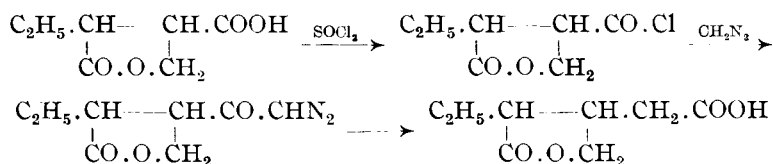


168. N. A. Preobraschenski, A. M. Poljakowa und W. A. Preobraschenski: Über die Alkaloide der Jaborandi-Blätter, VIII. Mitteil.: Die Synthese der *d*-Homo-pilopsäure.

[Aus d. „Lasyn“-Institut d. Akad. d. Wissensch. d. U. d. S. S. R. für Erforschung d. pflanzl. u. tier. Stoffe.]

(Eingegangen am 14. März 1935.)

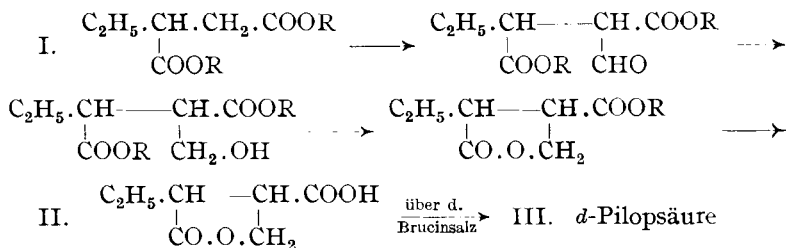
Wie aus der VI. Abhandlung dieser Reihe<sup>1)</sup> zu ersehen ist, gestaltet sich die Synthese der *racem.* Homo-pilopsäure infolge der stattfindenden räumlichen Umgruppierungen sehr schwierig. Aus diesem Grunde wurde für die Gewinnung der *d*-Homo-pilopsäure ein ganz neuer Weg gewählt, der zu einem positiven Ergebnis geführt hat, nämlich: die optisch aktive *d*-Pilopsäure wurde über ihr Chlorid in das [Diazo-methyl]-*d*-pilopyl-keton<sup>2)</sup> umgewandelt, das dann nach F. Arndt und B. Eistert<sup>3)</sup> in *d*-Homo-pilopsäure übergeführt wurde:



Bei diesem Prozeß finden nirgends räumliche Umgruppierungen statt, nicht einmal im letzten Stadium.

Die synthetische *d*-Homo-pilopsäure wurde zwecks Identifizierung mit der natürlichen *d*-Homo-pilopsäure über das Chlorid und das Diazo-keton in das Chlormethyl-*d*-homopilopyl-keton übergeführt, das sich identisch erwies mit dem aus Pilocarpin dargestellten Chlormethyl-*d*-homopilopyl-keton. Hierzu wurde Pilocarpin der Einwirkung von Ozon nach Langenbeck<sup>4)</sup> ausgesetzt und das erhaltene *d*-Homopilopsäure-methylamid zur Säure verseift. Wie bereits früher<sup>5)</sup> mitgeteilt wurde, diente das Chlormethyl-*d*-homopilopyl-keton als Ausgangsmaterial bei der Synthese des mit dem natürlichen identischen Pilocarpins.

Es ist also durch die in der vorliegenden Arbeit verwirklichte *d*-Homo-pilopsäure-Synthese die vollständige Synthese des Alkaloids Pilocarpin nach folgendem Schema abgeschlossen:



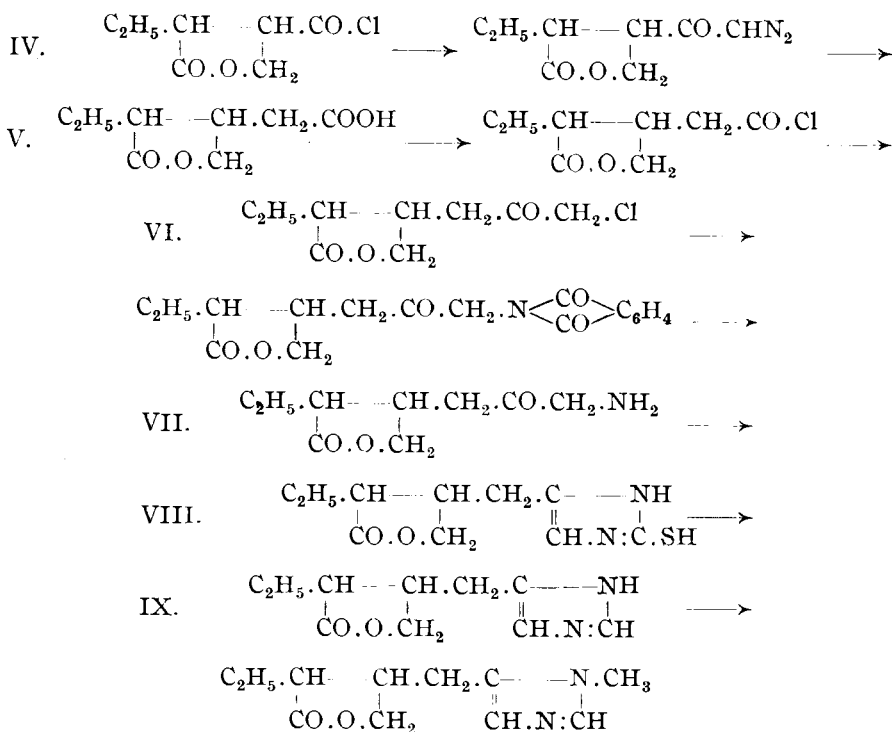
<sup>1)</sup> B. 68, 844 [1935].

<sup>2)</sup> vergl. B. 66, 1541—1545 [1933].

<sup>3)</sup> B. 68, 200—208 [1935].

<sup>4)</sup> B. 57, 2072 [1924].

<sup>5)</sup> B. 66, 1536 [1933].



### Beschreibung der Versuche.

*d*-Pilopsäure-chlorid (IV). 1.5 g *d*-Pilopsäure (Schmp. 121.2 bis 122.2°;  $[\alpha]_D^{18} = +54.60'$ ) wurden mit überschüssigem Thionylchlorid gemischt und 5 Stdn. auf 35—40° erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Thionylchlorid abdestilliert, der Rückstand mehrere Male mit trockenem Benzol versetzt und letzteres dann jedesmal wieder abdestilliert. Das *d*-Pilopsäure-chlorid ist ein schwach grünliches, charakteristisch riechendes, in Äther und Benzol leicht lösliches Öl. Die Ausbeute ist quantitativ. Eine Vakuum-Destillation wurde unterlassen.

Diazomethyl-*d*-pilopyl-*keton*: Die aus 10 ccm Nitroso-methylurethan erhaltene ätherische Diazo-methan-Lösung wurde unter Kühlung mit einer ätherischen Lösung von *d*-Pilopsäure-chlorid versetzt und die Lösung über Nacht im Kältegemisch stehen gelassen. Dann wurden die ausgefallenen Diazo-*keton*-Krystalle abgesogen und aus Benzol umkrystallisiert: Schmp. 106—108°. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Schwach gelbliche Krystalle.

*d*-Homo-pilopsäure (V): 0.97 g Diazomethyl-*d*-pilopyl-*keton* wurden bei 50° in 100 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wurde in ein Gemisch von 1.03 g Hyposulfit und 0.68 g Silberoxyd in 35 ccm Wasser eingetropfelt. Beim Einfallen der ersten Tropfen der Diazo-*keton*-Lösung findet Stickstoff-Entwicklung statt, die erst aufhört, wenn die gesamte Diazo-*keton*-Lösung zugegeben ist. Die Reaktionsmasse wurde mit Salzsäure angesäuert, filtriert und im Vakuum bis auf ein Volumen von 50 ccm eingedampft. Dann wurde

sie mit Natriumbicarbonat-Lösung behandelt, von den Beimengungen mit Äther wegextrahiert, mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft. Der trockne Rückstand wurde mit absol. Äther ausgezogen und der Äther abdestilliert; der Rückstand betrug 0.78 g.

0.14795 g Subst.: 0.30135 g CO<sub>2</sub>, 0.0958 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (172.1). Ber. C 55.78, H 7.03.

Gef. „ 55.54, „ 7.25.

Chlormethyl-*d*-homopilopyl-keton: *d*-Homo-pilopsäure wurde in ihr Chlorid, dann über das Diazomethyl-*d*-homopilopyl-keton, genau ebenso, wie es in unserer Abhandlung über die Pilocarpin-Synthese beschrieben ist, in Chlormethyl-*d*-homopilopyl-keton (VI) übergeführt. Das so erhaltene Keton (Schmp. 88.5—89.2°) erwies sich als völlig identisch mit dem aus natürlicher *d*-Homo-pilopsäure dargestellten; eine Mischprobe gab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Die Bestimmungen der optischen Drehungswerte der hier beschriebenen Verbindungen sollen später, gleichzeitig mit denen, die sich auf die Zwischenprodukte der *l*-Pilocarpin-Synthese beziehen, veröffentlicht werden.

Zum Schluß benutzen wir die Gelegenheit, Hrn. Prof. A. E. Tschitschibabin, Mitglied der Akademie, der uns die Anregung zu unseren Arbeiten auf diesem Gebiete gegeben hat, auch hier unsern Dank auszusprechen.

Moskau, 1. März 1935.

### 169. J. J. Postowsky und B. P. Lugowkin: Neue Fälle der Oxydation von organischen Substanzen mit Selendioxyd.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Ural-Filiale d. Akad. d. Wissenschaften U. d. S. S. R.]  
(Eingegangen am 12. April 1935.)

Seit Riley und Mitarbeiter<sup>1)</sup> im Jahre 1932 die Beobachtung gemacht haben, daß Selendioxyd ein spezifisches Reagens zur Oxydation der Gruppe .CH<sub>2</sub>.CO. zu .CO.CO. darstellt, ist die neue Oxydationsmethode bei Körpern der verschiedensten Klassen wiederholt mit Erfolg angewandt worden<sup>2)</sup>. Wir haben die Brauchbarkeit der Methode in einigen

<sup>1)</sup> H. I. Riley, I. F. Morley u. N. A. Friend, Journ. chem. Soc. London **1932**, 1875—1883.

<sup>2)</sup> vergl. Literatur bei R. Müller, B. **66**, 1668 [1933]; ferner: H. Stamm u. K. Gassrau, B. **66**, 1558 [1933]; M. Henze, B. **67**, 750 [1934]; Y. Asahina u. M. Ishide, B. **67**, 1432 [1934]; J. W. Cook, Journ. chem. Soc. London **1932**, 1478; H. L. Riley u. N. A. C. Friend, ebenda **1932**, 2342; R. K. Callow u. O. Rosenheim, ebenda **1933**, 387; W. C. Evans, J. M. Ridgion, u. J. L. Simonsen, ebenda **1934**, 137; S. Astin u. H. L. Riley, ebenda **1934**, 844; K. A. Armstrong u. R. Robinson, ebenda **1934**, 1650; A. R. Gray u. R. C. Fuson, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 739 [1934]; E. Borgwart u. E. Schwenk, ebenda **56**, 1185 [1934]; H. Fisher, ebenda **56**, 2056 [1934]; R. C. Fuson, J. F. Matuszeski u. A. R. Gray, ebenda **56**, 2100 [1934]; G. Dupont, J. Allard u. R. Dulou, Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 599; G. Dupont, W. Zacharewitsch u. R. Dulou, Compt. rend. Acad. Sciences **189**, 1699 [1934]; G. Dupont u. W. Zacharewitsch, ebenda **200**, 759 [1935]; E. Uriou, ebenda **199**, 363 [1934]; I. Tabuteau, ebenda **200**, 244 [1935]; J. Allard, Bull. Inst. Pin [2] **1934**, 127 (C. **1934**, II 2525); S. N. Chakravati u. M. Swaminathau, Current Science **2**, 472 (C. **1934**, II 1295); L. Monti, C. **1934**, I 3857; I.-G. Farbenindustrie, Dtsch. Reichs-Pat. 347 743 [1931]; Französ. Pat. 729 191 (C. **1933**, II 783); H. J. Backer u. I. Strating, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 1113 [1934].