

Squamatsäure-dimethylester (V).

Man erwärmt 0.7 g der Verb. II mit 5 ccm Thionylchlorid 10 Min. auf 80° und verjagt den Rest des Thionylchlorids im Vak. Zum gelblichen, öligen Rückstand fügt man unter starkem Abkühlen 0.55 g β -Orcincarbon-säure-methylester (gelöst in 4 ccm Pyridin) tropfenweise hinzu, wobei sich Pyridin-Hydrochlorid unter Selbsterwärmung ausscheidet. Nach 18-stdg. Aufbewahren trägt man das Produkt in 50 ccm 2-n. Salzsäure ein, äthert aus, wäscht die Äther-Lösung zunächst mit Bicarbonat und dann mit Wasser und verdampft. Da der Rückstand, der nach der Bildungsweise Mono-carbäthoxy-squamatsäure-dimethylester (IV) sein muß, in keiner Weise zum Krystallisieren zu bringen ist, so wird er in 25 ccm Aceton gelöst, mit 20 ccm 5-proz. Kalilauge versetzt und nach $\frac{3}{4}$ -stdg. Stehenlassen mit verd. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der beim Verdampfen verbleibende, ölige Rückstand wird in Aceton gelöst und bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt. Nach einigem Stehenlassen im Eisschrank scheiden sich 0.3 g farblose Krystalle aus, die, nochmals aus Aceton umgelöst, farblose Prismen vom Schmp. 178° liefern. Eine Mischprobe mit dem Dimethylester der natürlichen Squamatsäure zeigt keine Schmp.-Erniedrigung.

3.625 mg Sbst.: 8.025 mg CO₂, 1.805 mg H₂O.

C₂₁H₂₂O₆. Ber. C 60.29, H 5.26. Gef. C 60.37, H 5.57.

Der mittels Diazomethans dargestellte Dimethyläther bildet, aus Methanol umgelöst, ein farbloses, krystallinisches Pulver, das für sich, wie auch gemischt mit Dimethyläther-dimethylester der natürlichen Squamatsäure, bei 132° schmilzt.

12. Yasuhiko Asahina und Masaiti Yanagita: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXIV. Mitteil.: Über die Usninsäure (II. Mitteil.).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 26. November 1936.)

Vor kurzem haben wir¹⁾ die Usnetinsäure bzw. die Pyrousninsäure bis zur Elsholtzia-Säure abgebaut, wodurch die Haftstelle der Essigsäure-Gruppe gegenüber dem Methyl am Furan-Kern entschieden wurde. Diese Abbaumethode ist aber sehr verschwenderisch, so daß die Menge des Endproduktes nur noch zu den Mischschmp.-Bestimmungen ausreichte. Daher haben wir versucht, die Schlußfolgerung auf anderem Wege zu sichern.

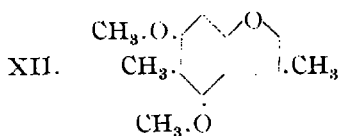
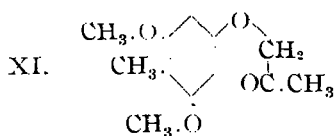
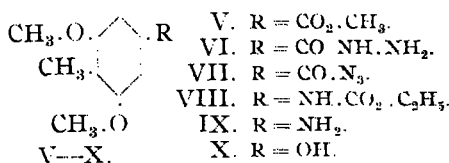
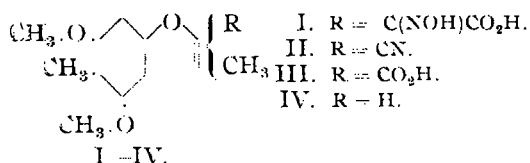
Beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid liefert das Isonitroso-Derivat I der Dimethyläther-pyrousninsäure das Nitril II, das beim Verseifen die zugehörige Carbonsäure III gibt. Beim Entcarboxylieren entsteht aus dieser ein Öl, welches ein schön krystallisierendes, rotes Pikrat vom Schmp. 94° liefert. Wie aus der Bildungsweise ersichtlich, ist das Öl ein aus der Dimethyläther-pyrousninsäure durch die Abspaltung der Essigsäure-Gruppe entstandenes Cumaron (IV).

Andererseits haben wir 3.5-Dimethoxy-*p*-toluylsäure-methylester²⁾ (V) nach der Curtiusschen Methode über das Hydrazid (VI), Azid (VII), Urethan (VIII) und Amin (IX) in den 1-Methyl-phloroglucin-

¹⁾ B. 69, 1646 [1936].

²⁾ B. 66, 687 [1933].

2,6-dimethyläther (X) übergeführt. Dieser verbindet sich mit Chlor-aceton zu einem Phenoxy-aceton (Acetonyläther) XI, das mit Hilfe von konz. Schwefelsäure einen Cumaron-Ringschluß erfährt. Das Reaktionsprodukt, dem die Konstitution XII zukommt, liefert ein Pikrat, welches sich als vollkommen identisch mit dem aus dem Abbauprodukt IV erhaltenen erwies. Hiermit haben wir unsere frühere Entscheidung in bezug auf die gegenseitige Stellung der Methyl- und Essigsäure-Gruppe am Furan-Kern endgültig bestätigt.



Beschreibung der Versuche.

Isonitroso-dimethyläther-pyrousninsäure (I).

Man fügt 3,4 g Dimethyläther-pyrousninsäure-methylester (Schmp. 63⁰)³⁾ in kleinen Portionen zu der eiskalten Mischung von 1,4 g Amylnitrit und 10 ccm absol. alkohol. Natriumäthylat-Lösung (0,27 g Na) hinzu und gießt das Ganze nach mehrstdg. Stehenlassen in der Kälte in 50 ccm Wasser ein. Die etwa entstandene Trübung nimmt man durch Schütteln mit Äther weg, säuert die klare Lösung an und extrahiert den öligen Niederschlag mit Äther. Beim Verdampfen des vorher mit Bicarbonat-Lösung geschüttelten Äther-Auszugs verbleibt ein Rückstand, der beim Waschen mit kaltem Essigester-Petroläther eine kristalline Substanz zurückläßt. Aus einem Gemisch von Essigester und Petroläther umgelöst, bildet sie gelbliche Blättchen vom Schmp. 191⁰. Ausbeute 1,1 g. In Alkohol, Essigester und Äther in der Kälte leicht, in Petroläther sehr schwer, in Alkalilauge leicht löslich.

0,360 mg Sbst.: 0,239 ccm N₂ (14,5⁰, 760 mm).

C₁₆H₁₇O₄N. Ber. N 4,56. Gef. N 4,46.

Zur Verseifung werden 2,7 g des oben erhaltenen Isonitroso-dimethyläther-pyrousninsäure-methylesters mit 20 ccm 20-proz. Kalilauge auf dem Wasserbade 15 Min. erhitzt. Beim Ansäuern scheidet sich die freie Säure I zunächst gallertartig aus; sie geht bald in ein kristallinisches Pulver über. Ausbeute 2,2 g. Auf Ton getrocknet, schmilzt sie gegen 116⁰ unt. Zers.

3,5-Dimethyl-4,6-dimethoxy-cumarilsäure-nitril-(I) (II).

Man erhitzt 1,4 g Säure I mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid solange, bis die bald eintretende Kohlensäure-Entwicklung aufhört. Dann gießt man die Lösung in Wasser ein, saugt den Niederschlag (1 g) ab. Aus Alkohol ungelöst,

³⁾ Curd u. Robertson, Journ. chem. Soc. London 1933, 1177.

bildet das Produkt farblose, lange Nadeln vom Schmp. 126°. Es ist in Benzol, Aceton und warmem Alkohol leicht, in Petroläther ziemlich löslich.

3.565 mg Sbst.: 8.785 mg CO₂, 1.825 mg H₂O. — 5.090 mg Sbst.: 0.265 ccm N₂ (15°, 757 mm).

C₁₃H₁₃O₃N. Ber. C 67.53, H 5.63, N 6.06.

Gef. „ 67.21, „ 5.73, „ 6.15.

3.5-Dimethyl-4.6-dimethoxy-cumarilsäure-(2) (III).

Beim Erhitzen von 1.5 g Nitril II mit 8 ccm 20-proz. methanol. Kalilauge auf dem Wasserbade scheidet sich zunächst das Säureamid aus. Dann setzt man noch 4 g Kaliumhydroxyd hinzu und erhitzt, bis das Reaktionsgemisch durch Ausscheiden von haarfeinen Nadeln (Kaliumsalz) breiartig wird. Nun löst man das Produkt in viel Wasser, schüttelt die Lösung mit Äther und säuert die klare, wäßrig-alkalische Lösung an, wobei sich eine allmählich krystallinisch werdende Substanz ausscheidet. Ausbeute 1.4 g. Ans Benzol umgelöst, bildet sie farblose Nadeln vom Schmp. 220° (unt. Zers.). Sie ist in Äther, Alkohol, Aceton und warmem Benzol leicht löslich, in Ligroin und Petroläther sehr schwer löslich. In Bicarbonat-Lösung ist sie leicht löslich.

3.800 mg Sbst.: 8.730 mg CO₂, 1.920 mg H₂O.

C₁₃H₁₄O₅. Ber. C 62.40, H 5.60. Gef. C 62.66, H 5.65.

3.5-Dimethyl-4.6-dimethoxy-cumaron (IV).

2 g der Cumarilsäure III werden unter Zusatz von 0.25 g Kupfer-Bronze mit 4 ccm Chinolin im Metallbade allmählich bis auf 220° (Bad-Temperatur) erhitzt, wobei sich die Kohlensäure schon gegen 150°, am lebhaftesten aber bei 170—180°, entwickelt. Die erkaltete Masse wird in Äther aufgenommen, die Lösung nach Waschen mit verd. Salzsäure und Kaliumcarbonat-Lösung verdampft. Beim Destillieren liefert der dunkelbraune Rückstand ein fast farbloses Öl vom Sdp.₁₅ 170—180°. Ausbeute 1 g. Die so erhaltene, decarboxylierte Substanz löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe, die sich auf Zusatz von Spuren Eisenchlorid nicht ändert, aber beim Verdünnen mit Wasser blau fluoresciert.

Zur Gewinnung des Pikrats löst man das Öl in Essigester, setzt Pikrinsäure hinzu, erwärmt das Gemisch kurze Zeit und läßt unter Zusatz von Petroläther stehen. Das so gebildete Pikrat bildet rote, lange Nadeln vom Schmp. 94°. Eine Mischprobe mit dem synthet. Pikrat des 3.5-Dimethyl-4.6-dimethoxy-cumarons zeigt keine Schmp.-Erniedrigung.

3.820 mg Sbst.: 7.030 mg CO₂, 1.420 mg H₂O. — 6.990 mg Sbst.: 0.541 ccm N₂ (14°, 762 mm).

C₁₂H₁₁O₃. C₆H₅O₇N₃. Ber. C 49.65, H 3.91, N 9.65.

Gef. „ 50.19, „ 4.16, „ 9.23.

3.5-Dimethoxy-*p*-toluylsäure-hydrazid (VI) und -azid (VII).

10 g 3.5-Dimethoxy-*p*-toluylsäure-methylester (Schmp. 105°)²⁾ werden unter Zusatz von 6 g Hydrazinhydrat in 30 ccm Alkohol gelöst und etwa 10 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Das beim Erkalten auscheidende Hydrazid, zusammen mit dem aus der eingengten Mutterlauge erhaltenen, wiegt 10 g. Aus Methanol umgelöst, bildet es farblose, haardiünne

Nadeln vom Schmp. 189°. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, in kaltem Methanol und Alkohol schwerer, im Wasser unlöslich.

3.685 mg Sbst.: 7.690 mg CO₂, 2.250 mg H₂O. — 2.025 mg Sbst.: 0.238 ccm N₂ (20°, 755 mm).

C₁₀H₁₄O₃N₂. Ber. C 57.14, H 6.67, N 13.33.
Gef. „ 56.91, „ 6.83, „ 13.60.

Zur Darstellung des Azids werden 7 g Hydrazid in 180 ccm 50-proz. Essigsäure suspendiert und unter Zusatz von Eis-Stücken und starkem Umrühren mit Natriumnitrit-Lösung (2 g in 5 ccm Wasser) tropfenweise versetzt. Das hierbei gebildete Azid wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und im Vakuum-Exsiccator aufbewahrt. Ausbeute 6.8 g. Das scharf getrocknete Azid schmilzt gegen 105° unt. Zers.

4-Methyl-3.5-dimethoxy-phenyl-urethan (VIII) und 3.5-Dimethoxy-*p*-toluidin (IX).

6 g Azid VII werden mit 10 ccm absol. Alkohol solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Stickstoff-Entwicklung aufhört. Der beim Verdampfen des Alkohols verbleibende Rückstand wird mit wenig warmem Methanol ausgelaut, die methanolische Lösung verdampft und der kristallinische Rückstand auf Ton getrocknet. Ausbeute 4.5 g. Aus Petroläther umgelöst, bildet das Urethan farblose, derbe Prismen vom Schmp. 98°. Es ist in Methanol, Alkohol und Benzol leicht, in Petroläther ziemlich schwer löslich.

3.670 mg Sbst.: 8.065 mg CO₂, 2.305 mg H₂O. — 4.510 mg Sbst.: 0.231 ccm N₂ (22°, 755 mm).

C₁₂H₁₇O₄N. Ber. C 60.25, H 7.11, N 5.86.
Gef. „ 59.93, „ 7.03, „ 5.89

3 g Urethan VIII werden in 30 ccm 10-proz. alkohol. Kalilauge eingetragen und nach 5-stdg. Kochen durch Destillieren von Alkohol befreit. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und die Lösung nach einmaligem Schütteln mit Äther mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei sich das Hydrochlorid des 3.5-Dimethoxy-*p*-toluidins unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung teilweise ausscheidet. Dann wird das Reaktionsgemisch alkalisch gemacht, ausgeäthert und die Äther-Lösung verdampft. Die so erhaltene freie Roh-Base (1.7g) bildet beim Umlösen aus Petroläther glänzende, farblose, haarfeine Nadeln vom Schmp. 130°. Sie ist in Äther, Benzol und Alkohol leicht, in Petroläther auch in der Wärme schwer löslich. Das Hydrochlorid ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

3.600 mg Sbst.: 8.515 mg CO₂, 2.515 mg H₂O. — 2.890 mg Sbst.: 0.213 ccm N₂ (18°, 769 mm).

C₉H₁₃O₂N. Ber. C 64.67, H 7.78, N 8.38.
Gef. „ 64.51, „ 7.81, „ 8.75.

1-Methyl-phloroglucin-2.6-dimethyläther (X).

1.6 g Dimethoxy-*p*-toluidin (IX) werden in 20 ccm 20-proz. Schwefelsäure gelöst, unter Zusatz von Eis-Stücken mit 0.7 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser tropfenweise versetzt und dann die Reaktionsflüssigkeit auf 40—50° erwärmt. Wenn die Stickstoff-Entwicklung nachgelassen hat, wird die Lösung mit Äther extrahiert und die Äther-Lösung mit 5-proz. Kalilauge ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der Kalilauge scheidet sich das Phenol (1.2 g) aus, das, aus warmem Ligroin und dann aus Benzol umgelöst, farblose, glänzende

Nadeln vom Schmp. 150° bildet. Es ist in Alkohol, Äther und warmem Benzol leicht, in Ligroin und Petroläther auch in der Wärme schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

3.905 mg Sbst.: 9.265 mg CO₂, 2.475 mg H₂O.

C₉H₁₂O₃. Ber. C 64.29, H 7.14. Gef. C 64.71, H 7.09.

4-Methyl-3.5-dimethoxy-phenoxy-aceton (XI).

1.5 g Methyl-phloroglucin-dimethyläther (X) und 1.2 g Chloraceton werden in 20 ccm Aceton gelöst und unter Zusatz von 5 g entwässertem Kaliumcarbonat 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die von Kaliumsalzen befreite Aceton-Lösung wird verdampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, die Äther-Lösung nach Waschen mit 5-proz. Kalilauge verdampft und im Vak. destilliert. Das Destillat (Sdp.₅ 150—160°), 0.8 g, krystallisiert sofort und bildet beim Umlösen aus Petroläther farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 67°. Es ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich.

3.620 mg Sbst.: 8.525 mg CO₂, 2.305 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₄. Ber. C 64.29, H 7.14. Gef. C 64.23, H 7.12.

3.5-Dimethyl-4.6-dimethoxy-cumaron (XII).

0.5 g Phenoxy-aceton (XI) werden in 2 ccm mit Eis und Kochsalz gekühlter Schwefelsäure eingetragen und 3 Min. gut ungerührt. Die dunkelbraune Lösung wird dann mit 50 ccm Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Äther-Rückstand im Vak. destilliert. Das Destillat (Sdp.₈ 142—150°), 0.2 g, bildet ein fast farbloses Öl und löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe, die sich auf Zusatz von Spuren Eisenchlorid nicht ändert. Beim Verdünnen mit Wasser fluoresciert die Lösung blau. Das durch Vermischen mit Pikrinsäure in Essigester-Lösung dargestellte Pikrat bildet lange, rote Nadeln vom Schmp. 94°.

3.670 mg Sbst.: 6.660 mg CO₂, 1.325 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₃, C₆H₃O₇N₃. Ber. C 49.65, H 3.91. Gef. C 49.49, H 4.04.

13. Ernst Späth und Friederike Keszler: Synthese von *l*-Anabasin und *d*-Anabasin (X. Mitteil. über Tabak-Alkaloide).

[Aus d. H. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 5. Dezember 1936.)

Anabasis aphylla L. ist eine giftige asiatische Steppenpflanze, in der A. Orechhoff und G. Menschikoff¹⁾ eine Reihe von Alkaloiden aufgefunden haben. Die Konstitution des Hauptalkaloides, des *l*-Anabasins C₁₀H₁₄N₂, haben diese Autoren im Sinne der Formel I aufgeklärt. Daneben fanden sie Lupinin, Aphyllin und Aphyllidin, von denen die beiden letzteren bei geeigneter Reduktion in *l*-Spartein übergehen. Es ist also in dieser Chenopodiacee eine eigenartige Mittelstellung hinsichtlich ihrer Alkaloide zwischen den Papilionaten (Lupinus, Spartium u. a.) und den Solanaceen (Nicotiana) festzustellen, die in der botanischen Stellung der drei Familien nicht zum Ausdruck kommt.

¹⁾ B. 64, 266 [1931].