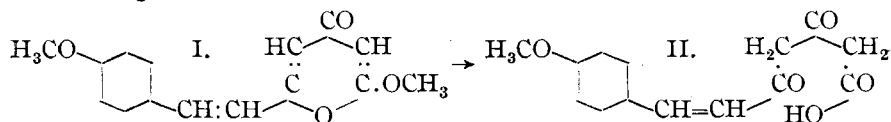


### 376. W. Borsche und C. Walter: Untersuchungen über die Bestandteile der Kawawurzel, V.<sup>1)</sup>: Synthese des Yangonols.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 22. August 1927.)

Yangonol,  $C_{13}H_{14}O_3$ , entsteht nach der schönen Untersuchung von Winzheimer<sup>2)</sup>, wenn man Yangonin,  $C_{15}H_{14}O_4$ , vorsichtig mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge verseift und die erhaltene Yangonasäure,  $C_{14}H_{14}O_5$ , durch Erhitzen für sich oder in Lösung decarboxyliert. Für Yangonin haben Borsche und Mathilde Gerhardt<sup>3)</sup> durch systematischen Abbau Formel I abgeleitet:



Danach wäre Yangonasäure aus Yangonin durch Aufspaltung des Pyronringes und Verseifung des dabei gebildeten  $\cdot CO_2CH_3$  entstanden und als 7-[*p*-Methoxy-phenyl]-3.5-dioxo- $\Delta^6$ -heptensäure (II) aufzufassen, Yangonol als das zugehörige 1.3-Diketon 1-[*p*-Methoxy-phenyl]-3.5-dioxo- $\Delta^1$ -hexen,  $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . Es müßte zu gewinnen sein, indem man *p*-Methoxy-zimtsäurechlorid mit Na-Acetessigester zu *p*-Methoxy-cinnamoyl-acetessigester,  $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2R$ , umsetzt und letzteren der Keton-Spaltung unterwirft. Wir haben diese Reaktionsfolge durchgeführt und sind so in der Tat zum Yangonol gekommen. Damit dürfte seine Konstitution bewiesen und zugleich ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Yangonin-Formel von W. Borsche und M. Gerhardt erbracht sein.

#### Beschreibung der Versuche.

##### *p*-Methoxy-zimtsäure

bereitet man besser als nach den früheren Angaben nach der Vorschrift, die Brandt und Horn<sup>4)</sup> kürzlich für die Darstellung der *m*-Methoxy-zimtsäure veröffentlicht haben: 68 g Anisaldehyd, 75 g Malonsäure, 85 ccm Pyridin und 7 ccm Piperidin werden 2 Stdn. auf dem Wasserbade,  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten in einen Überschuß verd. Salzsäure eingetrührt usw. Ausbeute auch hier 80–90% der Theorie.

##### *p*-Methoxy-zimtsäurechlorid:

17.8 g der Säure werden im Schwertkolben unter Kühlung mit 30 g Thionylchlorid übergossen und  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann destilliert man den Überschuß des Thionylchlorids ab und treibt das rohe Chlorid bei 12 mm über. Es erstarrt in der Vorlage sofort zu einer gelblichen Krystallmasse und schmilzt bei 50<sup>05)</sup>. Ausbeute etwa 18 g.

<sup>1)</sup> IV. Mitteilung: B. **60**, 1135 [1927].

<sup>2)</sup> Arch. Pharmaz. **246**, 338 [1908].

<sup>3)</sup> B. **47**, 2902 [1914].

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **115**, 374 [1927].

<sup>5)</sup> Perkin, Jahresber. Chem. **1877**, 792.

[*p*-Methoxy-cinnamoyl]-acetessigsäure-methylester,  
 $\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ .

19.6 g des Säurechlorids in 200 ccm Äther werden mit einer Aufschwemmung von 20 g Na-Acetessigsäure-methylester in 200 ccm Äther einige Stunden gekocht. Nach dem Erkalten schüttelt man die Reaktionsmasse mit einem kleinen Überschuß verd. Schwefelsäure durch und fällt nach dem Auswaschen aus der ätherischen Schicht durch Schütteln mit Kupferacetat-Lösung die Kupferverbindung des [*p*-Methoxy-cinnamoyl]-acetessigsäure-methylesters. Sie löst sich leicht in Chloroform, schwer (1 : 175) in Essigester und krystallisiert daraus in grünlichgelben Prismen vom Schmp. 196–197°.

0.0920 g Sbst. : 0.0121 g CuO. —  $(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_5)_2\text{Cu}$ . Ber. Cu 10.35. Gef. Cu 10.51.

Der freie Ester daraus löst sich leicht in Äther, Methanol und Essigester. Aus der 30-fachen Menge Petroläther vom Sdp. 70° kommt er in prächtigen, gelben, bei 80–81° schmelzenden Nadeln heraus.

0.0814 g Sbst. : 0.1944 g CO<sub>2</sub>, 0.0408 g H<sub>2</sub>O.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$ . Ber. C 65.20, H 5.84. Gef. C 65.15, H 5.61.

Yangonol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ .

1 g des Esters wird mit 5 ccm Wasser 6 Stdn. auf etwa 130° erhitzt. Dabei scheidet sich das rohe Yangonol in braunen Tropfen ab, die beim Erkalten krystallin erstarren. Aus Methanol erhält man es in gelben Blättchen vom Schmp. 93°, übereinstimmend mit einem Vergleichspräparat aus Yangonsäure, die wir dem Entgegenkommen der J. D. Riedel A.-G. verdanken.

0.0852 g Sbst. : 0.2225 g CO<sub>2</sub>, 0.0485 g H<sub>2</sub>O.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Ber. C 71.52, H 6.46. Gef. C 71.24, H 6.37.

[*p*-Methoxy-cinnamoyl]-essigsäure-methylester,  
 $\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ .

1 g [*p*-Methoxy-cinnamoyl]-acetessigsäure-methylester wird mit 20 ccm wäßrigem Ammoniak ( $d = 0.91$ ) von Zimmer-Temperatur über-gossen. Es löst sich zunächst, dann fällt der entacetylierte Ester in gelben Flocken aus, die man nach 2 Stdn. abfiltriert. Aus Methanol gelbe Blättchen vom Schmp. 84–85°, Ausbeute etwa 0.4 g.

0.0798 g Sbst. : 0.1944 g CO<sub>2</sub>, 0.0412 g H<sub>2</sub>O.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Ber. C 66.64, H 6.02. Gef. C 66.46, H 5.78.

### 377. W. Borsche, C. H. Meyer und W. Peitzsch: Untersuchungen über die Bestandteile der Kawawurzel, VI.: Die Konstitution des Methysticins.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 22. August 1927.)

Methysticin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$ , ist der am längsten bekannte, krystallisierte Bestandteil der Kawawurzel. Eine Konstitutionsformel dafür hat zuerst Pomeranz<sup>1)</sup> aufgestellt. Er glaubte beobachtet zu haben, daß es beim Erwärmen mit Alkalilauge zu Methanol und Methysticinsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5$ ,

1) Monatsh. Chem. 9, 863 [1888], 10, 783 [1889].