

[*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 CO₂, 0.0408 g H₂O.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$. 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 CO₂, 0.0485 g H₂O.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$. 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 übergossen. 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 CO₂, 0.0412 g H₂O.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$. 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.

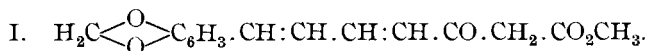
[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 22. August 1927.)

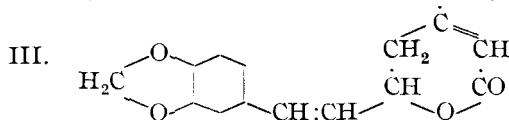
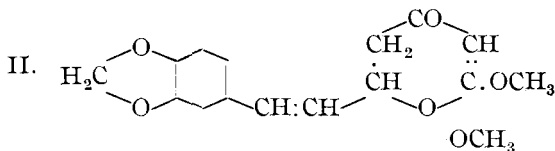
Methysticin, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$, ist der am längsten bekannte, krystallisierte Bestandteil der Kawawurzel. Eine Konstitutionsformel dafür hat zuerst Pomeranz¹⁾ aufgestellt. Er glaubte beobachtet zu haben, daß es beim Erwärmen mit Alkalilauge zu Methanol und Methysticinsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5$,

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

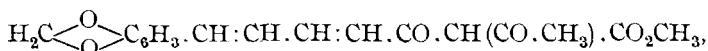
verseift wird, die ihrerseits beim Erhitzen in CO_2 und Methysticol, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$, zerfällt, und betrachtete es deshalb als Piperinoyl-essigsäure-methylester (I):



Diese Formulierung blieb unangefochten, bis Murayama und Shinozaki nachwiesen²⁾, daß Methysticin optisch aktiv ist und deshalb ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten muß. Sie entschieden sich für die der Yanganin-Formel von Borsche und Mathilde Gerhardt nachgebildete Methysticin-Formel II und legten die Formel von Pomeranz dem Iso-



methysticin, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$, bei, das sie aus Methysticin durch Umlagerung mit heißer 10-proz. Natronlauge erhalten hatten. Dieses Iso-methysticin hätte identisch sein können mit dem Allo-methysticin, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$, das Borsche, Rosenthal und C. H. Meyer³⁾ vor kurzem durch Entacetylieren von Piperinoyl-acetessigsäure-methylester:



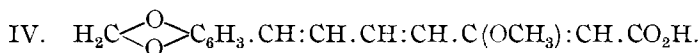
gewonnen haben. Beide erwiesen sich jedoch vollkommen verschieden voneinander. Wir haben ihre Verschiedenheit zunächst als *cis-trans*-Isomerie innerhalb des konjugierten Systems $\cdot\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot$ gedeutet. Dann hätte sie beim Absättigen der Äthylen-Bindungen mit Wasserstoff verschwinden müssen. Das geschah aber nicht. Auch Tetrahydro-isomethysticin und Tetrahydro-allomethysticin sind noch verschieden voneinander. Damit war, da die Konstitution des Allo-methysticins durch den durchsichtigen Gang seiner Synthese sichergestellt ist, die Konstitutionsformel des Iso-methysticins, wie sie Murayama und Shinozaki annehmen, zweifelhaft und der experimentellen Nachprüfung bedürftig geworden, um so mehr, als uns seine Indifferenz gegen Alkalilauge von jeher sehr auffällig gewesen war und Bedenken gegen seine Ester-Natur in uns wachgerufen hatte.

Bei dieser experimentellen Nachprüfung hat sich nun ergeben, daß Iso-methysticin kein Acetessigester ist, denn es gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion und mit Kupferacetat-Lösung keine Kupferverbindung der Enolform. Es ist überhaupt kein Ester, denn es löst sich schon bei gelindem Erwärmen unverändert in Ammoniakwasser und in Natriumcarbonat-Lösung und entwickelt beim Schmelzen ohne Verlust eines Methoxyls genau 1 Mol. CO_2 . Es könnte danach derselbe Stoff sein, den Pomeranz als „Methysticinsäure“ beschrieben hat, wenn dem nicht Pomeranz'

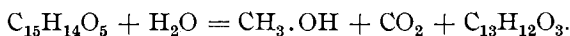
²⁾ C. 1925, II 2062.

³⁾ B. 60, 1135 [1927].

Angaben über die Zusammensetzung seiner Methysticinsäure widersprechen. Aber diese Angaben sind nicht richtig. Bei der Analyse eines Präparates von Methysticinsäure, das wir nach der Vorschrift von Pomeranz bzw. Winzheimer⁴⁾ hergestellt hatten, fanden wir, daß Methysticinsäure nicht die Bruttoformel $C_{14}H_{12}O_5$ hat, sondern $C_{15}H_{14}O_5$, daß sie noch genau soviel Methoxyl enthält, wie das Methysticin, aus dem sie gewonnen war, und daß sie wirklich nichts anderes ist als das Iso-methysticin von Murayama und Shinozaki. Im Iso-methysticin ist also kein $.CO_2CH_3$ enthalten, sondern $.CO_2H$ neben $.OCH_3$. Es kann also nur eine substituierte β -Methoxy-crotonsäure sein, 3-Methoxy-7-[methylenedioxy-phenyl]- $\Delta^{2,4,6}$ -heptatriensäure (IV):

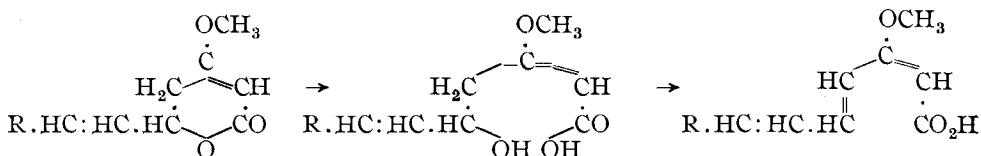


Seine Stabilitätsverhältnisse stimmen damit aufs beste überein. Denn die β -Alkoxy-crotonsäuren sind indifferent gegen Alkalilauge, werden aber durch Säuren leicht zu Alkohol, Keton und CO_2 hydrolysiert, genau wie Iso-methysticin beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren oder Essigsäure in Methanol, Methysticol und CO_2 zerfällt:



So wird ohne weiteres verständlich, weshalb es nicht gelingt, „Methysticinsäure“ mit methanolischer Salzsäure in Methysticin zurück zu verwandeln⁵⁾. Dazu ist es uns auf Grund dieser Formulierung möglich gewesen, eine Brücke vom Naturprodukt zum synthetischen Allo-methysticin zu schlagen. Wenn man nämlich Iso-methysticin mit Diazo-methan zum Methylester $CH_2O_2 : C_6H_3 . CH : CH . CH : CH . C(OCH_3) : CH . CO_2CH_3$ methyliert und letzteren vorsichtig mit Chlorwasserstoff-haltigem Alkohol digeriert, wird nur das Enol-Methoxyl angegriffen. Es bildet sich Piperinoyl-essigsäure-methylester, der in seinen Eigenschaften und Abkömmlingen völlig mit dem synthetischen Ester von Borsche, Rosenthal und C. H. Meyer übereinstimmt.

Bei dem Übergang von Methysticin in Methysticinsäure = Iso-methysticin handelt es sich also um keine Verseifung, sondern um die Isomerisation eines Dihydro- α -pyrons bzw. eines zweifach ungesättigten δ -Lactons zu einer dreifach ungesättigten Säure, die sich jedenfalls über eine zweifach ungesättigte Oxy-säure hinweg vollzieht:



Anhaltspunkte dafür, daß dabei zugleich das Methyl im Dihydro-pyron-Ring vom α -ständigen an das γ -ständige Sauerstoffatom verschoben würde, liegen bisher nicht vor. Dann ist aber die Konstitutionsformel II, die Murayama und Shinozaki dem Methysticin zuschreiben, unzutreffend und muß durch III ersetzt werden.

⁴⁾ Arch. Pharmaz. **246**, 338 [1908].

⁵⁾ Winzheimer, a. a. O.

Genau wie bei den isomeren Methysticinen liegen die Dinge augenscheinlich bei den Kawasäuren. Die Kawasäure, deren Natriumsalz beim Erwärmen von Kawaharz mit Natronlauge auskrystallisiert, und die wir in unserer IV. Mitteilung als γ -Cinnamal-acetessigsäure-methylester, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$, formulierten, wird in Wahrheit wohl ebenfalls eine β -Methoxy-crotonsäure sein, nämlich 7-Phenyl-3-methoxy- $\Delta^{2,4}$ -heptatriensäure, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C(OCH_3):CH \cdot CO_2H$. Wir werden darauf in einer unserer nächsten Mitteilungen noch ausführlicher zurückkommen.

Beschreibung der Versuche.

I. Iso-methysticin (= Methysticinsäure).

Iso-methysticin aus Methysticin: 1. nach Pomeranz bzw. Murayama und Shinozaki: 4 g Methysticin wurden mit 40 ccm 10-proz. Natronlauge 6 Stdn. am Steigrohr auf dem Wasserbade erhitzt, mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Essigsäure gefällt. Der hellgelbe, flockig-krystalline Niederschlag schmolz nach dem Trocknen bei $175-180^\circ$. Er wurde, da er sich nur sehr schwer (etwa 1:350) in siedendem Methanol löste, durch Extraktion damit in der Hülse umkrystallisiert und bildete danach hellgelbe Nadelchen, die unter Bräunung und Gasentwicklung bei $191-192^\circ$ schmolzen (reinste Präparate bei ziemlich schnellem Erhitzen, sonst bei $187-188^\circ$); Misch-Schmelzpunkt mit den nach 2. und 3. gewonnenen Präparaten unverändert. Ihre Zusammensetzung ist bereits von Murayama und Shinozaki entsprechend der Formel $C_{15}H_{14}O_5$ festgestellt.

2. nach Winzheimer: 4 g fein gepulvertes Methysticin wurden 1-mal mit 20 ccm, ein zweites Mal mit 40 ccm methanolischer *n*-Kalilauge unter häufigem Umschütteln 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur sich selbst überlassen und dann aufgearbeitet wie unter 1. Schmelzpunkt des Rohproduktes gegen 170° , des umkrystallisierten $191-192^\circ$ unt. Zers. Ausbeute 3 g, dazu etwas Methysticol aus dem essigsauren Filtrat vom Rohprodukt.

4.664 mg Sbst.: 3.852 mg AgJ. — $C_{15}H_{14}O_5$. Ber. OCH_3 11.31. Gef. OCH_3 10.91.

Eine größere Menge „technischer Methysticinsäure“, die nach diesem Verfahren gewonnen war, war uns bereits 1912 für unsere Versuche von der J. D. Riedel A.-G. gütigst zur Verfügung gestellt worden. Sie schmolz jetzt unscharf oberhalb 160° , 75 % davon ließen sich aber durch Umkrystallisieren aus Methanol auf den Schmp. 191° bis 192° bringen. Ein Präparat von Yangonäsäure, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, das unter ganz denselben äußeren Bedingungen aufbewahrt war, hatte sich in dieser Zeit vollkommen in Yangonol, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, verwandelt.

3. nach Borsche und Mathilde Gerhardt: 4 g Methysticin wurden mit einer Lösung von 0.35 g Natrium in 40 ccm Methanol $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht, erkalten gelassen und weiter verfahren wie unter 2. Schmelzpunkt des Rohproduktes oberhalb 160° , des umkrystallisierten $191-192^\circ$ unt. Zers. Ausbeute 3.4 g, daneben etwas Methysticol.

2.840 mg Sbst.: 6.829 mg CO_2 , 1.327 mg H_2O . — 4.102 mg Sbst.: 3.460 mg AgJ. $C_{15}H_{14}O_5$. Ber. C 65.68, H 5.15, OCH_3 11.31. Gef. C 65.60, H 5.23, OCH_3 11.15.

Iso-methysticin, Eigenschaften und Verhalten.

1. Ammoniumsalz: Es krystallisiert aus der hellgelben Lösung der Säure in warmem Ammoniakwasser in gelben Nadelchen, die beim Er-

hitzen dissoziieren und demgemäß wie Iso-methysticin oberhalb 180° schmelzen.

0.2100 g Sbst.: 0.0126 g NH₄. — C₁₄H₁₃O₃.CO₂(NH₄). Ber. NH₄ 6.21 Gef. NH₄ 6.00.

2. Enol-Reaktion: In einer Lösung von Iso-methysticin in Methanol oder Äthylalkohol ruft alkohol. Eisenchlorid-Lösung zunächst keine Farbenänderung hervor. Beim Aufbewahren rötet sich die Mischung nach einiger Zeit, indem .OCH₃ durch die Salzsäure der Eisenchlorid-Lösung langsam hydrolysiert wird.

3. Verhalten beim Schmelzen: Wird Iso-methysticin bis zum Aufhören der Gas-Entwicklung auf 200° erhitzt, so spaltet es, wie schon Pomeranz durch Absorption und Wägung des entweichenden Gases feststellte, fast nur CO₂ ab. Im Zersetzungsgefäß bleibt ein braunes Harz zurück, das noch fast das gesamte .OCH₃ des Ausgangsmaterials enthält und danach im wesentlichen aus 2-Methoxy-6-[methylenedioxy-phenyl]-Δ^{1,3}⁵-hexatrien, CH₂O₂:C₆H₃.CH:CH.CH:C(OCH₃):CH₂ oder dessen Polymerisationsprodukten bestehen muß.

1.1921 g Sbst.: 0.1943 g Gewichtsverlust bei 200°. — 0.2895 g Sbst. (im Zersetzungs-kölbchen des Zeisel-Apparates auf 200° erhitzt): 0.0453 g Gewichtsverlust, 0.2160 g AgJ. — 0.2004 g Sbst.: 0.0307 g Gewichtsverlust, 0.1461 g AgJ.

C₁₃H₁₄O₅. Ber. CO₂ 16.05, OCH₃ 11.31. Gef. CO₂ 16.03, 15.67, 15.35, OCH₃ 9.88, 9.64.

Die Methoxyl-Bestimmungen wurden unter Zusatz von Acetanhydrid und Phenol ausgeführt. Trotzdem gelang es nicht, die Schmelze dabei vollständig in Lösung zu bringen; sie verwandelte sich z. T. in eine spröde, schwarze Masse. Ihr Methoxylgehalt liegt also in Wirklichkeit vermutlich noch etwas über den gefundenen Werten.

4. Einwirkung von Phenyl-hydrazin in Eisessig: Methysticol-phenylhydrazon, CH₂O₂:C₆H₃.CH:CH.CH:CH.C(CH₃):N.NH.C₆H₅, scheidet sich in gelben Blättchen ab, wenn man 0.91 g Iso-methysticin in 5 ccm Eisessig mit 0.36 g Phenyl-hydrazin einige Tage sich selbst überläßt, und krystallisiert aus Methanol wie ein Vergleichspräparat aus Methysticol in weichen gelben Nadelchen vom Schmp. 155—157° (Winzheimer, a. a. O.: kanariengelbe Nadelchen vom Schmp. 154—155°).

2.848 mg Sbst.: 7.796 mg CO₂, 1.590 mg H₂O. — 3.355 mg Sbst.: 0.31 ccm N (23°, 750 mm).

C₁₉H₁₈O₂N₂. Ber. C 74.45, H 5.92, N 10.61. Gef. C 74.65, H 6.24, N 10.52.

5. Umwandlung in Methysticol, C₁₃H₁₂O₃: a) durch Eisessig (nach Winzheimer, a. a. O.): 2 g „technischer Methysticinsäure“ (s. oben) wurden mit 8 ccm Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie sich gelöst hatten, und dann noch etwa 10 Min. Aus der Lösung krystallisierte beim Anspritzen mit Wasser Methysticol in gelben Blättchen. Sie wurden unter Zusatz von Tierkohle aus Methanol umkrystallisiert und schmolzen danach bei 88—89°. Ausbeute 0.5 g, etwa 35% der theoretischen; der Rest des Ausgangsmaterials war verharzt.

b) durch verd. Salzsäure: 2 g Iso-methysticin wurden mit 80 ccm n-Salzsäure auf dem lebhaft siedenden Wasserbade erwärmt. Sie schmolzen unter lebhafter Kohlendioxyd-Entwicklung schnell zu einem dunkelgelben Öl zusammen, das beim Erkalten erstarrte und sich nach dem Umkrystallisieren als reines Methysticol vom Schmp. 88—89° erwies. Ausbeute etwa 85% der Theorie.

c) durch Wasser: 2 g Iso-methysticin ergaben, mit 8 ccm Wasser 6 Stdn. auf 130—140° erhitzt, etwa 90% d. Th. an Methysticol vom Schmp. 88—89°.

6. Reduktion zu Tetrahydro-isomethysticin, $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3$. $[\text{CH}_2]_4.\text{C}(\text{OCH}_3):\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$: 1.37 g Iso-methysticin = $\frac{1}{200}$ Mol. werden in 140 ccm Methanol suspendiert, mit einer Aufschwemmung von 0.05 g Paalschem koll. Pd versetzt und bei Zimmer-Temperatur und Atmosphärendruck mit Wasserstoff bis zur Sättigung geschüttelt. Diese ist in der Regel in $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. nach Absorption von etwa 290 ccm Wasserstoff erreicht⁶⁾, und alles Iso-methysticin in Lösung gegangen. Die Lösung wird auf etwa 30 ccm eingengt und heiß vom ausgeflockten Katalysator abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisiert beim Erkalten Tetrahydro-isomethysticin in schönen, farblosen Nadeln. Sie schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 137—138° und sind jedenfalls identisch mit der bei der gleichen Temperatur schmelzenden Tetrahydro-methysticinsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (?), von Goebel⁷⁾.

2.583 mg Sbst.: 6.110 mg CO_2 , 1.600 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Ber. C 64.73, H 6.52. Gef. C 64.53, H 6.93.

Tetrahydro-isomethysticin gibt in Methanol mit Eisenchlorid wie Iso-methysticin selbst erst nach mehrstündigem Aufbewahren eine schwache Rotfärbung. Soda-alkalische Permanganat-Lösung entfärbt es augenblicklich. Durch Erhitzen mit der 4-fachen Menge Wasser (6 Stdn. auf 130—140°) wird es in Tetrahydro-methysticol, $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$, verwandelt, ein farbloses Öl, dessen Sdp.₁₃ wir wiederum bei 183—184° fanden⁸⁾. Wir haben es außerdem durch sein bei 165—167° schmelzendes Semicarbazon identifiziert.

II. Allo-methysticin.

Über die Synthese des Allo-methysticins aus Piperinsäurechlorid und N-Acetessigsäure-methylester s. Borsche, Rosenthal und C. H. Meyer, a. a. O.⁹⁾

Feingepulvertes Allo-methysticin löst sich bei Zimmer-Temperatur schnell mit gelbbrauner Farbe in der 10-fachen Menge methanolischer *n*-Kalilauge und wird auch nach 24 Stdn. durch verd. Essigsäure unverändert wieder ausgefällt. Dagegen wird es, mit der 10-fachen Menge 10-proz. Natronlauge einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, vollkommen in ein dunkelbraunes Harz verwandelt, das von 70° an sintert, aber erst um 100° durchgeschmolzen ist. Einen einheitlichen, gut definierten Stoff konnten wir nicht daraus gewinnen.

⁶⁾ $-\text{C}(\text{OCH}_3):\text{CH}-$ scheint unter den angewandten Bedingungen kaum Wasserstoff anzulagern.

⁷⁾ Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **32**, 115 [1922].

⁸⁾ Borsche, B. **60**, 982 [1927].

⁹⁾ α -Piperinoyl-acetessigsäure-methylester, der dabei als Zwischenprodukt erhalten wird, gibt mit Wasser bei 130—140° neben Harz in einer Ausbeute von etwa 40% d. Th. Acetyl-methysticol (1-[Methylenedioxy-phenyl]-5,7-dioxo- $\Delta^{1,3}$ -octadien), $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$, aus Alkohol orangefarbene Krystalle vom Schmp. 118—119°.

2.915 mg Sbst.: 7.420 mg CO_2 , 1.495 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 69.75, H 5.46. Gef. C 69.44, H 5.70.

Sonstige Reaktionen: 1. Enol-Reaktion: Eine alkohol. Lösung von Allo-methysticin wird durch Eisenchlorid-Lösung sofort tief rotbraun gefärbt.

2. Kupferverbindung: Sie scheidet sich aus einer Lösung von Allo-methysticin in Äther oder Methanol beim Durchschütteln mit wäßriger Kupferacetat-Lösung sofort als fein krystallinischer, hellgrüner Niederschlag ab, ist unlöslich in allen in Betracht kommenden Lösungsmitteln und zersetzt sich nach vorhergehender Verfärbung gegen 220° .

0.0757 g Sbst.: 0.0100 g CuO. — $(C_{15}H_{13}O_5)_2Cu$. Ber. Cu 10.42. Gef. Cu 10.55.

3. Eisessig verändert es auch bei längerer Einwirkung nicht: 1 g Allo-methysticin, mit 4 ccm davon 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, wurde mit dem richtigen Schmp. 135° wieder zurückgewonnen.

4. Wasser zerlegt es bei 130 — 140° in CO_2 , Methanol und Methysticol vom Schmp. 88 — 89° . Ausbeute 0.3 g (Theorie 0.79 g).

5. Reduktion zu Tetrahydro-allomethysticin: 1.37 g werden feinstgепulvert bei Zimmer-Temperatur mit 250 ccm Methanol und einer Aufschwemmung von 0.05 g Paalschem kolloid. Pd in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Dabei geht das Allo-methysticin allmählich in Lösung. Nach 5—6 Stdn. ist die Wasserstoff-Aufnahme beendet; es ist dann etwas mehr als die für zwei Äthylen-Bindungen berechnete Menge davon (270—280 ccm) verbraucht. Dann wird das Methanol abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen, vom Pd abfiltriert und über $CaCl_2$ getrocknet.

Das rohe Tetrahydro-allomethysticin bildet ein gelbliches Öl, das weder beim Abkühlen noch beim Impfen mit Tetrahydro-isomethysticin erstarrt und sich bei 12 mm nicht unzersetzt destillieren läßt. Seine Lösung in Methanol färbt sich mit Eisenchlorid sofort tief rotbraun und gibt beim Durchschütteln mit Kupferacetat-Lösung einen resedagrünen Niederschlag der Cu-Verbindung. Sie löst sich leicht in Chloroform, schwieriger in Essigester und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 130° .

2.969 mg Sbst.: 6.268 mg CO_2 , 1.523 mg H_2O . — 0.0505 g Sbst.: 0.0065 g CuO. $(C_{15}H_{17}O_5)_2Cu$. Ber. C 58.20, H 5.55, Cu 10.29. Gef. C 57.60, H 5.74, Cu 10.28.

Wasser zersetzt es bei 130 — 140° unter Bildung von Tetrahydro-methysticol (Sdp.₁₃ 183 — 184° , Schmp. des Semicarbazons 165 — 167°).

III. Umwandlung von Iso-methysticin in Allo-methysticin.

Isomethysticin-methylester, $CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH$. $C(OCH_3) : CH \cdot CO_2CH_3$: 2.74 g Iso-methysticin werden mit 200 ccm Aceton übergossen und mit einer ätherischen Lösung von Diazo-methan (aus 4 g Nitroso-methylurethan) 2—3 Stdn. sich selbst überlassen. Dann destilliert man den größten Teil des Lösungsmittels ab. Aus dem Rückstand krystallisiert Isomethysticin-methylester in leuchtend gelben, dünnen Prismen vom Schmp. 162 — 164° (nach dem Umkrystallisieren aus Methanol unverändert). Ausbeute beinahe quantitativ.

3.770 mg Sbst.: 9.235 mg CO_2 , 1.930 mg H_2O . — 3.652 mg Sbst.: 5.823 mg AgJ. — 3.928 mg Sbst.: 6.340 mg AgJ.

$C_{16}H_{16}O_5$. Ber. C 66.64, H 5.60, OCH_3 21.53. Gef. C 66.82, H 5.72, OCH_3 21.07, 21.33.

Durch Alkalilauge wird der Ester in Iso-methysticin zurückverwandelt: 0.4 g davon wurden mit 20 ccm Methanol + 20 ccm 10-proz. Natronlauge bis zu völliger Lösung und dann noch $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Nach

dem Erkalten wurde essigsauer gemacht und der Niederschlag aus Aceton umkrystallisiert. Er bildete danach hellgelbe Nadelchen, die sich bei 187—188° unter Bräunung und Gas-Entwicklung verflüssigten; Misch-Schmp. mit Iso-methysticin aus Methysticin unverändert.

Durch äthylalkoholische Salzsäure wird der Ester zu Allo-methysticin hydrolysiert: 1 g davon wurde mit 20 ccm 2½-proz. alkoholischer Salzsäure 3 Stdn. bei Zimmer-Temperatur digeriert, dann auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt, bis es eben klar gelöst war, und sogleich wieder auf Zimmer-Temperatur abgekühlt. Nach einigen Minuten begannen gelbe Nadeln von Allo-methysticin auszukrystallisieren. Sie schmolzen nach 1-maligem Umkrystallisieren für sich und mit synthetischem Allo-methysticin gemischt bei 133—134° und gaben, in Aceton gelöst, beim Schütteln mit Kupferacetat-Lösung die charakteristische, gegen 220° schmelzende Cu-Verbindung dieses Stoffes.

378. E. Philippi und K. Morsch: Notiz über die Darstellung von Methyl-guanidin nach Werner-Bell.

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

(Eingegangen am 5. September 1927.)

Nach Werner-Bell¹⁾ erhält man reines Methyl-guanidin, wenn man Dicyandiamid (4.2 g) und Methyl-ammoniumchlorid (6.75 g) zusammenschmilzt und 3 Stdn. auf 180° erhitzt. Das Platinsalz des so erhaltenen Methyl-guanidins soll allerdings bei 175° schmelzen, während Schenck²⁾ 194—195° angibt. Die Werner-Bellsche Darstellungsart wurde nun in letzter Zeit von R. Kapeller³⁾ angezweifelt. Besagte Autorin behauptet, daß zwar die Reaktion ganz so, wie es Werner-Bell beschreiben, verläuft, daß man auch wie diese ein Pikrat vom Schmp. 285° erhält, daß dieses Pikrat aber ganz bestimmt nicht Methyl-guanidin-Pikrat ist, da dieses ja, längst bekannt, bei 200° schmilzt. Kapellers Analysen weisen nun annähernd auf ein Dicyandiamid-Pikrat hin, doch sagt sie selbst, daß auch dieser Körper ausgeschlossen sei, klärt die Natur ihres Produktes aber nicht auf, sondern begnügt sich mit der Feststellung, daß der Stoff, der nach dem Verfahren von Werner-Bell entsteht, jedenfalls nicht Methyl-guanidin und sein Pikrat nicht das Methyl-guanidin-Pikrat sei.

Wir haben es nun unternommen, festzustellen, was denn dann eigentlich beim Zusammenschmelzen von Dicyandiamid und Methyl-ammoniumchlorid bei 180° entstehe, und zwar haben wir zu diesem Zweck sowohl die Chloroplatinate als auch die Pikrate einer Fraktionierung unterzogen. Das Platindoppelsalz wurde in 8 Fraktionen zerlegt. Die beiden ersten, schwerst-löslichen Fraktionen, etwa 8% der Gesamtmenge betragend, erwiesen sich als fast reines Methylamin-Chloroplatinat.

1. Fraktion: 0.1312 g Sbst.: 0.0555 g Pt. — 2.520 mg Sbst.: 0.169 ccm N (26°, 712 mm). — 2. Fraktion: 0.1741 g Sbst.: 0.0712 g Pt.

$C_2H_{12}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 41.35, N 5.93. Gef. Pt 42.27, 41.24, N 7.17.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **121**, 1790.

²⁾ Arch. Pharmaz. **250**, 306.

³⁾ B. **59**, 1652 [1926].