

0.1056 g Sbst.: 12.9 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{18}H_{18}O_7N_4$. Ber. N 13.93. Gef. N 14.01.

Umwandlung des monomol. in das bimol. *N*-Äthyl-dihydro-chinaldin.

Die Umwandlung geht hier langsam vonstatten, wenn die Base (5 g), wie vorhin beschrieben, mit Salzsäure und Zinkstaub zunächst unter Eiskühlung und dann 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen bleibt. Der getrocknete Zinkstaub lieferte beim Extrahieren mit Alkohol 0.25 g Krystalle, welche sofort den Schmelzpunkt des oben beschriebenen bimol. *N*-Äthyl-dihydro-chinaldins zeigten und nach Mischprobe und Eigenschaften damit identisch waren.

0.0865 g Sbst.: 6.10 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{12}H_{15}N$. Ber. N 8.09. Gef. N 8.11.

Das alkoholische Filtrat schied auf Zusatz von Wasser ein amorphes Nebenprodukt ab.

Eine andre Art der Kondensation, durch Wasserstoff-Ion oder molekularen Wasserstoff ließ sich nicht verwirklichen.

412. W. Borsche und Mathilde Gerhardt: Untersuchungen über die Bestandteile der Kawa-Wurzel. I. Über Yangonin.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1914.)

Seit einigen Jahren wird die Wurzel des Kawa-Strauches (*Piper methysticum*), die bis dahin nur den Südseeinsulanern zur Herstellung ihres berausenden Nationalgetränkes Kawa-Kawa gedient hatte, von der Firma J. D. Riedel A.-G. in größeren Mengen nach Deutschland eingeführt und auf die in ihr enthaltenen »Kawa-Harze« verarbeitet, die in Sandelöl gelöst das wertvolle und vielgebrauchte Antigonorrhoeicum »Gonosan« ergeben. Dadurch sind sowohl diese Harze wie auch die übrigen in der Kawawurzel enthaltenen Verbindungen, Methysticin, Yangonin, Kawain usw., deren Erforschung bisher durch die Schwierigkeit der Materialbeschaffung aufs äußerste erschwert war, bequem zugänglich geworden. Und da einige von ihnen, namentlich das Methysticin, das nach Pomeranz ein γ -Piperinoyl-essigsäure-methylester, $H_2C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$ ist, nahe verwandt zu sein schienen mit dem mehrfach

ungesättigten Ketonen, mit deren Untersuchung der eine von uns sich schon seit längerer Zeit beschäftigt, so haben wir auf Anregung von Hrn. Dr. F. Boedecker, derzeitigem Leiter des wissenschaftlichen Laboratoriums der Firma J. D. Riedel A.-G., diese Untersuchungen auf die Bestandteile der Kawawurzel ausgedehnt, und zwar zunächst auf das Yangonin, das wegen seiner großen Krystallisationsfähigkeit aus dem Rohmaterial besonders leicht in reinem Zustande abzuschneiden ist.

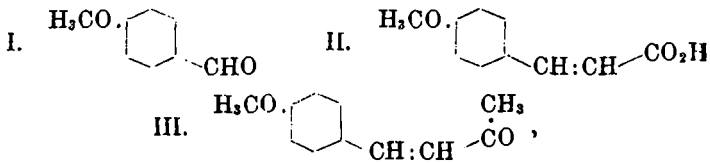
Das Yangonin¹⁾ wurde in der Kawawurzel bereits 1874 von Noelting und Kopp entdeckt und von Lewin, der dem Körper bei seinen Studien über Piper methysticum aufs neue begegnete, mit dem heute noch üblichen Namen belegt, aber erst dreißig Jahre später im wissenschaftlichen Laboratorium der Firma J. D. Riedel A.-G. einer eingehenderen Untersuchung unterzogen. Dabei wurde seine Zusammensetzung als der Formel $C_{15}H_{14}O_4$ entsprechend ermittelt. Es wurden ferner zwei Methoxylgruppen in ihm nachgewiesen und aus seinem Verhalten gegen alkoholisches Alkali auf die Gegenwart eines Lactonringes in seinem Molekül geschlossen. Yangonin, $C_{15}H_{14}O_4$, wird nämlich dadurch unter gleichzeitiger Verseifung eines Methoxyls zu Yangonasäure, $C_{14}H_{12}O_3$, aufgespalten, die beim Erwärmen leicht Kohlensäure verliert und in das ebenfalls noch saure Yangonol, $C_{13}H_{14}O_3$, übergeht. Endlich deutete das Verhalten des Yangonins gegen verdünnte Permanganatlösung auf die Anwesenheit leicht reduzierbarer Äthylenbindungen in seinem Molekül.

Diese letztere Beobachtung bildete den Ausgangspunkt für unsere eigenen Versuche und veranlaßte uns, das Yangonin zunächst der katalytischen Hydrierung nach Paal zu unterwerfen. Dabei absorbierte es reichlich Wasserstoff und gab eine schön krystallisierte, völlig einheitliche neue Verbindung, die sich bei der Analyse als Dihydro-yangonin, $C_{15}H_{16}O_4$, und permanganat-beständig erwies, in ihrem sonstigen Verhalten aber noch große Ähnlichkeit mit dem ungesättigten Ausgangsmaterial besaß. Vor allem ließ sie sich unter denselben Bedingungen wie dieses zum hydrierten Analogon der Yangonasäure, der Dihydro-yangonasäure, $C_{14}H_{16}O_3$, verseifen, — mit dem einen Unterschied allerdings, daß die Verseifung bei ihr sehr viel leichter eintrat und sehr viel weniger harzige Nebenprodukte lieferte. So wurden wir dazu geführt, auch den weiteren hydrolytischen Abbau des Yangonin-Moleküls erst mit der Dihydroverbindung zu ver-

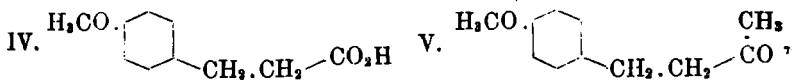
¹⁾ Siehe darüber auch Riedels Berichte 1908, S. IX, Riedel-Archiv, 3. Jahrgang, S. 50ff. [1914].

suchen und die dabei gewonnenen Erfahrungen dann auf den Stammkörper zu übertragen.

Die Isolierung der Dihydro-yangonasäure gelang uns nur unter ganz bestimmten Vorsichtsmaßregeln. Als wir diese außer acht ließen und mit Alkalilauge erwärmten, bis alles Dihydro-yangonin verschwunden war, erhielten wir an ihrer Statt zwei andre Substanzen, ein neutrales mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, $C_{11}H_{14}O_2$, das sich mit Semicarbazid leicht zu einem Monosemicarbazon, $C_{12}H_{17}O_2N_2$, vereinigte, und eine Säure, $C_{10}H_{12}O_3$. Yangonin lieferte bei der gleichen Behandlung eine Säure, $C_{10}H_{10}O_3$, und ein neutrales Öl, $C_8H_8O_2$, das sich durch seinen Geruch und seine sonstigen Eigenschaften als Anisaldehyd (I.)



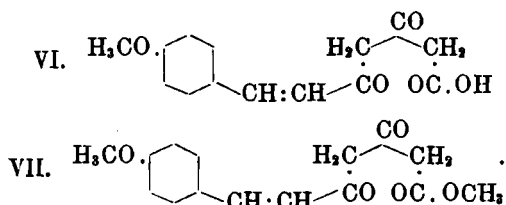
zu erkennen gab. Im Yangonin war also jedenfalls die Atomgruppierung $p\text{-H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ enthalten. Sie unterscheidet sich von der Bruttoformel der gleichzeitig entstandenen Säure $C_{10}H_{10}O_3$ [= $\text{C}_9\text{H}_9\text{O} \cdot \text{CO}_2\text{H}$] um ein carboxyliertes Methylen: $\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Danach konnte in dieser p -Methoxy-zimtsäure (II.) vorliegen. Und wirklich stimmte sie in jeder Hinsicht mit einem Kontrollpräparat davon überein. In der weiteren Verfolgung dieses Gedankenganges war es ein leichtes für uns, die Säure $C_{10}H_{12}O_3$ aus Dihydro-yangonin als p -Methoxy-dihydro-zimtsäure (IV.)



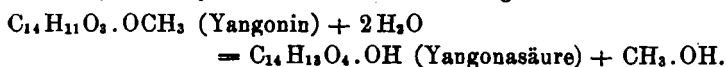
zu charakterisieren, so daß uns jetzt nur noch die Konstitution ihres neutralen Begleiters, $C_{11}H_{14}O_2$, aufzuklären blieb. Der ganzen Sachlage nach mußten zwischen ihm und der p -Methoxy-dihydro-zimtsäure ähnlich nahe Beziehungen bestehen wie zwischen p -Methoxy-zimtsäure und Anisaldehyd. Letzterer war nun jedenfalls durch Hydrolyse einer ungesättigten Verbindung $\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ entstanden. Das entsprechende gesättigte Produkt, $\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ mußte nach sonstigen Erfahrungen alkalibeständig sein und nach der Hydrolyse den Rest der p -Methoxy-dihydro-zimtsäure, $C_{10}H_{11}O_2$, noch unverehrt enthalten. Ein Produkt dieser Art konnten wir also in unserem Keton, $C_{11}H_{14}O_2$, in Händen haben. Dann war seine Formel aufzulösen in $C_{10}H_{11}O_2 \cdot \text{CH}_3$ und weiter in $\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$,

es war als *p*-Methoxy-dihydro-zimtsäure-methylketon (Anisyl-aceton) anzusprechen. Anisyl-aceton (V.) ist schon vor längerer Zeit von Harries und Gollnitz beschrieben¹⁾ und jetzt durch katalytische Reduktion von Anisal-aceton (III.) sehr bequem zugänglich. Wir haben eine Probe davon mit dem Keton aus Dihydro-yangonin verglichen, beide stimmten in ihren Eigenschaften vollkommen mit einander überein. Damit war nicht nur die Konstitution des Ketons aufgeklärt, sondern auch unsere Hypothese über die Herkunft des Anisaldehyds experimentell begründet: er war durch weiteren Abbau von Anisal-aceton entstanden.

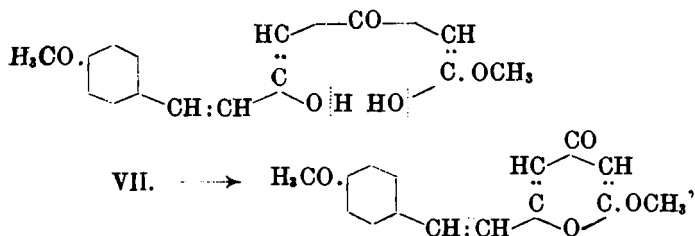
Anisal-aceton besitzt die Bruttoformel $C_{11}H_{12}O_2$, Yangonasäure ist $C_{14}H_{14}O_3$. Letztere kann also aus ersterem aufgebaut werden, indem man ihm die Gruppe $.C_3H_2O_3$ einfügt bezw. Wasserstoff durch $.CO.CH_2.CO_2H^2)$ ersetzt. Sie ist vermutlich γ -*p*-Methoxycinnamoyl-acetessigsäure (VI.).



Die Beziehungen zwischen Yangonasäure und Yangonin endlich sind durch die Tatsache gegeben, daß bei der Bildung der einen aus dem andren, Methoxyl verseift und Wasser aufgenommen wird:



Demnach ist Yangonin ein Anhydrid des Yangonasäure-methylesters (VII.):

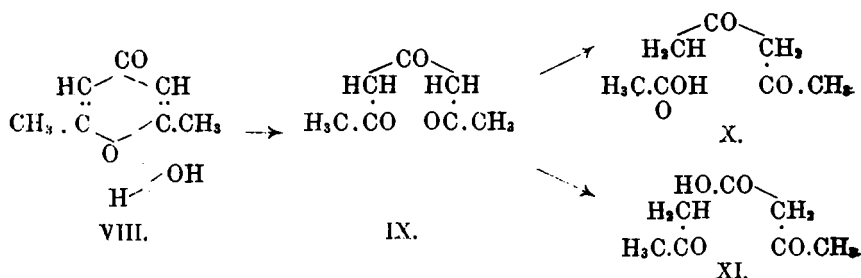


¹⁾ A. 330, 236 [1903].

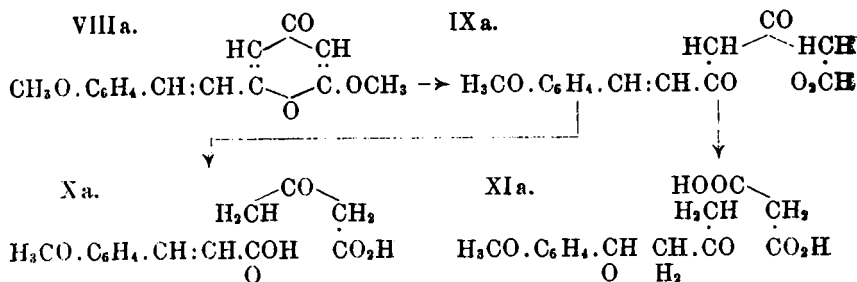
²⁾ Oder durch den Rest der Brenztraubensäure, $.CH_2.CO.CO_2H$, der aber wegen des glatten Zerfalls der Yangonasäure in Yangonol und Kohlensäure nicht in Frage kommt.

und wie so viele andre Pflanzenkörper ein Derivat des γ -Pyrons (α -Methoxy- α_1 -*p*-methoxystyryl- γ -pyron). Als solches mußte es sich bei der Aufspaltung mit Alkali andren γ -Pyronen, z. B. dem vielfach untersuchten α, α_1 -Dimethyl- γ -pyron, analog verhalten, es mußte ferner befähigt sein, sich mit Säuren zu Oxoniumsalzen zu verbinden und mit Ammoniak ein γ -Pyridon liefern. Alle diese Folgerungen aus unserer Yangonin-formel haben wir durch das Experiment bestätigen können.

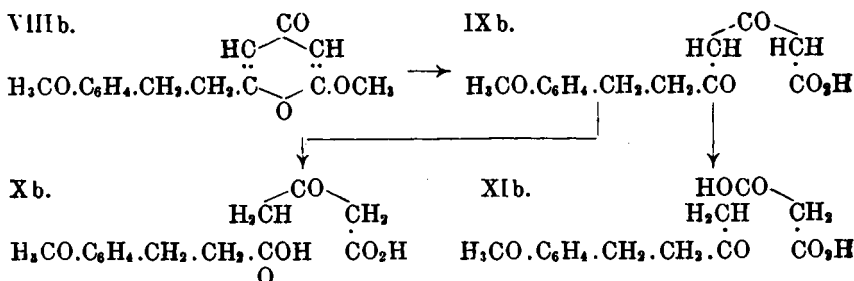
Wenn man α, α_1 -Dimethyl- γ -pyron (VIII.) mit Alkalilauge stehen läßt, lagert es Wasser an und gibt zunächst *s*-Diacetyl-aceton (IX.), das dann entweder in Acetyl-aceton und Essigsäure (X.) oder in Aceton und Acetessigsäure (XI.) [bezw. 2 Mol. Essigsäure] zerfällt:



Bei der alkalischen Hydrolyse des Yangonins (VIIIa.) würde die Yangonasäure (IXa.) dem Diacetyl-aceton entsprechen, seinen weiteren Abbauprodukten (Acetyl-aceton usw.) *p*-Methoxy-zimtsäure und Acetessigsäure (Xa.) auf der einen, Anisal-aceton (bezw. Anisaldehyd und Aceton) und Malonsäure (XIa.) auf der andren Seite:

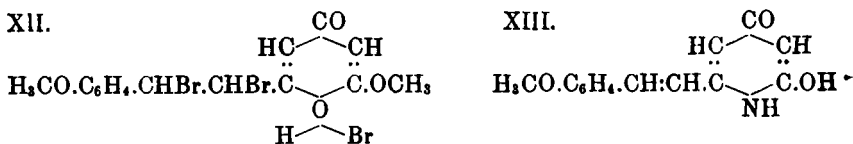


In gleicher Weise muß Dihydro-yangonin (VIIIb.) über Dihydro-yangonasäure (IXb.) hinweg *p*-Methoxy-dihydrozimtsäure und Acetessigsäure (Xb.), Anisyl-aceton und Malonsäure (XIb.) liefern:

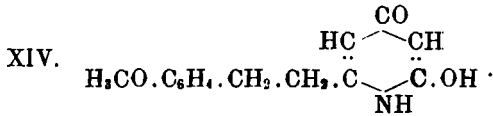


Wir haben aus praktischen Gründen den Versuch von diesem Gesichtspunkte aus nur mit der Dihydroverbindung durchgeführt und dabei außer den beiden früher schon aufgefundenen Abbauprodukten *p*-Methoxy-dihydro-zimtsäure und Anisyl-aceton auch Acetessigsäure bezw. Aceton und Malonsäure sicher nachweisen können.

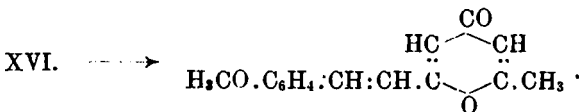
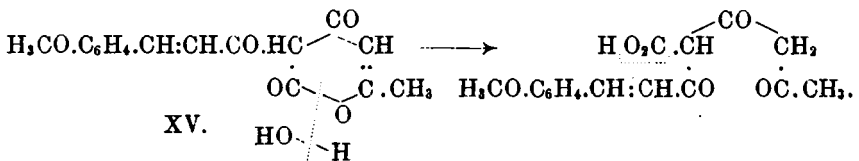
Die Darstellung von Oxoniumsalzen des Yangonins wurde uns außerordentlich erleichtert durch die geringe Additionsfähigkeit seiner Äthylen-Bindung, die u. a. auch in der Labilität des Yangonin-dibromids auffällig zum Ausdruck kommt. Wir konnten infolgedessen Doppelverbindungen des Yangonin-chlorhydrats mit Metallchloriden einfach so gewinnen, daß wir Lösungen von Yangonin in Eisessig mit Salzsäuregas sättigten und die betreffenden Metallchloride (FeCl_3 , AuCl_3 , PtCl_4) in Eisessig gelöst hinzufügten. Die Doppelsalze krystallisierten dann sehr bald in analysenreiner Form aus. Eisen- und Gold-Doppelverbindung sind insofern anormal zusammengesetzt, als sie außer einem Molekül Metallchlorid und einem Molekül Yangonin-chlorhydrat noch ein weiteres Yangoninmolekül enthalten. Die Platin-Verbindung stimmte zwar auf die erwartete Formel ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$) $_2$, H_2PtCl_6 , enthielt aber außerdem noch ein Molekül Eisessig. Die Oxonium-Derivate des Dihydro-yangonins haben wir bisher nur flüchtig untersucht. Zu ihnen gehört wahrscheinlich auch eine Substanz, die ausfällt, wenn man Yangonin in Eisessig oder Chloroform mit einem Mol Brom zusammenbringt. Nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten — sie verliert beim Erwärmen mit Alkohol 2HBr und verwandelt sich in ein Gemisch zweier Brom-yangonine, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}$ — könnte sie ein Yangonin-dibromid-bromhydrat (XII) sein:



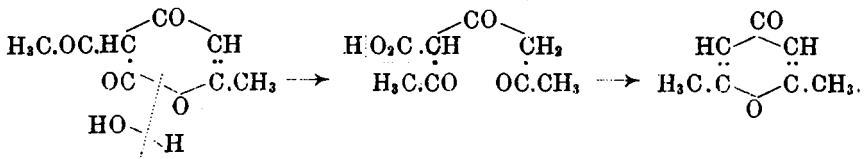
Mit konzentriertem wäßrigen Ammoniak setzt sich Yangonin einigermaßen glatt erst bei Temperaturen um, bei denen sich dem erwarteten Reaktionsprodukt α -*p*-Methoxystyryl- α_1 , γ -dioxypyridin (XIII.) bereits so viele Verunreinigungen beimischen, daß seine Isolierung einen unverhältnismäßig großen Aufwand an Zeit und Ausgangsmaterial erforderte. Wir haben deswegen auf seine eingehendere Untersuchung ebenso verzichtet, wie auf die völlige Aufklärung der Reaktion zwischen Dihydro-yangonin und Ammoniak, bei der neben α - ω ,*p*-Methoxyphenyläthyl- α_1 , γ -dioxypyridin (XIV.) und den Abbauprodukten, die Dihydro-yangonin bei der alkalischen Hydrolyse liefert, noch ein stickstoffreicheres Pyridin-Derivat zu entstehen scheint.



Um unsere auf analytischem Wege abgeleitete Yangonin-Formel wenn möglich auch mit Hilfe der Synthese zu kontrollieren, haben wir schließlich noch versucht, eine Verbindung vom Yangonin-Typus (α -Methyl- α_1 ,*p*-methoxystyryl- γ -pyron [XVI.] aufzubauen, indem wir Dehydracetsäure mit Anisaldehyd zu Anisal-dehydracetsäure kondensierten und diese im Bombenrohr mit Salzsäure erhitzen:



Dehydracetsäure selbst läßt sich bekanntlich unter sehr ähnlichen Bedingungen in α , α_1 -Dimethyl-pyron verwandeln¹⁾:



¹⁾ Feist, A. 257, 272 [1890].

Bei der Anisaldehydäure dagegen versagte das Verfahren. Sie wurde dadurch schon bei 125° vollkommen verharzt.

Experimentelles.

I. Yangonin, $C_{15}H_{14}O_4$ (VII).

Isolierung des Yangonins aus den Rückständen der Kawa-Harz-Bereitung¹⁾.

200 g der rohen Rückstände wurden einige Stunden mit 400 ccm Aceton zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und zur Krystallisation hingestellt. Am nächsten Tage hatten sich etwa 16 g Yangonin in braunen, keilförmig zugespitzten Krystallen vom Schmp. 150—151° abgeschieden. Das auf dem Filter Zurückgebliebene wurde nochmals mit 200 ccm Aceton ausgekocht, die Lösung mit dem Filtrat von den Yangoninkrystallen vereinigt und das Ganze auf etwa 200 ccm eingengt. Es lieferte beim Erkalten etwa 50 g schwach bräunlich gefärbte Nadeln von Methysticin mit einzelnen groben Yangoninkrystallen vermengt, die sich leicht auslesen ließen. Aus den Mutterlaugen davon krystallisierte zunächst fast reines Methysticin (ca. 11 g), dann ein durch Krystallisation kaum trennbares Gemenge von Methysticin und Yangonin, aus dem letzteres im Bedarfsfall durch Verseifen des Methysticins mit kalter, alkoholischer *n*-Kalilauge gewonnen werden kann.

Für unsere Untersuchung reinigten wir das Roh-Yangonin in der Regel durch Krystallisation aus Essigester unter Zusatz von Tierkohle; wir erhielten es so in schwach grünlich-gelben, bei 152—153° schmelzenden Prismen, deren Schmelzpunkt wir durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig leicht bis auf 154° treiben konnten.

Abbau des Yangonins durch verdünnt-alkoholische Kalilauge.

Ähnlich wie bei der Aufspaltung des Yangonins zu Yangonasäure²⁾ suspendierten wir auch zu weitergehendem Abbau 20 g Ausgangsmaterial feingepulvert in 100 ccm Alkohol + 100 ccm 50-prozentiger Kalilauge, erwärmten dann aber unter öfterem Umschütteln so lange auf dem Wasserbade, bis alles Yangonin verschwunden zu sein schien und die Mischung sich dunkel gefärbt hatte. Dann wurde Wasserdampf hindurchgeleitet. Erst ging der Alkohol über, dann ein nur schwach getrübbtes, aber intensiv nach Anisaldehyd riechendes

¹⁾ Siehe dazu auch Riedels Berichte 1908, S. XVI.

²⁾ Siehe darüber Riedels Berichte 1908, S. XXIV.

wäßriges Destillat. Es gab nach reichlichem Zusatz von Kochsalz an Äther etwa 2 g eines gelblichen Öles ab, das sich mit Semicarbazid fast augenblicklich zu einem Semicarbazon, $C_8H_8O:N.NH.CO.NH_2$, mit Phenyl-carbaminsäurehydrazid zu dem entsprechenden Phenyl-carbaminsäurehydrazon $C_8H_8O:N.NH.CO.NH.C_6H_5$ vereinigte.

Das Semicarbazon krystallisierte aus absolutem Alkohol in feinen, weißen Nadeln und schmolz bei 209°.

0.1273 g Sbst.: 0.2612 g CO_2 . — 0.1997 g Sbst.: 38.4 ccm N (18°, 749 mm).
 $C_9H_{11}O_2N_3$. Ber. C 55.92, H 5.74, N 21.76.
 Gef. » 55.96, » —, » 21.85.

Das Phenyl-carbaminsäure-hydrazon krystallisierte aus Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmp. 175—177°.

0.1303 g Sbst.: 0.3191 g CO_2 , 0.0700 g H_2O . — 0.1340 g Sbst.: 19.1 ccm N (21°, 749 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N_3$. Ber. C 66.87, H 5.62, N 15.62.
 Gef. » 66.79, » 6.01, » 16.01.

Beide Präparate stimmten außer in ihrer Zusammensetzung auch in ihren sonstigen Eigenschaften vollkommen mit frisch bereiteten Vergleichspräparaten aus Anisaldehyd überein.

Den Rückstand von der Wasserdampfdestillation neutralisierten wir nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure, filtrierten von ziemlich reichlich ausgeschiedenem braunem Harz ab und fällten durch weiteren Säurezusatz aus. Dabei erhielten wir einen voluminösen gelben Niederschlag, der sich bis auf einen geringen Harzrest in heißem Wasser löste und nach einiger Zeit in feinen, gelblichen Nadelchen wieder herauskam. Sie wurden noch einigemal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildeten dann lebhaft glänzende Nadeln, die ebenso wie synthetisch dargestellte *p*-Methoxy-zimtsäure bei 172° zu einer trüben, sich scharf bei 186° klärenden Flüssigkeit schmolzen.

0.1927 g Sbst.: 0.4754 g CO_2 , 0.1029 g H_2O .
 $C_{10}H_{10}O_3$. Ber. C 67.38, H 5.66.
 Gef. » 67.14, » 5.97.

Yangonin-chlorhydrat-Doppelverbindungen.

1. Yangonin-chlorhydrat-Eisenchlorid, $2 C_{15}H_{14}O_4, HCl, FeCl_2$:
 1 g reines Yangonin in 40 ccm Eisessig wurde mit Salzsäuregas gesättigt, wobei die ursprünglich hellgelbe Farbe der Lösung sich zu Braun vertiefte, und unter gutem Umschütteln eine filtrierte Lösung von etwa 15 g wasserhaltigem käuflichem Eisenchlorid in möglichst wenig Eisessig-Salzsäure hinzugefügt. Nach kurzer Zeit fielen reichlich gelbe Flocken aus, die sich beim Stehen in der Lösung langsam in stablblau schillernde, derbe Nadelchen ver-

wandelten. Sie wurden nach dem Auswaschen mit etwas salzsäurehaltigem Eisessig ohne weitere Reinigung analysiert und schmolzen in diesem Zustande bei 151° unter Zersetzung.

0.2303 g Sbst.: 0.4284 g CO₂, 0.0858 g H₂O. — 0.2151 g Sbst.: 0.3981 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.1667 g Sbst.: 0.1322 g AgCl¹⁾. — 0.2163 g Sbst.: 0.0237 g Fe₂O₃.

C₃₀H₂₉O₈Cl₄Fe. Ber. C 50.35, H 4.09, Cl 19.84, Fe 7.82.
Gef. » 50.73, 50.52, » 4.17, 4.13, » 19.62, » 7.66.

2. Yangonin-chlorhydrat-Goldechlorid, 2 C₁₅H₁₄O₄, HCl, AuCl₃: Aus 0.2 g Yangonin in 8 ccm Eisessig-Salzsäure mit 0.35 g Chlorgold in einigen Tropfen Eisessig. Nach halbtägigem Aufbewahren im Eisschrank war die Doppelverbindung in prächtigen gelbroten Nadeln auskrystallisiert, die sich bei 154° zersetzten.

0.2108 g Sbst.: 0.2108 g CO₂, 0.0643 g H₂O. — 0.1065 g Sbst.: 0.0242 g Au.
C₃₀H₂₉O₈Cl₄Au. Ber. C 42.04, H 3.41, Au 23.03.
Gef. » 41.83, » 3.41, » 22.77.

3. Yangonin-chlorhydrat-Platinchlorid, 2 C₁₅H₁₄O₄, H₂PtCl₆, C₂H₄O₂: Aus 0.2 g Yangonin in 8 ccm Eisessig-Salzsäure und 0.4 g Platinchlorid in Eisessig. Das Doppelsalz fiel sofort in orangefarbenen, bei 168—169° schmelzenden Kryställchen aus.

0.2094 g Sbst.: 0.2949 g CO₂, 0.0645 g H₂O. — 0.3188 g Sbst.: 0.2748 g AgCl²⁾. — 0.1761 g Sbst.: 0.0352 g Pt.

C₃₂H₃₄O₁₀Cl₆Pt. Ber. C 38.94, H 3.41, Cl 21.09, Pt 19.78.
Gef. » 38.41, » 3.45, » 21.33, » 20.02.

Yangonin und Brom.

Über die Einwirkung von Brom auf Yangonin haben wir bisher nur einige orientierende Versuche angestellt. Wir versetzten z. B. eine Lösung von 5.16 g Yangonin in 52 ccm trockenem Chloroform tropfenweise mit 3.2 g Brom. Seine Farbe verschwand fast augenblicklich, bald darauf trat lebhafte Bromwasserstoff-Entwicklung ein und nach einiger Zeit begann ein feines grünlichgelbes Pulver auszufallen. Es schmolz bei 164—165° unter lebhafter Zersetzung und gab bei der Analyse Werte, die annähernd auf ein Yangonindibromidbromhydrat, C₁₅H₁₄O₄Br₂·HBr stimmten³⁾:

0.2201 g Sbst.: 0.2902 g CO₂, 0.0544 g H₂O. — [0.1776 g Sbst.: 0.2054 g AgBr].

¹⁾ Dabei wurde das Salz durch Erwärmen mit Wasser hydrolysiert, vom Yangonin abfiltriert und im Filtrat Cl in gewohnter Weise bestimmt.

²⁾ Zur Chlor-Bestimmung bedienten wir uns der Methode von Wallach (B. 14, 753 [1881]).

³⁾ Demgemäß findet sich in dem Chloroform-Filtrat davon neben andren Produkten auch etwas unverändertes Yangonin.

nötigt, die Temperatur bis auf 150° zu steigern. Unter diesen Umständen war nach 6 Stunden alles Ausgangsmaterial verschwunden, freilich auch viel Harz gebildet, welches das Herausarbeiten reiner Präparate aus dem Reaktionsgemisch in hohem Maße erschwerte.

Der Inhalt der Bombenrohre bestand nach dem Erkalten aus einer klaren, gelben Flüssigkeit, in der ein zähes, dunkles Harz und eine gelbe, amorphe, nach dem Trocknen leicht pulverisierbare Masse schwammen. Sie wurde von dem Harz auf mechanischem Wege und durch Ausziehen mit warmem Aceton so gut wie möglich befreit und dann durch vielfaches Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure weiter gereinigt. So erhielten wir schließlich eine kleine Menge bräunlicher Nadelchen, die sich von etwa 255° an allmählich zersetzten und ebenso zusammengesetzt waren, wie der Teil des Reaktionsproduktes, der in der ammoniakalischen Flüssigkeit zurückgeblieben war. Zur Analyse wurden sie ebenso wie dieses bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.2066 g Sbst.: 0.5273 g CO₂, 0.1081 g H₂O. — 0.1188 g Sbst.: 6.3 ccm N (16°, 749 mm).

C₁₄H₁₃O₃N. Ber. C 69.10, H 5.39, N 5.76.

Gef. » 69.61, » 5.85, » 6.09.

Die von den festen Ausscheidungen abfiltrierte ammoniakalische Lösung trübte sich beim Stehen an der Luft bald wieder; eine Probe gab beim Ansäuern eine flockige Fällung, aus der sich direkt nichts Krystallisierendes gewinnen ließ. Wir fanden es nach verschiedenen andern Reinigungsversuchen schließlich am vorteilhaftesten, die ursprüngliche Lösung auf dem Wasserbade möglichst weit einzudampfen und das zurückbleibende Harz mit Ammoniakwasser auszuziehen. Aus den vereinigten Auszügen fällte verdünnte Salzsäure das rohe *α-p*-Methoxystyryl-*α,γ*-dioxypyridin als voluminösen gelben Niederschlag. Er krystallisierte aus Eisessig in wohlausgebildeten, bräunlichgelben Rhomben, die sich bereits im Schwefelsäurebade zu zersetzen begannen, aber bis 330° noch nicht wirklich geschmolzen waren.

0.1453 g Sbst.: 0.3706 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.2030 g Sbst.: 0.5135 g CO₂, 0.0969 g H₂O. — 0.2082 g Sbst.: 11.7 ccm N (18°, 739 mm). — 0.2244 g Sbst.: 12.5 ccm N (18°, 748 mm).

C₁₄H₁₃O₃N. Ber. C 69.10, H 5.39, N 5.76.

Gef. » 69.57, 68.99, » 5.21, 5.34, » 6.33, 6.37.

II. Dihydro-yangonin, C₁₅H₁₆O₄ (VIII b).

Die Hydrierung des Yangonins nach Paal gelingt am glattesten, wenn man 10 g davon in 200 ccm Eisessig löst, eine wäßrige Auf-

schlammung von 0.05 g Palladium-Kolloid hinzugefügt und mit Wasserstoff von Atmosphärendruck geschüttelt, so lange noch etwas davon aufgenommen wird. Ist die Reduktion zu Ende, so ist die ursprünglich grünlich gefärbte Flüssigkeit rein schwarz geworden. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich daraus Dihydro-yangonin mit ausgeflocktem Palladium zusammen als krystallinischer Niederschlag ab, der sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol löst und beim Erkalten in mehrere Zentimeter langen, derben, weißen Nadeln wieder herauskommt. Sie schmelzen bei 106—107° und sind ebenso schwer verbrennlich wie Yangonin.

0.2008 g Sbst.: 0.5072 g CO₂, 0.1126 g H₂O. — 0.1850 g Sbst.: 0.4682 g CO₂, 0.1017 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₄. Ber. C 69.19, H 6.20.
Gef. > 68.89, 69.02, > 6.27, 6.15.

Dihydro-yangonasäure, C₁₄H₁₆O₅ (IXb).

Wir suspendierten 5 g feingepulvertes Dihydro-yangonin in 25 ccm Alkohol + 25 ccm Kalilauge von 40° Bé., erwärmten das Ganze auf dem Wasserbade unter ständigem Umschütteln langsam bis 65° und hielten es auf dieser Temperatur, bis alles Ausgangsmaterial gelöst war. Die bräunlichgelbe Lösung überließen wir bis zum nächsten Morgen im Eisschrank der Krystallisation. Sie hatte dann reichlich farblose Blättchen von dihydro-yangonasaurem Kalium abgesetzt, die sich spielend leicht in Wasser lösten. Beim Ansäuern lieferten sie die Säure selbst als gelbliches, schnell erstarrendes Öl. Sie wurde nach dem Trocknen mit warmem Benzol aufgenommen und daraus durch Ligroin in feinen Nadeln gefällt, die bei 76—77° schmolzen und sich wenige Grade höher unter lebhafter Gasentwicklung zersetzten.

0.2007 g Sbst.: 0.4665 g CO₂, 0.1106 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₅. Ber. C 63.60, H 6.10.
Gef. > 63.39, > 6.17.

Weiterer Abbau des Dihydro-yangonins durch Alkali.

a) Anisyl-aceton und *p*-Methoxy-dihydro-zimtsäure: Den weiteren Abbau des Dihydro-yangonins durch wäßrig-alkoholische Alkalilauge nahmen wir zunächst ebenso vor, wie wir es weiter oben für Yangonin angegeben haben. Nach vollendeter Reaktion ließ sich aus der alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdampf ein schwach gelblich gefärbtes, eigenartig riechendes Öl abblasen, das ohne Vor- und Nachlauf bei 276—278° übergang und bei der Analyse Werte ergab, die am besten auf C₁₁H₁₄O₂, die Bruttoformel des Anisyl-acetons, stimmten:

0.1921 g Sbst.: 0.5183 g CO₂, 0.1425 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 74.11, H 7.92.

Gef. » 73.56, » 8.80.

In verdünntem Alkohol gelöst vereinigte es sich mit Semicarbazid leicht zu einem Semicarbazon, C₁₁H₁₄O:N.NH.CO.NH₂, weißen Nadeln vom Schmp. 173°.

0.1856 g Sbst.: 0.4166 g CO₂, 0.1260 g H₂O.

C₁₂H₁₇O₂N₂. Ber. C 61.23, H 7.28.

Gef. » 61.21, » 7.59.

Ein damit in jeder Hinsicht übereinstimmendes Produkt erhielten wir, als wir synthetisches Anisyl-aceton mit Semicarbazid zusammenbrachten. Wir hatten also in dem fraglichen Öl in der Tat dieses Keton unter den Händen. Die Ausbeute daran betrug bestenfalls etwa 30% der Theorie.

Aus dem Rückstand von der Wasserdampfdestillation krystallisierte manchmal das Kaliumsalz der bei der Spaltung entstandenen Säure beim Erkalten in silberglänzenden Blättchen aus. Salzsäure fällte aus ihrer wäßrigen Lösung wie aus den alkalischen Mutterlaugen eine krystallinische Substanz, die sich aus heißem Wasser oder sehr verdünntem Alkohol in bräunlichen Blättchen absetzte. Unter vermindertem Druck ließ sie sich unzersetzt destillieren (Sdp. 15 mm 192—194°). Das farblose Destillat erstarrte schnell zu einer weißen, bei 104—105° schmelzenden Krystallmasse.

Die Gesamtausbeute an Rohsäure aus 20 g Dihydro-yangonin betrug bis 11 g (etwa 80% der Theorie). Ihre Zusammensetzung deutete ebenso wie die ihres Amids und Anilids auf eine Verbindung C₁₀H₁₂O₃ (*p*-Methoxy-dihydro-zimtsäure).

0.1973 g Sbst. (durch Krystallisation gereinigt): 0.4792 g CO₂, 0.1239 g H₂O. — 0.1949 g Sbst. (destilliert): 0.4752 g CO₂, 0.1198 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₃. Ber. C 66.63, H 6.72.

Gef. » 66.22, 66.49, » 7.03, 6.88.

Amid und Anilid gewannen wir aus der destillierten Säure, indem wir 3.6 g davon durch gelindes Erwärmen mit 2.5 g PCl₃ in das Chlorid verwandelten und dieses mit trockenem Äther verdünnten. Die eine Hälfte der Lösung sättigten wir mit Ammoniakgas und reinigten das ausfallende Rohamid durch wiederholtes Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol. Es bildete danach weiße, glänzende Blättchen und schmolz bei 125—126°.

0.2255 g Sbst.: 16.5 ccm N (20°, 749 mm).

C₁₀H₁₃O₂N. Ber. N 7.82. Gef. N 8.10.

Aus der andren Hälfte fällten wir durch 2 g Anilin das Anilid; es krystallisierte aus verdünntem Alkohol in weißen feinen Blättchen und zarten Nadeln, die immer neben einander auftraten und beide bei 129—130° schmolzen.

0.2004 g Sbst.: 0.5541 g CO₂, 0.1262 g H₂O.

C₁₆H₁₇O₂N. Ber. C 75.25, H 6.72.

Gef. » 75.41, » 7.04.

Den endgültigen Nachweis, daß in unserer Säure *p*-Methoxydihydro-zimtsäure (IV.) vorlag, führten wir wiederum durch genauen Vergleich aller dieser aus dem Naturprodukt gewonnenen mit synthetisch dargestellten Präparaten.

b) Aceton und Malonsäure: Der Nachweis des Acetons wird bei der Aufspaltung des Dihydro-yangonins mit alkoholischer Kalilauge durch den Alkohol sehr erschwert. Wir änderten deshalb unser Verfahren folgendermaßen ab:

10 g Dihydro-yangonin wurden mit 100 ccm 10-proz. wäßriger Kalilauge am Rückflußkühler gekocht, bis alles Ausgangsmaterial verschwunden war (zwei Stunden). Dann ließen wir erkalten, schüttelten das entstandene Anisyl-aceton (1.9 g) mit Äther aus, machten schwefelsauer und destillierten Aceton und etwa vorhandene Essigsäure (aus Acetessigsäure durch »Säurespaltung«) im Dampfstrom ab, bis 200 ccm Flüssigkeit übergegangen waren. Zum Nachweis des Acetons benutzten wir nur die ersten 100 ccm. Als wir sie mit Phenyl-carbaminsäurehydrazid-chlorhydrat und Natriumacetat versetzten, schieden sich daraus nach einiger Zeit feine weiße Nadeln von Aceton-phenyl-carbaminsäure-hydrason ab, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol durch Schmelzpunkt (153—154°) und Mischprobe mit einem Vergleichspräparat leicht zu identifizieren waren.

Aus dem Rückstand von der Wasserdampfdestillation krystallisierten beim Abkühlen weiße, bei 103—104° schmelzende Blättchen von *p*-Methoxy-dihydro-zimtsäure aus. Das Filtrat davon wurde neutralisiert, eingetrocknet, mit etwas Salzsäure übergossen und wieder zur Trockne gedampft. Es blieb eine weiße Krystallmasse zurück, der wir nach dem Pulverisieren die Malonsäure durch Extraktion mit 150 ccm Äther entzogen. Da sie noch durch Spuren von *p*-Methoxydihydro-zimtsäure verunreinigt war und sich ihrer geringen Menge wegen von ihnen durch Umkrystallisieren nicht befreien ließ, verwandelten wir sie durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Essigsäure und charakterisierten diese außer durch ihre physikalischen Eigenschaften durch die Essigester-Reaktion und durch ihr Silbersalz.

0.1948 g Sbst.: 0.1250 g Ag.

$C_2H_3O_2Ag$. Ber. Ag 64.63. Gef. Ag 64.20.

Dihydro-yangonin und Ammoniak.

Anders wie Yangonin verharzt Dihydro-yangonin mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auch bei 150° fast gar nicht. Dafür wird in diesem Fall die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes durch die Anzahl der charakterisierbaren Einzelbestandteile eine recht zeitraubende Aufgabe, die wir nur z. T. gelöst haben.

Wir haben diesen Versuchen im ganzen etwa 40 g Ausgangsmaterial geopfert, die wir in Portionen von 3 g mit 15 ccm Ammoniak sechs Stunden auf 150° erhitzten. Nach dem Erkalten fanden wir in den Bombenröhren außer der wäßrigen Flüssigkeit ein braunes Öl, das bei längerem Aufbewahren größtenteils kristallisierte. Die festen Anteile wurden von den flüssig gebliebenen durch kalten Äther getrennt und durch vielfaches Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol, Abpressen auf Ton und Auswaschen mit Äther weiter gereinigt. So resultierten schließlich feine weiße Nadeln vom Schmp. 235°, die zur Analyse bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Nach ihrem Ergebnis scheint in ihnen α, ω -*p*-Methoxyphenyläthylamino-oxy-pyridin, $C_{14}H_{16}O_2N_2$ vorzuliegen, das durch geringe Mengen der zugehörigen Dioxy-Verbindung $C_{14}H_{15}O_3N$ verunreinigt ist:

0.2068 g Sbst.: 0.5238 g CO_2 , 0.1265 g H_2O . — 0.0954 g Sbst.: 0.2410 g CO_2 , 0.0582 g H_2O . — 0.1743 g Sbst.: 16.5 ccm N (18°, 741 mm). — 0.1303 g Sbst.: 11.5 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{14}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 68.81, H 6.61, N 11.48.

$C_{14}H_{15}O_3N$. » » 68.53, » 6.17, » 5.72.

Gef. » 69.06, 68.90, » 6.84, 6.82, » 10.52, 10.05.

Den Waschäther von der Reinigung dieses Produktes trockneten wir zusammen mit dem ätherischen Auszug des wäßrigen Rohrinhaltes über Kaliumcarbonat, trieben den Äther ab und destillierten den Rückstand unter vermindertem Druck. Dabei ging Anisyl-aceton über, das wir durch seinen Geruch, seinen Siedepunkt bei Atmosphärendruck und sein Semicarbazon identifizierten; im Kolben blieb etwas braune, zähflüssige Substanz, die nach einiger Zeit erstarrte, aus Äther in farblosen Blättchen vom Schmp. 125—126° kristallisierte und sich als *p*-Methoxy-dihydro-zimtsäure-amid erwies.

Der ausgeätherte wäßrige Rohrinhalt wurde durch Erwärmen vom Äther befreit und mit Salzsäure übersättigt. Dabei fielen weiße Flocken aus, die wir durch Umkristallisieren aus Essigsäure in zwei Bestandteile zerlegen konnten, einen schwerer löslichen, farblose Blätter, die um 330° schmolzen und noch nicht ganz reines α, ω -*p*-Methoxyphenyläthyl- α_1, γ -dioxy-pyridin (XIV.) zu sein schienen:

0.1450 g Sbst.: 0.3605 g CO_2 , 0.0785 g H_2O . — 0.1194 g Sbst.: 6.25 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{14}H_{15}O_3N$. Ber. C 68.53, H 6.17, N 5.72.

Gef. » 67.67, » 5.90, » 5.87,

und in den Mutterlaugen davon zurückbleibende *p*-Methoxy-dihydro-zimtsäure.

III. Anisal-dehydracetsäure, $C_{16}H_{14}O_5$ (XV.).

Wir lösten 16.8 g Dehydracetsäure zusammen mit 13.6 g Anisaldehyd in 150 ccm Alkohol und versetzten bei gewöhnlicher Temperatur ohne Rücksicht auf wieder ausgeschiedene Säure mit 7.5 g Ätznatron in 50 ccm Wasser. Die Mischung färbte sich sogleich dunkelgelb und vertiefte ihre Farbe beim Aufbewahren bis rotbraun. Nach drei Tagen verdünnten wir sie mit 300 ccm Wasser und machten salzsauer. Dabei fiel zunächst ein orangefarbenes, schnell erstarrendes Öl aus, dem sich bald reichlich farblose Nadeln von unveränderter Dehydracetsäure zugesellten. Um sie zu entfernen, kochten wir den gesamten Niederschlag wiederholt mit wenig Alkohol aus; er ließ ein dunkelgelbes Krystallpulver ungelöst zurück und schied beim Erkalten noch eine weitere geringe Menge davon ab, die rohe Anisal-dehydracetsäure, die wir durch Umkrystallisieren aus Chloroform + Alkohol leicht ganz rein erhielten. Sie krystallisiert bei schnellem Abkühlen ihrer Lösungen in lebhaft irisierenden Blättchen, bei langsamem Erkalten in orangefarbenen dicken Platten von rhombischer Begrenzung und schmilzt bei 203—204°.

0.1554 g Sbst.: 0.3810 g CO_2 , 0.0675 g H_2O . — 0.1593 g Sbst.: 0.3909 g CO_2 , 0.0694 g H_2O .

$C_{16}H_{14}O_5$. Ber. C 67.10, H 4.93.

Gef. » 66.86, 66.90, » 4.86, 4.87.

Die Ausbeute daran beträgt unter den angegebenen Bedingungen nur etwa 20% der Theorie. Sie wesentlich zu verbessern ist uns leider bisher noch nicht gelungen.

Zur Umlagerung in α -Methyl- α_1 , β -methoxystyryl- γ -pyron (XVI.) erhitzen wir 1 g Anisal-dehydracetsäure mit 10 ccm rauchender Salzsäure einmal zwei Tage lang auf 150—200°, ein zweites Mal nur drei Stunden auf 125°. Bei dem ersten Versuch bildete das Reaktionsprodukt ein festes, schwarzes, in Alkohol, Äther und Chloroform unlösliches Harz, bei dem zweiten eine rotbraune, halbfeste Masse, die sich spielend leicht in Alkohol löste, aber unverändert daraus zurückerhalten wurde und auch auf keine andre Weise zum Krystallisieren zu bringen oder sonst zu reinigen war.

Der Firma J. D. Riedel A.-G. in Berlin-Britz, deren Liberalität uns die Durchführung dieser Untersuchung ermöglichte, und Hrn. Dr. F. Boedecker, der ihrem Fortschritt ständig freundschaftlichstes Interesse entgegenbrachte und ihn auf jede Weise förderte, sei dafür hier nochmals wärmstens gedankt.