

**Beschreibung der Versuche.**

## Teilsynthese von Imperatorin.

0.300 g Xanthotoxol wurden in 150 ccm absol. Äther gelöst, auf 75 ccm eingengt und mit 0.70 ccm einer Lösung von 5 g Na in 100 ccm absol. Methylalkohol versetzt. Das sofort ausfallende Natriumsalz des Xanthotoxols wurde in Äther-Aufschlammung mit einem kleinen Überschuß (0.24 g) Isopren-Hydrobromid versetzt und bis zur neutralen Reaktion gekocht, was nach 6 Stdn. erreicht war. Die Äther-Lösung wurde mehrmals mit 3-proz. Lauge ausgeschüttelt, mit NaCl getrocknet und eingengt. Das krystallinisch abgeschiedene Imperatorin schmolz nach der Destillation im Hochvakuum (165° Luftbad-Temperatur) bei 101° und zeigte im Gemisch mit dem Naturprodukt (Schmp. 102°) keine Schmelzpunkts-Depression. Ausbeute: 0.246 g.

5.101 mg Sbst.: 13.320 mg CO<sub>2</sub>, 2.465 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.08, H 5.22. Gef. C 71.21, H 5.41.

Eine geringe Menge des synthetischen Imperatorins wurde bei 1 mm 5 Min. auf 190° erhitzt und dann im Hochvakuum bei 200° Luftbad-Temperatur sublimiert. Schmp. im Vak.-Röhrchen: 233°, keine Depression mit Allo-imperatorin.

## Oxy-imperatorin.

0.460 g Imperatorin wurden in 2 ccm Chloroform gelöst, mit einem 10-proz. Überschuß an einer titrierten Lösung von Benzopersäure in Chloroform versetzt und 5 Tage bei 20° stehen gelassen. Dann wurde mit viel Äther verdünnt, mit Kaliumbicarbonat-Lösung ausgeschüttelt, die Äther-Chloroform-Lösung filtriert und eingedampft. Der Rückstand krystallisierte und schmolz nach dem Umlösen aus Chloroform-Äther bei 115—116°. Die Verbindung gab im Gemisch mit Imperatorin deutliche Schmelzpunkts-Depression. Oxy-imperatorin ging im Hochvakuum bei 190—200° Luftbad-Temperatur über und zeigte dann den Schmp. 115—116°. Ausbeute gut.

4.738 mg Sbst.: 11.640 mg CO<sub>2</sub>, 2.365 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 67.10, H 4.93. Gef. C 67.00, H 5.58.

**226. Ernst Späth und Friedrich Kuffner: Bemerkungen zu Mitteilungen von J. P. Wibaut, M. Ehrenstein, K. Kindler, W. M. McCord, G. Schroeter, J. N. Rây und deren Mitarbeitern.**

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]  
(Eingegangen am 20. Mai 1935.)

Zu unserer Arbeit<sup>1)</sup> über eine Vereinfachung der Pictetschen Nicotin-Synthese hat kürzlich J. P. Wibaut<sup>2)</sup> bemerkt, daß wir wohl die Untersuchungen von Pictet ausführlich besprochen, hingegen die neueren Arbeiten von Wibaut über dieses Gebiet nicht erwähnt haben. Es tut uns leid, die interessanten Untersuchungen dieses Forschers nicht zitiert zu haben; wir hätten dieses Versehen auf briefliche Mitteilung hin gerne richtiggestellt.

<sup>1)</sup> E. Späth u. F. Kuffner, B. 68, 494 [1935].

<sup>2)</sup> J. P. Wibaut, B. 68, 768 [1935].

Daß wir die Darstellung des Nicotyrins nach der alten Methode von Blau durchführten und nicht nach dem neuen Verfahren von Wibaut, auf das dieser Autor in seinen Bemerkungen besonders hinweist, beruht darauf, daß bei der Darstellung kleinerer Mengen von Nicotyrin jene Methode der von Wibaut an Einfachkeit überlegen ist. Als erheblicher Mangel der Arbeiten von Wibaut muß konstatiert werden, daß ihm die katalytische Hydrierung des Nicotyrins zum Nicotin nicht gelungen ist.

Oft hätten wir Grund, in Form von Bemerkungen zu den Mitteilungen anderer Autoren Stellung zu nehmen, wenn es sich um die Zitierung unserer Arbeiten handelt. Falls es möglich ist, unterlassen wir zumeist diese mehr persönlichen Feststellungen, weil hierdurch die Literatur in unnötiger Weise belastet wird. Im folgenden geben wir eine Auslese der Fälle, die uns wichtiger scheinen und im Interesse einer objektiven Bericht-Erstattung nicht verschwiegen werden dürfen.

M. Ehrenstein<sup>3)</sup> nennt in seiner Untersuchungsfolge „Über Dehydrierung cyclischer Basen“ nicht die von uns<sup>4)</sup> an vielen Beispielen vorgenommenen Dehydrierungen hydrierter Iso-chinoline, welche für die Darstellung nicht-hydrierter Iso-chinoline von Wichtigkeit sind. Auf diesem Wege haben wir eine einfache Papaverin-Synthese<sup>5)</sup> durchführen können, die für die technische Herstellung ähnlicher Verbindungen Verwendung gefunden hat.

Kindler<sup>6)</sup> teilt in einer Abhandlung ausdrücklich mit, daß vor ihm Tetrahydro-papaverin nur aus Papaverin gewonnen wurde, und zitiert u. a. eine Abhandlung von Ernst Späth und Alfred Burger<sup>7)</sup>. Dabei übersieht er jedoch, daß Ernst Späth und Franz Berger<sup>7)</sup> bereits vor 4 Jahren einen vollkommenen Aufbau des Tetrahydro-papaverins beschrieben haben, bei welchem sie auf den Mechanismus der Bildung derartiger Alkaloide in der Pflanze Bezug nahmen. Kindler untersucht in derselben Arbeit die katalytische Dehydrierung von hydrierten Papaverinen, geht aber mit keinem Worte darauf ein, daß in der ihm doch bekannten und in anderem Zusammenhange sogar zitierten Arbeit von E. Späth und A. Burger schon vor 7 Jahren die katalytische Dehydrierung von Dihydro- und Tetrahydro-papaverin zu Papaverin mit sehr guter Ausbeute beschrieben wurde.

Unrichtig ist eine Angabe von McCord<sup>8)</sup> über die Darstellung des Syringaaldehyds aus Carbäthoxy-syringensäure nach Späth<sup>9)</sup>: „...but here again the yield is small...“. Demgegenüber muß festgestellt werden, daß Späth 48.7% der theoretischen Menge Carbäthoxy-syringaaldehyd, bezogen auf die angewandte Carbäthoxy-syringensäure, erhielt; die Abspaltung der Carbäthoxygruppe gab nahezu die berechnete Menge an Syringaaldehyd. McCord bekam bei seiner mehrstufigen Synthese 46.4% d. Th. an Syringaaldehyd, bezogen auf Acetyl-syringensäure-chlorid. Beide Methoden liefern also sehr ähnliche, gute Ausbeuten.

<sup>3)</sup> M. Ehrenstein u. I. Marggraff, B. **67**, 486 [1934], **64**, 1137 [1931].

<sup>4)</sup> E. Späth u. N. Polgar, Monatsh. Chem. **51**, 190 [1929]; E. Späth, F. Berger u. W. Kuntara, B. **63**, 134 [1930].

<sup>5)</sup> E. Späth u. A. Burger, B. **60**, 704 [1927].

<sup>6)</sup> K. Kindler u. W. Peschke, Arch. Pharmaz. **272**, 236 [1934].

<sup>7)</sup> E. Späth u. F. Berger, B. **63**, 2098 [1930].

<sup>8)</sup> W. M. McCord, Journ. Americ. chem. Soc. **53**, 4181 [1931].

<sup>9)</sup> E. Späth, Monatsh. Chem. **41**, 271 [1920].

G. Schroeter<sup>10)</sup> hat in einer Abhandlung, welche eine Synthese des Ricinins zum Gegenstand hat, wohl angeführt, daß die Konstitution dieses Alkaloids durch die Arbeiten von Späth und Koller<sup>11)</sup> eindeutig bewiesen ist, doch ist nirgends davon die Rede, daß wir<sup>11)</sup> schon lange vor ihm zwei Synthesen des Ricinins durchgeführt haben.

Schließlich veröffentlichte vor kürzerer Zeit Rây<sup>12)</sup> eine Arbeit über eine Synthese des Corydaldins, das ein bekanntes Abbauprodukt mehrerer Alkaloide vorstellt. Dieser Autor gibt an, daß die Konstitution dieses Stoffes nicht durch Synthese bestätigt wurde. Diese Angabe ist unrichtig, da wir<sup>13)</sup> bereits vor etwa 10 Jahren eine sehr bequeme Synthese des Corydaldins und einiger corydaldin-ähnlicher Verbindungen beschrieben und natürliches Corydaldin mit synthetischem identifiziert haben.

## 227. Gustav Komppa: Über eine Synthese des 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanons-(3)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Finnlands, Helsinki.]  
(Eingegangen am 18. Mai 1935.)

Semmler und Bartelt<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß beim Behandeln des Santen-diketons (I) mit Natrium und Alkohol unter Ringschluß ein gesättigter bicyclischer Alkohol entsteht, für den sie später<sup>3)</sup> die Konstitution eines 2-Methyl-bicyclo-[1.2.3]-octanols-(4) (II) abgeleitet haben.

Die Kondensation verläuft jedoch keineswegs quantitativ in der angegebenen Richtung. Es gelang mir, aus dem Destillations-Rückstand und den höhersiedenden Anteilen des Alkohols einen krystallisierten Körper zu isolieren, dem nach der Analyse dieselbe Summenformel, wie dem Santenglykol zukommt. Seine Eigenschaften, insbesondere sein höherer Schmelzpunkt, lassen jedoch eine Identität unwahrscheinlich erscheinen. Es dürfte sich hier wohl um eine stereoisomere Form des Santenglykols handeln, die durch Reduktion und Ringschluß aus Santen-diketon entstanden ist. Bei der Oxydation mit Hypobromit konnte leider kein krystallisiertes Produkt gefaßt werden; ebensowenig gelang die Darstellung eines krystallisierten Bis-phenylurethans.

Die Oxydation des Semmlerschen Alkohols (II) mit Salpetersäure lieferte die  $\alpha$ -Methyl-homo-norcamphersäure (III). Durch trockne Destillation ihres Blei- oder Calcium-Salzes wurde dann, wie zu erwarten,

<sup>10)</sup> G. Schroeter, Chr. Seidler, M. Sulzbacher u. R. Kanitz, B. **65**, 432 [1932].

<sup>11)</sup> E. Späth u. G. Koller, B. **56**, 2454 [1923], **58**, 2124 [1925].

<sup>12)</sup> L. M. Mohunta u. J. N. Rây, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1263.

<sup>13)</sup> E. Späth u. A. Dobrowsky, B. **58**, 1274 [1925].

<sup>1)</sup> Die Arbeit ist im wesentlichen schon 1919 als Diplom-Arbeit von Hrn. M. Schultz unter meiner Leitung ausgeführt worden. — Kurz vorgetragen auf dem IX. Internat. Chemie-Kongreß, Madrid 1934. — Das Referat (Angew. Chem. **47**, 368 [1934]) ist leider durch das Fortlassen einer ganzen Zeile vollkommen entstellt.

<sup>2)</sup> B. **40**, 4845 [1907].

<sup>3)</sup> Semmler u. Bartelt, B. **41**, 866 [1908].