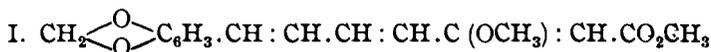


### 372. W. Borsche und B. R. Blount: Untersuchungen über die Bestandteile der Kawawurzel, XI.: Synthese der Methysticinsäure und der Kawasäure.

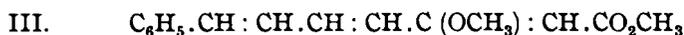
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 19. August 1930.)

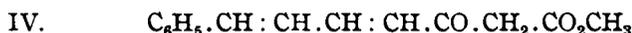
Borsche und Peitzsch haben vor einiger Zeit Methysticinsäuremethylester (I) und Kawasäure-methylester (III) durch vorsichtiges Erwärmen mit methanolischer Salzsäure zu den  $\beta$ -Ketonsäure-estern „Allo-methysticin“ (II) und „Allo-kawain“ (IV) entmethyliert:



↓



↓



und daraus geschlossen, daß Methysticinsäure und Kawasäure als die mit II und IV isomeren  $\beta$ -Methoxy-crotonsäuren aufzufassen seien<sup>1)</sup>. Auf diesem Schluß beruhen die von ihnen aufgestellten Konstitutionsformeln für Methysticin, Kawain und deren ebenfalls im Kawaharz aufgefundene Dihydro-Derivate. Es schien deshalb wünschenswert, ihn auch noch von der anderen Seite zu stützen, nämlich durch Rückverwandlung der  $\beta$ -Ketonsäure-ester II und IV, die schon vorher<sup>2)</sup> von Borsche, Rosenthal und C. H. Meyer synthetisiert worden waren, in die Methoxy-crotonsäure-ester. Borsche und Peitzsch haben sie nach dem Verfahren von v. Pechmann<sup>3)</sup> zu erreichen versucht, aber ohne befriedigenden Erfolg, weil das dabei benutzte Diazo-methan mit den Äthylen-Bindungen der Ester II und IV zu leicht unter Bildung beständiger stickstoff-haltiger Anlagerungsprodukte reagiert.

Uns ist sie jetzt überraschend glatt mit Orthokieselsäure-tetramethylester geglückt, den Helferich und Hausen<sup>4)</sup> als vorzügliches Mittel zur Gewinnung von Dimethylacetalen ungesättigter Aldehyde und Ketone erprobt und empfohlen haben. Wir hatten damit gerechnet, daß wir auch in unserem Fall zunächst solche Dimethylacetale bekommen würden, die wir dann durch vorsichtiges Erhitzen oder auf irgend einem anderen Wege in die Methoxy-crotonsäure-ester hätten überführen müssen. Wider Erwarten entstanden aber unter den von uns angewandten Bedingungen sogleich die letzteren (ob über die Acetale hinweg oder unmittelbar durch Veresterung der Enol-Form, soll noch untersucht werden). Sie stimmten in ihren Eigenschaften mit den Methylestern der aus dem Kawaharz gewonnenen Säuren vollkommen überein und lieferten bei der Verseifung mit Alkali sogleich

<sup>1)</sup> B. 60, 2113 [1927].

<sup>2)</sup> B. 28, 1627 [1895].

<sup>3)</sup> B. 60, 1135 [1927].

<sup>4)</sup> B. 57, 795 [1924].

reine Methysticinsäure und reine Kawasäure, deren Konstitution damit endgültig sichergestellt sein dürfte<sup>5)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Methysticinsäure, $C_{15}H_{14}O_5$ , aus Allo-methysticin.

Methysticinsäure-methylester aus Allo-methysticin: 0.27 g Allo-methysticin in 3 ccm Methanol wurden mit 0.3 g Orthokieselsäure-methylester und einem Tropfen chlorwasserstoff-haltigen Methanols vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einigen Minuten begannen sich die charakteristischen Nadeln des Methysticinsäure-methylesters in so reichlicher Menge abzuschneiden, daß das Gemisch dadurch schnell zu einem dünnen Brei erstarrte. Nach  $\frac{1}{4}$  Stde. wurde er auf Zimmer-Temperatur abgekühlt, abgesaugt und mit etwas Methanol und Äther ausgewaschen. Ausbeute fast theoretisch; Schmp.  $157-161^{\circ}$ , nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Methanol bleibend bei  $162-164^{\circ}$ , Misch-Schmp. mit dem Methylester der Säure aus Methysticin unverändert.

4.400 mg Subst.: 7.230 mg AgJ. —  $C_{15}H_{14}O_5$ . Ber.  $OCH_3$  21.53. Gef.  $OCH_3$  21.71.

Methysticinsäure (Iso-methysticin) aus synthetischem Methysticinsäure-ester: 0.1 g des Esters wurden mit 5 ccm Methanol und 5 ccm 10-proz. Natronlauge einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, mit 20 ccm Wasser verdünnt, filtriert und mit verd. Essigsäure gefällt. Der Niederschlag krystallisierte aus Aceton in hellgelben Nadelchen, die, für sich und mit Methysticinsäure aus dem Naturprodukt gemischt, bei  $187-188^{\circ}$  schmolzen und mit konz. Schwefelsäure eine tief purpurrot gefärbte Lösung gaben.

2.630 mg Subst.: 6.355 mg  $CO_2$ , 1.295 mg  $H_2O$ .

$C_{15}H_{14}O_5$ . Ber. C 65.68, H 5.15. Gef. C 65.90, H 5.51.

#### II. Kawasäure, $C_{14}H_{14}O_3$ , aus Allo-kawain.

Allo-kawain ( $\gamma$ -Cinnamal-acetessigsäure-methylester): Borsche, Rosenthal und C. H. Meyer haben Allo-kawain durch Spaltung von  $\alpha$ -Acetyl- $\gamma$ -cinnamal-acetessigester mit wässrigem Ammoniak bei  $60^{\circ}$  in einer Ausbeute von 40% der Theorie erhalten. Wir konnten sie beinahe auf das Doppelte erhöhen, indem wir 6 g der Acetylverbindung in 200 ccm Äther bei gewöhnlicher Temperatur 1 Stde. mit 50 ccm Ammoniak obiger Konzentration schüttelten. Dann wurde die Äther-Schicht mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkrystallisiert. Ausbeute 3.6 g. Allo-kawain vom Schmp.  $93^{\circ}$ , dazu 0.2 g aus den Mutterlaugen.

Kawasäure: 1 g Allo-kawain in 5 ccm Methanol wurde mit 1 g Orthokieselsäure-ester und einer Spur methanolischer Salzsäure  $\frac{1}{2}$  Stde. in schwachem Sieden erhalten. Danach krystallisierte beim Abkühlen und

<sup>5)</sup> Auch an der Synthese der ungesättigten Lactone, aus denen obige Säuren zuerst erhalten worden sind, wird im hiesigen Institut schon seit einer Reihe von Jahren gearbeitet. Ich möchte das im Hinblick auf einige jüngst erschienene Veröffentlichungen von anderer Seite, die sich mit der gleichen Aufgabe beschäftigen (siehe z. B. C. 1928, I 1658, 1930, I 2893), bei dieser Gelegenheit noch einmal ausdrücklich erwähnen und hoffe, meinen Mitarbeitern und mir dadurch den ungestörten Abschluß der einschlägigen Untersuchungen zu ermöglichen.  
Borsche.

Animpfen kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr aus. Die Lösung wurde mit Äther verdünnt, mit 0.5-n. Natronlauge gewaschen, getrocknet, abdestilliert und der ölige Rückstand durch 2-stdg. Kochen mit 20 ccm methanolischer *n*-Kalilauge verseift. Als wir 100 ccm Wasser hinzufügten, blieb nur wenig dunkelbraunes Harz ungelöst. Wir filtrierten es ab und fällten aus dem klaren gelben Filtrat die rohe Kawasäure. Zur Reinigung wurde sie durch 15 ccm 3-n. Natronlauge in ihr schwerlösliches und gut krystallisierendes Natriumsalz übergeführt. Die daraus regenerierte Säure bildete nach dem Waschen mit etwas Methanol, dann mit Äther ein gelbliches Pulver vom Schmp. 178–180°, nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Äther hellgelbe, langgestreckte, sechseckige Täfelchen, die für sich und mit natürlicher Kawasäure gemischt bei 186° unter Gasentwicklung schmolzen. Ausbeute 0.36 g.

2.545 mg Sbst.: 6.770 mg CO<sub>2</sub>, 1.355 mg H<sub>2</sub>O. — 7.645 mg Sbst.: 7.575 mg AgJ  
C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 73.05, H 6.09, OCH<sub>3</sub> 13.51. Gef. C 72.55, H 5.96, OCH<sub>3</sub> 13.09.

Auch aus Methanol läßt sich Kawasäure gut umkrystallisieren. Sie setzt sich daraus in schönen, gelben, rechteckigen Blättchen ab.

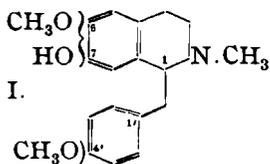
Die synthetische Säure färbte sich in Berührung mit konz. Schwefelsäure rot und löste sich dann mit rotstichig gelber Farbe. Die mehr nach Rot liegende Nuance der Lösung aus natürlicher Kawasäure dürfte auf spurenweise Verunreinigung der letzteren durch Methysticinsäure zurückzuführen sein.

### 373. Heisaburo Kondo und Zoichi Narita: Die Konstitution des Dauricins.

[Aus d. Chem. Laborat. Itsuu, Tokio.]  
(Eingegangen am 23. August 1930.)

In früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> haben wir durch oxydativen Abbau des Des-*N*-methyl-dauricins die Bildung des *m*-Hemipinsäure-anhydrides und der 4-Methoxy-3.4'-diphenyläther-1.1'-dicarbonsäure festgestellt, welche letztere erst von E. Späth<sup>2)</sup> synthetisch dargestellt wurde, und haben dem Dauricin die unten stehende Formel I zuerteilt.

Um die Stellung der phenolischen Hydroxylgruppe im Dauricin zu bestimmen, beschäftigen wir uns diesmal statt mit dem Methyl-dauricin-Jodmethylat mit dem Äthyl-dauricin-Bromäthylat (II), das durch die Einwirkung von Äthylbromid auf Dauricin dargestellt wurde. Das Äthyl-dauricin-Bromäthylat liefert, dem Hofmannschen Abbau unterworfen, über das Methin-methyljodid Dimethyl-äthyl-amin (III) und Des-*N*-äthyl-dauricin (IV) als ein amorphes Pulver. Durch Oxydation des letzteren mit acetonsicher KMnO<sub>4</sub>-Lösung entsteht die 4-Äthoxy-3.4'-diphenyläther-1.1'-dicarbonsäure (V) vom Schmp. 276–279°, deren Konstitution andererseits durch die Synthese aus der 4-Methoxy-3.4'-



<sup>1)</sup> C. 1927, II 264, 1929, II 1926.

<sup>2)</sup> B. 62, 2251 [1929]