

gingen 4.36 g über. Das Drehungsvermögen der Robbase war $[\alpha]_D^{20} = -40^{\circ}$. Sie wurde in Wasser gelöst und mit überschüssiger 1-proz. wäßriger Pikrinsäure-Lösung versetzt. Sogleich krystallisierte das *l*-Nor-nicotin-Dipikrat in einer Ausbeute von 3.9 g vom Schmp. 190—191°. In der Mutterlauge blieb ein leichter lösliches Pikrat. Das Pikrat des *l*-Nor-nicotins wurde mehrfach aus Wasser umgelöst und dann in die freie Base übergeführt. Drehung im 0.2 dm-Rohr: $\alpha_D^{20} = -19.0^{\circ}$, daraus $[\alpha]_D^{20} = -88.8^{\circ}$.

Das Pikrolonat dieser Base schmolz ebenso wie das des natürl. *l*-Nor-nicotins bei 252°, das Gemisch beider Stoffe zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Ferner waren auch die Trinitro-*m*-kresolate beider Basen völlig gleich.

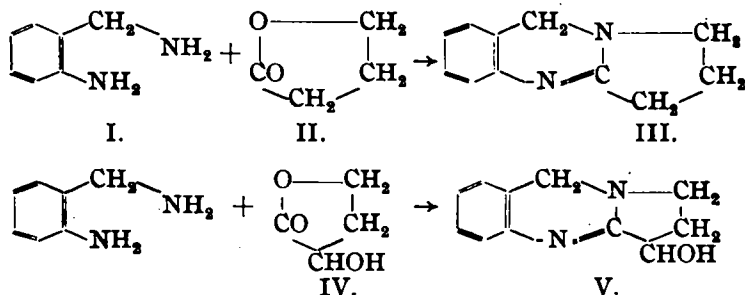
48. Ernst Späth und Norbert Platzer: Eine neue Synthese von Pegen-(9) und von Peganin (IX. Mitteil. über Peganin).

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

(Eingegangen am 13. Dezember 1935.)

Der endgültige Beweis für das dem Peganin zugrundeliegende Ringsystem beruht auf den Synthesen des Pegens-(9) (III), welches aus Peganin durch Ersatz der alkoholischen Hydroxylgruppe gegen Wasserstoff erhalten wird. Die erste Pegen-Synthese haben wir¹⁾ auf folgendem Wege durchgeführt: *o*-Nitro-benzylchlorid wurde mit Pyrrolidon zum *N*-[*o*-Nitrobenzyl]-pyrrolidon kondensiert; bei der Reduktion dieser Verbindung entstand *N*-[*o*-Aminobenzyl]-pyrrolidon, das durch Einwirkung von POCl₃ in Pegen-(9) überging. Bald nachher haben Morris, Hanford und Adams²⁾ eine andere Synthese des Pegens-(9) beschrieben. Schließlich gaben wir³⁾ noch eine besondere einfache Synthese dieser Base (III) an: Isatonsäure-anhydrid und Pyrrolidon setzten sich glatt zum Pegen-9-on-(8) um, das durch Reduktion in Pegen-(9) übergeführt werden konnte. Wir⁴⁾ haben ferner das 3-Oxy-pegen-(9) (V), welches mit dem Peganin identisch war, durch eine eindeutige Synthese aus *N*-[*o*-Aminobenzyl]-3-oxy-pyrrolidon-(2) darstellen können. Damit war die Konstitution dieses Alkaloids auch hinsichtlich der Stellung der Hydroxylgruppe vollkommen gesichert.

Wir beschreiben nun neue, sehr einfache Synthesen von Pegen-(9) und Peganin, die in der folgenden Weise verlaufen:



¹⁾ E. Späth, F. Kuffner u. N. Platzer, B. 68, 497 [1935].

²⁾ R. C. Morris, W. E. Hanford u. R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 951 [1935].

³⁾ E. Späth u. N. Platzer, B. 68, 2221 [1935].

⁴⁾ E. Späth, F. Kuffner u. N. Platzer, B. 68, 699 [1935].

Aus dem von Gabriel dargestellten *o*-Nitro-benzylamin⁵⁾*) haben wir durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure das bei 59—60° schmelzende *o*-Amino-benzylamin (I) erhalten. Erhitzt man diese Base mit Butyrolacton (II) auf 200°, so entsteht ein Zwischenprodukt, das mit Phosphoroxychlorid zum Pegen-(9) (III) umgesetzt wird.

Um nach dieser Methode Peganin zu synthetisieren, mußte an Stelle des Butyrolactons das α -Oxy-butyrolacton (IV) zur Anwendung gelangen. Wir haben dieses Lacton durch Bromierung des Butyrolactons, Umsetzung dieses Reaktionsproduktes mit Barytlauge, Isolierung der α , γ -Dioxy-buttersäure und Ringschluß durch Destillation dargestellt. Erhitzt man das *o*-Amino-benzylamin mit der äquimolekularen Menge des α -Oxy-butyrolactons auf 200°, so wird unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser direkt und in befriedigender Ausbeute Peganin (V) erhalten. Die gewonnene Base schmolz nach erfolgter Sublimation bei 211—212° im Vak.-Röhrchen und gab im Gemisch mit natürlichem Peganin keine Depression.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei der Entstehung des Peganins in der Pflanze dieselbe oder eine ähnliche Umsetzung sich abspielt.

Beschreibung der Versuche.

Pegen-(9) aus *o*-Amino-benzylamin und Butyrolacton.

3.9 g *o*-Nitro-benzylamin wurden in 50 ccm 2 $\frac{1}{2}$ -*n*. Salzsäure gelöst, 25 g Zinkstaub und 60 ccm 12-*n* Salzsäure portionenweise unter ständigem Turbinieren zugesetzt. Nach Ablauf der Reaktion wurde die klar filtrierte Lösung ätzalkalisch gemacht und mit aldehyd-freiem Äther extrahiert. Der Extraktions-Rückstand wurde im Hochvakuum bei 100—120° Luftbad-Temperatur 2-mal destilliert, wobei das *o*-Amino-benzylamin als wasserklares Öl überging, das alsbald krystallisierte. Ausbeute 3.01 g, Schmp. 59—60°. S. Gabriel⁶⁾ erhielt diese Base nicht völlig rein als eine um 50° schmelzende Krystallmasse.

0.82 g *o*-Amino-benzylamin (I) wurden mit 0.60 g Butyrolacton (II) 45 Min. im Stickstoffstrom auf 200° (Metallbad) erhitzt. Das hierbei auftretende Wasser wurde nach je 15 Min. durch Evakuieren des teilweise abgekühlten Reaktionsgemisches entfernt. Das bei 0.03 mm und 130—170° übergehende, harzig erstarrende Reaktionsprodukt wurde mit 15 ccm POCl₃ 1 Stde. am Rückfluß-Kühler zum Sieden erhitzt, dann mit Eis zersetzt, die Lösung stark alkalisiert und mit Äther ausgezogen. Der Extraktions-Rückstand ging bei 0.02 mm und 110—120° Luftbad-Temperatur als krystallinisch erstarrendes Destillat über. Zur Reinigung wurde die Base als Oxalat aus Methylalkohol krystallisieren gelassen. Die alkalisch gemachte wäßrige Lösung dieses Salzes wurde mit Äther extrahiert und der Auszug im Hochvakuum destilliert. Nach dem Umlösen aus wenig Äther schmolz die Verbindung, die in einer Ausbeute von 0.334 g vorlag, bei 99—100° (frisch destilliert und im Vakuum zugeschmolzen). Diese Base gab im Gemisch mit Pegen-(9) aus Peganin keine Depression des Schmp., der in gleicher Weise bestimmt worden war.

Peganin aus *o*-Amino-benzylamin und α -Oxy-butyrolacton.

5 g Butyrolacton wurden mit 0.2 g rotem Phosphor und 3.9 ccm Brom unter Kühlung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 7 Stdn. auf dem Wasser-

*) S. Gabriel, B. 20, 2229 [1887].

6) C. Wolff, B. 25, 3030 [1892].

bade unter Rückfluß erhitzt, wobei deutliche HBr-Entwicklung zu beobachten war. Nun wurden 200 ccm Wasser zugefügt, die letzten Reste des freien Broms durch wenig NaHSO_3 entfärbt und nach dem Eintragen von 40 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ 20 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde mit einer Lösung von 13 g H_2SO_4 in Wasser das Barium als Sulfat ausgefällt, der Niederschlag abgesaugt, das Filtrat mit Na_2SO_4 gesättigt und mit Äther völlig extrahiert. Der Auszug wurde bei 0.5 mm überdestilliert, wobei deutliche Wasser-Abspaltung eintrat. Nun wurde bei 0.5 mm im Röhrchen bei 140° Luftbad mit eingelegetem Thermometer destilliert; fast die gesamte Menge ging bei $128\text{--}130^\circ$ über. Die Ausbeute an α -Oxy-butyrolacton, das ein farbloses viscoses Öl vorstellte, war 4.73 g.

0.68 g o-Amino-benzylamin (I) wurden mit 0.59 g α -Oxy-butyrolacton (IV) 20 Min. im Stickstoffstrom auf 200° (Metallbad) erhitzt, wodurch deutliche Wasser-Bildung auftrat. Hierauf wurde das Wasser im Vakuum entfernt und durch weitere 20 Min. auf 200° belassen. Nach neuerlichem Entfernen des Wassers wurde noch 15 Min. auf die gleiche Temperatur erhitzt. Das Rohprodukt wurde im Hochvakuum bei $180\text{--}210^\circ$ Luftbad-Temperatur als harziges Destillat übergetrieben. Es wurde mit Wasser ausgekocht, wodurch das gebildete Peganin in Lösung ging, während ein Teil der harzigen Begleitstoffe ungelöst zurückblieb. Nun wurden 11.2 ccm $n/1\text{-HCl}$ zugefügt und durch Ausschütteln der sauren Lösung mit Äther Nebenprodukte entfernt. Die salzsaure Lösung wurde mit Kochsalz gesättigt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Äther ausgezogen. Der Äther-Extrakt wurde der gleichen Reinigungs-Operation unterzogen, wobei die verwendete Wassermenge wesentlich verringert wurde. Die schließlich erhaltene Base wurde nach erfolgter Hochvakuum-Sublimation bei $170\text{--}190^\circ$ und 0.03 mm und Umlösen aus wenig Methylalkohol und Äther rein vom Vak.-Schmp. $211\text{--}212^\circ$ in einer Ausbeute von 0.216 g erhalten. Es lag synthetisches Peganin vor, wie der direkte Vergleich mit dem natürlichen Alkaloid eindeutig erwies.

49. S. J. Kanewskaja, M. M. Schemiakina und E. M. Bamdass-Schemiakina: Über die thermische Zersetzung der Silbersalze von Carbonsäuren, II. Mitteil.: Experimenteller Beweis des Reaktions-Mechanismus.

[Aus d. Chem.-technolog. Institut in Moskau.]

(Eingegangen am 30. November 1935.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ über die thermische Zersetzung des Silbersalzes der Opiansäure (2.3-Dimethoxy-6-aldehydo-benzosäure) haben wir die Vermutung ausgesprochen, daß bei dieser Art von Carbonsäure-Salzen den Decarboxylierungsprozessen eine Abspaltung des Metall-oxyds und die Bildung des Anhydrids der Ausgangs-Säure vorangehen. In Fällen, in denen das entstehende Anhydrid leicht oxydierbare Gruppen enthält (in unserem Falle eine Aldehydgruppe) ruft das abgespaltene Silberoxyd in dem Molekül des Anhydrids einen Oxydationsprozeß hervor, und die thermische Zersetzung des oxydierten Anhydrids führt dann einerseits zu dem Anhydrid einer Dicarbonsäure und andererseits

¹⁾ B. 67, 1518 [1934]