

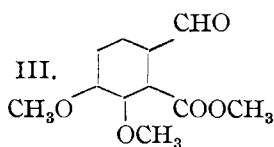
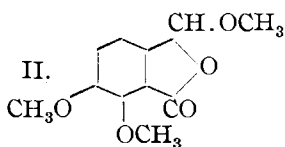
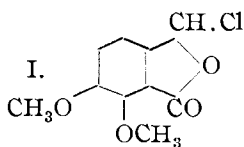
68. Alfred Kirpal: Über das Chlorid der Opiansäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1926.)

Die Chloride der *o*-Ketonsäuren¹⁾ liefern mit Alkohol ψ -Ester, die Chloride der *o*-Aldehydsäuren²⁾, nach den bisherigen Erfahrungen, meist die echten Aldehydsäure-ester. Bei der großen Neigung beider Körperklassen zur Lacton-Bildung, mußte das verschiedenartige Verhalten ihrer Chloride gegen Alkohol befremden; ich sah mich daher veranlaßt, die Reaktionen der *o*-Aldehydsäure-chloride mit Alkoholen zu überprüfen. Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen, doch zwingt mich die im Dezember-Heft der „Berichte“ erschienene Abhandlung von Rodionow und Fedorowa³⁾ „Zur Charakteristik der Opiansäure“, zu einer kurzen Mitteilung.

Es wurde festgestellt, daß Opiansäure-chlorid (I) mit Alkohol unter Bildung von ψ -Ester (II) reagiert und dieser unter der Einwirkung alkohol. Salzsäure in Normal-Ester (III) umgelagert wird.



Die Annahme mehrerer Forscher, nach welcher Opiansäure-chlorid mit Alkohol primär unter Bildung von Normal-Ester reagiert, kann somit nicht mehr aufrechterhalten werden.

Beschreibung der Versuche.

Opiansäure- ψ -chlorid.

Das Chlorid der Opiansäure ist zum ersten Male von Prinz⁴⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die freie Säure dargestellt worden, später auf demselben Wege von Wegscheider⁵⁾. Den Genannten gelang es nicht, aus dem Reaktionsprodukt das reine Chlorid zu isolieren; es soll daher die Darstellung des Präparates beschrieben werden. 2 g Opiansäure wurden mit 2.4 g Phosphorpentachlorid sorgfältig verrieben und das Gemisch im Ölbad 1 Stde. auf 80° erwärmt. Die Masse schmilzt sogleich zu einer Flüssigkeit und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Der Schmelzkuchen wird in heißem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und die beim Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse aus Petroläther umkrystallisiert. Farblose Nadelchen, Schmp. 94°.

0.2085 g Subst.: 0.1307 g AgCl. — $C_{10}H_9O_4Cl$. Ber. Cl 15.53. Gef. Cl 15.50.

Von H. Meyer⁶⁾ wurde Opiansäure-chlorid mit Hilfe von Thionylchlorid dargestellt.

¹⁾ Goldschmiedt, B. **36**, 4034 [1903]; Monatsh. Chem. **25**, 1164 [1904], **28**, 411 [1907]; H. Meyer, Monatsh. Chem. **22**, 787 [1901], **25**, 475, 1177 [1904], **28**, 1331 [1907], **34**, 69 [1913].

²⁾ Wegscheider, Monatsh. Chem. **13**, 252, 702 [1892], **14**, 311 [1893], **17**, 111 [1896], **23**, 369 [1902], **24**, 790 [1903].

³⁾ B. **59**, 2949 [1926]. ⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **24**, 371 [1881].

⁵⁾ Monatsh. Chem. **13**, 708 [1892]. ⁶⁾ Monatsh. Chem. **22**, 784 [1901].

Opiansäure- ψ -methylester.

0.2 g Opiansäure- ψ -chlorid wurden in fein verteiltem Zustande mit wenig Methylalkohol versetzt und durch Schütteln bei Zimmer-Temperatur rasch in Lösung gebracht; nach kurzer Zeit schied sich aus der Lösung reiner ψ -Ester vom Schmp. 105° ab. Ausbeute 0.15 g, entspr. 75% der Theorie.

Bei längerem Verweilen des ausgeschiedenen ψ -Esters in seinem Reaktionsmittel geht er allmählich unter Umlagerung in Lösung. Aus der Lösung wird auf Zusatz von Wasser der normale Methylester der Opiansäure, Schmp. 83°, abgeschieden.

Den Mechanismus der durch alkoholische Salzsäure hervorgerufenen Umlagerung der ψ -Ester haben Egerer und H. Meyer⁷⁾ aufgeklärt.

Gegen alkohol. Alkalien ist der ψ -Ester der Opiansäure weniger empfindlich, wie dies aus der Art seiner Bereitungsweise aus Normal-Ester mit gesättigter, alkohol. Kalilauge, nach Rodionow und Fedorowa (l. c.), hervorgeht. Wenn die Genannten andererseits durch Alkylierung des Opiansäure- ψ -chlorids, das sie unbewußt in Händen hatten, mit Hilfe von Pyridin und Alkohol Normal-Ester erhielten, so liegt darin kein Widerspruch. Unter Sprengung des Lacton-Ringes kann sich das Chlorid an Pyridin anlagern,

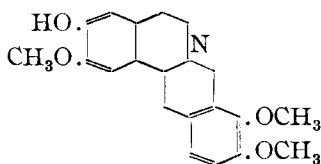
$\text{R.CO}-\overset{\text{V}}{\text{N}}-\text{Cl}$, und die Alkylierung nach Art der Benzoylierung in Pyridin-Lösung stattfinden.

69. Ernst Späth und Erich Mosettig: Über Alkaloide der Colombowurzel, VI.: Synthese des Tetrahydro-jatrorrhizins, des Tetrahydro-columbamins und des Corypalmins¹⁾.

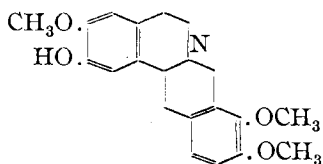
[Aus d. I. u. II. Chem. Institut d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1926.)

Jatrorrhizin und Columbamin sind zufolge unserer früheren Arbeiten Alkaloide, welche in der Colombowurzel vorkommen und einen berberinartigen Aufbau besitzen. Durch Reduktion gehen sie in Tetrahydro-Verbindungen über, für welche wir die folgenden Konstitutionsformeln aufstellen konnten:



I. Tetrahydro-jatrorrhizin.



II. Tetrahydro-columbamin.

Diese durch Reduktion erhaltenen Tetrahydro-Verbindungen sind natürlich trotz des vorhandenen asymmetrischen Kohlenstoffatoms optisch inaktiv. Da die Tetrahydro-Derivate durch Dehydrierung wieder in die quaternären Basen, die mit den in der Colombowurzel vorhandenen Alkaloiden identisch sind, überführt werden können, ist durch die Synthese der Tetrahydro-Basen auch die der natürlichen quaternären Verbindungen gegeben.

⁷⁾ Monatsh. Chem. **34**, 69 [1913].

¹⁾ Zugleich VIII. Mitteilung über Corydalis-Alkaloide.