

schwach gefärbte Hydrochlorid wurde bei 0,01 Torr und 100° getrocknet und gewogen.

*Tomatidin.* Das Hydrochlorid wurde in Methanol mit Tierkohle gekocht und das fast farblose Filtrat mit konz. Ammoniak versetzt. Nach dem Einengen schied sich das Tomatidin in feinen Nadeln aus. Nach Sublimation im Hochvak. (180 bis 190° Luftbadtemp.) und 2maligem Umlösen aus 80%igem Methanol schmolz es im Vak.-Röhrchen bei 210° (korr.). Mit Solanidin wurde eine starke Erniedrigung des Schmp. beobachtet.

$C_{27}H_{45}O_2N$ . Ber. C 78,02, H 10,91. Gef. C 78,04, H 10,98.

*Hydrochlorid.* Reines Tomatidin wurde in Methanol mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Das ausgeschiedene Hydrochlorid schmolz im Kofler-Apparat bei 290°.

$C_{27}H_{45}O_2N \cdot HCl$ . Ber. C 71,73, H 10,26. Gef. C 71,42, H 10,14.

*Pikrat.* Das bisher noch unbekannte Pikrat wurde in alkohol. Lösung dargestellt und aus 80%igem Alkohol umgelöst. Vak.-Schmp. 131 bis 133°.

$C_{27}H_{45}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Ber. N 8,69. Gef. N 8,43.

*Diacetyl-tomatidin.* Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von Kuhn und Mitarb.<sup>3</sup> hergestellt. Schmp. 192 bis 193°.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

## Synthese des rac. C-Noremetins.

Kurze Mitteilung.

Von

M. Pailer und H. Strohmayer.

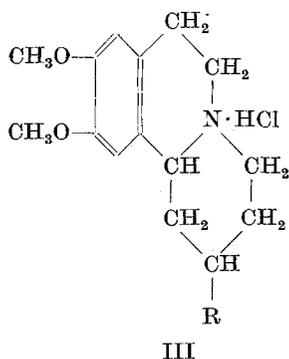
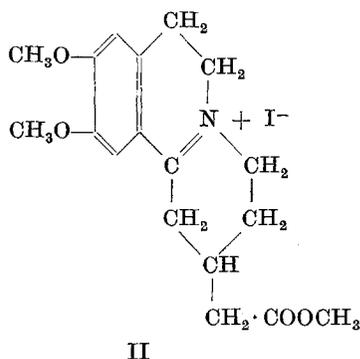
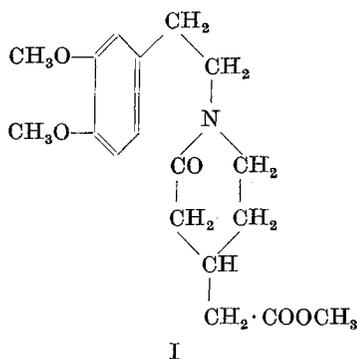
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 19. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Nov. 1951.)

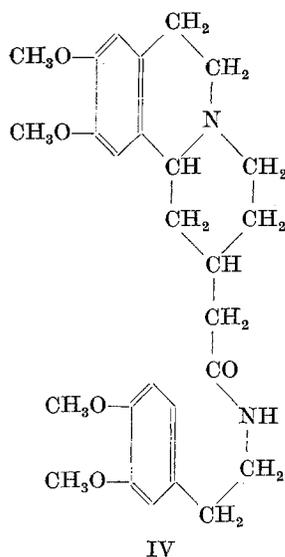
Die Konstitution des Emetins wurde in letzter Zeit auf Grund verschiedener Arbeiten<sup>1</sup> entsprechend der Formel (Va) geklärt. Die Synthese einer Verbindung, die sich durch das Fehlen einer  $C_2H_5$ -Gruppe vom Emetin unterscheidet (Vb) und die wir als C-Noremetin bezeichnen, war aus verschiedenen Gründen interessant und erstrebenswert. Die Darstellung der rac. Base ist von uns auf folgendem Wege durchgeführt worden:

Als Ausgangsmaterial wurde die ( $\gamma$ -Phenoxy-propyl)-malonsäure ver-

<sup>1</sup> M. Pailer und K. Porschinski, Mh. Chem. **80**, 94 (1949); A. R. Battersby und H. T. Openshaw, Exper. **5**, 398 (1949); J. chem. Soc. London **1949**, 3207; Exper. **6**, 387 (1950).



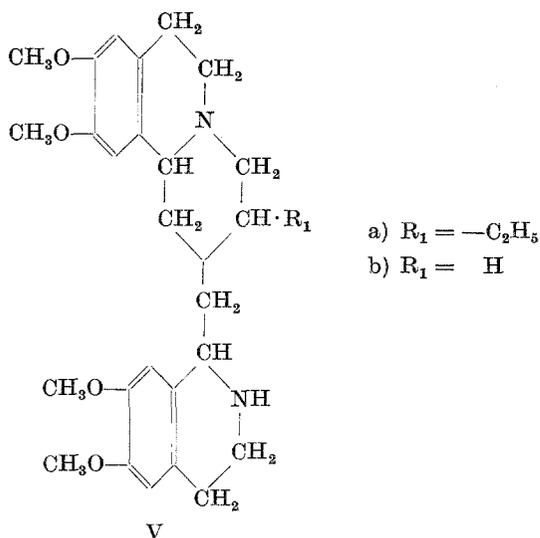
- a) R=  $-\text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3$   
 b) R=  $-\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$   
 c) R=  $-\text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$



wendet<sup>2</sup>. Diese Säure ließ sich in abs. ätherischer Lösung mit Brom bei Bestrahlung mit UV.-Licht zur ( $\gamma$ -Phenoxy-propyl)-brommalonsäure bromieren. Beim Erhitzen auf 150 bis 160° spaltete diese leicht  $\text{CO}_2$  ab und ergab die  $\alpha$ -Brom- $\delta$ -phenoxy-valeriansäure. Der Äthylester<sup>3</sup> (Schmp. 40 bis 41°) dieser Säure ließ sich in der üblichen Weise durch Veresterung mit Äthanol und Schwefelsäure herstellen. Beim Erhitzen des Bromesters mit Diäthylanilin auf 190 bis 200° spaltete sich HBr ab und es entstand so der  $\delta$ -Phenoxy- $\alpha, \beta$ -pentensäureäthylester. Durch

<sup>2</sup> S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 416 (1892); L. C. Cheney und J. R. Piening, J. Amer. chem. Soc. **67**, 2213 (1945).

<sup>3</sup> Für diese, sowie für die weiteren Verbindungen liegen eindeutige Analysen vor.



*Michael*-Kondensation dieses ungesättigten Esters mit Malonester wurde nun der  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\beta$ -( $\beta$ -phenoxy-äthyl)-glutarsäure-diäthylester hergestellt. Die durch Verseifen des Tricarbonsäureesters gewonnene Tricarbonsäure lieferte beim Erhitzen unter Decarboxylierung die  $\beta$ -( $\beta$ -Phenoxy-äthyl)-glutarsäure, die sich besonders vorteilhaft über ihr Anhydrid reinigen ließ. Diese Säure ging bei mehrstündigem Kochen mit 48%iger HBr unter Abspaltung von Phenol in die  $\beta$ -( $\beta$ -Brom-äthyl)-glutarsäure über, die wieder über das Anhydrid gereinigt wurde (Anhydrid, Schmp. 64 bis 65°). Zur Bestätigung der Konstitution dieser  $\beta$ -( $\beta$ -Brom-äthyl)-glutarsäure wurde sie mit Zink und Salzsäure reduziert, wobei die  $\beta$ -Äthylglutarsäure erhalten wurde. Durch Kochen mit Methanol und anschließende Umsetzung mit Diazomethan wurde aus dem Bromsäureanhydrid der  $\beta$ -( $\beta$ -Bromäthyl)-glutarsäuredimethylester dargestellt. Nun erfolgte Kondensation des Esters mit Homoveratrylamin durch längeres Kochen in abs. Äther. Erhitzen der freien Base dieses Kondensationsproduktes auf 190 bis 200° ergab dann unter Alkoholabspaltung den entsprechenden Lactamester (I). Dieser wurde durch Kochen mit Phosphoroxchlorid in absolutem Toluol ringgeschlossen und das so erhaltene quartäre Salz durch Fällung als quartäres Jodid (II) isoliert und gereinigt [Jodid, Schmp. 218 bis 220° (Zers.)]. Durch Schütteln dieses Jodids mit frisch gefälltem Silberchlorid wurde das Chlorid wieder rückgebildet und mit Pt und Wasserstoff in wäßriger Lösung zur Verbindung (IIIa) hydriert. Durch Kochen mit verd. Salzsäure wurde der Ester (IIIa) zur Säure (IIIb) verseift. Die Behandlung dieses Hydrochlorids (IIIb) mit  $SOCl_2$  in  $CHCl_3$  ergab das Hydrochlorid des ent-

sprechenden Säurechlorids (IIIc), das mit Homoveratrylamin das Amid (IV) bildete. Daraus wurde durch neuerlichen Ringschluß mit Phosphoroxychlorid das entsprechende Dehydro-C-noremetin dargestellt. Die Hydrierung dieser Substanz mit Pt und Wasserstoff in 50%iger Essigsäure führte schließlich zum rac. C-Noremetin (Vb) ( $C_{27}H_{36}O_4N_2$  ber. C 71,64, H 8,03, N 6,19; gef. C 71,50, H 8,08, N 5,99). Dieses ließ sich im Hochvakuum bei 250 bis 260° destillieren und wurde nach dieser mehrmals durchgeführten Reinigung als hellgelbe, glasig erstarrte Masse erhalten.

Über die in dieser vorläufigen Mitteilung kurz referierten Ergebnisse sowie über weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet wird demnächst in einer ausführlichen Arbeit berichtet werden.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.