

# Die Konstitution des Pseudo-Baptisins

Von

Ernst Späth, wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wissensch.,  
und Oskar Schmidt

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

## Allgemeines.

Mit den glukosidischen Bestandteilen der *Baptisia tinctoria*, die seit langem als Medizinalpflanze verwendet wird, hat sich namentlich K. Gorter<sup>1</sup> in mehreren Abhandlungen beschäftigt. Er fand in diesem Pflanzenmaterial neben dem Alkaloid Cytisin die Glukoside Baptisin und Baptin. Das in größeren Mengen vorhandene Baptisin wurde von diesem Autor genauer untersucht. Er ermittelte die Bruttoformel dieses Glukosids zu  $C_{20}H_{32}O_{14}$ , bestimmte  $[\alpha]_D = -61^\circ 40'$  und stellte fest, daß es bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure Rhamnose und Baptigenin liefert. Das Baptigenin,  $C_{14}H_{12}O_6$ , gab beim Kochen mit Natronlauge Ameisensäure und Baptigenetin, dem die Formel  $C_{12}H_{10}O_4$  zugesprochen wurde. Trotz vieler Versuche war Gorter nicht imstande, sich einen Einblick in die Konstitution dieser Verbindungen zu verschaffen.

Bei der Verarbeitung des Baptisin-Merck, das nach den Angaben dieser Firma einen teilweise gereinigten Extrakt der Baptisiawurzel vorstellt, erhielt K. Gorter ein vom Baptisin verschiedenes Glukosid, das dieser Forscher Pseudo-Baptisin benannte.

Wir haben das Pseudo-Baptisin, das uns durch das Merck'sche Präparat zur Verfügung stand, einer näheren Bearbeitung unterzogen. Da aber unsere Ergebnisse von den Angaben Gorters in vieler Hinsicht abweichen, stellen wir im folgenden zunächst unsere Resultate ohne Bezugnahme auf die Arbeiten Gorters dar und gehen erst am Schluß auf die Besprechung der Untersuchungen dieses Autors ein.

Durch Auskochen des rohen Baptisins der Firma Merck mit Wasser und Kristallisierenlassen der abgekühlten Lösung konnte das Pseudo-Baptisin leicht von den Begleitstoffen getrennt und rein dargestellt werden. Die bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknete Substanz besaß die Bruttoformel  $C_{28}H_{30}O_{14} \cdot 3 H_2O$ . Bei  $120^\circ$  wird das Glukosid wasserfrei und ist dann anscheinend amorph. Bei  $140^\circ$  sintert die Verbindung und schmilzt bei 148 bis  $150^\circ$ . Erhitzt man weiter, so wird die Schmelze bei etwa 180 bis

<sup>1</sup> Arch. d. Pharm. 235, 1897, S. 301, 494; 244, 1906, S. 401; 245, 1907, S. 561.

210° kristallinisch und schmilzt wieder bei 245—247°. Noch besser kann man diesen Vorgang im Vakuumröhrchen beobachten. Die erste Schmelze bleibt hiebei ziemlich hell, erstarrt dann zu fast farblosen Kristallen, die bei 249—251° zu einer nur wenig farbigen Schmelze zusammenfließen. Die bei 120° getrocknete Substanz gibt beim ersten Schmelzvorgang kein Wasser mehr ab und wird hiebei auch nicht zersetzt, da die erstarrte Schmelze beim Umlösen aus Wasser wieder das ursprüngliche Glukosid liefert. Das Pseudo-Baptisin ist linksdrehend und hat in methylalkoholischer Lösung  $[\alpha]_D = -98.1^\circ$ . Das Pseudo-Baptisin zeigt eine Reihe charakteristischer Farbenreaktionen.

Einen Einblick in den Aufbau des Pseudo-Baptisins gab die Spaltung dieses Glukosids durch verdünnte Säuren.

Beim mehrstündigen Erhitzen des Pseudo-Baptisins mit verdünnter Schwefelsäure entstand das Aglukon Pseudo-Baptigenin, *d*-Glukose und Rhamnose. Die Anwesenheit der *d*-Glukose konnte durch die Bildung des Glukoseosazons wahrscheinlich gemacht werden. Einen strengeren Beweis für diese Annahme gab die Bildung des *d*-Glukose-*p*-nitrophenylhydrazons, das durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Aus dem Gemisch der beiden Zucker wurde die Glukose durch Vergärung weggeschafft und die zurückbleibende Pentose durch die Darstellung des *p*-Tolyhydrazons als Rhamnose erkannt. Daß das Glukosid bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure eine Molekel Pseudo-Baptigenin und je eine Molekel *d*-Glukose und Rhamnose liefert, wurde nicht allein durch die Elementaranalyse erwiesen, sondern auch durch eine annähernd quantitative Bestimmung der Spaltstücke festgelegt. Das Aglukon wurde als schwer lösliche Verbindung direkt gewogen, die Glukose wurde durch Vergärung im Lohnsteinschen Apparat und die Rhamnose nach der Phlorogluzinmethode von Krüger-Tollens-Kröber bestimmt.

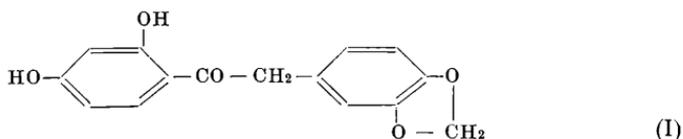
Das Pseudo-Baptigenin schmolz bei 296—298°, war im Hochvakuum sublimierbar und in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Es besaß die Bruttoformel  $C_{16}H_{10}O_5$ . Es löste sich in verdünnter Kalilauge auf und wurde aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder ausgefällt. Damit war der phenolische Charakter dieser Verbindung wahrscheinlich gemacht. Aus der alkalischen Lösung wurde durch überschüssige Lauge ein Alkalisalz ausgefällt. Durch Azetylierung wurde eine Monoazetylverbindung vom Schmelzpunkt 173° erhalten. Einwirkung von Diazoäthan oder Erhitzen des Natriumsalzes mit Jodäthyl im Rohr lieferte den Monoäthyläther des Pseudo-Baptigenins. Da diese Verbindung keine Alkalisalze mehr gab, durfte man das Vorliegen einer einzigen phenolischen Hydroxylgruppe im Pseudo-Baptigenin annehmen.

Als wir Pseudo-Baptigenin durch 2 Stunden mit 5%iger Natronlauge kochten, entstand je ein Molekel Ameisensäure und

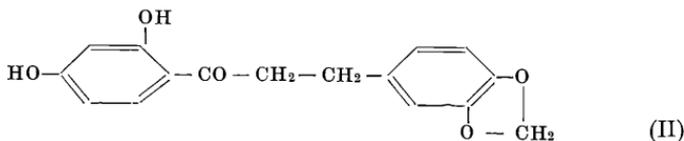
Pseudo-Baptigenetin. Die Bildung der Ameisensäure wurde durch die Reduktion derselben zu Formaldehyd und durch weitere Umwandlung in das Formaldehyd-Dimedon-Kondensationsprodukt verlässlich bewiesen. Das Pseudo-Baptigenetin war eine gut kristallisierende, bei  $151^{\circ}$  schmelzende Verbindung, die eine charakteristische Rotfärbung mit Eisenchlorid zeigte. Sie besaß die Formel  $C_{15}H_{12}O_5$ . Das Pseudo-Baptigenetin enthielt zwei phenolische Hydroxylgruppen und eine Carbonylgruppe. Einwirkung von Diazomethan gab leicht einen Monomethyl-, schwerer den Dimethyläther. Spaltete man den Äthyläther des Pseudo-Baptigenins durch alkoholische Lauge, so entstand ein Monoäthyläther des Pseudo-Baptigenetins, der auch durch Äthylierung des Pseudo-Baptigenetins mittels Diazöthans erhalten werden konnte. Bei der Alkylierung des Pseudo-Baptigenetins trat also die zuerst eintretende Alkylgruppe an die Stelle, die bereits im Pseudo-Baptigenin als freie phenolische Hydroxylgruppe vorlag. Die zweite phenolische Hydroxylgruppe des Pseudo-Baptigenetins war durch eine benachbarte Carbonylgruppe in der Alkylierung teilweise gehemmt. Die Anwesenheit einer Carbonylgruppe wurde durch die Bildung des Pseudo-Baptigenetin-oxims bewiesen.

Die Aufklärung der Konstitution des Pseudo-Baptigenetins wurde durch das Ergebnis der Nitrierung und der Oxydation dieses Stoffes wesentlich gefördert.

Eine vorsichtig durchgeführte Einwirkung von Salpetersäure auf Pseudo-Baptigenetin gab Styphninsäure, die nach erfolgter Hochvakuumsublimation vollkommen rein vorlag. Der Vergleich dieser Verbindung mit Styphninsäure aus Resorzin bewies die angenommene Identität. Oxydation des Pseudo-Baptigenetins mit Kaliumpermanganat lieferte eine Säure von der Formel  $C_8H_6O_4$ , die als Piperonylsäure erkannt werden konnte. Seitdem Rudolf Wegscheider<sup>2</sup> die Umwandlung des Protocatechualdehyds in das Piperonal vorgenommen hat, besteht über die Konstitution dieser Säure kein Zweifel. Nitrierung und Oxydation des Pseudo-Baptigenetins beweisen, daß in dieser Verbindung zwei Benzolkomplexe, u. zw. ein Resorzyl- und Piperonylrest vorhanden sind. Es war naheliegend, anzunehmen, daß die beiden Kerne durch eine karbonylhaltige Kette miteinander verbunden sind. In Berücksichtigung der erhaltenen Ergebnisse und der Analysenresultate konnte man vermuten, daß eine der beiden folgenden Formeln für das Pseudo-Baptigenetin in Betracht kam:

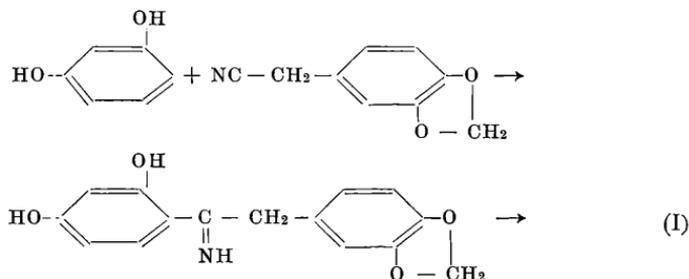


<sup>2</sup> Monatsh. Chem. 14, 1893, S. 388, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 102, 1893, S. 388.



Für die Formel I sprachen vor allem die Analysenzahlen, während die Formel II wegen der möglichen Beziehung des Pseudo-Baptigenetins zu den Flavanonen eine gewisse Berechtigung besaß. Übrigens war bei beiden Formeln über die Stellung der Carbonylgruppe nichts Verlässliches auszusagen.

Eine Klärung unter den Vermutungen, welche durch die Ergebnisse des Abbaues des Pseudo-Baptigenetins ausgelöst worden waren, bewirkte die Synthese der beiden Verbindungen I und II. Dieselbe erfolgte nach der im Prinzip von K. H o e s c h<sup>3</sup> angegebenen sehr brauchbaren Methode. Wir ließen auf eine ätherische Lösung von Resorzin und Piperonylzyanid (für II Homopiperonylzyanid) bei Anwesenheit von Zinkchlorid Chlorwasserstoff einwirken und verkochten die von den Ausgangsmaterialien getrennten sauren Lösungen. Beide Ketone wurden auf diesem Wege recht glatt erhalten. Die Synthese der Verbindung I verlief nach dem folgenden Schema:



Das für diese Synthese verwendete Piperonylzyanid war durch Umsetzung des leicht zugänglichen Piperonylchlorids mit Zyankalium in wässrig-methylalkoholischer Lösung nicht gut darstellbar, weil bei dieser Reaktion in der Hauptsache der Methyläther des Piperonylalkohols und nur untergeordnet das erwartete Zyanid auftrat. Wir kamen aber dadurch zu einem brauchbaren Ergebnis, indem wir Piperonylchlorid mit reinem Zyankali in azetonischer Lösung bei höherer Temperatur umsetzten.

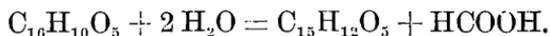
Das synthetisch erhaltene Keton I schmolz ebenso wie das Pseudo-Baptigenetin bei 151°, auch der Schmelzpunkt des Gemisches beider Stoffe lag bei derselben Temperatur. Ganz analog verhielten sich die bei 207° schmelzenden Oxime beider Verbindungen. Man konnte daher nicht zweifeln, daß dem Pseudo-Baptigenetin die Konstitution I zukam. Das Keton II war ebenso

<sup>3</sup> Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 1131.

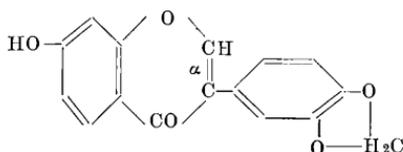
wie sein Oxim vom Pseudo-Baptigenetin und dem Oxim dieser Verbindung verschieden.

Durch die Ermittlung der Konstitution des Pseudo-Baptigenetins war auch die des Pseudo-Baptigenins gegeben.

Die Umwandlung des Pseudo-Baptigenins in das Pseudo-Baptigenetin verlief nach der folgenden Reaktion:



Der Ablauf dieser Reaktion wurde durch die Analyseergebnisse, die Synthese des Pseudo-Baptigenetins und die Bestimmung der Ameisensäure bewiesen. Wie durch die Alkylierung und Azetylierung festgelegt wurde, enthält das Pseudo-Baptigenin eine phenolische Hydroxylgruppe. Man kann sicher annehmen, daß dieselbe im Resorzinkern des Pseudo-Baptigenetins in *p*-Stellung zur Carbonylgruppe steht und nicht in *o*-Stellung, was die zweite Möglichkeit vorstellen würde. Spaltet man nämlich den Mono-äthyläther des Pseudo-Baptigenins mit Alkali, so tritt unter normaler Abspaltung von Ameisensäure die Bildung eines Monoäthyläthers des Pseudo-Baptigenetins ein. Diese Verbindung konnte auch aus Pseudo-Baptigenetin durch Behandeln mit Diazoäthan erhalten werden. Analog wie bei der Alkylierung anderer aromatischer Oxyketone kann bei der Methylierung des Pseudo-Baptigenetins beobachtet werden, daß die eine phenolische Hydroxylgruppe leicht und die andere schwer methylierbar ist, weil sich erfahrungsgemäß das in der *o*-Stellung zur Carbonylgruppe angeordnete Hydroxyl weniger reaktionsfähig erweist. Daher darf man schließen, daß der mittels Diazoäthan gewonnene Mono-äthyläther des Pseudo-Baptigenetins die Äthoxylgruppe nicht in *o*-, sondern in *p*-Stellung zur Carbonylgruppe angegliedert hat. Damit ergibt sich, daß die Hydroxylgruppe, die sich im Pseudo-Baptigenetin in *o*-Stellung zur Carbonylgruppe befindet, im Pseudo-Baptigenin nicht als solche, sondern in irgendeiner Weise maskiert auftritt. Da der Rest CH, der bei der alkalischen Spaltung des Aglukons als Ameisensäure abgespalten wird, an die aromatischen Kerne des Pseudo-Baptigenins keinesfalls durch Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung angefügt sein kann, ist es klar, daß derselbe eine Brücke zwischen dem *o*-ständigen Sauerstoff und dem der Keto-Gruppe benachbarten Kohlenstoffatom bildet, daß also dem Pseudo-Baptigenin die folgende Konstitutionsformel zukommt:

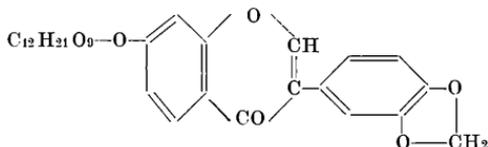


Diese Formel erklärt in bester Weise den Verlauf der alkalischen Spaltung. Der Pyronring wird geöffnet, Ameisensäure abgespalten und Pseudo-Baptigenetin gebildet. Die Möglichkeit,

daß die bei  $\alpha$  befindliche Doppelbindung durch eine einfache zu ersetzen wäre, wird nicht allein durch die Analysenresultate, sondern auch durch die vorläufigen Ergebnisse der Synthese des Pseudo-Baptigenins, über die später berichtet werden soll, ausgeschaltet.

Über die Konstitution des Pseudo-Baptisins läßt sich das Folgende sagen: Die phenolische Hydroxylgruppe des Pseudo-Baptigenins ist die Verknüpfungsstelle des Aglukons mit den Zuckermolekeln. Die ermittelten Zuckerarten, *d*-Glukose und Rhamnose, müssen als Disaccharid verbunden vorliegen. Die Stellen der Verknüpfung dieser Zucker untereinander und die des einen Zuckers mit dem Aglukon können erst bei bedeutendem Materialaufwand bestimmt werden.

Als Ergebnis dieser Arbeit liegt die folgende Formel des Pseudo-Baptisins vor:



An der Konstitution des Pseudo-Baptisins sind zwei Dinge von Interesse. Einmal das Vorliegen eines Glukosids, in welchem Rhamnose und *d*-Glukose als Disaccharid vorhanden sind, und ferner die Struktur des Pseudo-Baptigenins. In diesem Aglukon liegt der seltene Fall eines natürlichen Isoflavons vor. Während nämlich Flavone und Flavonole als Pflanzenstoffe ungemein verbreitet sind, wurde ein Isoflavon erst vor einigen Jahren von Horace Finnemore<sup>4</sup> im Prunetin entdeckt.

Vergleichen wir die von uns erzielten Ergebnisse mit den Angaben, welche K. Gorter über das Pseudo-Baptisin gemacht hat, so müssen wir feststellen, daß seine Resultate in ihren wichtigsten Auswirkungen fehlerhaft sind.

Zunächst wollen wir an einer Reihe von Eigenschaften konstatieren, daß das von ihm untersuchte Pseudo-Baptisin mit unserem Glukosid identisch ist. Die Verbrennungswerte, die Gorter für das Pseudo-Baptisin fand, weichen von unseren Angaben nicht allzu weit ab. Gorter ermittelte für das wasserfreie kristallisierte Pseudo-Baptisin den Schmelzpunkt 247—249°, was mit unseren Ergebnissen übereinstimmt. Als Drehwert des Pseudo-Baptisins bestimmte Gorter  $[\alpha]_D = -100^\circ 40'$ , während wir  $[\alpha]_D^{14} = -98^\circ 1'$  fanden. Beim Spalten des Pseudo-Baptisins mit verdünnter Schwefelsäure bekam Gorter das bei 298° schmelzende Pseudo-Baptigenin, während wir den Schmelzpunkt dieser Verbindung zu 296—298° feststellen konnten. Die Azetylverbindung des Aglukons schmilzt in Übereinstimmung mit Gorter bei 173°. Durch alkalische Spaltung des Pseudo-Baptigenins entsteht das

bei 151° schmelzende Pseudo-Baptigenetin, für das Gorter den Schmelzpunkt 148° bestimmte. Sowohl Gorter als auch wir gewannen das Pseudo-Baptisin aus dem Baptisin-Merck. Die Farbenreaktionen, die Gorter für das Pseudo-Baptisin angab, konnten wir bestätigen.

Über die Konstitution des Pseudo-Baptisins hat Gorter kein wesentliches Ergebnis erlangt. Von einiger Wichtigkeit ist sein Befund, daß bei der Spaltung des Glukosids  $\delta$ -Glukose und Rhamnose entstehen. Da er aber einen strengen Nachweis dieser Zuckerarten versäumte, ist sein Ergebnis nur zufällig richtig. Die Formeln Gorters sind in den meisten Fällen fehlerhaft. Für die Bruttoformel des Pseudo-Baptisins fand er  $C_{27}H_{30}O_{14}$ , während wir  $C_{28}H_{30}O_{14}$  bestimmten. Für das Pseudo-Baptigenin stellte er die Formel  $C_{15}H_{10}O_5$  auf, während wir zur Formel  $C_{16}H_{10}O_5$  kamen. Das Pseudo-Baptigenetin sah er als eine Verbindung  $C_{12}H_{10}O_4$  an. Die von uns durchgeführte Synthese dieses Stoffes bewies das Vorliegen der Formel  $C_{15}H_{12}O_5$ . Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Natriumsalz des Pseudo-Baptigenins nimmt K. Gorter die Abspaltung von Ameisensäure und die Bildung einer äthoxylfreien Substanz, die er Pseudo-Baptigin nennt, an. Er gibt diesem Stoff die Formel  $C_{14}H_{10}O_4$  und glaubt, daß er bei der alkalischen Spaltung den Methyläther des Pseudo-Baptigenetins liefert. Diese Ergebnisse und die ausführlichen Spekulationen, die Gorter über diese Umsetzungen, Arch. Pharmaz. 245, 1907, S. 561, anstellt, sind durchaus unrichtig. Pseudo-Baptigenin-natrium gibt mit Jodäthyl den Mono-äthyläther dieses Stoffes von der Formel  $C_{18}H_{14}O_5$ , der auch aus Pseudo-Baptigenin und Diazoäthan gebildet wird. Bei der Spaltung dieses Äthers mit Alkalien entsteht nicht, wie Gorter meint, der Methyläther des Pseudo-Baptigenetins, sondern der Mono-äthyläther dieser Verbindung, der aus Pseudo-Baptigenetin und Diazoäthan leicht erhalten werden kann. Zu diesen kritischen Bemerkungen könnten wir noch manche hinzufügen.

Wenn auch Gorter, wie wir aus dieser Arbeit ersehen, bei der Untersuchung des Pseudo-Baptisins einige Mißerfolge hatte, dürfen wir dennoch anerkennen, daß dieser Forscher bei der Bearbeitung anderer Naturstoffe Wertvolles geleistet hat.

### Experimentelles.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Pseudo-Baptisins verwendeten wir das Baptisin purum Merck, das keine einheitliche Verbindung, sondern gemäß der Angabe dieser Firma das Extraktionsprodukt der Wurzel von Baptisia tinctoria, einer nordamerikanischen Papilionazee, vorstellt.

Zur Gewinnung des reinen Glukosids werden in 1 l kochenden Wassers 90 g des Baptisin purum Merck eingetragen, einige Minuten gekocht und dann heiß filtriert. Die rasch ab-

gekühlte Lösung scheidet ein wenig harzige Bestandteile ab und wird durch neuerliches Filtrieren geklärt. Ist man im Besitz von Kristallen des reinen Glukosids, so impft man und läßt über Nacht im Eisschrank stehen. Doch führt auch Kratzen und nachheriges Kühlen zum Ziele. Das Ausziehen mit 1 l siedenden Wassers wird so oft wiederholt, bis ein Auszug beim Kühlen und Impfen keine Kristallausscheidung mehr gibt. Die erzielten Niederschläge werden abgesaugt. Die Mutterlaugen werden im Vakuum auf etwa 100  $cm^3$  eingengt, wobei eine neuerliche Ausscheidung von Kristallen erfolgt. Die Gesamtmenge der Kristalle wog 30 g und stellte bereits ein ziemlich reines Produkt vor. Umlösen aus siedendem Wasser erlaubte eine leichte völlige Reinigung. Das Glukosid bildet fast farblose Kriställchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht löslich sind. Auch Methylalkohol löst reichliche Mengen des Glukosids auf. Die Verbindung enthält Kristallwasser, das bei 120° völlig abgegeben wird. Das getrocknete Glukosid sintert im Vakuumröhrchen bei 140° und schmilzt bei 148—150°. Erhitzt man weiter, so wird die Verbindung ohne wesentliche Verfärbung bei 180—210° kristallinisch und schmilzt dann bei 249 bis 251° unter partieller Zersetzung zu einer nur wenig gefärbten Schmelze. Die Analyse der getrockneten Verbindung stimmt auf die Formel  $C_{28}H_{30}O_{14}$ .

5·394 mg Substanz gaben 11·265 mg  $CO_2$  und 2·500 mg  $H_2O$  (Pregl).

Ber. für  $C_{28}H_{30}O_{14}$ : C 56·93, H 5·12%.

Gef.: C 56·95, H 5·19%.

Das an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknete Glukosid enthält 3 Mol. Kristallwasser, die bei 120° abgegeben werden.

0·7354 g kristallwasserhaltiges Glukosid verloren durch Wasserabgabe bei 120° 0·0598 g an Gewicht.

Ber. für  $C_{28}H_{30}O_{14} \cdot 3H_2O$ :  $H_2O$  8·39%.

Gef.:  $H_2O$  8·12%.

Die bei 120° getrocknete Verbindung nimmt beim Stehen an der Luft etwa 1½ Mol. Wasser wieder auf. Ob hiebei das Wasser chemisch gebunden wird oder ob infolge der wahrscheinlich amorphen Beschaffenheit des getrockneten Glukosids bloße Adsorption des Wassers eintritt, wurde infolge der geringen Wichtigkeit dieser Frage nicht entschieden. Schmilzt man das getrocknete Glukosid bei 1 mm und 160° durch, so tritt keine merkliche Gewichtsabnahme ein und man erhält ein fast farbloses glasiges Produkt, das nach dem Umlösen aus Wasser das kristallwasserhaltige Glukosid wieder liefert. Das Pseudo-Baptisin kristallisiert nach G o r t e r aus wässrigem Weingeist mit 7½ oder 4 Mol. Kristallwasser und enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch 1½ Mole, die es erst bei längerem Trocknen bei 125—130° abgibt. Die ersteren Angaben sind jedenfalls unrichtig, weil G o r t e r die Wasserbestimmung unmittel-

bar nach dem Umlösen des Glukosids aus wässrigem Alkohol und Abpressen zwischen Filtrierpapier vornahm, was das Vorliegen eines feuchten Präparates wahrscheinlich macht.

Das Pseudo-Baptisin erwies sich als linksdrehend.

0.2425 g kristallwasserhaltiges Pseudo-Baptisin, das sind 0.2222 g wasserfreies Glukosid, wurden mit Methylalkohol auf eine Lösung von 20 cm<sup>3</sup> gebracht. Im 1-dm-Rohr zeigte diese Lösung  $\alpha_D^{14} = -1.09^\circ$ .  $[\alpha]_D^{14} = -98.1^\circ$ .

Dieses Ergebnis stimmt mit den Angaben Gorters, der  $[\alpha]_D^{14} = -101^\circ 40'$  findet, gut überein.

Die Farbenreaktionen unseres Präparates waren dieselben, die Gorter für seine Verbindung beschrieb. Schwefelsäure allein färbt das Pseudo-Baptisin gelbbraun, später orangerot. Erdmanns Reagens gibt eine Grünfärbung, die schnell in Rotviolett und dann in Rotbraun übergeht. Verdünnt man mit Wasser, so wird die Lösung wieder grün. Beim Kochen mit Millionschem Reagens tritt eine Rotbraunfärbung auf.

### Hydrolytische Spaltung des Pseudo-Baptisins.

Bei der Spaltung des Pseudo-Baptisins mit verdünnter Schwefelsäure entstand *d*-Glukose, Rhamnose und das zuckerfreie Pseudo-Baptigenin.

1.1752 g des kristallwasserhaltigen Glukosids wurden mit 40 cm<sup>3</sup> Salzsäure, die aus 10 cm<sup>3</sup> rauchender Salzsäure und 30 cm<sup>3</sup> Wasser bereitet worden war, 5 Minuten im gelinden Sieden erhalten und dann noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Anfangs erfolgte fast völlige Lösung, bald aber trat Trübung und Abscheidung einer kristallinen Verbindung ein, die das Aglukon, das Pseudo-Baptigenin genannt wird, vorstellt. Die Menge dieses Stoffes betrug 0.5502 g, was 46.9% des Ausgangsmaterials ausmacht. Dieses Ergebnis steht in ziemlich guter Übereinstimmung mit unserer Formel des Pseudo-Baptisins, C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub> · 3 H<sub>2</sub>O, wofür sich 43.8% Pseudo-Baptigenin berechnen lassen, wenn dieser Verbindung die Formel C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> zukommt.

Die durch die Spaltung des Pseudo-Baptisins mit verdünnter Salzsäure erhaltene wässrige Flüssigkeit reduzierte leicht Fehlingsche Lösung, wodurch die Anwesenheit von Zuckerarten wahrscheinlich gemacht wurde.

Zur näheren Charakterisierung dieser Zuckerarten wurden 3 g kristallwasserhaltiges Pseudo-Baptisin mit einer Lösung von 15 g Schwefelsäure in 150 cm<sup>3</sup> Wasser 8½ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abtrennen des Pseudo-Baptigenins wurde die wässrige Lösung so lange mit reiner Barytlösung versetzt, bis die gesamte Schwefelsäure als Bariumsulfat ausgefällt war und die Lösung schwach alkalische Reaktion

zeigte. Nun wurde Kohlendioxyd bis zur Entfärbung eingeleitet, die Lösung zum schwachen Sieden erhitzt, vom Niederschlag abgesaugt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingengt. Nach neuerlicher Filtration wurde auf 100  $cm^3$  mit Wasser aufgefüllt.

5  $cm^3$  dieser Lösung wurden mit einer Lösung von 1 g Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach 12stündigem Stehen im Eisschrank ausgeschiedenen Kristalle schmolzen bei 190—192°. Nach mehrmaligem Umlösen aus wässrigem Äthylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 204—205°. Der Mischschmelzpunkt mit Glukoseosazon lag bei 205°, was für das Vorliegen dieser Verbindung spricht.

Zur näheren Charakterisierung der Glukose wurde das *p*-Nitrophenylhydrazon dargestellt. 10  $cm^3$  der wässrigen Lösung wurden eingedampft, der erhaltene Rückstand wurde mit wenig warmem Äthylalkohol aufgenommen und die filtrierte Lösung in einem Wägegglas zur Trockene gebracht. Der so gewonnene sirupöse Zucker wurde mit der gleichen Menge *p*-Nitrophenylhydrazin einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann einige Tage verschlossen stehen gelassen. Aus der Lösung hatte sich neben anderen Produkten eine derbe Kristalldruse abgeschieden, die von den Begleitstoffen mechanisch getrennt und mit wenig Alkohol gewaschen wurde. Die Kristalle schmolzen scharf bei 190—191° und gaben nach dem Vermischen mit dem *p*-Nitrophenylhydrazon der *d*-Glukose (Fp. 190—191°) keine Änderung des Schmelzpunktes.

Im Lohnsteinschen Apparat konnte die Menge der Glukose durch Vergärung annähernd bestimmt werden. Die Lösung zeigte einen Gehalt von 0.794% Glukose. Die 3 g kristallwasserhaltiges Pseudo-Baptisin lieferten insgesamt 0.794 g *d*-Glukose, während nach der Rechnung 0.838 g *d*-Glukose zu erwarten waren.

Zur Bestimmung der Pentose wurde zunächst der Traubenzucker durch Vergärung weggeschafft. 50  $cm^3$  der bereiteten Lösung wurden mit ein wenig frischer Hefe über Nacht bei 35° stehen gelassen. Die klar filtrierte Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit Methylalkohol ausgezogen und die erhaltene Lösung eingedampft. Der erzielte Rückstand wurde mit der gleichen Menge *p*-Tolylhydrazin einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim nachfolgenden Kühlen der Lösung erfolgte reichliche Abscheidung von Kristallen, die nach dem Waschen mit wenig Methylalkohol bei 167—168° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem eigens dargestellten *p*-Tolylhydrazon der Rhamnose lag bei der gleichen Temperatur.

Das Vorliegen der Rhamnose wurde noch durch die Methode von Krüger-Tollens-Kröber bestätigt und die Menge dieses Zuckers ungefähr bestimmt. Das hiebei erhaltene

Methylfurfurol-phloro-gluzid war, wie man beim Vorliegen einer Methylpentose erwarten konnte, orange gefärbt. Zur quantitativen Bestimmung der Rhamnose wurden 1·214 g des kristallwasserhaltigen Glukosids nach den Angaben der genannten Autoren verkocht und das im Destillat befindliche Methylfurfurol mit Phlorogluzin kondensiert. Die hierbei erhaltene Menge des Kondensationsproduktes ließ auf die Anwesenheit von 0·273 g Rhamnosehydrat schließen, während man 0·343 g dieser Verbindung erwarten konnte. Vielleicht ist der etwas zu geringe Wert der Rhamnose darauf zurückzuführen, daß ein Teil des gebildeten Methylfurfurols mit dem Aglukon reagiert.

Der erhaltene zuckerfreie Bestandteil, das Pseudo-Baptigenin, schmolz im ungereinigten Zustand bei 285—288°. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhielt man weiße Kriställchen, die im Vakuumröhrchen bei 296—298° schmolzen. Gorter ermittelte für das Pseudo-Baptigenin den Schmelzpunkt 298°. Die Verbindung löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und wird aus dieser Lösung durch Kochsalz oder stärkere Natronlauge gefällt. Im guten Hochvakuum ist das Pseudo-Baptigenin sublimierbar. Bei 0·01 mm und 270—280° Luftbadtemperatur geht es langsam in Form weißer Kriställchen über. Das Aglukon enthält kein Methoxyl und gibt Analysenwerte, welche auf die Formel  $C_{16}H_{10}O_5$  stimmen. Die von Gorter angegebene Formel  $C_{15}H_{10}O_5$  ist unrichtig.

4·754 mg Substanz gaben 11·859 mg  $CO_2$  und 1·623 mg  $H_2O$  (Pregl).

Ber. für  $C_{16}H_{10}O_5$ : C 68·09, H 3·55%

Gef.: C 68·03, H 3·81%

Zur Prüfung der Frage, ob wirklich das von Gorter beschriebene Pseudo-Baptigenin vorlag, wurde das von ihm erhaltene Monoazetyl-pseudo-baptigenin dargestellt. Entsprechend den Angaben Gorters schmolz diese Verbindung bei 173°, so daß man nicht mehr zweifeln kann, daß unser Glukosid mit dem Pseudo-Baptisin Gorters identisch ist.

Erhitzt man nach den Angaben Gorters das Natriumsalz des Pseudo-Baptigenins mit Jodäthyl im Rohr, so entsteht nicht, wie Gorter annimmt, das Pseudo-Baptigin  $C_{14}H_{10}O_4$ , sondern es bildet sich der Mono-äthyläther des Aglukons. Diese Verbindung schmilzt bei 172° und läßt sich bei 0·01 mm und 240° Luftbadtemperatur als farblose sogleich erstarrende Flüssigkeit übertreiben.

4·185 mg Substanz gaben 10·595 mg  $CO_2$  und 1·710 mg  $H_2O$  (Pregl).

2·205 mg 1·700 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

Ber. für  $C_{18}H_{14}O_5 = C_{16}H_9O_4 (C_2H_5O)$ : C 69·65, H 4·55,  $C_2H_5O$  14·53%

Gef.: C 69·05, H 4·57,  $C_2H_5O$  14·79%

Der Mono-äthyläther des Pseudo-Baptigenins ist in Alkalien nicht mehr löslich. Er ist ebenso wie die nichtalkylierte Verbindung optisch inaktiv.

## Pseudo-Baptigenin.

Das Pseudo-Baptigenin zerfällt beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Pseudo-Baptigenin und Ameisensäure.

0.4 g Pseudo-Baptigenin wurden mit 50 cm<sup>3</sup> 5%iger Kalilauge zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde mit 8 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde bei 0.03 mm destilliert, wobei 0.3 g bei 210—220° Luftbadtemperatur übergingen. Diese Fraktion wurde in heißem Methylalkohol gelöst und dann heißes Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Beim Kratzen schieden sich sogleich weiße Blättchen aus, die nach längerem Stehen der Lösung abgesaugt wurden. Der zunächst beobachtete Schmelzpunkt von 144—145° konnte durch wiederholtes Umlösen auf 151° erhöht werden. Diese Verbindung ist jedenfalls identisch mit dem Pseudo-Baptigenin Gorters, wofür dieser Autor den Schmelzpunkt 148° angibt. Sowohl die Löslichkeitsverhältnisse als auch die Rotfärbung mit Eisenchlorid sind bei beiden Verbindungen dieselben. Die von Gorter ermittelte Formel C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> ist unrichtig und durch C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> zu ersetzen.

5.824 mg Substanz gaben 14.140 mg CO<sub>2</sub> und 2.420 mg H<sub>2</sub>O (Pregl).

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>: C 66.18, H 4.41 %.

Gef.: C 66.22, H 4.65 %.

Die bei der Spaltung des Pseudo-Baptigenins auftretende Ameisensäure wurde in der folgenden Weise halb quantitativ bestimmt:

Die nach dem Abtrennen des Pseudo-Baptigenins erhaltene saure Lösung wurde schwach alkalisch gemacht und auf ein geringes Volumen eingedampft. Nun wurde angesäuert und mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde alkalisiert, im Vakuum auf ein kleines Volumen gebracht und nach dem Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure im Schlifffextraktionsapparat mit reinem Äther ausgezogen. Die so erhaltene saure Flüssigkeit wurde mit Wasser versetzt, der Äther bei möglichst niedriger Temperatur größtenteils vertrieben und nach dem Eintragen einer wässrigen heißen Dimedonlösung mit Magnesium und wenig Salzsäure reduziert. Das hierbei sich ausscheidende Formaldehyd - Dimedon - Kondensationsprodukt schmolz bei 192° und wurde durch Mischschmelzpunkt eindeutig identifiziert. Auch die Wasserabspaltungsprodukte beider Verbindungen waren identisch. Nun wurde die Aufarbeitung einer Ameisensäuremenge, welche der Bildung von einer Molekel Ameisensäure aus dem verwendeten Pseudo-Baptigenin entsprach, in derselben Weise vorgenommen und hierbei nahezu die gleiche Menge des Dimedon-Formaldehyd-Kondensationsproduktes erhalten. Man darf daher schließen, daß bei der alkalischen Spaltung des Pseudo-Baptigenins eine Molekel Ameisensäure gebildet wird.

Das Pseudo-Baptigenetin bildet leicht einen Monomethyläther, weit schwerer jedoch den Dimethyläther.

0.35 g Pseudo-Baptigenetin wurden in 4  $cm^3$  absolutem Methylalkohol gelöst und mit einer absolut ätherischen Lösung von Diazomethan, die aus 1  $cm^3$  Nitrosomethylurethan bereitet worden war, 24 Stunden stehen gelassen. Ein Teil des gebildeten Methyläthers schied sich im Laufe der Zeit in weißen Kristallen aus, der Rest wurde durch Wasser ausgefällt. Umkristallisieren aus wässrigem Methylalkohol gab 0.3 g des reinen bei 145° schmelzenden Monomethyläther Pseudo Baptigenetins. Der Mischschmelzpunkt mit Pseudo-Baptigenetin zeigte Depression.

8.028 mg Substanz gaben 6.810 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

Ber. für  $C_{16}H_{14}O_5$ :  $CH_3O$  10.84 %.

Gef.:  $CH_3O$  11.21 %.

Zur Darstellung des Dimethyläthers des Pseudo-Baptigenetins wurden 0.05 g Pseudo-Baptigenetin durch 8 Tage in absolut methylalkoholischer Lösung mit Diazomethan behandelt. Von Zeit zu Zeit mußte frisches Diazomethan hinzugefügt werden. Zum Schluß wurde in Wasser eingetragen, mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung zur Entfernung von beigemengtem Monomethyläther mehrfach mit verdünnter Lauge ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand wurde bei 0.01 mm und 200—220° Luftbadtemperatur destilliert, wobei der gewünschte Dimethyläther als zähflüssige nicht kristallisierende Substanz überging.

5.498 mg Substanz gaben 8.532 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

Ber. für  $C_{17}H_{16}O_5$ :  $CH_3O$  20.67 %.

Gef.:  $CH_3O$  20.50 %.

Der Monomethyläther des Pseudo-Baptigenetins ist in verdünnter Kalilauge löslich und wird aus dieser Lösung durch Kohlendioxyd wieder ausgefällt, der Dimethyläther hingegen löst sich in Alkalien nicht.

Das Pseudo-Baptigenetin enthält demnach zwei phenolische Hydroxylgruppen, von denen die eine wohl infolge sterischer Hinderung schwer methylierbar ist.

In ähnlicher Weise konnte auch der Monoäthyläther des Pseudo-Baptigenetins gewonnen werden.

0.25 g Pseudo-Baptigenetin wurden in absolut äthylalkoholischer Lösung mit überschüssigem ätherischem Diazoäthan  $1\frac{1}{4}$  Stunden stehen gelassen. Dann wurde abdestilliert und der erhaltene Rückstand mit verdünnter Kalilauge so lange ausgezogen, bis ein gesonderter Auszug mit verdünnter Salzsäure keine Fällung mehr gab. Nach einigem Stehen bildeten sich Kristalle, die nach dem Umlösen aus wässrigem Alkohol bei 129° schmolzen. Die Methode von Zeisel-Pregl bewies die Anwesenheit einer Äthoxylgruppe.

2.421 mg Substanz gaben 1.886 mg AgJ (Pregl-Zeisel).

Ber. für  $C_{17}H_{16}O_5$ :  $C_2H_5O$  15.06%.

Gef.:  $C_2H_5O$  14.94%.

Dieselbe Verbindung wurde auch durch Erhitzen der wässerig-alkoholischen Lösung des Monoäthyläthers des Pseudo-Baptigenins mit Kalilauge erhalten. Beide Verbindungen gaben denselben Schmelz- und Mischschmelzpunkt (129°).

Die Anwesenheit einer Karbonylgruppe im Pseudo-Baptigenetin konnte durch die Bildung eines Oxims nachgewiesen werden.

Zur Oximierung des Pseudo-Baptigenetins wurde die alkoholische Lösung dieser Verbindung mit überschüssigem Hydroxylamin am Rückflußkühler erhitzt. Beim Versetzen mit Wasser wurden Kristalle erhalten, die nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol bei 206° unter geringer Zersetzung schmolzen.

4.287 mg Substanz gaben 9.888 mg  $CO_2$  und 1.858 mg  $H_2O$  (Pregl)

6.102 mg „ „ 0.262 cm<sup>3</sup> N (751 mm, 26°) (Pregl).

Ber. für  $C_{15}H_{13}O_5N$ : C 62.72, H 4.53, N 4.88%.

Gef.: C 62.91, H 4.85, N 4.84%.

Abbauversuche mit dem Pseudo-Baptigenetin.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Pseudo-Baptigenetin entstand Styphninsäure.

0.1 g Pseudo-Baptigenetin wurde in kleinen Portionen in 5 cm<sup>3</sup> rauchende Salpetersäure von der Dichte 1.5 unter Wasserkühlung eingetragen. Die klare Lösung wurde nach eintägigem Stehen in das 6fache Volumen Wasser gegossen, der hierbei entstandene gelbe Niederschlag filtriert und die gelbe Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Der erhaltene Rückstand wurde aus wenig Wasser umkristallisiert und die erzielte Kristallausscheidung bei 0.01 mm und 150—160° Luftbadtemperatur sublimiert. Gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 179—180°. Die zum Vergleich aus Resorzin dargestellte Styphninsäure wurde gleichfalls im Hochvakuum sublimiert. Auch dieses Produkt schmolz bei 179—180° und gab im Gemisch mit dem Abbauprodukt keine Änderung des Schmelzpunktes.

Bei der Oxydation des Pseudo-Baptigenetins durch Kaliumpermanganat wurde Piperonylsäure erhalten.

0.7 g Pseudo-Baptigenetin wurden in einer geraden zur Lösung erforderlichen Menge Natronlauge gelöst und dann in kleinen Portionen mit 1%igem Kaliumpermanganat bei Zimmertemperatur versetzt, bis die über dem entstandenen Brauneinniederschlag befindliche Flüssigkeit längere Zeit violett blieb. Hierauf wurde Schwefeldioxyd bis zum Lösen des Braunsteins eingeleitet, konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und der Hauptteil des Schwefeldioxyds durch Einleiten von Kohlendioxyd vertrieben. Nun wurde im Schlifffextraktor mit Äther völlig ausgezogen. Der Extrakt wurde bei 0.01 mm bei 150—160°

Luftbadtemperatur sublimiert. Die erhaltenen Kristalle wurden aus wässrigem Äthylalkohol umgelöst und schmolzen bei  $226^{\circ}$ . Das Gemisch dieser Säure mit Piperonylsäure vom Schmelzpunkt  $228^{\circ}$  schmolz bei  $226\text{--}227^{\circ}$ . Auch die Verbrennung stimmte auf Piperonylsäure.

5·175 mg Substanz gaben 10·992 mg  $\text{CO}_2$  und 1·785 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (Pregl).

Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ : C 57·83, H 3·61 %.

Gef.: C 57·93, H 3·86 %.

### Synthese des Pseudo-Baptigenetins.

Die vorangehenden Versuche zeigten, daß im Pseudo-Baptigenetin ein Resorzyl- und ein Piperonylrest vorhanden sind, die durch den Komplex  $-\text{CO}-\text{CH}_2-$  oder, falls irgendwelche Komplikationen vorliegen, durch die Gruppe  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  verbunden sein müssen. Von den nun möglichen Formeln erschienen uns die des Homopiperonylresazetophenons und des Piperonylresazetophenons am wahrscheinlichsten. Wir haben beide Verbindungen synthetisch dargestellt und mit dem Pseudo-Baptigenetin verglichen.

Zur Darstellung des Homopiperonyl-resazetophenons wurden zunächst 45 g Piperonal mit 36 g Malonsäure unter Anwendung von alkoholischem Ammoniak zur Piperonylakrylsäure kondensiert. Aus 24 g Rohprodukt erhielten wir nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 17·8 g reine Säure vom Schmelzpunkt  $246^{\circ}$ , an die mit Palladium-Tierkohle 2 Wasserstoffatome addiert wurden. Die so gewonnene Piperonylpropionsäure wurde über das Chlorid in das bei  $121\text{--}122^{\circ}$  schmelzende Amid verwandelt. Einwirkung von Thionylchlorid auf das Amid lieferte nach erfolgter Destillation das bei  $32\text{--}33^{\circ}$  schmelzende Nitril, für das der Schmelzpunkt  $33^{\circ}$  angegeben wird. Dieses Nitril wurde nun gemäß der Ketonsynthese von Hoesch mit Resorzin umgesetzt.

Das in guter Ausbeute gebildete Keton stellte nach wiederholtem Umlösen aus verdünntem Alkohol glänzende weiße Blättchen vom Schmelzpunkt  $130^{\circ}$  vor. Das Gemisch dieser Verbindung mit Pseudo-Baptigenetin gab eine beträchtliche Depression des Schmelzpunktes.

4·567 mg Substanz gaben 11·204 mg  $\text{CO}_2$  und 1·904 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (Pregl).

Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ : C 67·13, H 4·90 %.

Gef.: C 66·91, H 4·66 %.

Das Oxim dieses synthetisch erhaltenen Ketons wurde ähnlich wie beim Pseudo-Baptigenetin erhalten. Es schmolz nicht ganz scharf bei  $192\text{--}194^{\circ}$  und setzte den Schmelzpunkt des Oxims des Pseudo-Baptigenetins um etwa  $15^{\circ}$  herab.

2·983 mg Substanz gaben 6·954 mg  $\text{CO}_2$  und 1·397 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (Pregl)

4·781 mg „ „ 0·189  $\text{cm}^3$  N (745 mm,  $19^{\circ}$ ) (Pregl).

Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ : C 63·79, H 4·98, N 4·65 %.

Gef.: C 63·58, H 5·24, N 4·53 %.

Homopiperonyl-resazetophenon war also von Pseudo-Baptigenetin deutlich verschieden und wir schritten an die Synthese des Piperonyl-resazetophenons, für das übrigens die gesamten Analysen weitaus besser stimmten.

Für das zur Durchführung dieser Synthese notwendige Piperonylzyanid mußte vorerst Piperonylchlorid gewonnen werden. 100 g Piperonal wurden in 400 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, 100 g festes Ätzkali eingetragen und unter öfterem Umschütteln zunächst zwei Stunden auf 60° und dann noch drei Stunden auf 50° erwärmt. Nun wurden zur breiig erstarrten Masse 800 cm<sup>3</sup> Wasser gegeben, der Hauptteil des Alkohols mit Wasserdampf übergetrieben und die zurückbleibende alkalische Lösung mit Äther völlig ausgezogen. Der beim Abdestillieren des Äthers erhaltene Piperonylalkohol wurde ohne weitere Reinigung auf das Chlorid verarbeitet. Er wurde in 100 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und in diese Lösung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, bis nichts mehr davon aufgenommen wurde. Die unter dem Benzol schwimmende Schicht von Salzsäure konnte durch Trennen im Scheidetrichter und Gießen durch ein Filter entfernt werden. Nach dem Vertreiben des Benzols bei 10 mm destillierte das Piperonylchlorid bei 1 mm und 89—91° in einer Ausbeute von 42 g.

Die Umwandlung des Piperonylchlorids in das Piperonylzyanid bereitete nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten. Setzt man das Chlorid mit einer wässrig-methylalkoholischen Lösung von Zyankali um, so bildet sich das erwartete Nitril zum geringen Teil, in der Hauptsache entsteht der Methyläther des Piperonylalkohols. Bei Verwendung nichthydroxylhaltiger Lösungsmittel trat bei mäßigen Temperaturen überhaupt keine Reaktion ein. Schließlich führte der folgende Weg zum Ziele: 22 g Piperonylchlorid wurden mit 20 g trockenem fein gepulvertem Zyankali und 30 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Azeton 12 Stunden bei 110° geschüttelt. Die Lösung wurde von den Salzen filtriert, die Salze mit Azeton nachgewaschen und nach dem Vertreiben des Azetons im Vakuum destilliert. Bei 1 mm ging unter 100° unverändertes Piperonylchlorid über, bei 118—122° das Piperonylzyanid. Beim Liegen im Eisschrank erstarrte die Verbindung zu Kristallen, die gemäß den Angaben der Literatur bei 42° schmolzen.

Zur Gewinnung des Piperonyl-resazetophenons wurde in der folgenden Weise verfahren:

1 g Piperonylzyanid und 1,5 g Resorzin wurden in 20 cm<sup>3</sup> absoluten Äther gelöst, 1 g gepulvertes wasserfreies Chlorzink hinzugefügt und unter Eiskühlung eine Stunde lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Hierauf wurde drei Stunden unter Eiskühlung und weitere drei Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nachdem unter Kühlung 150 cm<sup>3</sup> Wasser eingetragen waren, wurden mittels Äthers die unveränderten Ausgangsmaterialien aus der Lösung entfernt. Dann wurden zur

wässrigen Lösung weitere  $150 \text{ cm}^3$  Wasser hinzugefügt und eine halbe Stunde gekocht. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisierte beim Erkalten das Keton in Form von weißen Blättchen aus. Durch neuerliches Auskochen wurden weitere Kristallfraktionen erhalten, zum Schluß wurden die wässrigen Lösungen mit Äther ausgeschüttelt. Das erhaltene rohe Keton wurde bei  $0.01 \text{ mm}$  und  $200\text{--}210^\circ$  übergetrieben und das Destillat nach dem Lösen in Methylalkohol mit Wasser versetzt. Die hierbei erhaltenen Kristalle schmolzen bei  $151^\circ$  und wogen  $0.61 \text{ g}$ . Die Analyse stimmte auf das Piperonyl-resazetophenon.

$5.244 \text{ mg}$  Substanz gaben  $12.710 \text{ mg}$   $\text{CO}_2$  und  $2.211 \text{ mg}$   $\text{H}_2\text{O}$  (Pregl).

Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$ : C  $66.18$ , H  $4.41\%$ .

Gef.: C  $66.10$ , H  $4.72\%$ .

Dieses Keton zeigte die Eisenchloridreaktion des Pseudo-Baptigenetins und besaß den gleichen Schmelzpunkt. Auch das Gemisch der beiden Stoffe schmolz bei  $151^\circ$ , so daß die Identität dieser Verbindungen bewiesen erscheint. Dies wird noch bestätigt durch den Vergleich der Oxime des Pseudo-Baptigenetins und des Piperonyl-resazetophenons. Beide Abkömmlinge schmolzen bei  $206^\circ$  und gaben nach erfolgter Vermischung keine Änderung des Schmelzpunktes.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138\\_2b\\_Supp](#)

Autor(en)/Author(s): Späth Ernst, Schmidt Oskar

Artikel/Article: [Die Konstitution des Pseudo-Baptisins. 454-470](#)