

yohimbins“ mit dem Corynanthin von Fournneau<sup>4)</sup>. Es kann aber unmöglich sowohl mit diesem als auch mit Meso-yohimbin identisch sein, denn Corynanthin ist linksdrehend, Meso-yohimbin aber rechtsdrehend. Hr. Warnat hat über seine Base in dieser Beziehung keine Angabe gemacht.

Gegen meine Auffassung des Verhältnisses von Yohimbin zu Meso-yohimbin führt Hr. Warnat an, „daß sich Meso-yohimbin aus Yohimbin durch partielle Verseifung nach der Vorschrift Spiegels nicht erhalten läßt“. Das soll wohl heißen, daß er es auf diesem Wege nicht erhalten konnte, ein negatives Ergebnis, das gegen mein positives natürlich nicht ins Gewicht fallen kann. Daß ein solches nicht ganz leicht festzustellen ist, geht schon aus meinen Angaben hervor; ich glaube gern, daß es dazu schon besonderer Übung und Vertrautheit mit den betreffenden Verbindungen bedarf. Wie leicht auf diesem Gebiete Mißerfolge eintreten, zeigt auch die Angabe von Hahn und Brandenburg (l. c.), daß sie die Anhydrierung der Yohimboasäure durch absol. Methyl- oder Äthylalkohol bis jetzt nicht bestätigen konnten, einen Vorgang, den auch Ellen Field<sup>2)</sup> in Übereinstimmung mit meinen Angaben ausführlich beschreibt.

In seinen Angaben über die Oxydation von Yohimboasäure und Yohimbin mit  $\text{KMnO}_4$  erwähnt Hr. Warnat auch eine Säure  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , die er anscheinend lediglich auf Grund dieser Zusammensetzung als „wahrscheinlich eine Indol-carbonsäure“ anspricht. Er hätte anführen können, daß ich<sup>5)</sup> auf die Bildung einer indol-ähnlichen Base, von penetrantem, fäkal-artigem Geruch, als Dampf den mit  $\text{HCl}$  befeuchteten Fichtenspan rötend, sich mit salpetriger Säure nicht färbend, hingewiesen hatte.

Es sei noch kurz auf einige Anomalien hingewiesen. So bei Warnat auf den außerordentlich großen Unterschied der Schmelzpunkte von „Dihydro-yohimboasäure“ (248—250<sup>0</sup>) und ihrem angeblichen Methylester „Dehydro-yohimbin“ (135—140<sup>0</sup>), andererseits auf den sehr geringen zwischen „Iso-yohimbin“ (240—243<sup>0</sup>) und seinem höheren Homologen „Iso-yohimbäthylin“ (238—239<sup>0</sup>); bei Hahn und Brandenburg hat das „Yohimben“, Methyl-ester der Yohimbensäure, den Schmp. 276—277<sup>0</sup> (sein  $\text{HCl}$ -Salz 234<sup>0</sup>), die zugehörige Säure aber schon 230<sup>0</sup>.

#### 435. Franz Feist und Chou Ay Chen: Nachtrag über Cyclopropen-dicarbonensäuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1926.)

Seit 1923 wurde hier mehrfach versucht, die der Cyclopropen-(I, R = H) und Methyl-cyclopropen-dicarbonensäure (I, R =  $\text{CH}_3$ ) analoge Phenyl-cyclopropen-dicarbonensäure (R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) darzustellen. Indessen führten alle für jene gangbaren Methoden zur Gewinnung der letzteren nicht zum Ziel. Die inzwischen erschienene Abhandlung von Haerdi und J. F. Thorpe<sup>1)</sup> bestätigte vollauf unsere negativen Resultate: der Phenyl-Substituent macht den Ringschluß der Drei-Kohlenstoff-Kette unmöglich. Weder die Kalispaltung von Brom-6-methyl-4-phenyl-cumalinsäure-ester<sup>2)</sup>, noch

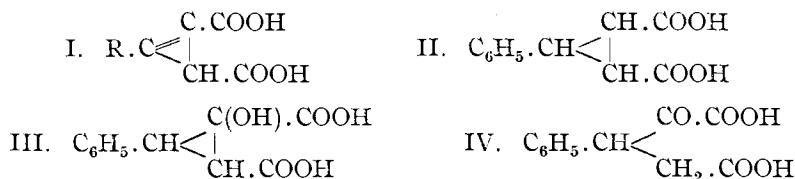
<sup>4)</sup> C. r. 148. 1770.

<sup>5)</sup> B. 38. 2829 [1905].

<sup>1)</sup> Haerdi und Thorpe, Soc. 127, 1237 [1925]; dort auch die frühere Literatur.

<sup>2)</sup> F. Feist, B. 58, 2311, Fußnote [1925]; H. Pauschardt, Dissertat., Kiel 1926.

die erstrebte Bromwasserstoff-Abspaltung aus  $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\beta$ -phenylglutarsäure-ester  $\text{COOR} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOR}$ , oder aus Phenyl-brom-glutaconsäure-estern glückte. Auch die 3-Phenyl-cyclopropan-1.2-dicarbonensäure (II) oder ihr Ester ließ durch Bro-



mieren im Dreiring und Abspaltung von Bromwasserstoff nicht die gewünschte Säure entstehen. Bei letzteren Versuchen konnten wir die von Haerdi und Thorpe in einigen Punkten ergänzen. Der Phenyl-cyclopropan-dicarbonensäure-diäthyl- oder -dimethylester (II) läßt sich schwierig und nur unvollkommen bromieren. Leichter wird die freie Säure mit Brom und Wasser in ein Monobromderivat übergeführt, worin das Brom recht fest haftet. Während Natrium-amalgam es wieder zur gesättigten brom-freien Säure (II) reduziert, ist es gegen Kalilauge sehr resistent, und nur schmelzendes Kali nimmt das Brom heraus im Tausch gegen Hydroxyl. So entsteht die Oxy-säure (III) und nicht etwa die isomere Ketonsäure (IV), denn ihr Dimethylester gibt kein Phenyl-hydraxon.

### Beschreibung der Versuche.

3-Phenyl-cyclopropan-1.2-dicarbonensäure-diäthylester — nach Buchner aus Zimtsäure-ester und Diazo-essigester dargestellt — wurde mit etwas mehr als 1 Mol. Phosphorpentachlorid in Gegenwart von etwas Eisen und Jod versetzt und bei  $180^\circ$  überschüssiges Brom zugetropft. Beim Abkühlen erstarrt die Masse, die in Äther gelöst und mit Wasser gewaschen wird. Der Äther hinterläßt ein Öl (Sdp.<sub>15</sub>  $212-230^\circ$ ), dessen Brom-Gehalt indessen noch viel zu gering ist. Haerdi und Thorpe erhielten unter gleichen Bedingungen aus dem Dimethylester ebenfalls ein Öl, welches erstarrte, aber bei Zimmer-Temperatur wieder erweichte. Die Bromierung der freien Säure mit Hilfe von Pentachlorid, Eisen und Brom ist nicht so vorteilhaft, als diejenige mit Brom und Wasser.

5 g Säure, in ca. 25 ccm Wasser bei  $50^\circ$  gelöst, läßt man mit überschüssigem Brom unter häufigem Umschütteln 12 Stdn. am Tageslicht stehen. Die bromierte Säure hat sich dann krystallisiert abgeschieden. Man verdünnt, filtriert, wäscht nach dem Trocknen mit heißem Ligroin oder Chloroform und krystallisiert aus verd. Alkohol um. Ausbeute 80%. Die Säure schmilzt bei  $226^\circ$  (Haerdi und Thorpe:  $227-228^\circ$ ) ist sehr schwer löslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Ligroin, löslich in Alkohol, Methanol, Essigester, Aceton, Eisessig.

0.1065 g Sbst.: 0.0726 g AgBr. — 0.1074 g Sbst.: 0.0716 g AgBr. — 0.1298 g Sbst.: 0.2204 g  $\text{CO}_2$ , 0.0495 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1023 g Sbst.: 0.1728 g  $\text{CO}_2$ , 0.0331 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{Br}$ . Ber. C 46.3, H 3.2, Br 28.1. Gef. C 45.9, 46.07, H 3.5, 3.6, Br 28.3, 28.5.

1 g dieser Säure, mit 10 g Natrium-amalgam (4%) reduziert, gibt nach Ansäuern, Ausäthern und Umkrystallisieren aus Alkohol die brom-freie Phenyl-cyclopropan-dicarbonensäure Perkins (II). Schmp. und Misch-

Schmp. 175°. Gegen 50-proz. alkoholische, wie 33—50-proz. wäßrige Kalilauge war die gebromte Säure bei mehrstündigem Kochen ganz unempfindlich.

### 3-Phenyl-1-oxy-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure (III).

Durch Schmelzen einer eingedampften Lösung von 2 g Bromsäure und 3 g Ätzkali im Silbertiegel (15 Min.), Ansäuern der zuvor alkalisch ausgeätherten Schmelzprodukts-Lösung und Ausäthern erhält man einen Äther-Rückstand, der beim Aufnehmen in wenig Wasser etwas unveränderte Ausgangssubstanz ungelöst läßt. Die wäßrige Lösung, mit Tierkohle gekocht, filtriert und eingedampft, gibt einen glasigen Rückstand einer in allen Lösungsmitteln leichtlöslichen, nicht umkrystallisierbaren Säure mit unscharfem Schmp. 65°. Sie gibt keine Eisenchlorid-Reaktion und kein krystallisiertes Produkt mit Phenylhydrazin.

0.0960 g Sbst.: 0.2088 g CO<sub>2</sub>, 0.0435 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 59.45, H 4.54. Gef. C 59.18, H 5.03.

Der Dimethylester wurde aus 0.5 g Säure mit 10 ccm Methylalkohol und 2 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (2 Stdn.) bereitet und siedet unter 3 mm Druck bei 210—215°.

0.1332 g Sbst.: 0.3028 g CO<sub>2</sub>, 0.0653 g H<sub>2</sub>O. — 0.1342 g Sbst.: 0.3062 g CO<sub>2</sub>, 0.0681 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 62.37, H 5.64. Gef. C 61.99, 62.32, H 5.44, 5.64.

Der Ester gibt kein Phenylhydrazon.

### 436. Hanns John: Chinolin-Derivate, VI.: Zur Kenntnis der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure.

[Aus d. Chem. Abt. d. Deutsch. Hygien. Institutes, Prag.]

(Eingegangen am 2. August 1926.)

O. Doebner und M. Gieseke<sup>1)</sup> erhielten beim Glühen der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure mit Natronkalk 2-Phenyl-chinolin, zu welchem Ergebnis auch W. Pfitzinger<sup>2)</sup> durch Destillation der genannten Säure mit Kalk gelangte.

Wird das Bariumsalz der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure trocken destilliert, tritt ebenfalls Decarboxylierung unter Bildung von 2-Phenyl-chinolin ein. Gleichzeitig aber entsteht eine Substanz, welche nicht mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin oder Semicarbazid reagiert und bei der Analyse Werte liefert, die mit den beim 2-Phenyl-chinolin gefundenen übereinstimmen, von dem sie sich jedoch durch Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheidet. Bestimmungen des Molekulargewichtes nach der ebullioskopischen Methode von E. Beckmann konnten infolge der geringen Löslichkeit dieses Stoffes vorläufig nur unter Verwendung von Nitro-benzol als Lösungsmittel durchgeführt werden. Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen nach R. Rast<sup>3)</sup> verliefen bisher ergebnislos. Die Analysen-Resultate, der hohe Schmelzpunkt, die Schwerlöslichkeit dieser Verbindung und die bei den Molekulargewichts-Bestimmungen erlangten, in dieser Beziehung zwar nicht befriedigenden, Werte deuten auf ein Di-[2-phenyl-chinoly] hin.

<sup>1)</sup> A. 242, 294 [1887].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 56, 294 [1897].

<sup>3)</sup> B. 55, 1051 [1922].