

## 1.1-Bis-(4'-oxy-naphthyl)-2-oxo-acenaphthen (XVI).

3.6 g Acenaphthenchinon und 6 g  $\alpha$ -Naphthol werden mit 100 ccm Alkohol und 40 ccm konz. Salzsäure am Rückfluß-Kühler 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. gekocht. Man läßt das Gemisch dann über Nacht stehen und fällt nach dem Filtrieren mit Wasser aus. Man erhält so ein weißgelbes, amorphes Produkt, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Essigsäure, unlöslich in Ligroin. Gereinigt wird durch Auflösen in Methylalkohol und Ausfällen mit Wasser. Ausbeute fast quantitativ. Das Produkt schmilzt bei 218 $^{\circ}$  unt. Zers. Es ist leicht löslich in Alkalilaugen und gibt ein Diacetylderivat. Die Analysen des Produktes selbst zeigen wiederum Schwankungen.

Diacetylderivat (XVII): 1.4 g der Verbindung XVI werden mit 12 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich beim Zusetzen von Alkohol und Wasser quantitativ das Diacetylderivat ab. Es wird aus Alkohol umgelöst, aus dem es sich beim Erkalten mit gelblicher Farbe und in amorpher Form abscheidet. Schmp. über 192 $^{\circ}$  unt. Zers.

0.1628 g Sbst.: 0.4828 g CO $_2$ , 0.0683 g H $_2$ O. — 0.1652 g Sbst.: 0.4860 g CO $_2$ , 0.0649 g H $_2$ O.

C $_{36}$ H $_{24}$ O $_5$  (536). Ber. C 80.60, H 4.47.  
Gef. „ 80.88, 80.23, „ 4.69, 4.39.

Diese Untersuchungen sind im Laboratorium für organische Chemie der Universität Jassy, Rumänien, ausgeführt worden. Wir sprechen Hrn. Prof. Dr. Anastase Obregia auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus für seine uns im Verlauf dieser Arbeit freundlichst gewährte Unterstützung.

Jassy, 10. Oktober 1934.

### 362. Mitizo Asano und Zisaku Ohta: Zur Kenntnis der Nor-caperatsäure und Agaricinsäure.

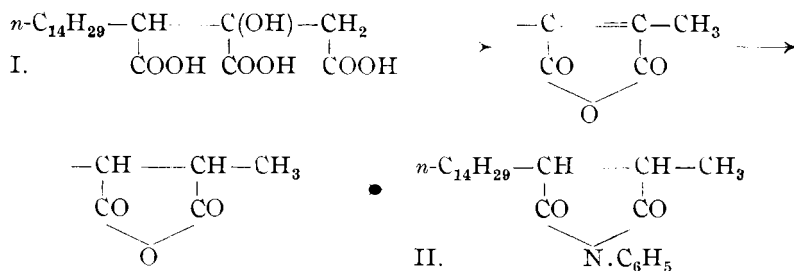
[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Medical College Kanazawa, Japan.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1934.)

Verseift man Caperatsäure<sup>1)</sup>, C $_{21}$ H $_{38}$ O $_7$ , einen Bestandteil von *Parmelia caperata*, so erhält man die Nor-caperatsäure (I), C $_{20}$ H $_{36}$ O $_7$ , die von uns<sup>2)</sup> als  $\alpha$ -*n*-Tetradecyl-citronensäure aufgefaßt wurde. Als wir das thermische Abbauprodukt der letzteren Säure mit Jodwasserstoffsäure reduzierten, ließ sich das Produkt zwar nur in amorphem Zustande gewinnen, es lieferte aber ein kristallisiertes Anilid vom Schmp. 63.5–64.5 $^{\circ}$ , das der Zusammensetzung C $_{25}$ H $_{39}$ O $_2$ N entsprach. Ging diese Umwandlung im Sinne des damals angenommenen Schemas vor sich, so mußte das Anilid das  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -*n*-tetradecyl-succinanil (II) sein:

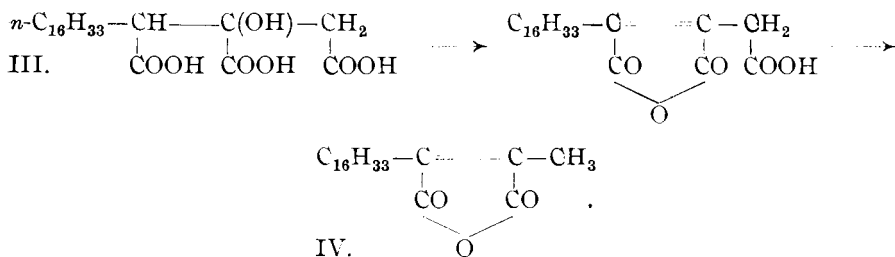
<sup>1)</sup> Hesse, Journ. prakt. Chem. [2] 58, 427–431 [1899].

<sup>2)</sup> B. 66, 1020–1023 [1933].



Um dies experimentell sicherzustellen, haben wir durch Verseifen und darauffolgendes Erhitzen des Heptadecan- $\beta, \gamma, \gamma$ -tricarbonsäureesters die  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ - $n$ -tetradecyl-bernsteinsäure dargestellt, deren Anil bei  $63.5\text{--}64.5^\circ$  schmolz und in der Mischprobe mit der Substanz  $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{N}$  aus Nor-caperatsäure keine Schmelzpunkts-Depression zeigte.

Die Agaricinsäure, ein Bestandteil des Lärchen-Schwammes, wurde von Thoms und Vogelsang<sup>3)</sup> als  $\alpha$ - $n$ -Hexadecyl-citronensäure (III) aufgeklärt und ihr thermisches Zersetzungsprodukt  $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_3$  als  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ - $n$ -hexadecyl-maleinsäure-anhydrid (IV) gekennzeichnet:



Wir haben nun die Agaricinsäure in analoger Weise wie die Nor-caperatsäure über den Schmelzpunkt erhitzt, das Spaltungsprodukt mit Jodwasserstoffsäure im Rohr erhitzt und das so erhaltene Jodid durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in eine zweibasische Säure  $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_4$  von Schmp.  $133.5$  bis  $135^\circ$  übergeführt. Das Anil  $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{N}$  der letzteren erwies sich als identisch mit dem synthetischen Anil der Methyl-hexadecyl-bernsteinsäure.

### Beschreibung der Versuche.

#### $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ - $n$ -tetradecyl-bernsteinsäure.

6 g Propan- $\alpha, \alpha, \beta$ -tricarbonsäure-ester werden im Rohr mit Natriumäthylat (0.5 g Na und 10 g absol. Alkohol) gut durchgeschüttelt, dann 7.4 g  $n$ -Tetradecyljodid zugefügt und das Gemisch 8 Stdn. auf  $130^\circ$  erhitzt. Nach dem Abkühlen verdampft man den Alkohol, äthert den Rückstand aus und destilliert den Äther ab. Verseift man die so erhaltene ölige Substanz (etwa 13.5 g) mit 100 ccm alkohol. Kali (10-proz.), so erhält man

<sup>3)</sup> A. 357, 145 [1907].

etwa 10 g einer braunen, festen Masse, die 3 Stdn. im Ölbad auf 130—140° erhitzt wurde. Das so gewonnene Säure-anhydrid wird 1 Stde. mit alkohol. Kali gekocht und dann der Alkohol abgedampft. Säuert man das Reaktionsprodukt mit Salzsäure an, so scheidet sich eine Krystallmasse ab, die aus Methanol umgelöst wird. Warzenförmige Krystalle vom Schmp. 134—136°.

6.604 mg Sbst.: 16.93 mg CO<sub>2</sub>, 6.45 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0633 g Sbst.: 3.65 ccm 0.1-n. KOH.

C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 69.45, H 11.05, Mol.-Gew. 328.3.

Gef. „ 69.92, „ 10.93, „ 346.8.

α-Methyl-α'-n-tetradecyl-succinyl-anil: 0.5 g des rohen Säure-anhydrids werden mit 2 g Anilin 8 Stdn. auf 160—170° erhitzt. Die neutrale Substanz wird aus Methanol umgelöst. Blättchen vom Schmp. 63.5—64.5°. Eine Mischprobe mit dem Anil aus Nor-caperatsäure (Schmp. 63.5—64.5°) zeigte keine Schmelzpunkts-Depression.

6.44 mg Sbst.: 18.411 mg CO<sub>2</sub>, 5.86 mg H<sub>2</sub>O. — 3.883 mg Sbst.: 0.126 ccm N (17.9°, 767.6 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>39</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 77.86, H 10.20, N 3.64.

Gef. „ 77.97, „ 10.18, „ 3.70.

#### Thermische Spaltung der Agaricinsäure.

5 g Agaricinsäure werden im Ölbad 8 Stdn. auf 155—160° erhitzt. Das bräunliche Spaltungsprodukt schmilzt gegen 35—39° und läßt sich auch durch mehrmaliges Umlösen nicht reinigen. Es wird deshalb direkt mit der 3-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (*d* = 1.7) 7 Stdn. im Rohr auf 170—180° erhitzt. Das Produkt wird mit Thiosulfat-Lösung entjodet und mittels Zinks und Salzsäure reduziert. Löst man die so erhaltene Säure aus Methanol um, so gewinnt man weiße, warzenförmige Krystalle vom Schmp. 133.5—135°. Mischprobe mit Methyl-hexadecyl-bernsteinsäure (s. u.) ohne Depression. Beim 8-stdg. Erhitzen mit der 5-fachen Menge Anilin im Rohr auf 200° bilden sich Blättchen (aus Methanol) vom Schmp. 67.5—69.5°. Der Misch-Schmp. mit Methyl-hexadecyl-succinyl-anil (s. u.) wird nicht erniedrigt.

4.57 mg Sbst.: 13.07 mg CO<sub>2</sub>, 4.24 mg H<sub>2</sub>O. — 2.775 mg Sbst.: 0.082 ccm N (12°, 760 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 78.38, H 10.48, N 3.39.

Gef. „ 78.00, „ 10.38, „ 3.43.

#### α-Methyl-α'-n-hexadecyl-bernsteinsäure.

0.9 g Natrium werden in 10 g absol. Alkohol im Rohr gelöst und nach dem Erkalten 10 g Propan-α, α, β-tricarbonsäure-ester und 13.6 g Cetyljodid zugegeben. Man erhitzt dann 8 Stdn. auf 130°, verseift das Produkt (18 g) mittels alkohol. Kalis und erhitzt die Säure 3 Stdn. auf 140°. Wird das erhaltene Säure-anhydrid mit alkohol. Kali gekocht, so bilden sich weiße, warzenförmige Krystalle vom Schmp. 133.5—135° (aus Methanol).

5.69 mg Sbst.: 14.75 mg CO<sub>2</sub>, 5.71 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.73, H 11.31.

Gef. „ 70.70, „ 11.23.

$\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -*n*-hexadecyl-succinanil bildet sich bei 8-stdg. Erhitzen des Säure-anhydrids mit Anilin auf 160–170°; weiße Blättchen vom Schmp. 67.5–69.5° (aus Methanol).

5.587 mg Sbst.: 15.975 mg CO<sub>2</sub>, 5.286 mg H<sub>2</sub>O. — 1.812 mg Sbst.: 0.055 ccm N (18°, 766 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 78.38, H 10.48, N 3.39.

Gef. „ 77.98, „ 10.59, „ 3.45.

Der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Naturwissenschaften (Nippon-Gakuzyutu-Sinkokwai) sind wir für die finanzielle Unterstützung zu ergebenstem Dank verpflichtet.

### 363. A. Orechoff und S. Norkina: Über die Alkaloide von *Anabasis aphylla*, X. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die Reduktion des Aphyllidins.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau.]  
(Eingegangen am 16. Oktober 1934.)

In einer vor etwa 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Jahren erschienenen Arbeit hat der eine von uns mit G. Menschikoff<sup>2)</sup> unter dem Namen Aphyllidin eine schön krystallisierte Base von der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O beschrieben, die aus dem hochsiedenden Anteil der Alkaloide von *Anabasis aphylla* isoliert wurde.

Wir haben uns seitdem mit diesem Alkaloid näher beschäftigt, wobei es zunächst angebracht war, es etwas besser zu charakterisieren. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Salze dargestellt, von denen das Chlorhydrat und das Perchlorat sich durch gutes Krystallisationsvermögen auszeichnen. Da die Reinigung des Aphyllidins durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther ziemlich verlustreich war, haben wir uns zu diesem Zweck des schwerlöslichen Perchlorats bedient. Die aus dem reinen Salz regenerierte Base besaß einen nicht unbeträchtlich höheren Schmp. (112–113°) als früher angegeben (100–103°), während ihr spez. Drehungsvermögen beträchtlich geringer gefunden wurde ( $[\alpha]_D = +6.5^\circ$ , statt  $+27.5^\circ$ ). Unsere früheren Präparate scheinen demnach eine geringe Beimengung einer stark rechtsdrehenden Base enthalten zu haben. Die älteren Angaben seien hiermit richtiggestellt. Der Sicherheit halber haben wir das so gereinigte Aphyllidin nochmals analysiert; die erhaltenen Zahlen stimmen vorzüglich mit der angenommenen Formel C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O überein.

Das reine Aphyllidin besitzt ausgesprochen ungesättigten Charakter: es entfärbt Permanganat in schwefelsaurer Lösung momentan und in beträchtlicher Menge und addiert in Chloroform-Lösung augenblicklich Brom. Das dabei entstehende Dibromid ist aber unbeständig und spaltet spontan 1 Mol. Bromwasserstoff ab, unter Bildung des schön krystallisierten Bromhydrats eines Monobrom-aphyllidins. Letzteres konnte auch als freie Base in gut krystallisiertem Zustande gewonnen werden. Dieses Monobrom-Derivat ist auffallend beständig: weder durch Alkalien, noch durch saure und katalytische Reduktionsmittel läßt sich das Brom abspalten.

Ein ganz besonderes Interesse hatte für uns das Studium der Hydrierung des Aphyllidins, da sie zu einer Base C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O führen mußte, die viel-

<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: B. 67, 1398 [1934].

<sup>2)</sup> Orechoff u. Menschikoff, B. 65, 234 [1932].