

farblos. 9-Phenyl-2.3.11.12-tetramethoxy-berbin krystallisierte in weißen Prismen vom Schmp. 172°.

3.708 mg Sbst.: 10.225 mg CO<sub>2</sub>, 2.24 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>N (431.23). Ber. C 75.14, H 6.78. Gef. C 75.21, H 6.76.

In den Mutterlaugen wurde noch ein Stoff vom Schmp. 139—140° gefunden, der wahrscheinlich ein isomeres 9-Phenyl-16.17-dihydro-desoxy-palmatin darstellte. Da er in zu geringer Menge vorlag, konnte er nicht analysiert werden. Der Misch-Schmp. mit dem bei 148° schmelzenden 16.17-Dihydro-desoxy-palmatin war stark erniedrigt und wurde bei 132° gefunden, so daß es sich nicht um hydriertes Palmatin handeln kann.

Darstellung von *d, l*-Laudanosin aus Papaverin: 5 g Papaverin wurden mit 2.5 ccm Methyljodid 5 Stdn. in methylalkohol. Lösung gekocht. Methyljodid und Methylalkohol wurden abdestilliert und der krystallinische Rückstand aus Wasser umgelöst. Weiße Prismen. Schmp. 67—70° (Pictet u. Athanasescu<sup>17</sup>): 60—65°. Ausb. 6.5 g.

1 g des so gewonnenen Papaverin-methyljodids wurde in 10 ccm Eisessig, 10 ccm Wasser und 10 ccm 2-*n*. Schwefelsäure gelöst und mit 10 g Zink-Cadmium-Gemisch (7+3) 7 Stdn.<sup>18</sup> erhitzt. Nach 5 Stdn. wurden noch einmal 10 g amalgamiertes Metallgemisch hinzugegeben. Nachdem die Lösung wie oben angegeben aufgearbeitet worden war, krystallisierten die farblosen Nadeln des *d, l*-Laudanosins vom Schmp. 118° (Pictet u. Athanasescu<sup>17</sup>): 115°. Ausb. 0.9 g.

Hydrierungsversuch am Codein: 0.5 g Codein wurden in 10 ccm Eisessig, 20 ccm Wasser und 5 ccm 25-proz. Ameisensäure gelöst und mit Zink-Cadmium-Gemisch (1 + 1) 6 Stdn. erhitzt. Nach dem üblichen Aufarbeiten entstand ein dunkler Leim, der, auf Ton gestrichen, farblose Krystalle lieferte. Schmp. 155°. Mischschmelzp. mit Codein (Schmp. 155°): 155°. Es handelt sich also, mindestens zum größten Teil, um unverändertes Codein.

## 95. Ernst Späth, Fritz Wessely und Günther Kubiczek: Synthese des Bergaptens (XXIV. Mittell. über natürliche Cumarine).

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

(Eingegangen am 12. Februar 1937.)

Wir haben kürzlich durch Kondensation von 3.4.6-Triacetoxy-cumaran mit Na-Formylessigester neben Allo-bergapten ein Nebenprodukt erhalten, das bei der Hydrierung u. a. Tetrahydro-bergapten ergab<sup>1)</sup>. Die Aufarbeitung gestaltete sich damals schwierig, weil wir von rohem 3.4.6-Triacetoxy-cumaran ausgehen mußten. Aus diesem Grunde konnten wir auch keine sichere Aussage darüber machen, aus welchem Bestandteil des Roh-cumarans sich das Tetrahydro-bergapten gebildet hatte, und ob es im rohen Reaktionsprodukt in hydrierter oder nichthydrierter Form vorlag.

<sup>17)</sup> B. **33**, 2347 [1900]; **42**, 1988 [1909].

<sup>18)</sup> Die Reaktion wird wahrscheinlich in kürzerer Zeit beendet sein. Weitere Versuche müssen dies zeigen. Vorläufig haben wir mehrere Stunden erhitzt, um den Erfolg zu sichern. Da das Ausgangsmaterial ungefärbt ist, kann man den Verlauf der Hydrierung nicht wie beim Berberin verfolgen.

<sup>1)</sup> E. Späth, F. Wessely u. G. Kubiczek, B. **70**, 243 [1937].

Nun haben wir 1 g reines 3.4.6-Triacetoxy-cumaran in der von uns schon beschriebenen Weise mit Na-Formylessigester umgesetzt und das gebildete Gemisch von phenolischen Furo-cumarinen mit Diazomethan methyliert; das Rohprodukt wurde bei 145—170°/0.01 mm (Luftbad) destilliert (0.34 g). Infolge der geringen Löslichkeit des Allo-bergaptens in kaltem Methanol war die Abscheidung dieser Verbindung unschwer durchzuführen. Die Mutterlauge davon wurde eingedampft und bei 140—165°/0.005 mm übergetrieben. Das farblose, leicht erstarrende Destillat wurde mit 1 ccm Äther eingeschmolzen und auf 100° erhitzt. Durch Kippen des Röhrchens wurde vom Ungelösten (Schmp. 179—182°) getrennt. Aus der ätherischen Lösung schieden sich Krystalle ab, die aus Wasser umgelöst und nochmals im Hochvakuum destilliert wurden. Schmp. 188—190°, keine Depression im Gemisch mit natürlichem Bergapten.

Die bei 179—182° schmelzende Fraktion wurde gleichfalls aus Wasser umgelöst und im Hochvakuum destilliert. Schmp. 189—190°, keine Depression mit Bergapten. Gesamtausbeute an Bergapten: 0.06 g.

6.699 mg Sbst.: 5.55 ccm  $n_{D,30}^{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  (Zeisel-Vieböck-Brecher).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$ . Ber.  $\text{CH}_3\text{O}$  14.35. Gef.  $\text{CH}_3\text{O}$  14.28.

Die Ausbeute an reinem Allo-bergapten (Schmp. 205—207°) betrug 0.18 g.

## 96. R. Stoermer und H. Starck: Die Konfiguration der Diphenyl-cyclobutanon-carbonsäuren (XXI. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. Februar 1937.)

In der XVIII. Mitteilung haben Stoermer und Stroh<sup>1)</sup> den Abbau der  $\gamma$ -Truxillsäure zu einer Diphenyl-cyclobutan-carbonsäure beschrieben, wobei aus der ungesättigten Säure I durch Ozonspaltung zunächst intermediär eine Diphenyl-cyclobutanon-carbonsäure erhalten wurde, die in zwei stereoisomeren Formen von den Schmp. 141—142° und 98° auftrat. Die letztere der beiden, durch größere Stabilität ausgezeichnet, ging aus der ersteren durch Umlagerung mit Soda oder Ammoniak in der Kälte oder durch Kochen schon mit Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmitteln hervor; beide gaben verschiedene, anscheinend nicht so leicht umwandelbare, feste Ester (Schmp. 64° und 72°). Damit waren zwei der drei theoretisch nur möglichen Diphenyl-cyclobutanon-carbonsäuren (II, III, IV) bekannt geworden und eine Konfigurationsbestimmung wäre möglich gewesen, wenn es gelungen wäre, eine der beiden Ketonsäuren in optisch aktive Komponenten zu spalten oder die Nichtspaltbarkeit beider zu beweisen. Denn wie ein Blick auf die Formeln zeigt, ist nur eine dieser Formen in Antipoden spaltbar (II), während die beiden andern (III und IV) Meso-Formen darstellen. Bei der außerordentlichen Labilität der 142°er Säure war die Aussicht, sie in rechts- und linksdrehende Formen zu zerlegen, sehr gering, und wir hatten uns daher in dieser Richtung nur mit der stabilen 98°er Säure befaßt, ohne indes zum Ziele zu gelangen.

<sup>1)</sup> B. 68, 2102 [1935].