

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 CO₂, 1.355 mg H₂O. — 7.645 mg Sbst.: 7.575 mg AgJ
C₁₄H₁₄O₃. Ber. C 73.05, H 6.09, OCH₃ 13.51. Gef. C 72.55, H 5.96, OCH₃ 13.09.

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

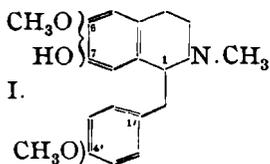
Die synthetische Säure färbte sich in Berührung mit konz. Schwefelsäure rot und löste sich dann mit rotstichig gelber Farbe. Die mehr nach Rot liegende Nuance der Lösung aus natürlicher Kawasäure dürfte auf spurenweise Verunreinigung der letzteren durch Methysticinsäure zurückzuführen sein.

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

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

In früheren Mitteilungen¹⁾ 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. Späth²⁾ synthetisch dargestellt wurde, und haben dem Dauricin die unten stehende Formel I zuerteilt.

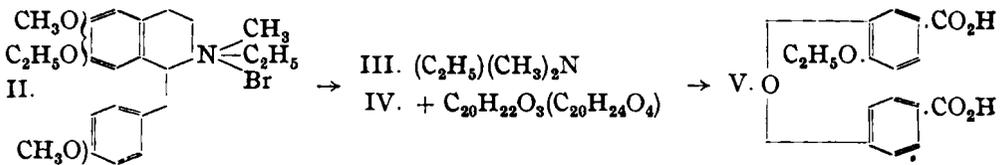
Um die Stellung der phenolischen Hydroxylgruppe im Dauricin zu bestimmen, beschäftigen wir uns diesmal statt mit dem Methyl-dauricin-Jodmethylat mit dem Äthyl-dauricin-Bromäthylat (II), das durch die Einwirkung von Äthylbromid auf Dauricin dargestellt wurde. Das Äthyl-dauricin-Bromäthylat liefert, dem 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 acetonscher KMnO₄-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'-



¹⁾ C. 1927, II 264, 1929, II 1926.

²⁾ B. 62, 2251 [1929]

diphenyläther-1,1'-dicarbonsäure bestätigt wurde. Der Reaktionsvorgang läßt sich durch die Formeln II—V wiedergeben:



Infolgedessen muß die phenolische Hydroxylgruppe im Dauricin in C_6 oder in C_7 sitzen, von denen C_7 die größere Wahrscheinlichkeit hat, da bei der Oxydation gewöhnlich C_1 leicht als CO_2 wegoxydiert wird. Wir sind daher der Ansicht, daß dem Dauricin die Konstitutionsformel VI zukommt.

Kürzlich hat Fr. Faltis³⁾ über das Dauricin seine Meinung dahin geäußert, daß es vielleicht ein doppelt so großes Molekül habe, als wir es bestimmt hatten, nämlich $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{N}_2$ mit einer Sauerstoff-Brücke. Nach unseren erneuten Mol.-Gew.-Bestimmungen nach Rast müssen wir indessen für Dauricin und Methyl-dauricin-methylmethin an den durch die Formeln $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$ und $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}$ ausgedrückten Molekulargrößen festhalten.

Was das Coclaurin⁴⁾ betrifft, so dürfte seine Konstitution mit der des Dauricins stereochemisch verknüpft sein; wir sind mit der Synthese des Dauricins beschäftigt und hoffen, dabei auch gleichzeitig diese Frage beantworten zu können.

Beschreibung der Versuche.

Äthyl-dauricin-Bromäthylat.

Wir kochten 3 g Dauricin und 0.56 g Kalihydrat in 10 g Methylalkohol zusammen mit 10 g Äthylbromid 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abdestillieren der Reagenzien und Waschen mit verd. Carbonat-Lösung entsteht ein gelbes Pulver vom Zers.-Pkt. 136—139°.

Das Platinsalz bildet bräunliche Krystalle vom Zers.-Pkt. 215—218°.
 0.2806 g Sbst.: 0.0483 g Pt. — $(\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 17.00. Gef. Pt 17.21.

α -Äthyl-dauricin-äthylmethin.

Diese Methinbase wurde durch Kochen des Äthyl-dauricin-Bromäthylats mit 20-proz. Kalilauge erhalten. Sie bildet ein gelbes Pulver aus Benzol.

0.1965 g Sbst. in 10 ccm Aceton ($l = 1$ cm): $\alpha_D^{20} = \pm 0^\circ$.

α -Äthyl-dauricin-äthylmethin-Jodmethylat.

Die Methinbase wurde in Methylalkohol-Lösung mit einem Überschuß von Methyljodid unter Rückfluß 3 Stdn. digeriert. Nach Entfernen der Reagenzien und Waschen mit Carbonat-Lösung entsteht das Jodmethylat

³⁾ B. 68, 809 [1930].

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 126, 24 [1930].

als ein gelbes Pulver vom Zers.-Pkt. 162—165°; löslich in Methyl- und Äthylalkohol.

0.2283 g Sbst.: 0.1050 g AgJ (Carius).

$C_{23}H_{31}O_3N$, CH_3J . Ber. J 24.77. Gef. J 24.86.

Spaltung des Äthyl-dauricin-äthylmethin-Jodmethylats durch Kalilauge.

Das Jodmethylat wurde in verd. alkohol. Lösung durch Zusatz von frischem Silberoxyd in das Methylhydroxyd übergeführt und dieses mit 20-proz. Kalilauge gekocht. Das abgespaltene Dimethyl-äthyl-amin wurde in verd. Salzsäure eindestilliert und als Goldsalz vom Zers.-Pkt. 234° identifiziert.

0.1221 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0582 g Au.

$C_4H_{11}N$, HCl, $AuCl_3$. Ber. Au 47.75. Gef. Au 47.66.

Oxydation des Des-*N*-äthyl-dauricins mit acetonischer $KMnO_4$ -Lösung.

Das Des-*N*-äthyl-dauricin, das bei obiger Abbaureaktion neben dem Dimethyl-äthyl-amin entsteht, scheidet sich aus der Kolbenflüssigkeit als ein gelbes Pulver ab. 6 g Des-*N*-äthyl-dauricin wurden in 300 ccm Aceton gelöst und durch tropfenweisen Zusatz von 600 ccm 2-proz. acetonischer $KMnO_4$ -Lösung unter starkem Umrühren oxydiert. Nach Entfernen des abgeschiedenen Braunsteins und des Acetons wurde die Reaktionsflüssigkeit mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther geschüttelt. Aus dem Äther-Auszug erhält man farblose Tafeln einer Säure vom Schmp. 276—279°, die zuerst über ihr Natriumsalz gereinigt und dann aus Phenol umkrystallisiert wurde. Diese krystallinische Säure hat sich durch eine Mischprobe mit der unten beschriebenen synthetischen Säure vom Schmp. 276—277° als die 4-Äthoxy-3.4'-diphenyläther-1.1'-dicarbonsäure erwiesen. Mit der 4-Methoxy-3.4'-diphenyläther-1.1'-dicarbonsäure zusammengeschmolzen, zeigt sie eine erhebliche Schmelzpunkts-Depression.

Synthese der 4-Äthoxy-3.4'-diphenyläther-1.1'-dicarbonsäure.

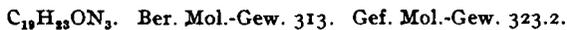
a) 4-Oxy-3.4'-diphenyläther-1.1'-dicarbonsäure: 4-Methoxy-3.4'-diphenyläther-1.1'-dicarbonsäure wurde, in wenig Phenol gelöst, mit konz. Jodwasserstoffsäure 2 Stdn. erhitzt. Nach Abdestillieren von Phenol und Jodwasserstoffsäure durch Wasserdampf wurde die entstandene 4-Oxy-3.4'-diphenyläther-1.1'-dicarbonsäure aus der Reaktionsflüssigkeit mit Äther extrahiert und aus Phenol umkrystallisiert. Sie bildet farblose Tafeln vom Schmp. 282°.

b) 4-Äthoxy-3.4'-diphenyläther-1.1'-dicarbonsäure: 0.5 g 4-Oxy-säure wurden in Methylalkohol-Lösung mit einem Überschuß an Äthylbromid unter Rückfluß 3 Stdn. gekocht. Die vom Lösungsmittel und Äthylbromid befreite Reaktionsmasse wurde in verd. Carbonat-Lösung gelöst und filtriert. Aus dem Filtrate wurde die 4-Äthoxy-säure nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure durch Äther isoliert und aus Phenol als farblose Tafeln vom Schmp. 276—277° umkrystallisiert. Als wir den gleichzeitig in geringer Menge entstandenen Äthylester, der in Carbonat-Lösung un-

löslich ist, mit alkohol. Kali-Lösung verseifen, erhielten wir daraus ebenfalls die freie Säure vom Schmp. 276—277°.

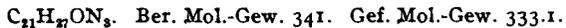
Mol.-Gew.-Bestimmung des Dauricins und des α -Methyl-dauricin-methylmethins nach Rast. 0.0161 g Dauricin in 0.1651 g Campher: $\Delta = 12^\circ$.

$$M = 400 \times 16 \times 100 / 12 \times 165 = 323.2.$$



0.0172 g α -Methyl-dauricin-methylmethin (Schmp. 108°, Prismen) in 0.1568 g Campher: $\Delta = 13^\circ$.

$$M = 400 \times 17 \times 100 / 13 \times 157 = 333.1.$$



374. W. Treibs:

Die Autoxydation des Piperitons in alkalischer Lösung.

(Eingegangen am 15. August 1930.)

Seit langem ist bekannt, daß verschiedene Chinone in wäßrig-alkalischer oder alkohol-alkalischer Lösung Sauerstoff absorbieren. Hierbei geht z. B. Benzochinon in Tannomelansäure, Phenanthrenchinon in Diphensäure über. Harries¹⁾ fand, daß das Carvon, das diesen Chinonen, falls man sie als ungesättigte Ketone auffaßt, in seinem chemischen Bau nahesteht, in wäßrig-methylalkohol. Lösung mit Barythydrat geschüttelt, Sauerstoff absorbiert, wobei neben Bariumsperoxyd in geringer Menge ein Diketon (I) festgestellt werden konnte. Er nahm an, daß ein durch Sauerstoff-Anlagerung entstandenes Mol-oxyd das Zwischenprodukt bildete. Auf Grund dieses Ergebnisses sprach Wallach²⁾ die Erwartung aus, daß sich analoge cyclische Ketone ähnlich verhalten würden (z. B. Eucarvon). Jedoch wurden weitere Ergebnisse nicht veröffentlicht, was wohl mit der weiter unten angegebenen Schwierigkeit, daß selten und nur in geringer Ausbeute definierte Produkte entstehen, zusammenhängen dürfte. In neuester Zeit stellten Weißberger und Mitarbeiter³⁾ fest, daß Ketole in alkalisch-alkohol. Lösung auf 1 Mol. Ketol 1 Mol. Sauerstoff absorbieren, wobei als erste Produkte je 1 Mol. α -Diketon und 1 Mol. H_2O_2 bzw. K_2O_2 entstehen. Dieses Ergebnis kann also in Parallele zu dem Versuch von Harries mit Carvon gesetzt werden. Das entstehende H_2O_2 bzw. K_2O_2 wirkt sekundär auf unverändertes Ketol unter oxydativer Aufspaltung zur Säure ein. Bei genügender Sauerstoff-Zufuhr erfolgt die Reaktion als Reaktion erster Ordnung.

In Verfolg des Harriesschen Befundes untersuchte ich zunächst ohne Berücksichtigung der Reaktionsprodukte eine Reihe von ungesättigten Ketonen in bezug auf ihr Vermögen, in alkalisch-alkohol. Lösung Sauerstoff aufzunehmen. Als Vergleichsstoffe wurden Chinone und Phenole herangezogen. Im Gegensatz zu dem Versuch von Harries wurde Wasser

¹⁾ B. 34, 2105 [1900].

²⁾ A. 330, 216 u. 264 [1904].

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 1929, 603; B. 62, 1944 [1929]; A. 478, 112 [1930].