

zahlen 5 (III) oder 6 (IV) (Koordination von einer bzw. zwei Carboxylat-Gruppen) in Frage (Figur 2). Für $\text{Co}(\text{TREN})^{2+}$ ist KZ 5 vorgeschlagen⁸, von anderer Seite⁹ aber bestritten worden. Für KZ 5 spricht hier die Tatsache, dass das Bromid eines Kobalt(II)-Komplexes von *Tris*-(2-dimethylamino-äthyl)-amin, einem von TREN abgeleiteten 4zähligen Komplexbildner (N_4), in dem die primären Aminogruppen methyliert sind, im festen Zustand tatsächlich eine trigonal bipyramidale Struktur besitzt¹⁰. Doch ist das optische Festkörperspektrum des entsprechenden Ions $\text{Co}(\text{N}_4)\text{Br}^+$ leider nicht bekannt.

Dreizählige Liganden können in oktaedrischen Komplexen zwei grundlegend verschiedene Strukturen ausbilden, die Drew-Pfützner-Form IV und mehrere Sandwich- oder Pfeiffer-Strukturen¹¹. Nach Versuchen an Kalottenmodellen ist für unsere Liganden nur die Drew-Pfützner-Form realisierbar. Wegen der sehr unterschiedlichen Stärke, mit der eine deprotonierte Amidgruppe über N bzw. eine nicht deprotonierte Amidgruppe über den Carbonyl-Sauerstoff gebunden wird, ist eine Verzerung des Oktaeders in IV durchaus zu erwarten.

Nach unseren Ergebnissen ist also *Bis*-(N-2-picolyl-oxamido)-kobalt(II) ein magnetisch normaler Komplex und als wahrscheinlichste Strukturen sind eine trigonale Bipyramide III oder noch eher ein verzerrtes Oktaeder IV zu betrachten. Bei Studien mit weiteren, potentiell 3zähligen Liganden erwies sich die 2-Picolyl-Gruppe als notwendige Voraussetzung, während die primäre Aminogruppe in Ia zum Beispiel durch eine Dimethylamino-(Ib) oder auch durch eine Hydroxygruppe (Ic) ersetzbar ist, ohne dass das Spektrum des 1:2-Komplexes wesentlich verändert wird.

Experimentelles. N-(2-picolyl)-oxamid (Ia) wurde wie in ³ beschrieben synthetisiert. Kalium-N-(2-picolyl)-oxamat (Ic) erhält man aus äquimolaren Mengen Kalium-methyloxalat und 2-Picolylamin in Methanol durch vierstündiges Erhitzen am Rückfluss und Umkristallisieren aus Äthanol. Smp. 265° (Zers.). $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2\text{K}$: Gef. (Ber.): C 43,7% (44,0), H 3,45% (3,23), N 12,6% (12,8).

N-(2-Picolyl)-N',N'-dimethyl-oxamid (Ib) 0,1 Mol Dimethylamin in einem mit Trockeneis gekühlten Tropftrichter mit Druckausgleich werden während 1 h unter starkem Rühren zu 0,3 Mol Diäthylloxalat zugetropft. Durch fraktionierte Destillation erhält man N-Dimethyl-oxamidsäureäthylester. Sdp.₁₄ 113–115°. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$: Gef. (Ber.): C 49,5% (49,7), H 7,66% (7,63), N 9,59% (9,65).

10 mMol N-Dimethyloxamidsäureäthylester und 10 mMol 2-Picolylamin werden in 25 ml absolutem Äthanol während 6 h am Rückfluss erhitzt, nach Entfernen des Lösungsmittels in Äther und wenig Methanol gelöst und mit 1 M HCl/CH₃OH das Hydrochlorid gefällt. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$: Gef. (Ber.): C 49,5% (49,3), H 5,97% (5,79), N 17,0% (17,2).

Diäquo-bis-(2-picolyl-oxamido)-kobalt(II) Ia und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Molverhältnis 2,5:1 werden in möglichst wenig heissem H₂O gelöst, während 15 min mit reinem N₂ gespült und mit O₂-freier 1 M NaOH auf pH 10 gebracht. Durch Abkühlen in einem Eis-Kochsalz-Gemisch fällt ein grüner Komplex aus. Er wird mit O₂-freiem Eiswasser neutral gewaschen. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_6\text{Co}$: Gef. (Ber.): C 42,3% (42,6), H 4,40% (4,47), N 18,4% (18,6).

Summary. N-(2-picolyl)-oxamide, N,N-dimethyl-N'-(2-picolyl)-oxamide and N-(2-picolyl)-oxamic acid form green Co(II)-complexes with an unfamiliar type of absorption spectrum. A similar spectrum is found, when Zn^{2+} in alkaline phosphatase is replaced by Co^{2+} via isomorphous substitution and it is suggested that the micro environments of the central atoms in both complexes are closely related. Possible structures of the complexes are discussed.

P. DONATSCH, A. ZUBERBÜHLER
und S. FALLAB^{12,13}

*Institut für Anorganische Chemie
der Universität Basel
CH 4056 Basel (Schweiz), 20. Juli 1970.*

⁸ F. MILLER und R. G. WILKINS, J. Am. chem. Soc. 92, 2687 (1970).

⁹ H. B. JONASSEN und G. T. STRICKLAND, J. Am. chem. Soc. 80, 312 (1958).

¹⁰ M. DI VAIRA und P. L. ORIOLI, Inorg. Chem. 6, 955 (1967).

¹¹ G. SCHETTY, Chimia 18, 244 (1964).

¹² Herrn Dr. ELSCHENBROICH (Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel) und Herrn Dr. E. KÖNIG (Universität Erlangen) danken wir für die Aufnahme der ESR-Spektren bzw. die Durchführung der magnetischen Messungen.

¹³ Die vorliegende Untersuchung ist ein Teil der vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützten Projekte Nr. 4689.2 und 5035.2.

A Synthesis of Anhydrobrazilic Acid

Condensation of glyoxalic acid (prepared in situ by the oxidation of tartaric acid with periodic acid) with 7-methoxychroman-4-one gave the acid (I), mp 204–205° (ν CO 1678 cm⁻¹, ν COOH 1700 cm⁻¹) characterized as the methyl ester mp 129–130° (ν CO 1668 cm⁻¹, ν COOMe 1716 cm⁻¹). Experiments on the isomerization of (I) to anhydrobrazilic acid¹ with alkali were not successful as the compound underwent degradation to the keto acid (III). However, on boiling (I) with Raney nickel in xylene² for 5 h quantitative isomerization took place to (II) mp 196–197° (ν CO 1635 cm⁻¹, ν COOH 1624 cm⁻¹). Further heating (12–15 h) gave dihydroanhydrobrazilic acid (IV) mp 137–138° (ν CO 1680 cm⁻¹, ν COOH 1727 cm⁻¹) identical with an authentic specimen prepared by catalytic reduction of (I) with palladium on charcoal in alcohol. The methyl ester of (I), on similar treatment,

afforded the ester of anhydrobrazilic acid mp 123–124° (ν CO 1670 cm⁻¹, ν COOMe 1738 cm⁻¹).

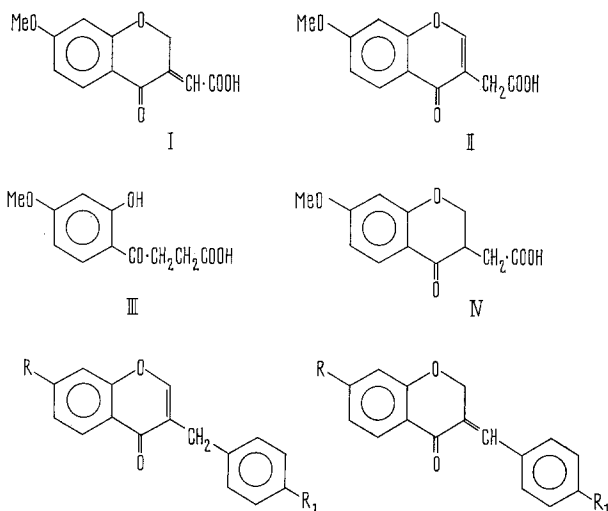
The above isomerization is of significance in view of current interest³ in homoisoflavones. Thus benzylidene chroman-4-one⁴ was isomerized by Raney nickel in boiling xylene to homoisoflavone (V, mp 110–111°; ν CO 1640 cm⁻¹).

¹ W. H. PERKIN JR., J. chem. Soc. 87, 221 (1902). – R. ROBINSON and W. H. PERKIN JR., J. chem. Soc. 93, 503 (1908).

² R. N. CHAKRAVARTI and R. ROBINSON, J. chem. Soc., 78 (1947).

³ P. BOEHLER and CH. TAMM, Tetrahedron Lett. 36, 3479 (1967). – L. FARKAS, A. GOTTSEGEN and M. NOGRADI, Tetrahedron Lett. 38, 4099 (1968).

⁴ S. G. POWELL, J. Amer. chem. Soc. 45, 2708 (1923). – F. ARNDT and G. KALLNER, Chem. Ber. 57, 202 (1924).



- (V) R = R₁ = H (X) R = R₁ = H
 (VI) R = OMe, R₁ = H (XI) R = OMe, R₁ = H
 (VII) R = H, R₁ = Me (XII) R = H, R₁ = Me
 (VIII) R = R₁ = OMe (XIII) R = R₁ = OMe
 (IX) R = H, R₁ = OMe (XIV) R = H, R₁ = OMe

Similarly the homoisoflavones (VI, mp 130–131°; ν CO 1640 cm⁻¹), (VII, mp 90–91°; ν CO 1640 cm⁻¹), (VIII, mp 97–98°; ν CO 1639 cm⁻¹), (IX, mp 94–95°; ν CO 1640 cm⁻¹) were prepared respectively from the related arylidene derivatives (X⁴, mp 113°; ν CO 1664 cm⁻¹) (XI, mp 98–99°; ν CO 1667 cm⁻¹), (XII, mp 118–119°; ν CO 1662 cm⁻¹), (XIII, mp 129–130°; ν CO 1660 cm⁻¹) and (XIV⁵, mp 133–134°; ν CO 1660 cm⁻¹).

Zusammenfassung. Eine neue Synthese von Anhydrobrazilinsäure wird beschrieben. Es wird gezeigt, dass Arylidenchroman-on-4 zu Homoisoflavon isomerisiert werden kann.

J. N. CHATTERJEA, S. C. SHAW
and J. N. SINGH

Department of Chemistry, Patna University,
Patna (India), 30 April 1970.

⁵ P. PFEIFFER, K. GRIMM and H. SCHMIDT, Justus Liebigs Annln. Chem. 564, 208 (1949).

A New Ester Glucoside from the Bark of *Tecomella undulata*

*Tecomella undulata*¹ (G. Don) Seem. (Bignoniaceae; *Rakta-Rohitaka*) is a small tree which grows in Punjab, Sind, Waziristan, Baluchistan, Rajasthan, Kathiawar, Gujrat and the Deccan. In the indigenous systems of medicine, the plant is said to be useful in urinary discharges, enlargement of spleen, leucorrhoea, leucoderma and liver diseases. The bark of young branches is often employed as a remedy for syphilis. From the heartwood SESHADRI et al.² isolated lapachol, a quinonoid compound, which gives toxic, termite and fungus resisting properties³ to the wood.

In a preliminary pharmacological study, BHATTACHARYA⁴ observed that the watersoluble portion of the alcoholic extract of the bark possessed smooth muscle relaxant, mild cardiotonic and choleric activity. Further screening showed that the watersoluble portion of the chloroform extract of the bark also, after being extracted successively with petroleum ether and benzene, exhibited the same pharmacological action as the alcoholic extract. These observations prompted us to undertake chemical investigation of the bark for isolation of the active principles.

The powdered bark of *T. undulata*⁵ was extracted in a Soxhlet extractor successively with petroleum ether (b.p. 60–80°), benzene and then chloroform. The chloroform extract responded to tests for glycosides, and on thin layer chromatography showed the presence of 3 components, R_f 0.31, 0.48, 0.61 (SiO₂; solvent, CHCl₃: EtOH, 8:2; developer, Ac₂O:H₂SO₄:EtOH, 5:5:90). The residue from the chloroform extract on crystallization from alcohol after treatment with activated charcoal yielded a glucoside, mp 218–220°, [α]_D²⁰ -178 (Pyridine), R_f 0.48. Analysis⁶ Found: C, 52.62, 52.94, 53.22, 52.96; H, 5.99, 5.86, 6.22, 6.10. Calcd. for C₁₅H₂₀O₉: C, 52.32; H, 5.86. On acetylation with acetic anhydride in presence of anhydrous sodium acetate, the glucoside gave a tetra-acetyl derivative, needles, mp 120–124° (CH₃OH), R_f 0.31

(SiO₂, solvent CHCl₃). Analysis⁶ Found: C, 53.71, 54.80; H, 4.65, 5.96. Calcd. for C₂₃H₂₈O₁₃: C, 53.90; H, 5.46. In the mass spectrum⁶, the glucoside did not give a molecular ion peak as it did not volatilize at low temperature. At higher temperature (260°C) the sample probably decomposed. The NMR-spectrum⁶ could not be scanned as the glucoside was sparingly soluble in water. The IR-spectrum⁶ in Nujol showed many absorption bands including significant absorptions at 3400 ~ 3200 cm⁻¹ (strong and broad due to polymeric OH) and 1720 cm⁻¹ (Ar-CO-O-). The glucoside on hydrolysis with dilute alkali yielded glucose and an acid (liberates I₂ from KI-KIO₃ mixture), mp 180–182°. Analysis⁶ Found: C, 60.2; H, 6.23. C₉H₁₀O₄ requires C, 59.3; H, 5.4. IR-spectrum (in Nujol) of the acid showed a strong peak at 1690 cm⁻¹ (Ar-COOH), but no peak due to OH absorption. NMR-spectrum showed prominent peaks at 3.95 δ (Ar-OMe), 6.85 and 6.95 δ (Ar-H) only. Mass spectrum of the acid exhibited a molecular ion peak m/e 182 (M⁺), together with intense fragment ion peaks

¹ K. R. KIRTIKAR and B. D. BASU, *Indian Medicinal Plants* (L. M. Basu, Allahabad 1933), vol. 3, p. 1841. – I. C. CHOPRA, K. K. HANDA and L. D. KAPUR, *Indigenous Drugs of India*, 2nd edn (U. N. Dhur and Sons Ltd., Calcutta 1958), p. 527.

² S. R. GUPTA, K. K. MALIK and T. R. SESHADRI, *Ind. J. Chem.* 7, 457 (1969).

³ W. SANDERMANN and H. H. DIETRICHES, *Holz – Roh- u. Werkstoff* 15, 281 (1957).

⁴ S. K. BHATTACHARYA, personal communication.

⁵ The bark of *T. undulata* was received from Dr. L. D. KAPOOR, National Botanic Gardens, Lucknow.

⁶ Microanalyses were carried out by Dr. F. B. STRAUSS, Micro-analytical Laboratory, Oxford (England) and by Central Drug Research Institute Lucknow (India). All IR-, NMR- and Mass-spectra were scanned by National Chemical Laboratory, Poona (India).