandene Pentacetyl-glykolglucosid destillierte bei 0.07 mm und 184° (Bad-Temp. 215°) als farbloser, sehr zäher Sirup über.

Drehung in Benzol: $[\alpha]_D^{20} = +70.0^\circ$ ($c = 1.0$).

0.1009 g Sbst.: 18.44 ml $n/10$ -KOH. CH_3CO . Gef. 49.31, ber. 49.54%.

In dem noch einmal im Hochvakuum destillierten Sirup begann nach 1 Monat die α -Modifikation in feinen Nadeln zu krystallisieren. Nach 3-maligem Umlösen aus verd. Alkohol war der Schmp. 66°.

Drehungsvermögen: in Benzol: $[\alpha]_D^{20} = +143.0^\circ$ ($c = 1.4$), in Alkohol: $[\alpha]_D^{20} = +123.3^\circ$ ($c = 1.2$).

0.1044 g Sbst.: 12.04 ml $n/10$ -KOH. CH_3CO . Gef. 49.62, ber. 49.54%. — 0.0980 g Sbst.: 0.1794 g CO_2 , 0.0520 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ (434.2). Ber. C 49.75, H 6.04. Gef. C 49.93, H 5.94.

Molekulargewichts-Bestimmungen: 0.189 g Sbst. in 14.34 g Benzol: Gefrierpunkt = 0.158°, $M = 419$. — 0.412 g Sbst. in 11.83 g Äther: Sdp.-Erhöhung = 0.18°, $M = 417$.

Alkoholyse der methylierten Stärke.

1.6 g methyierte Stärke mit einem Methoxyl-Gehalt von 39% und einer spezif. Drehung (in Chloroform) von +186° wurden mit 30 ml wasserfreiem Methylalkohol in einem mit Stickstoff gefüllten Einschmelzrohr im beweglichen Ofen 11 Std. auf 200° erhitzt. Nach Abdampfen des Methylalkohols wurde das Reaktionsprodukt destilliert. Sdp._{0.04-0.05} 115° (Bad-Temp. 140°). Das Destillat stellte einen farblosen Sirup dar, dessen Eigenschaften mit denjenigen des 2.3.6-Trimethyl-(α + β)-methylglucosids übereinstimmten.

$$n_D = 1.4585; [\alpha]_D^{20} = +60.8^{\circ} \text{ (Wasser, } c = 1.3\text{)}.$$

J. C. Irvine und E. L. Hirst⁸⁾ geben für n_D 1.4583 und 1.4590 und für $[\alpha]_D^{20} +63.0^{\circ}$ an.

$$0.0665 \text{ g Sbst.: } 0.2566 \text{ g AgJ. } \text{CH}_3.\text{CO. Gef. } 51.0, \text{ ber. } 52.55\%.$$

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung: 0.0919 g Sbst. in 16.24 g Wasser: $\Delta = 0.047^{\circ}$. $M = 224$ (ber. 236).

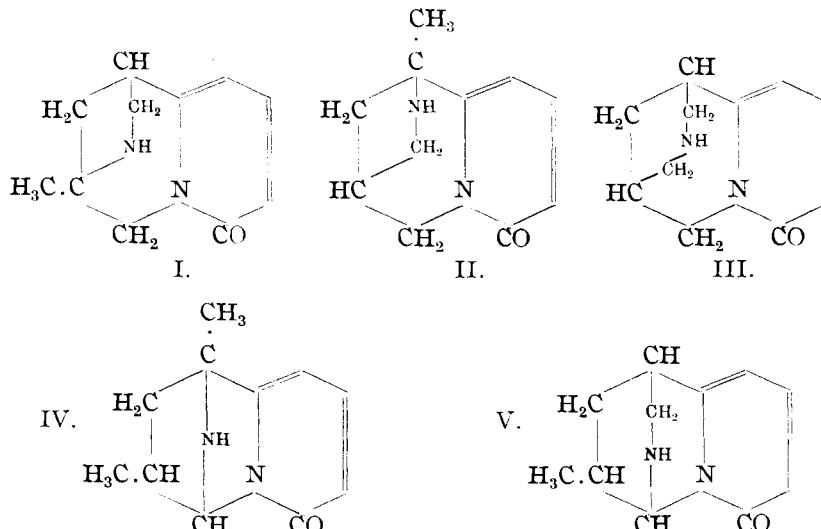
Diese Arbeit ist mit Unterstützung von Statens Videnskapelige Forskningsfond in Oslo ausgeführt.

283. Ernst Späth und Friedrich Galinovsky: Die Konstitution des Cytisins.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 14. August 1933.)

In einer vor einem Jahre erschienenen Abhandlung¹⁾ konnten wir unter Ablehnung aller bis dahin aufgestellten Konstitutionsformeln des Cytisins auf Grund eindeutiger experimenteller Beweise die Zahl der für dieses Alkaloid möglichen Strukturen auf 5 (I-V) einschränken. Einige Monate später



⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **121**, 1213 [1922], **123**, 518 [1923].

¹⁾ E. Späth u. F. Galinovsky, B. **65**, 1526 [1932].