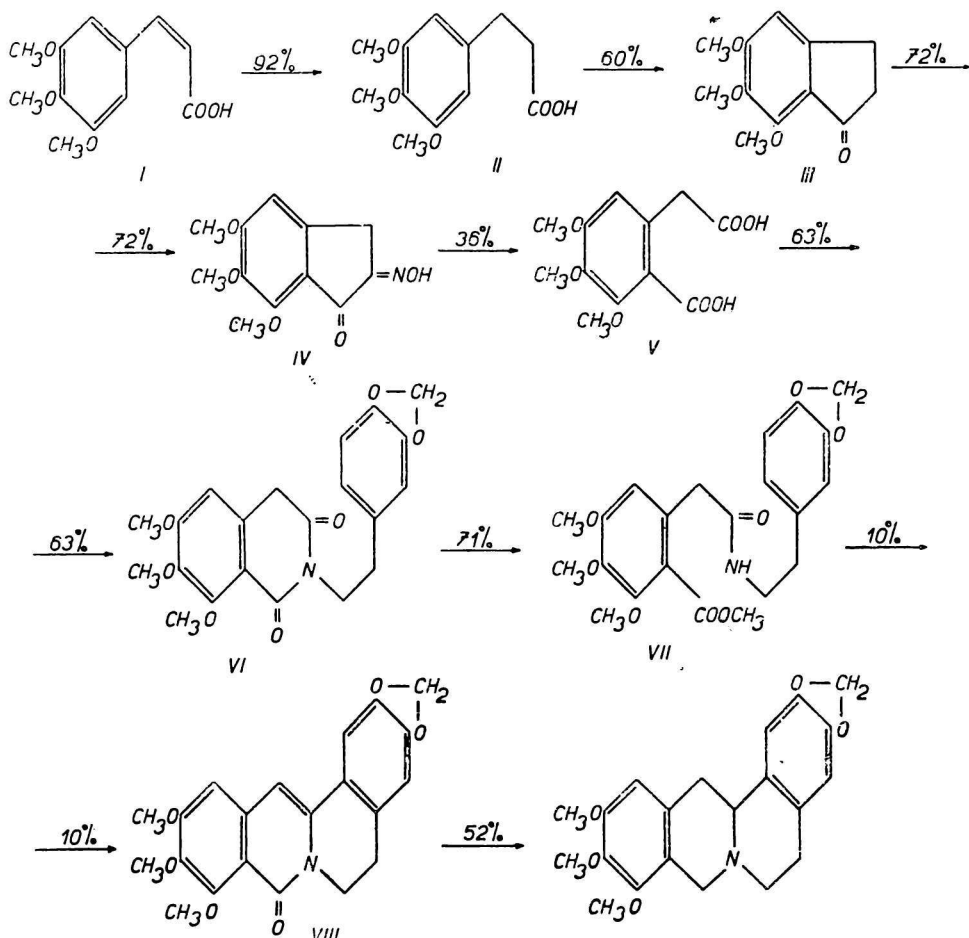


SYNTÉZA d,l-11-METOXYKANADÍNU

K. BABOR, O. BAUEROVÁ, I. JEŽO

Ústav chemickej technológie organických látok Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Pri syntéze niektorých berbínových derivátov sme vykonali syntézu d,l-11-metoxykanadínu. Vzhľadom na to, že tento derivát v prírode sa vyskytujúceho kanadínu dosiaľ nebol ani izolovaný ani syntetickou cestou pripravený, považujeme za účelné opísať celý postup syntézy, ktorá schematicky prebieha takto:



d,l-11-metoxykanadín:

Znáмым spôsobom [1] pripravená kyselina 3,4,5-trimetoxyškoricová (I) sa katalyticky zhydrogenuje na kyselinu β -3,4,5-trimetoxyfenylpropionovú (II), ktorá intramolekulovou cyklizáciou dá 5,6,7-trimetoxyhydrindón-(1). Pôsobením metylnitritu získaný 2-izonitrózo-5,6,7-trimetoxyhydrindón-(1) (IV) dá po reakcii s p-toluénsulfochloridom a zmydlením kyselinu 3,4,5-trimetoxyhomoftalovú (V).

Tavením kyseliny 3,4,5-trimetoxyhomoftalovej s homopiperonylamínom sa získa N- β -piperonyletyl-3,4,5-trimetoxyhomoftalimid (VI), ktorý po opätornom zmydlení a esterifikácii dá N- β -piperonyletyl-2-karbmetoxy-3,4,5-trimetoxyfenylacetamid (VII). Tento varom s POCl_3 prechádza na 8-oxy-11-metoxydehydrokanadín (VIII), redukciou ktorého sa získa d,l-11-metoxikanadín.

Pokusná časť

β -3,4,5-trimetoxyfenylpropionová kyselina:

7,7 g kyseliny 3,4,5-trimetoxyškoricovej v 100 ml etanolu za prítomnosti 0,2 g PtO_2 sa hydrogenuje, pričom sa reakcia skončí asi za $\frac{1}{2}$ hod. Po odfiltrovaní katalyzátora sa filtrát zahutí na kryštalizáciu a získaný produkt sa prekrýštaluje z vody. Výťažok 7,2 g látky s b. t. 97—98° C.

5,6,7-trimetoxyhydrindón-(1):

6 g kyseliny β -3,4,5-trimetoxyfenylpropionovej sa preleje 60 ml koncentrovanej H_2SO_4 a zahreje sa na 75° C. Pri tejto teplote sa udržiava 10 min. Po ochladení sa roztok vleje do 250 ml vody a vyextrahuje sa chloroformom. Chloroformový extrakt sa pretrepe roztokom sódy, niekoľkokrát vodou a po vysušení Na_2SO_4 sa odparí do sucha. Destilačný zvyšok po prekrýštalovaní z etanolu dá 3,7 g látky s b. t. 112—113° C (ihlice). Oxim má b. t. 222—223° C (r) (z etanolu).

Pre $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7$	je teoreticky	C — 64,87%	H — 6,30%,
	nájdené	C — 64,64%	H — 6,35%.

2-izonitrózo-5,6,7-trimetoxyhydrindón-(1):

3,7 g 5,6,7-trimetoxyhydrindónu-(1) sa rozpustí v 75 ml metanolu za pridania 2 ml koncentrovanej HCl a získaný roztok sa nasýti metylnitritom. Po 12 hod. státi sa vylúčený produkt odsaje, premyje metanolom a prekrýštaluje z etanolu. Výťažok 3 g bledožltých ihlíc s b. t. 187—187,5° C (r) (z etanolu).

Pre $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$	je teoreticky	C — 57,37%	H — 5,18%	N — 5,70%,
	nájdené	C — 57,18%	H — 5,20%	N — 5,72%.

3,4,5-trimetoxyhomoftalová kyselina:

3 g 2-izonitrózo-5,6,7-trimetoxyhydrindónu-(1) sa rozpustí v 25 ml 10%-ného NaOH a po pridaní 3 g p-toluénsulfochloridu sa zahrieva 1 hod. na vodnom kúpeli za občasného premiešania. Po vychladnutí roztoku a prefiltrovaní sa tento okyslí prídavkom koncentrovanej HCl, roztok sa nasýti tuhým NaCl a dôkladne sa vyextrahuje éterom. Éterový extrakt sa odparí do sucha a destilačný zvyšok sa zmydelní päťhodinovým varom s 20 ml 20% NaOH. Získaný roztok sa zriedi 20 ml vody, odfarbí sa prídavkom živočíšneho uhlia, za horúca sa prefiltruje, filtrát sa okyslí prídavkom HCl, nasýti sa tuhým NaCl a vyextrahuje sa éterom. Éterový extrakt sa odparí do sucha, destilačný zvyšok sa rozotrie s benzénom a získaný produkt sa prekryštaluje z benzénu. Výťažok 1,15 g nepatrne bledožltých ihlíc s b. t. 145—146° C (z benzénu).

Pre $C_{12}H_{14}O_7$ je teoreticky C — 53,33% H — 5,18%,
nájdené C — 53,18% H — 5,20%.

N-β piperonyletyl-3,4,5-trimetoxyhomoftalimid:

Smes 2,7 g kyseliny 3,4,5-trimetoxyhomoftalovej a homopiperonylamínu (2) z 2,1 g hydrochloridu sa zahrieva 2 hod. na 165—185° C. Vzniknutá tavenina sa ešte pred stuhnutím rozotrie s 10 ml metanolu a získaný produkt sa prekryštaluje z ľadovej kyseliny octovej. Výťažok 2,5 g bledožltých hranolkov s b. t. 169,5—170,5° C (z ľadovej kyseliny octovej).

Pre $C_{21}H_{21}O_7N$ je teoreticky C — 63,16% H — 5,26% N — 3,51%,
nájdené C — 63,20% H — 5,31% N — 3,47%.

N-β-piperonyletyl-2-karbmetoxy-3,4,5-trimetoxyfenylacetamid:

3,3 g N-β-piperonyletyl-3,4,5-trimetoxyhomoftalimidu sa rozpustí v 20 ml 4%-ného NaOH a zahrieva sa 2 hod. na vodnom kúpeli. Po prefiltrovaní a okyslení koncentrovanou HCl sa vylúčená amid-kyselina (biele doštičky z chloroformu s b. t. 173—174° C) odsaje a vysuší. Získaný produkt sa za varu rozpustí v 50 ml vodného roztoku 0,7 g NaHCO₃, prefiltruje sa a do filtrátu sa pridá 1,4 g AgNO₃ v 10 ml vody. Získaná srazenina sa odfiltruje, premyje vodou, metanolom a éterom a napokon sa vysuší. Suchý produkt sa jemne rozotrie a varí v 100 ml absolútneho éteru s 20 g CH₃J. Po skončení reakcie sa AgJ odfiltruje, premyje horúcim metanolom a spojený metanol-éterový roztok sa zahustí. Získa sa 2,53 g bielych ihlíc s b. t. 156—157° C (z metanolu).

Pre $C_{22}H_{25}O_8N$ je teoreticky C — 61,25% H — 5,80% N — 3,25%,
nájdené C — 61,33% H — 5,71% N — 3,30%.

8-oxy-11-metoxydehydrokanadín:

2,5 g N- β -piperonyletyl-2-karbmetoxy-3,4,5-trimetoxyfenylacetamidu sa varí 10 min. so 7 ml POCl₃. Po skončení reakcie sa nadbytok POCl₃ vo vákuu oddestiluje, destilačný zvyšok sa rozpustí vo vode a zalkalizuje nadbytkom KOH. Po vyextrahovaní chloroformom sa extrakt vytrepe zriedenou HCl, kyslá fáza sa opäť zalkalizuje a vytrepe chloroformom. Chloroformový extrakt sa odparí do sucha a prekryštaluje z 80%-nej kyseliny octovej. Výťažok 0,22 g bledožltých doštičiek s b. t. 212—213° C (z kyseliny octovej).

Pre C₂₁H₁₉O₆N je teoreticky C — 66,14% H — 4,99% N — 3,67%,
nájdené C — 66,03% H — 5,04% N — 3,56%.

d,l-11-metoxykanadín:

0,2 g 8-oxy-11-metoxydehydrokanadínu sa rozpustí v 8 ml koncentrovanej HCl a pri laboratórnej teplote sa zredukuje prídavkom 2 g Zn. Po prefiltrovaní a po silnom zalkalizovaní prídavkom KOH sa vylúčená srazenina vyextrahuje chloroformom, získaný roztok sa odparí do sucha a destilačný zvyšok sa prekryštaluje z etanolu. Výťažok 0,1 g bledožltých hranolok s b. t. 135 až 136° C (z etanolu).

Pre C₂₁H₂₃O₅N je teoreticky C — 68,29% H — 6,23% N — 3,79%,
nájdené C — 68,12% H — 6,13% N — 3,87%.

Všetky body topenia sú nekorigované (číslovanie podľa Perkina).

Súhrn

Opísali sme syntézu d,l-11-metoxykanadínu z kyseliny 3,4,5-trimetoxyhomoftalovej a homopiperonylamínu cez N- β -piperonyletyl-3,4,5-trimetoxyhomoftalimid, N- β -piperonyletyl-2-karbmetoxy-3,4,5-trimetoxyfenylacetamid a 8-oxy-11-metoxydehydrokanadín.

СИНТЕЗ d,l-11-МЕТОКСИКАНАДИНА

К. БАБОР, О. БАУЕРОВА, И. ЕЖО

Словацкая Академия Наук, Институт химической технологии органических веществ, Братислава

Выводы

Описан синтез d,l-11-метоксиканадина из 3, 4, 5-триметоксигомофталевой кислоты через промежуточные N- β пиперонилэтил — 3, 4, 5-триметоксифталимид, N- β -пиперонилэтил-2-карбометокси — 3, 4, 5-триметоксифенилацетамид и 8-окси-11-метоксидегидроканадин.

Получено в редакции 13-го апреля 1953 г.

SYNTHESE VON d,1-11-METHOXYCANADIN

K. BABOR, O. BAUEROVÁ, I. JEŽO

*Institut für chemische Technologie organischer Substanzen an der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften in Bratislava*

Zusammenfassung

Es wird die Synthese von d,1-11-Methoxycanadin aus 3,4,5-Trimethoxyhomophtal-säure und Homopiperonylamin über N- β -Piperonylethyl-3,4,5-trimethoxyhomophtalimid, N- β -Piperonylethyl-2-karbmethoxy-3,4,5-trimethoxyphenylacetamid und 8-oxy-11-methoxydehydrocanadin beschrieben.

In die Redaktion eingelangt den 13. IV. 1953

LITERATÚRA

1. Slotta K. H., Heller H., B 63, 3041 (1930).
2. Medinger P., M 27, 244 (1906).

Došlo do redakcie 13. IV. 1953