

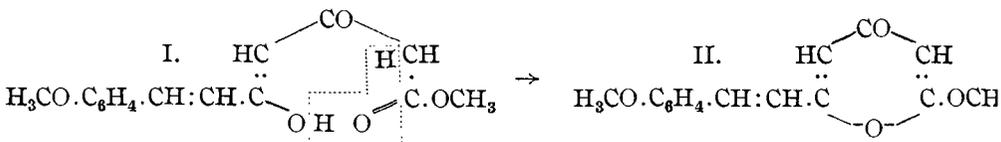
400. W. Borsche und C. K. Bodenstein: Untersuchungen über die Bestandteile der Kawawurzel, IX.: Die Synthese des Yangonins.

[Aus d. Chem. Institut der Universität Frankfurt a. M.]

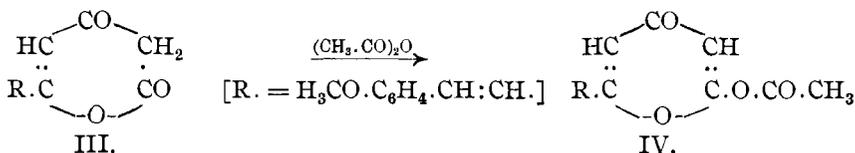
(Eingegangen am 17. August 1929.)

Von den fünf charakteristischen Inhaltsstoffen der Kawawurzel, die bisher in kristallisierter Form bekannt sind: Methysticin, $C_{15}H_{14}O_5$, Dihydro-methysticin, $C_{15}H_{16}O_5$, Kawain, $C_{14}H_{14}O_3$ ¹⁾, Dihydro-kawain, $C_{14}H_{16}O_3$, und Yangonin, $C_{15}H_{14}O_4$, schien uns das Yangonin aus verschiedenen Gründen am leichtesten der Synthese zugänglich zu sein. Die ersten Versuche dazu wurden schon von W. Borsche und Mathilde Gerhardt in unmittelbarem Anschluß an die Aufklärung seiner Konstitution unternommen²⁾. Sie sind aber ebenso erfolglos geblieben wie verschiedene spätere Anläufe, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll. Wir wollen heute nur über den Weg berichten, der uns schließlich zum Ziel geführt hat.

Yangonin (II) kann nach W. Borsche und M. Gerhardt als cyclisches Anhydrid des Yangonasäure-methylesters (I) betrachtet werden:



Hr. Michael Lewinsohn hat deshalb auf unsere Veranlassung hin Yangonin nach Winzheimer³⁾ zu Yangonasäure, $C_{14}H_{14}O_5$, hydrolysiert, diese mit Diazo-methan verestert und den Ester $C_{15}H_{16}O_5$ durch Erwärmen mit Acetanhydrid in Yangonin zurückzuverwandeln versucht. Dabei wurde aber nicht Wasser abgespalten, sondern Methanol. Es bildete sich Yangonalacton, $C_{14}H_{12}O_4$ (III) und daraus unter den Bedingungen des Versuches sogleich „Acetyl-yangonalacton“, $C_{16}H_{14}O_5$ (IV), das schon

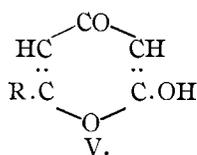


Winzheimer (a. a. O.) erhalten, aber nicht eingehender untersucht hat. Es steht zu dem gemischten Anhydrid aus Yangonasäure + Essigsäure in derselben Beziehung wie Yangonin zu Yangonasäure-methylester, d. h. es ist sozusagen das cyclische Anhydrid dieses Anhydrids und dementsprechend leicht zu entacetylieren, langsam schon durch Methanol, schneller durch verd. Alkalilauge oder Alkalicarbonat-Lösung. Winzheimer nahm an, es

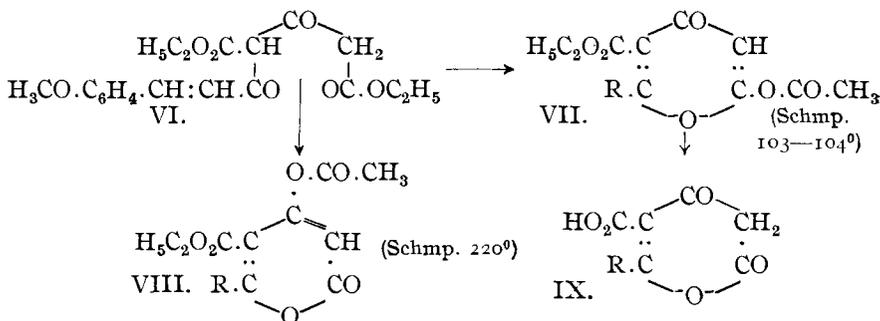
¹⁾ Das prachtvoll kristallisierende Kawain, dessen Vorkommen in der Kawawurzel sie in der VIII. Mitteilung der Reihe (B. 62, 369 [1929]) voraussagten, haben Borsche und Peitzsch inzwischen durch ein neues Aufarbeitungs-Verfahren in reichlicher Menge aus technischem Kawaharz isolieren und Dihydro-kawain daneben wenigstens als Dihydro-kawasäure nachweisen können. Ausführliche Angaben darüber folgen in einer späteren Abhandlung. ²⁾ B. 47, 2902 [1914].

³⁾ „Beiträge zur Kenntnis der Kawawurzel“, Riedels Berichte 1908, S. IX.

würde durch letztere einfach zu „Acetyl-yangonasäure, $C_{16}H_{16}O_6$ “ hydriert. Der Stoff, den er unter diesem Namen beschreibt⁴⁾, hat aber dieselben Eigenschaften, und ist in Wirklichkeit wohl auch nichts anderes gewesen, wie Yangonalacton, das sich gegen Basen wie eine ziemlich starke Säure verhält und ihn dadurch über seine wahre Natur getäuscht hat. Es löst sich nämlich glatt sogar in Natriumacetat-Lösung und zwar als α -Oxy- γ -pyron (V) und nicht als Yangonasäure. Denn es wird durch verd. Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt und läßt sich mit ätherischer Diazo-methan-Lösung oder mit Natronlauge und Dimethylsulfat zu Yangonin methylieren. Die Synthese des Yangonins war damit auf die Synthese des Yangonalactons zurückgeführt, die wir auf Grund der bei der eingehenden Beschäftigung mit diesem Stoff erworbenen Erfahrungen folgendermaßen erreicht haben: Methoxy-4-zimtsäure-chlorid wird mit Na-Aceton-



lactons zurückgeführt, die wir auf Grund der bei der eingehenden Beschäftigung mit diesem Stoff erworbenen Erfahrungen folgendermaßen erreicht haben: Methoxy-4-zimtsäure-chlorid wird mit Na-Aceton-



α , α' -dicarbonsäure-diäthylester zu γ -Carbäthoxy-yangonasäure-äthylester, $C_{19}H_{22}O_7$ (VI), umgesetzt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid verwandelt dieser sich unter Verlust von 1 Mol. Alkohol und gleichzeitiger Acetylierung in ein Gemisch zweier isomerer Acetyl-yangonalacton-carbonsäure-äthylester, $C_{19}H_{18}O_7$, von den Schmp. $104-105^\circ$ bzw. 220° (VII und VIII). Ersterer, der das Hauptprodukt der Reaktion bildet, wird durch methanolische *n*-Kalilauge bereits bei Zimmer-Temperatur glatt entacetyliert, der hochschmelzende für sich dagegen nicht⁵⁾. Er löst sich zwar ohne weiteres darin, wird aber aus der Lösung auch nach längerem Stehen beim Ansäuern unverändert wiedergewonnen. Ein ähnlicher Unterschied in der Widerstandsfähigkeit gegen Alkali findet sich auch zwischen dem bisher bekannten Acetyl-yangonalacton, das bei 133° schmilzt, und seinem von uns entdeckten Isomeren vom Schmp. $185-186^\circ$, und vor allem zwischen Yangonin und Methysticin. Yangonin, $C_{15}H_{14}O_4$, wird durch alkohol. Alkalilauge zu der um 1 CH_3 ärmeren Yangonasäure, $C_{14}H_{14}O_5$, hydrolysiert, Methysticin, $C_{15}H_{14}O_5$, dagegen nur zu der isomeren Methysticinsäure aufgespalten, die sich auch durch vielstündiges Kochen mit wäßrigem oder alkohol. Alkali nicht entmethylieren läßt. Ersteres ist ein α -methoxyliertes γ -Pyron, letzteres ein γ -methoxyliertes α -Pyron. Wir glauben deshalb annehmen zu dürfen, daß sich auch unsere

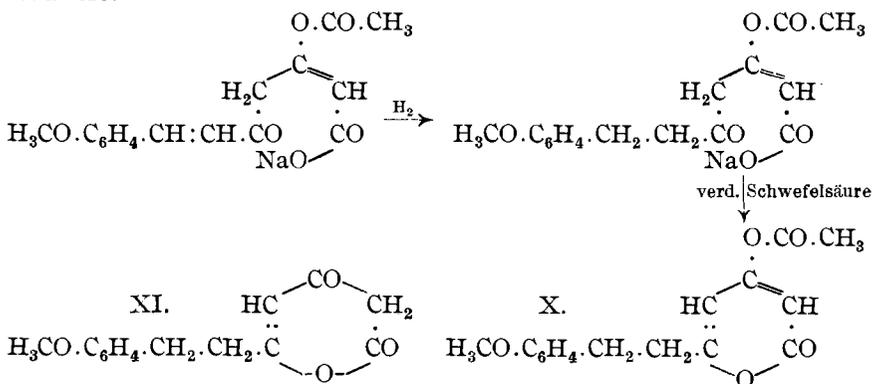
⁴⁾ Freilich, ohne seine Auffassung analytisch belegen zu können („Es sei bemerkt, daß bei der Analyse (der Acetyl-yangonasäure) gut stimmende Resultate bisher nicht erhalten wurden“; a. a. O. S. XXV. Anm.).

⁵⁾ Wohl aber als „Verunreinigung“ des tiefschmelzenden, s. unten!

beiden Acetoxy-pyron-Isomerenpaare konstitutionell in derselben Weise unterscheiden, und formulieren deshalb das Acetyl-yangonalacton vom Schmp. 133⁰⁶) und des Carbäthoxy-acetyl-yangonalacton vom Schmp. 104—105⁰ als Abkömmlinge des γ -Pyrons, das Acetyl-iso-yangonalacton vom Schmp. 185—186⁰ und das Carbäthoxy-acetyl-iso-yangonalacton vom Schmp. 220⁰ als α -Pyron-Derivate.

Es war ein wesentlicher Gewinn für den Fortschritt unserer Versuche, daß der Zeit und Material verschlingende Umweg über das reine Carbäthoxy-acetyl-yangonalacton VII sich nicht als notwendig erwies, um zur Yangonalacton-carbonsäure-3 (C₁₅H₁₂O₆, IX) zu kommen. Auch das Gemisch der beiden Isomeren lieferte beim Schütteln mit kalter methanolischer *n*-Natronlauge einheitlichen Yangonalacton-carbonsäure-3-äthylester, C₁₇H₁₆O₆, der sich durch wäßrige 2-*n*. Natronlauge leicht weiter zur Säure IX verseifen ließ. Dafür sind wir aber bei der Decarboxylierung der letzteren auf unerwartete Schwierigkeiten gestoßen, deren Überwindung uns ziemliche Mühe gekostet hat. Wir haben zunächst versucht, das Carboxyl durch Kochen mit Acetanhydrid zu entfernen, haben aber dabei ebensowenig Erfolg gehabt wie beim Erhitzen der festen oder der in Glycerin gelösten Säure über ihren bei 215⁰ liegenden Schmelzpunkt. Erst durch Eintragen der Säure in siedendes Nitro-benzol sind wir mit präparativ befriedigendem Ergebnis zum Ziel gekommen. Der Stoff C₁₄H₁₂O₄, den wir so erhielten, hat sich mit dem Yangonalacton aus Yangonin in jeder Beziehung als identisch erwiesen.

Das oben erwähnte Acetyl-iso-yangonalacton (VIII) haben wir bisher nur einmal an Stelle des gewöhnlichen Acetyl-yangonalactons aus Yangonasäure und Acetanhydrid erhalten. Der glückliche Zufall, der es uns in die Hände spielte, hat sich weder freiwillig wiederholt, noch sich durch systematische Abänderung der Versuchs-Bedingungen zur Regel machen lassen. Wir haben uns deshalb bei der Untersuchung des neuen Stoffes vorläufig einige Zurückhaltung auferlegen müssen. Charakteristisch für ihn fanden wir vor allem seine Beständigkeit gegen Alkali. Er wurde erst durch mehrstündiges Erwärmen mit 10-proz. Natronlauge zu Yangonalacton entacetyliert und, in *n*-Natronlauge gelöst, durch katalytisch erregten Wasserstoff glatt zu Acetyl-dihydro-iso-yangonalacton, C₁₆H₁₆O₅ (X), reduziert:



⁶⁾ Wir behalten den von Winzheimer geschaffenen Namen des Stoffes bei, obgleich es eigentlich richtiger wäre, das γ -Oxy- α -pyron, das den typischen Lactonring \dots O.CO enthält, als „Yangonalacton“ und das α -Oxy- γ -pyron als „Iso-yangonalacton“ zu bezeichnen.

Dagegen ergab ein Hydrierungs-Versuch mit einer Methanol-Aufschwemmung von Acetyl-yangonalacton (VII) acetyl-freies Dihydro-yangonalacton, $C_{14}H_{14}O_4$ (XI). Von den verschiedenen Möglichkeiten, die für seine Formulierung in Frage kommen, haben wir XI als richtig erwiesen, indem wir es durch Dimethylsulfat und Natronlauge in das Dihydro-yangonin von Borsche und Mathilde Gerhardt verwandelten, dessen Konstitution durch seinen Abbau zu Methoxy-4-dihydro-zimtsäure festgelegt ist⁷⁾.

Beschreibung der Versuche.

I. Yangonasäure und ihre Rückverwandlung in Yangonin. Yangonasäure, $C_{14}H_{14}O_5$.

Bei der Aufspaltung von Yangonin zu Yangonasäure hielten wir uns im allgemeinen an die Vorschrift von Winzheimer⁸⁾: 20 g des möglichst fein zerriebenen Ausgangsmaterials werden in 100 ccm Alkohol verteilt und mit 100 ccm 50-proz. Kalilauge unter ständigem Umschütteln im Wasserbade innerhalb 15 Min. auf 65° erwärmt. Dabei färbt sich die Mischung erst citronengelb, dann orange, während das Yangonin z. T. in Lösung geht. Bald darauf beginnt sich das Kaliumsalz der Yangonasäure in seidenglänzenden, gelben Blättchen abzuscheiden. Man erhält $\frac{1}{4}$ Stde. bei obiger Temperatur und läßt dann im Wasserbade erkalten. Nach 24 Stdn. kühlt man auf 0° ab und saugt ab. Dabei bleibt auf dem Filter ein Gemenge von yangonasaurem Kalium und unangegriffenem Yangonin. Man löst ersteres vorsichtig mit warmem Wasser heraus und fällt aus der eisgekühlten Lösung durch Essigsäure Yangonasäure in hellgelben Flocken, die nach dem Auswaschen und Trocknen bei 123—124° unter CO_2 -Entwicklung schmelzen. Die Ausbeute daran hängt stark vom Zerteilungsgrad des Yangonins ab. Wir erhielten gewöhnlich etwa 60% der eingesetzten Menge an Rohsäure. Ihre Eigenschaften stimmten mit den Angaben von Winzheimer überein (aus Methanol hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 126—127°, leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton, schwer in Äther), der sie auch schon analysiert hat.

0.1522 g Sbst.: 0.3590 g CO_2 , 0.0716 g H_2O . — 0.2156 g Sbst.: 0.1882 g AgJ.

$C_{14}H_{14}O_5$. Ber. C 64.10, H 5.38, OCH_3 11.52. Gef. C 64.33, H 5.26, OCH_3 11.83.

Yangonasäure-methylester, $C_{15}H_{16}O_5$ (I) (Lewinsohn): Als wir Yangonasäure in kleinen Anteilen in einen Überschuß ätherischer Diazomethan-Lösung eintrugen, löste sie sich glatt unter lebhafter N_2 -Entwicklung. Darauf zersetzten wir den Rest des Diazo-methans durch einige Tropfen Essigsäure und dampften ein. Der Rohester erstarrte beim Kratzen mit einem Glasstab schnell. Aus seiner Lösung in Äther krystallisierte er auf Zusatz von Petroläther in gelben Blättchen vom Schmp. 78.5°.

4.010 mg Sbst.: 6.860 mg AgJ. — $C_{15}H_{16}O_5$. Ber. OCH_3 22.46. Gef. OCH_3 21.90.

Acetyl-yangonalacton, $C_{16}H_{14}O_5$ (IV).

a) Aus Yangonasäure-methylester (Lewinsohn): 0.5 g des Esters wurden mit 2 ccm Acetanhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. in gelindem Sieden erhalten; nach dem Erkalten wurde in 20 ccm Wasser eingerührt und das Reaktionsprodukt nach dem Erstarren aus Essigester umkrystallisiert. Es setzte sich

⁷⁾ B. 47, 2913 [1914].

⁸⁾ a. a. O., S. XXIV.

daraus in orangeroten, lebhaft glänzenden Prismen ab und war nach Schmp. (133⁰) und Zusammensetzung Acetyl-yangonalacton.

0.1142 g Sbst.: 0.2804 g CO₂, 0.0520 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₅. Ber. C 67.11, H 4.93. Gef. C 66.96, H 5.10.

b) Aus Yangonasäure: 10 g der Säure wurden 1 Stde. mit 40 ccm Acetanhydrid gekocht. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches krystallisierte bereits ein großer Teil des Acetyl-yangonalactons in orangeroten Prismen vom richtigen Schmp. aus. Der Rest wurde aus den Mutterlaugen wie unter a) gewonnen und gereinigt. Gesamtausbeute 10 g.

Yangonalacton, C₁₄H₁₂O₄ (III), aus Acetyl-yangonalacton.

a) Durch Erhitzen mit Methanol (Lewinsohn): 1 g der Acetylverbindung wurde mit 5 ccm Methanol 6 Stdn. auf 100⁰ erhitzt. Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit in der Bombe noch klar, schied aber nach kurzer Zeit reichlich gelbe Krystalle von Yangonalacton ab, die durch ihren Schmp. bzw. Misch-Schmp. 238⁰ leicht zu identifizieren waren.

b) Durch methanolische Kalilauge: 2.86 g (0.01 Mol.) Acetyl-yangonalacton wurden 3 Stdn. bei Zimmer-Temperatur mit 50 ccm methanolischer 0.5-n. Kalilauge geschüttelt. Aus der klaren Lösung, die dabei entstanden war, fällte verd. Schwefelsäure reines Yangonalacton vom Schmp. 238⁰ als gelbes Krystallpulver.

2.690 mg Sbst.: 6.760 mg CO₂, 1.245 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O₄. Ber. C 68.85, H 4.92. Gef. C 68.61, H 5.17.

Das gleiche Ergebnis bekamen wir auch, als wir die Verseifung der Acetylverbindung mit genau 1 Mol. KOH (20 ccm methanolischer 0.5-n. Lauge) vornahmen, um zu Winzheimers „Acetyl-yangonasäure“ zu gelangen. Die Lösung blieb beim Verdünnen mit Wasser klar. Erst beim Übersättigen mit Schwefelsäure schied sie einen gelben Stoff aus, der aber nicht die Zusammensetzung C₁₆H₁₆O₆ der Acetyl-yangonasäure hatte, sondern Yangonalacton war:

2.705 mg Sbst.: 6.825 mg CO₂, 1.235 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O₄. Ber. C 68.85, H 4.92. Gef. C 68.83, H 5.11.

Yangonalacton krystallisiert aus Methanol oder Äthylalkohol bei schnellem Herauskommen in gelben Prismen, bei langsamer Abscheidung in sehr charakteristischen, derben, bräunlichgelben Keilen; beide Formen schmelzen bei 238⁰. Es löst sich auch gut in Eisessig, dagegen kaum in Essigester, Äther und Benzol. Von verd. Alkalilauge wird es leicht aufgenommen, ebenso, wenn auch langsamer, von Alkalicarbonat- und Alkaliacetat-Lösungen. Aus den Lösungen wird durch Mineralsäuren keine Yangonasäure, sondern das unveränderte Lacton gefällt.

Yangonin, C₁₅H₁₄O₅ (II), aus Yangonalacton.

a) Durch Diazo-methan: Feinst zerriebenes Lacton wurde, in überschüssiger ätherischer Diazo-methan-Lösung suspendiert, einige Stunden sich selbst überlassen. Dann filtrierten wir ab und dampften ein. Dabei blieb eine gelbe, bei 140—145⁰ schmelzende Krystallmasse zurück. Durch mehrfaches Umlösen erst aus Methanol, dann aus Aceton oder Eisessig lieferte sie leicht die charakteristischen Krystalle des Yangonins vom Schmp. 153—154⁰. Die Ausbeute daran war mäßig, da sich weder das Ausgangs-

material noch das Endprodukt des Versuchs einigermaßen reichlich in Äther lösen.

b) Durch Dimethylsulfat: 2.4 g Yangonalacton in 20 ccm 2-n. Natronlauge wurden durch kräftiges Schütteln mit 1.3 g Dimethylsulfat umgesetzt. Nach einiger Zeit begann die Mischung, gelbe Kryställchen abzuscheiden. Sie wurden nach 24 Stdn. abfiltriert (Ausbeute 1.7 g) und waren nach dem Umlösen durch Krystallform, Schmp., Misch-Schmp. und Zusammensetzung unschwer als Yangonin zu charakterisieren.

2.575 mg Sbst.: 6.575 mg CO₂, 1.300 mg H₂O. — 3.270 mg Sbst.: 5.920 mg AgJ.
C₁₅H₁₄O₄. Ber. C 69.75, H 5.47, OCH₃ 24.04. Gef. C 69.66, H 5.65, OCH₃ 23.93.

II. Synthese des Yangonalactons.

[Methoxy-4-cinnamoyl]-aceton- α , α' -dicarbonsäure-diäthylester, C₁₉H₂₂O₇ (VI), (Lewinsohn).

40.4 g Aceton-dicarbonsäure-diäthylester⁹⁾ in 500 ccm Äther wurden durch 4.6 g Na-Draht in die klar in Äther lösliche Na-Verbindung verwandelt und dann durch 5 Stdn. gelinden Kochens mit 36 g Methoxy-4-zimtsäurechlorid umgesetzt¹⁰⁾. Dabei färbte sich die Mischung lebhaft gelb. Nach dem Erkalten wurde sie im Scheidetrichter mit der berechneten Menge verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt und aus der ätherischen Schicht durch gesättigte Cu-Acetat-Lösung die Cu-Verbindung des [Methoxy-4-cinnamoyl]-aceton-dicarbonsäure-diäthylesters gefällt (Ausbeute 56 g). Ein kleiner Teil davon wurde in siedendem Chloroform gelöst und krystallisierte daraus nach Zugabe von Methanol im grünen Nadeln vom Schmp. 138—140°.

0.1233 g Sbst.: 0.0122 g CuO. — (C₁₉H₂₁O₇)₂Cu. Ber. Cu 8.09. Gef. Cu 7.90.

Der aus der Cu-Verbindung zurückgewonnene Ester setzte sich beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in derben Krystallen ab. Aus wenig Methanol krystallisierte er allmählich in dicken, schwefelgelben Prismen vom Schmp. 51—52°.

2.575 mg Sbst.: 5.965 mg CO₂, 1.440 mg H₂O. — 2.665 mg Sbst.: 6.175 mg CO₂, 1.485 mg H₂O.

C₁₉H₂₂O₇. Ber. C 62.95, H 6.12. Gef. C 63.19, 63.21, H 6.26, 6.23.

⁹⁾ Eine größere Menge davon wurde uns von Hrn. Direktor Dr. K. Schirmacher, I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst a. M., aus den Beständen seines Laboratoriums freundlichst zur Verfügung gestellt. Wir danken ihm hier nochmals wärmstens für die sehr wesentliche Förderung, die er unseren Versuchen dadurch hat angedeihen lassen.

¹⁰⁾ Über die Darstellung von *p*-Methoxy-zimtsäure s. Borsche und Walter, B. **60**, 2112 [1927]. Verwahrt man das Reaktionsgemisch nach erfolgter Umsetzung 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur, so krystallisiert etwa die Hälfte der Säure (40 g) vollkommen rein in derben, weißen Prismen vom Schmp. 169—170° aus. Aus dem Filtrat davon gewinnt man durch Abdestillieren von 40—50 ccm Pyridin und erneutes Stehenlassen weitere 15 g davon. Der Rest wird durch Einrühren in verd. Salzsäure gefällt und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Das daraus gewonnene *p*-Methoxy-cinnamoylchlorid zeigte den Sdp.₁₃ 182°.

[Methoxy-4-cinnamoyl]-aceton- α , α' -dicarbonsäure-diäthylester und Acetanhydrid: Acetyl-yangonalacton-carbonsäure-3-äthylester, $C_{19}H_{18}O_7$ (VII), und Acetyl-iso-yangonalacton-carbonsäure-3-äthylester, $C_{19}H_{18}O_7$ (VIII).

Nach einigen Vorversuchen blieben wir schließlich bei folgendem Verfahren: 10 g [Methoxy-cinnamoyl]-aceton-dicarbonsäure-ester wurden $1\frac{1}{2}$ Stdn. mit 40 g Acetanhydrid gekocht. Beim Erkalten krystallisierte daraus nach einiger Zeit ein erheblicher Teil des Esters VIII in fast reinem Zustande (Schmp. um 217°) aus. Nach einmaligem Umlösen aus Aceton bildete er orangefarbene Nadelchen vom bleibenden Schmp. 220° .

2.615 mg Sbst.: 6.090 mg CO_2 , 1.260 mg H_2O .

$C_{19}H_{18}O_7$. Ber. C 63.69, H 5.03, Gef. C 63.65, H 5.39.

Das Filtrat davon wurde durch Wasser zersetzt und das Gemisch der beiden Isomeren nach dem Erstarren durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton oder Methanol getrennt. Aus einer Lösung von 20 g in 50 ccm Aceton krystallisierte beim Erkalten 1 g von VIII, aus der Mutterlauge davon auf Zusatz von 20 ccm Methanol 8 g eines Gemenges, das in der Hauptsache aus den derben Prismen des Esters VII bestand. Durch mehrfaches Umlösen aus Methanol wurde letzterer schließlich ganz rein in mikroskopisch einheitlichen, gelben Prismen vom Schmp. $104-105^{\circ}$ erhalten.

2.540 mg Sbst.: 5.925 mg CO_2 , 1.205 mg H_2O .

$C_{19}H_{18}O_7$. Ber. C 63.69, H 5.03, Gef. C 63.64, H 5.31.

Yangonalacton-carbonsäure-3-äthylester, $C_{17}H_{16}O_6$.

3.58 g des Gemisches der beiden acetylierten Ester¹¹⁾ wurden 4 Stdn. bei Zimmer-Temperatur mit 25 ccm methanolischer *n*-Natronlauge geschüttelt. Dann wurde der auskrystallisierte Teil der Na-Verbindung des entacetylierten Esters durch Wasser-Zusatz wieder in Lösung gebracht, filtriert und mit verd. Schwefelsäure übersättigt. Der Niederschlag wog 2.6 g. Er krystallisierte aus heißem Methanol bei schneller Abkühlung in einheitlichen, orangefelben Prismen, bei langsamem Erkalten in gelbbraunen Tafeln von rhombischem Umriß. Beide Formen schmolzen bei $149-150^{\circ}$.

2.585 mg Sbst.: 6.095 mg CO_2 , 1.185 mg H_2O .

$C_{17}H_{16}O_6$. Ber. C 64.39, H 5.10, Gef. C 64.32, H 5.13.

Yangonalacton-3-carbonsäure, $C_{15}H_{12}O_6$ (IX): Wir lösten 3.16 g des Esters $C_{17}H_{16}O_6$ vom vorigen Versuch in 100 ccm 2-*n*. Natronlauge und überließen sie 48 Stdn. sich selbst. Danach wurde verdünnt, bis sich das auskrystallisierte Na-Salz wieder gelöst hatte, filtriert und angesäuert. Die Rohsäure schmolz um 190° unter Gasentwicklung. Durch Krystallisation aus Methanol erhielten wir sie in hell orangefarbenen Blättern von dolchklungen-artigem (∇) Umriß und dem Schmp. bzw. Zers.-Pkt. $212-215^{\circ}$. Ausbeute etwa 2 g.

2.595 mg Sbst.: 5.960 mg CO_2 , 1.065 mg H_2O . — 2.750 mg Sbst.: 2.180 mg AgJ.

$C_{15}H_{12}O_6$. Ber. C 62.49, H 4.20, OCH_3 10.76, Gef. C 62.66, H 4.59, OCH_3 10.48.

¹¹⁾ Wir haben den Versuch zuerst mit dem reinen Ester VII durchgeführt.

Yangonalacton, $C_{14}H_{12}O_4$ (III), aus Yangonalacton-3-carbonsäure.

Die Säure wurde in Anteilen von je 0.2 g mit 4 ccm Nitro-benzol $\frac{1}{4}$ Stde. in gelindem Sieden erhalten. Aus der erkaltenden Lösung setzte sich ein braunes, um 225⁰ schmelzendes Pulver ab, das aus Methanol sogleich in den charakteristischen, keilförmigen Krystallen des Yangonalactons herauskam. Es schmolz bei 238—239⁰ und behielt diesen Schmp. auch vermischt mit Yangonalacton, das aus Yangonin gewonnen war.

1.865 mg Sbst.: 4.700 mg CO_2 , 0.880 mg H_2O . — 2.460 mg Sbst.: 2.335 mg AgJ.

$C_{14}H_{12}O_4$. Ber. C 68.83, H 4.96, OCH_3 12.73. Gef. C 68.75, H 5.28, OCH_3 12.54.

Die Gesamtausbeute an rohem Lacton aus 0.6 g Lacton-carbonsäure betrug 0.2 g. Aus den Mutterlaugen davon trieben wir das Nitro-benzol mit Wasserdampf ab. Dem zurückbleibenden Harz konnten wir durch Erwärmen mit verd. Natronlauge noch 0.15 g stark verunreinigter Substanz vom Schmp. 90—95⁰ entziehen, die wir vorerst nicht weiter untersucht haben.

III. Über Acetyl-iso-yangonalacton und die katalytische Hydrierung der beiden Isomeren $C_{16}H_{14}O_5$.

Acetyl-iso-yangonalacton, $C_{16}H_{14}O_5$.

Aus einem Ansatz zur Darstellung von Acetyl-yangonalacton, bei dem wir 31 g Yangonasäure mit 125 g Acetanhydrid 2 Stdn. gekocht hatten, schied sich beim Erkalten ein Stoff aus, der sich schon durch seine tiefere Färbung auffällig vom Acetyl-yangonalacton unterschied und schon roh etwa 40⁰ höher als dieses schmolz. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Essigester — dabei blieb eine winzige Menge eines gegen 260⁰ schmelzenden Stoffes auf dem Filter — bildete er orangefarbene Prismen vom bleibenden Schmp. 185—186⁰, die ebenso wie des erwartete Acetyl-yangonalacton zusammengesetzt waren:

2.505 mg Sbst.: 6.175 mg CO_2 , 1.150 mg H_2O . — 4.975 mg Sbst.: 4.140 mg AgJ.

$C_{16}H_{14}O_5$. Ber. C 67.11, H 4.93, OCH_3 10.91. Gef. C 67.25, H 5.14, OCH_3 11.00.

Es ist uns trotz aller darauf verwandten Mühe bisher nicht gelungen, den Versuch mit dem gleichen Ergebnis zu wiederholen. Wir können deshalb vorläufig auch nicht sagen, welche besonderen Bedingungen erfüllt sein müssen, damit sich statt des Acetyl-yangonalactons die Isoverbindung bildet.

Yangonalacton, $C_{14}H_{12}O_4$, aus Acetyl-iso-yangonalacton: Im Gegensatz zum Acetyl-yangonalacton (VII) löste sich das neue Isomere leicht schon in wäßriger Alkalilauge. Acetyl wurde dabei nicht abgespalten. Auch nach längerem Stehen wurde aus der Lösung beim Ansäuern das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen. Erst nach 3-stdg. Kochen von 2.86 g mit 75 ccm 10-proz. Natronlauge war es entacetyliert. Wir rechneten unter diesen Umständen auf Yangonasäure oder die aus ihr durch Hydrolyse hervorgehende *p*-Methoxy-zimtsäure, erhielten aber statt dessen beim Ansäuern ein schweres, gelbes Pulver, das nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 238—239⁰ schmolz und auf Yangonalacton stimmende Analysenwerte gab:

2.670 mg Sbst.: 6.735 mg CO_2 , 1.200 mg H_2O .

$C_{14}H_{12}O_4$. Ber. C 68.83, H 4.96. Gef. C 68.82, H 5.03.

