

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 CO<sub>2</sub>, 2.475 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. 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.<sub>5</sub> 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 CO<sub>2</sub>, 2.305 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. 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.<sub>8</sub> 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 CO<sub>2</sub>, 1.325 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. 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).

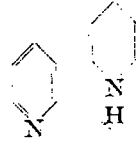
[Aus d. H. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 5. Dezember 1936.)

Anabasis aphylla L. ist eine giftige asiatische Steppenpflanze, in der A. Orechhoff und G. Menschikoff<sup>1)</sup> eine Reihe von Alkaloiden aufgefunden haben. Die Konstitution des Hauptalkaloides, des *l*-Anabasins C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, 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.

<sup>1)</sup> B. 64, 266 [1931].

M. Ehrenstein<sup>2)</sup> hat aus der Tabaklauge eine Nebenbase isoliert, der er die gleiche Bruttoformel  $C_{10}H_{14}N_2$  zuschrieb und für die er auf Grund ihrer Eigenschaften, besonders wegen der Oxydation zur Nicotinsäure und der Dehydrierung zum 2,3'-Dipyridyl, gleichfalls die Konstitution des *l*-Anabasins (I) annahm.



I.

Kürzlich haben E. Späth und L. Mamoli<sup>3)</sup> eine Synthese des *d,l*-Anabasins beschrieben, die für die Konstitution beweisend ist. Durch Einwirkung von Natrium und Sauerstoff auf Pyridin hat C. R. Smith<sup>4)</sup> unter anderen Produkten das Racemat von I dargestellt und es wegen seiner Struktur und der ausgeprägt insektiziden Wirkung Neo-nicotin genannt. Da aber kein direkter Vergleich mit *racem.* Anabasin vorliegt, kann man von einer sicheren Identität nicht sprechen.

Zur Vollendung unserer synthetischen Bearbeitung des natürlichen Anabasins war noch die optische Spaltung der *racem.* Base erforderlich. Auch hier waren, ähnlich wie beim *d,l*-Nor-nicotin<sup>5)</sup>, große Schwierigkeiten zu überwinden, da das Anabasin nur wenig Neigung zeigte, mit den bekannteren optisch aktiven Säuren unter Bildung kristallisierter Salze zusammenzutreten. Wir kamen aber durch Anwendung der *l*- und der *d*-6.6'-Dinitro-2.2'-diphensäure zum Ziel, mit welchen wir<sup>5)</sup> auch bei der Spaltung des *d,l*-Nor-nicotins gute Erfolge gehabt hatten.

*d,l*-Anabasin wurde in methylalkoholischer Lösung mit der zur Bildung des neutralen Salzes erforderlichen Menge *l*-Dinitro-diphensäure umgesetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus dem gleichen Lösungsmittel unter Impfen mit einer Spur von kristallisiertem *l*-Anabasin-*l*-dinitrodiphenat so oft umgelöst, bis der Drehungswinkel der in Freiheit gesetzten Base unverändert blieb, die Spaltung also vollendet war. Der Endwert der Drehung der freien Base lag bei  $[\alpha]_D^{18}$ :  $-82.45^\circ$ , stimmte also sehr genau mit dem von Orechhoff und Menschikoff gefundenen Wert ( $-82.20^\circ$ ) für das natürliche Anabasin überein. Die Mutterlauge vom Umkristallisieren des *l*-Dinitrodiphenats schied nach längerem Aufbewahren prächtige Krystalle von *d*-Anabasin-*l*-dinitrodiphenat aus. Die daraus freigemachte rohe *d*-Base wurde in das *d*-Dinitrodiphenat übergeführt und nach mehrmaligem Umkristallisieren ein Salz erhalten, aus dem reines *d*-Anabasin ( $[\alpha]_D^{18}$ :  $+82.11^\circ$ ) gewonnen wurde.

O. A. Nelson hat sich mit der Darstellung von reinem *l*-Anabasin beschäftigt, um dessen physikalische Konstanten zu bestimmen<sup>6)</sup>. Er gab für die spezif. Drehung  $-59.66^\circ$  an. Wir können jedenfalls sagen, daß unsere synthetische Arbeit den Wert von Orechhoff bestens bestätigt, während Nelson, wie auch nach der Art der Darstellung und der Reinigung seines Präparates nicht verwunderlich ist, offenbar mit einer zu etwa 25% racemisierten Base gearbeitet hat.

Wir haben unsere aktiven Anabasine durch die Pikrate charakterisiert und fanden den Schmp. zu 198—199.5°. Orechhoff gab 200—205° an, Smith 212—214°. Da ein Gemisch gleicher Teile von *d*- und *l*-Anabasinpikrat, das ist also *racem.* Anabasinpikrat, bei 213—214° schmilzt, wie Späth:

<sup>2)</sup> Arch. Pharmaz. **269**, 627 [1931].

<sup>3)</sup> B. **69**, 1082 [1936].

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 397 [1932]; **53**, 277 [1931].

<sup>5)</sup> E. Späth u. F. Keszler, B. **69**, 2725 [1936].

<sup>6)</sup> O. A. Nelson, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1989 [1935].

und Mamoli, ferner A. Orechhoff und S. Norkina<sup>7)</sup> fanden, scheinen die genannten *l*-Anabasinpikrate, namentlich das von Smith, z. Tl. racemisiert gewesen zu sein.

Das von uns erhaltene *d*-Anabasin ist bisher als Naturprodukt noch nicht aufgefunden worden. Das natürliche *l*-Anabasin hat sich in kurzer Zeit eine Rolle unter den Insekten-Bekämpfungsmitteln errungen.

### Beschreibung der Versuche.

7.49 g *d,l*-Anabasin wurden in 150 ccm Methylalkohol gelöst und mit 14.98 g *l*-Dinitro-diphensäure versetzt. Ohne Impfen schieden sich Krystalle aus, deren Menge (18.37 g) weit über der berechneten lag (Mutterlauge davon I). Die Krystalle wurden in Methylalkohol gelöst und nach dem Impfen mit *l*-Anabasin-*l*-dinitrodiphenat ohne Störung auskrystallisieren gelassen (9.67 g, Mutterlauge II). Nach nochmaligem Umlösen lag die spezif. Drehung der aus dem Salz freigemachten Base bei  $-60.55^{\circ}$ . Das *l*-Dinitrodiphenat wurde noch 9-mal aus Methylalkohol umgelöst, worauf die Menge 1.74 g und die spezif. Drehung der freien Base  $-82.40^{\circ}$  betrug. Neuerliches Umlösen ergab 1.54 g Salz vom Schmp.  $264.5-265^{\circ}$  im Vak.-Röhrchen. Aus diesem wurde durch Zersetzen des Salzes mit 3-proz. HCl, Ausäthern der Dinitro-diphensäure und anschließende alkalische Extraktion und Destillation bei 0.5 mm und  $110-115^{\circ}$  Luftbad-Temperatur die freie Base dargestellt.

$l = 0.2$  dm,  $\alpha_D^{18}$ :  $-17.24^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{18}$ :  $-82.45^{\circ}$ .

*l*-Dinitro-diphenat:  $c = 0.52$ ,  $l = 0.5$  dm, absol. Methylalkohol,  $\alpha_D^{18}$ :  $-0.20^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{18}$ :  $-76.92^{\circ}$ .

Das Dipikrat dieser Base schmolz bei  $198-199.5^{\circ}$  unt. Zers.

Während die aus der Mutterlauge I zurückgewonnene Base fast inaktiv war, schieden sich aus der Mutterlauge II bei ruhigem Stehenlassen bei  $15-20^{\circ}$  Krystalle ab (4.10 g). Die daraus erhaltene Base zeigte  $[\alpha]_D^{18}$ :  $+62.41^{\circ}$ . Sie wurde mit der berechneten Menge *d*-Dinitro-diphensäure in 24 ccm Methylalkohol versetzt. Das ausgeschiedene Salz wurde 6-mal aus Methylalkohol umgelöst und aus dem so erhaltenen *d*-Anabasin-*d*-dinitrodiphenat (1.28 g, Schmp.  $264-265^{\circ}$ ) das freie *d*-Anabasin dargestellt.

$l = 0.2$  dm,  $\alpha_D^{18}$ :  $+17.17^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{18}$ :  $+82.11^{\circ}$ .

*d*-Dinitro-diphenat:  $c = 0.656$ ,  $l = 0.5$  dm, absol. Methylalkohol,  $\alpha_D^{18}$ :  $-0.25^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{18}$ :  $+76.22^{\circ}$ .

Das Dipikrat des *d*-Anabasins schmolz bei  $198-199^{\circ}$ ; im Gemisch mit der gleichen Menge des Antipoden ergab sich der Schmp.  $213-214^{\circ}$  in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur für das *d,l*-Anabasin-dipikrat.

<sup>7)</sup> B. 65, 1126 [1932].