

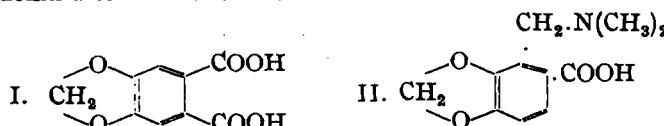
regulator infolge Verschmutzens der Quecksilber-Kuppe gereinigt werden müßte. Parallel zum Regulator F legt man noch einen Kondensator von 1—2 MF, um den Öffnungsfunken zu unterdrücken. Versucht man, eines der Relais wegzulassen, verbrennen entweder bald die Kontakte des Relais infolge zu starker Beanspruchung durch den Strom der Heizlampe, oder der Quecksilber-Kontakt des Regulators verschmutzt durch den zu starken Strom, der nötig ist, die Quecksilber-Wippe zu kippen. Wenn alles richtig einreguliert ist, schaltet der Regulator etwa alle 2 Sekunden regelmäßig wie eine Uhr. Die Schalldifferenz beträgt etwa $1/100^{\circ}$. Anfangs ändert der Thermostat seine Einstellung etwa bis zu $1/10^{\circ}$. Wenn er sich jedoch im Gleichgewicht befindet, erreicht er mühelos eine Genauigkeit von $\pm 1/50^{\circ}$. Will man den Thermostaten unterhalb der Zimmer-Temperatur benutzen, so baut man einen Kühler in Form eines U-förmigen Kupferrohres K ein, durch das man aus einem kleinen Apparat, wie ihn Bild 2 zeigt, Wasser strömen läßt. Direkt aus der Wasserleitung Wasser einströmen zu lassen, empfiehlt sich nicht, da infolge des Quellens der Dichtungen der Wasserleitungshähne der Strom ungleichmäßig und dadurch die Genauigkeit des Apparates beeinträchtigt wird. Außerdem müßte man besonders nachts, um kaltes Wasser zur Verfügung zu haben, einen kräftigen Strom durchlaufen lassen, der aber infolge zu großen Wärme-Entzugs den Apparat außer Betrieb setzen würde. Will man noch tiefere Temperaturen, so läßt man das Kühlwasser, bevor es den Kühler betrifft, eine Kupfer- oder Bleischlange, die sich in einem Dewar-Gefäß mit Eis befindet, passieren. Bei 10° z. B. und einem Dewar-Gefäß von $3/4$ l Inhalt muß etwa alle 3 Stdn. etwas frisches Eis nachgefüllt werden.

Die Firma F. u. M. Lautenschläger-Frankfurt a. M., Kaiserstr., hat sich bereit erklärt, diesen Apparat auf Verlangen zu mäßigem Preise herzustellen.

55. Ernst Späth und Fritz Kuffner: Zur Konstitution des Chelidonins.

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Wien.]
(Eingegangen am 24. Dezember 1930.)

In einer jüngst erschienenen Abhandlung¹⁾ haben v. Bruchhausen und Bersch dem Chelidonin, dem Hauptalkaloid des Schöllkrautes, die Formel X zuerteilt. Zur Stützung dieser Konstitution ziehen die Autoren die Identifizierung von Hydrastsäure (I) und von 2-[Dimethylamino-methyl]-piperonylsäure (II) heran, die Schwarz²⁾ bei der Oxydation des Chelidonin-methins erhalten hatte.

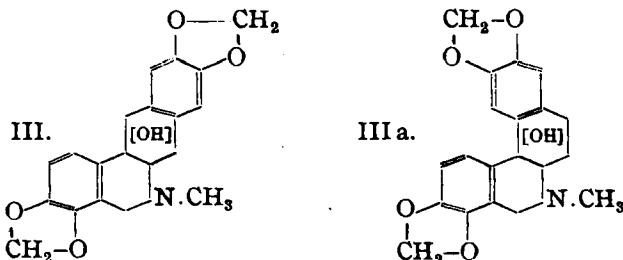


Die von diesen Autoren vertretene Struktur ist aber keineswegs ausreichend bewiesen. Die Aneinanderfügung der beiden Oxydationsprodukte

¹⁾ B. 63, 2520 [1930].

²⁾ Dissertat., Marburg 1928.

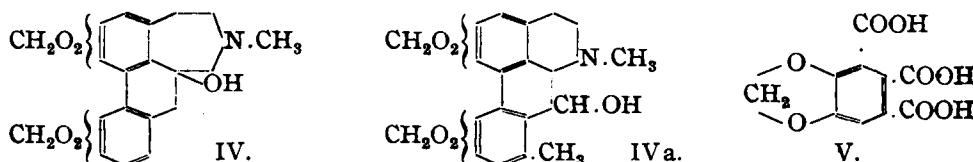
ergibt nämlich die Möglichkeit des Vorliegens der Formeln III, IIIa oder X, worauf v. Bruchhausen und Bersch nicht genügend Rücksicht nehmen.



Für die Annahme der Formel X und die Stellung der Hydroxylgruppe in dieser Konstitutions-Formel sind den Verfassern der zitierten Arbeit vorwiegend phylogenetische Betrachtungen maßgebend; da solche Überlegungen aber schon einmal zur Stützung einer unrichtigen Formel des Chelidonins herangezogen wurden, ist ein weiterer Beweis wünschenswert.

Wir haben schon seit längerer Zeit, und zwar zum Teil auf anderen Wegen als die genannten Autoren, an der Ermittlung der Struktur des Chelidonins gearbeitet und publizieren nun unsere Ergebnisse gekürzt und teilweise unvollendet, da sie sich mit den Untersuchungen von v. Bruchhausen und Bersch ausreichend ergänzen.

Zunächst war zu entscheiden, ob die von Gadamer zuletzt³⁾ aufgestellte Formel IV oder die frühere IVa, welche ebenfalls das Phenanthren-Ringsystem enthält, in Betracht zu ziehen ist. Wir versuchten daher, durch Oxydation des von Gadamer beschriebenen *N*-Acetyl-anhydro-chelidonins zur Mellophansäure (Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäure) oder zur Rhizocholsäure (Benzol-pentacarbonsäure) zu gelangen; auch war unter Zugegrundelegung dieser Formeln zu erwarten, daß bei geeigneter Oxydation des Chelidonins Methylendioxy-hemimellitsäure (V) auftreten werde. Die letztgenannte Säure, die nur durch eine kurze Angabe von Kitasato⁴⁾ einigermaßen bekannt war, haben wir aus Bulbocapnin dargestellt und durch ihren krystallisierenden Trimethylester gut charakterisiert, um sie unter den Oxydationsprodukten des Chelidonins sicher auffinden und identifizieren zu können.



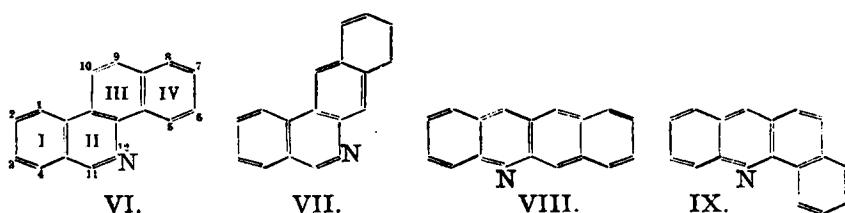
Tatsächlich gelang die Oxydation des *N*-Acetyl-anhydro-chelidonins mit Salpetersäure sehr gut, doch war die dabei erhaltene Abbau-säure weder mit Mellophansäure noch mit Benzol-pentacarbonsäure identisch. Damit war festgestellt, daß die von Gadamer vermuteten Formulierungen der Struktur des Chelidonins zu verwerfen sind, umso mehr als die Auffindung

³⁾ Arch. Pharmaz. 262, 255 [1924].

⁴⁾ C. 1927, II 1963, 1035.

der genannten Säuren nach unseren Erfahrungen keinerlei Schwierigkeiten bereitet. Ein phenanthren-artiges Gebilde ist also im Chelidonin nicht vorhanden. Bestätigt wird dieser Befund durch die Tatsache, daß bei der Oxydation des Chelidonins mit Kaliumpermanganat keine Spur von Methylendioxy-hemimellitsäure gefunden wurde.

Beim Erhitzen des *N*-Acetyl-anhydro-chelidonins mit Salpetersäure erhielten wir als stabiles Endprodukt eine in Salpetersäure schwer lösliche, krystallisierte Säure, die über den glatt destillierbaren Methyl-ester weiter gereinigt wurde. Die genaue Untersuchung erwies mit Sicherheit, daß diese Säure mit Trimellitsäure (Benzol-1,2,4-tricarbonsäure) identisch ist. Methoxylgehalt des Esters, Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt der Anhydrid-carbonsäure und der Imid-carbonsäure stützen diese Annahme. Wegen dieses Ergebnisses konnte man unter Berücksichtigung der Bruttoformel die folgenden Formulierungen VI—IX für das Kohlenstoff-Stickstoff-Skelett des Chelidonins in Betracht ziehen:



Alle diese Basen müssen bei der Öffnung des hydrierten stickstoffhaltigen Ringes der *N*-Methyl-Derivate durch Essigsäure-anhydrid Verbindungen geben, die bei der Oxydation mit Salpetersäure Trimellitsäure liefern.

Um zwischen diesen Formeln entscheiden zu können, schien die nähere Untersuchung der von Gadamer und Stichel⁵⁾ durch Zinkstaub-Destillation von rohem Sanguinarin erhaltenen Base vom Schmp. 136° interessant. Da wir dieselbe Base aus reinem Sanguinarin darstellen konnten, und da ferner das Sanguinarin nach den Ergebnissen von Gadamer und Stichel in direkter Beziehung zu Chelidonin steht, war die Ermittlung des Aufbaues dieser Abbaubase von Wichtigkeit für die Frage nach dem Skelett der beiden Naturstoffe. Wohl war zu bedenken, daß Zinkstaub-Destillationen gelegentlich Umlagerungen bedingen, doch bestätigen die Auffindung der Trimellitsäure und die später zu besprechenden Resultate der Kaliumpermanganat-Oxydation das aus der Zinkstaub-Destillation erschlossene Ergebnis.

Gadamer und Stichel beschreiben die Base vom Schmp. 136° als eine Verbindung von der Formel $C_{18}H_{11}N$, während die von uns als Stammsubstanz des Chelidonins vermuteten Basen die Zusammensetzung $C_{17}H_{11}N$ haben. Nun stimmt die von Gadamer und Stichel publizierte Goldsalz-Analyse, die den einzigen analytischen Befund über diesen Stoff darstellt, auf die Formel $C_{17}H_{11}N$ gut, schlecht dagegen auf die von Gadamer und Stichel angenommene Zusammensetzung $C_{18}H_{11}N$.

⁵⁾ Arch. Pharmaz. 262, 499 [1930].

Wir vermuteten nun, daß die bei der Zinkstaub-Destillation entstehende Base entgegen der Annahme Gadamers die Zusammensetzung $C_{17}H_{11}N$ hat und mit einer der Verbindungen VI—IX identisch ist. Formel VIII und IX konnten sogleich ausgeschlossen werden, da diese bekannten Verbindungen⁶⁾ bei 225° bzw. bei 108° schmelzen; dagegen stellt die Formel VI, das α -Naphthophenanthridin, nach den Angaben von Graebe⁷⁾ eine bei 135,5° schmelzende Verbindung dar. Wir haben diesen Körper nach Graebe gewonnen und konnten die Identität des Gadamer-Stichelschen Zinkstaub-Destillationsproduktes mit der Graebeschen Base außer Zweifel stellen. Dem Chelidonin und dem Sanguinarin kommt daher das Skelett der Formel VI zu.

Gadamer hat gezeigt, daß von den 5 Sauerstoffatomen der Chelidonin-Molekel eines als alkoholische Hydroxylgruppe vorliegt, während die restlichen 4 zwei Methylendioxygruppen angehören⁸⁾. Die Stellung der Methylendioxygruppen wurde durch Oxydation zu bekannten Säuren untersucht. Bei der Oxydation von Chelidonin mit Kaliumpermanganat entstand ein Säure-Gemisch, aus dem wir mit Hilfe der Äthylimide sehr leicht das bei 167° schmelzende Äthylimid der Hydrastsäure isolieren konnten. Schwarz²⁾, auf dessen Ergebnis sich v. Bruchhausen und Bersch beziehen, und der bei der Oxydation des Chelidonin-methins Hydrastsäure erhalten hatte, identifizierte diese mit einem von uns stammenden Präparate, das wir aus Chelidonin gewonnen und mit einer Hydrastsäure anderer Provenienz identifiziert hatten. Aus den Mutterlaugen des Hydrastsäure-äthylimides wurde durch ein ziemlich umständliches Reinigungsverfahren das Äthylimid der 3,4-Methylendioxy-benzol-1,2-dicarbonsäure erhalten, welche sich mit dem von Späth und Holter⁹⁾ beschriebenen Stoffe gleicher Konstitution als identisch erwies. Durch diese Ergebnisse ist sichergestellt, daß im Chelidonin der Komplex der Hydrastsäure und der ihr isomeren 3,4-Methylendioxy-phthalsäure enthalten ist. Daraus folgt, daß jede der beiden Methylendioxygruppen an je einem Benzolkerne haftet, der noch mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist; in der Formel VI, welche die Stammsubstanz des Chelidonins darstellt, sind diese Ringe mit I und IV bezeichnet. Das Ergebnis der Kaliumpermanganat-Oxydation zeigt aber auch, daß die alkoholische Hydroxylgruppe nicht an diesen beiden Ringen haften kann. Wegen des Verlaufs der von Gadamer studierten Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und wegen der Ergebnisse des Hofmannschen Abbaus ist aber auch Ring II dafür nicht in Betracht zu ziehen. Die alkoholische Hydroxylgruppe des Chelidonins muß somit am Ringe III angeordnet sein, wie auch v. Bruchhausen und Bersch annehmen. Wir halten es ebenfalls für wahrscheinlich, daß das in Formel VI mit 10 bezeichnete¹⁰⁾ Kohlenstoffatom diese Hydroxylgruppe trägt und stützen unsere Vermutung folgendermaßen: Kling¹¹⁾ hat gefunden, daß beim Hofmannschen Abbau der Base, die durch den Emdeschen Abbau des Chelidonins entsteht, ein stickstofffreier Körper gebildet wird, der keine Hydroxylgruppe mehr besitzt, sondern das fünfte Sauerstoffatom äther-artig gebunden enthält. Wenn man nun

⁶⁾ Ullmann, La Torre, B. 87, 2925 [1904]; Pictet, Erlich, A. 266, 155 [1891]; Schöpff, B. 27, 2843 [1894]. ⁷⁾ A. 335, 127 [1904].

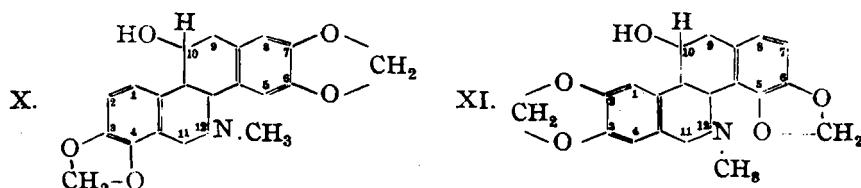
⁸⁾ Arch. Pharmaz. 258, 165 [1920].

⁹⁾ B. 60, 1897 [1927].

¹⁰⁾ Bezifferung des Ringsystems nach dem Vorschlage von Stelzner im Lit.-Reg. 1914/15, S. (81).

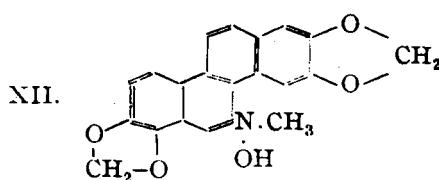
¹¹⁾ Dissertat., Marburg 1927, S. 42.

mit Gadamer und Kling annimmt, daß die beim Hofmannschen Abbau erhaltene Verbindung, welche 2 Hydroxylgruppen aufweist, unter Wasserabspaltung einen cyclischen Äther liefert, so ist dieser Vorgang nur dann verständlich, wenn sich die alkoholische Hydroxylgruppe im Chelidonin in der Stellung 10 befindet; im Falle der Stellung 9 müßte die Bildung eines sauerstoff-haltigen Siebenerringes angenommen werden, was jedenfalls weniger wahrscheinlich ist. Diese Betrachtungen über die experimentellen Tatsachen lassen zwischen folgenden Formeln die Wahl:



Die Möglichkeiten, daß in der Formel X eine Methylenedioxygruppe in der Stellung 1.2 oder in der Formel XI in 7.8 angeordnet sein könnte, sind deshalb unwahrscheinlich, weil Abkömmlinge des Homo-piperonylamins oder des Homo-veratrylamins in der Natur stets die Sauerstoffatome in der Stellung 3.4 zum Äthylen-Komplex enthalten. Eine sichere Entscheidung zwischen den Formeln X und XI war durch unser Versuchsmaterial nicht möglich, sondern ist erst durch die Ergebnisse von Schwarz, sowie von v. Bruchhausen und Bersch zugunsten von X getroffen worden; unsere Untersuchungen erlaubten hingegen eine Auswahl unter den möglichen Stammsubstanzen des Chelidonins.

v. Bruchhausen und Bersch scheinen zu glauben, daß das Chelerythrin, eine quartäre Base aus Chelidonium majus und Sanguinaria canadensis, in genetischem Zusammenhang zum Chelidonin stehe; hier liegt jedenfalls ein Irrtum vor, da Gadamer mit Winterfeld¹²⁾ eindeutig festgestellt hat, daß sich Chelidonin in „Pseudo-chelerythrin“ überführen läßt, das in der mit Stichel durchgeföhrten Untersuchung als reines Sanguinarin erkannt wurde. Formel XII (in der Arbeit von v. Bruchhausen und Bersch Formel XXVI) kommt also dem Sanguinarin zu, nicht dem Chelerythrin.



Chelerythrin und (α)-Homo-chelidonin stehen zueinander in der gleichen verwandtschaftlichen Beziehung wie Sanguinarin und Chelidonin; sie besitzen nach Gadamer¹³⁾ das gleiche Formelgerüst wie diese, für das wir die Struktur VI bewiesen haben, und unterscheiden sich dadurch von ihnen, daß eine der beiden Methylenedioxygruppen durch zwei Methoxylreste ersetzt

¹²⁾ Arch. Pharmaz. 262, 455, [1924].

¹³⁾ Arch. Pharmaz. 262, 249 [1924].

ist. Wir werden über die Stellung der Methoxylgruppen Untersuchungen anstellen.

Im Gegensatz zu unseren Befunden und zu denen von v. Bruchhausen und Bersch steht eine Arbeit von V. Brustier¹⁴⁾, der aus vergleichenden Messungen der Ultraviolett-Absorptionsspektren auf nahe Verwandtschaft zwischen Morphin, Dionin und Thebain einerseits und Chelidonin anderseits geschlossen hat. Auf Grund des rein chemischen Versuchsmaterials kann man diese Annahme ablehnen. Das Chelidonin und die ihm strukturell sehr nahestehenden Basen (α)-Homo-chelidonin, Sanguinarin und Chelerythrin sind die einzigen bisher als Naphthalin-Derivate erkannten Alkaloide und zugleich Derivate eines in Naturstoffen bisher nicht aufgefundenen Chinolin-Isochinolin-Ringsystems.

Beschreibung der Versuche.

Salpetersäure-Oxydation des *N*-Acetyl-anhydro-chelidonins.

Die Darstellung des *N*-Acetyl-anhydro-chelidonins erfolgte nach der Vorschrift von Gadamer. Das Produkt wurde mit Salpetersäure (1:1 verdünnt) versetzt und nach dem Abklingen der ersten Einwirkung auf dem Wasserbade mehrere Stunden erhitzt, zur Trockne gebracht und mehrmals mit Salpetersäure von der Dichte 1.4 abgedampft; schließlich wurde aus Salpetersäure krystallisiert gelassen, unter Zusatz von Methylalkohol mit Diazo-methan verestert, die flockige Ausscheidung abfiltriert und der ölige Ester im Hochvakuum destilliert. Er ging bei 0.02 mm und 140 bis 155° Luftbad-Temp. über.

1.492 mg Sbst.: 4.105 mg AgJ (Zeisel-Pregl). — Gef. OCH_3 36.35.

Dieser Ester ließ sich nicht zur Krystallisation bringen, insbesondere auch nicht durch Animpfen mit den Estern der Mellophansäure oder der Benzol-pentacarbonsäure; genau so verhielten sich Präparate, die aus der durch Emde-Abbau von Chelidonin dargestellten Base oder aus dem bei der Einwirkung von Salzsäure auf Chelidonin im Rohr gewinnbaren Polyphenol-Körper durch analoge Salpetersäure-Behandlung erhalten wurden.

Die erhaltene Säure konnte also nicht Benzol-tetra- oder Benzol-pentacarbonsäure sein, dagegen lag der Methoxylgehalt des Esters dem für eine Benzol-tricarbonsäure berechneten (36.92%) nahe. Wir verseiften den Ester mit Salpetersäure ($d = 1.2$), krystallisierten die Säure aus Salpetersäure um und destillierten sie bei 12 mm Druck und 255—265° Luftbad-Temp. Das Destillat erstarrte beim Abkühlen sofort und schmolz, da das gebildete Säure-anhydrid an der Luft teilweise Wasser aufnahm, ganz unscharf; deshalb führten wir später die Destillation in einem Röhrchen durch, welches nach der Destillation abgeschmolzen wurde. Diese Präparate, welche nicht mit Luft in Berührung kamen, schmolzen bei 163—165°, nach Sintern bei 162°. Da dies der Schmelzpunkt der Trimellitsäure-anhydrid-carbonsäure ist, stellten wir in gleicher Weise aus einem in dankenswerter Weise von Hrn. Hofrat Prof. R. Wegscheider zur Verfügung gestellten Trimellitsäure-trimethylester die Anhydrid-carbonsäure dar; sie schmolz im evakuierten Röhrchen bei 167—169°, nach Sintern bei 165°. Ein Gemisch gleicher Mengen von Trimellitsäure und Abbausäure des *N*-Acetyl-anhydro-chelidonins wurde nun destilliert; es ging ohne Rückstand über und schmolz

¹⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 190, 499 [1930].

im Vakuum-Röhrchen bei 165—167°. Nach dem Wiedererstarren lag der Schmelzp. des Gemisches bei 166—168°.

Zur weiteren Sicherstellung der Identität unserer Säure aus *N*-Acetyl-anhydro-chelidonin mit Trimellitsäure wurden beide Produkte in die Imid-carbonsäuren verwandelt. Eine kleine Menge Trimellitsäure wurde mit 12-proz. Ammoniak in einem Röhrchen 2-mal abgedampft, bei 12 mm und 285—330° sublimiert, dann bei 300—310° Luftbad-Temp. resublimiert. Im evakuierten Röhrchen lag der Schmp. bei 266—268°. Das in gleicher Weise aus der Abbausäure gewonnene Präparat schmolz nach Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 264—265°. Der Vakuum-Mischschmp. der Imid-carbonsäuren lag bei 264—265°; nach dem Wiedererstarren schmolz das Gemisch bei 266—267°. Die Imid-carbonsäure aus der Trimellitsäure-Probe von Wegscheider gab folgende Analysen-Zahlen:

3.762 mg Sbst.: 7.815 mg CO₂, 0.945 mg H₂O (Pregl). — 7.222 mg Sbst.: 0.458 ccm N (18°, 763 mm) (Dumas-Pregl).

C₉H₆O₄N (191.05). Ber. C 56.53, H 2.64, N 7.33. Gef. C 56.65, H 2.81, N 7.47.

Kaliumpermanganat-Oxydation von Chelidonin.

Chelidonin destilliert bei 0.002 mm Druck und 220° Luftbad-Temp. als farbloses Öl, das aus feuchtem Äther Krystalle des ursprünglichen Hydrates gibt. Zur Oxydation wurden 2 g Chelidonin-Merck in Wasser suspendiert, mit verd. Schwefelsäure in Lösung gebracht und mit einigen Tropfen sehr verdünnter Sodalösung bis eben zur schwachen Trübung versetzt, auf 100 ccm verdünnt und in Portionen, welche $\frac{1}{3}$ Atom Sauerstoff entsprachen, 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung zugefügt; nachdem unter Schütteln Entfärbung eingetreten war, wurde mit dem Zusatz der Permanganat-Lösung fortgefahrene, bis sich der Verbrauch verlangsamte, wozu meist 14 Atome Sauerstoff nötig waren. Nun wurde auf dem siedenden Wasserbade weiteroxydiert, bis die Rotfärbung, die durch $\frac{1}{3}$ Atom Sauerstoff in Form der Kaliumpermanganat-Lösung hervorgerufen wurde, 30 Min. beständig blieb. Dies war meist nach dem 20. Atom Sauerstoff der Fall.

Die Aufarbeitung des Oxydations-Gemisches wurde nach mehreren Varianten durchgeführt. Gut bewährte sich folgendes Verfahren: Der Braunstein wurde durch Einleiten von SO₂ in Lösung gebracht, mit HCl (1:5) angesäuert und filtriert; nun wurde im Vakuum stark eingeengt, wieder filtriert und nach Zusatz von Salzsäure einige Tage mit Äther im flott laufenden Extraktor extrahiert. Der Extrakt wurde in Ammoniak gelöst, mit CaCl₂ von Oxalsäure befreit, filtriert und nach Ansäuern mit Salzsäure wieder extrahiert. Der Äther-Extrakt wurde in ein Sublimationsröhrchen gebracht, mit Äthylamin-Lösung mehrmals abgedampft, 5 Min. auf 180° erhitzt und im Hochvakuum alle unter 220° übergehenden Produkte übergetrieben; daraus wurde eine Fraktion vom Sdp. 120—140° bei 0.1—0.5 mm abgetrennt, aus der sich durch Krystallisation aus Methylalkohol das Äthylimid der Hydrastsäure isolieren ließ; meist schmolz es ohne weiteres Umlösen bei 166—167° und zeigte im Gemisch mit einem aus synthetischer Hydrastsäure dargestellten Hydrastsäure-äthylimide gleichen Schmelzpunkts keine Depression.

5.379 mg Sbst.: 0.314 ccm N (23°, 756 mm) (Dumas-Pregl).

C₁₁H₈O₄N. Ber. N 6.40. Gef. N 6.70.

Die Gewinnung des Hydrastsäure-äthylimides verläuft in der geschilderten Weise so glatt, daß schon bei der Oxydation von 0.1 g Chelidolin das schmelzpunkts-reine Äthylimid gefaßt werden konnte. Die Ausbeute beträgt bis zu 10% des angewandten Alkaloides. Die Aufarbeitung der methylalkohol. Mutterlauge auf das Äthylimid der isomeren 3.4-Methylendioxy-phthalsäure gestaltete sich wesentlich schwieriger und verlustreicher. Wir kamen durch abwechselnde Anwendung folgender Operationen zum Ziele: Umkristallisieren aus Petroläther, Umkristallisieren aus 50-proz. Methylalkohol, Lösen in Äther, Einengen unter Zusatz von Petroläther. Es zeigte sich, daß die schwerlöslichen Fraktionen häufig Stoffe enthielten, deren Schmelzpunkt zunächst dem der gesuchten Verbindung (128°) nahe lag, beim weiteren Umlösen aber diesen weit überstieg. Daher wurden auch die tiefer, bei 104—110°, schmelzenden Fraktionen gesammelt und neuerlich der Behandlung mit Äthylamin unterzogen, da die Möglichkeit bestand, daß durch die häufigen Umkristallisationen ein Teil des Äthylimides einer Umwandlung unterlegen war. Tatsächlich erhielten wir aus einem frisch sublimierten Präparate durch 1-maliges Umlösen aus Äther-Petroläther Krystalle vom Schmp. 124—125°, die sich durch den Misch-Schmelzpunkt als 3.4-Methylendioxy-phthalsäure-äthylimid erwiesen.

Darstellung von Methylendioxy-hemimellitsäure aus Bulbocapnin.

1.5 g Bulbocapnin wurden mit Salzsäure in Lösung gebracht und in ganz schwach soda-alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat in ähnlicher Weise oxydiert wie beim Chelidolin beschrieben; nach dem Verbrauch von 25 Atomen Sauerstoff in Form von Kaliumpermanganat blieb die Rotfärbung auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stde. bestehen. Nun wurde im Vakuum auf 40 ccm eingeengt, noch 5 g KOH eingetragen und auf dem Wasserbade 6 Stdn. erhitzt, um etwa vorhandene Amide oder Imide der erwarteten Säure zu zerstören. Nachdem der Braunstein durch SO_2 in Lösung gebracht worden war, wurde mit HCl stark angesäuert, Luft durchgesaugt, um die schweflige Säure zu vertreiben, und im Extraktionsapparat mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach einiger Zeit schieden sich im Extraktionskölbchen braune Krystalle ab, die ätherische Mutterlauge gab beim Einengen eine rein weiße Krystallisation; diese wurde aus Äther umkristallisiert. Der Schmelzpunkt ist wenig charakteristisch. Wir fanden im offenen Röhrchen 171—172° nach Aufschäumen bei 169°. Im evakuierten Röhrchen schmolz das Produkt, meist ohne vorher zu sintern, bei 197—200°, nach dem Wiedererstarren lag der Schmelzpunkt konstant bei 185—187°. Die über den Trimethylester gereinigte Säure schmolz im Vakuum-Röhrchen unter Schäumen bei 205 bis 207°; diese Probe schmolz nach dem Erstarren bei 202—203°.

Durch Methylierung mit Diazo-methan ließ sich leicht der Ester der Methylendioxy-hemimellitsäure darstellen; er wurde durch Destillation bei 0.03 mm und 180—185° Luftbad-Temp. gereinigt und schmolz nach Umkristallisieren aus Äther und nachher aus Methylalkohol bei 125 bis 127°.

3.481 mg Sbst.: 6.720 mg CO_2 , 1.300 mg H_2O (Pregl).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (296.1). Ber. C 52.68, H 4.09. Gef. C 52.65, H 4.18.

Zinkstaub-Destillation von Sanguinarin.

Chelerythrin-freies Sanguinarin wurde mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom erhitzt. Da die entstehende Base sehr zum Verstäuben neigt, wurde sie in einem mit Glaswolle beschickten Glasröhren aufgefangen. Das Rohdestillat wurde in Äther aufgenommen, aus Alkohol umkristallisiert, in das Chlorhydrat verwandelt und die wieder frei gemachte Base bei 0.5 mm und 200—240° Bad-Temp. destilliert; schließlich wurde aus Alkohol umgelöst, bis der Schmp. von 135° erreicht wurde. Die Base zeigte im Gemisch mit α -Naphthophenanthridin, dessen Darstellung weiter unten beschrieben ist, keine Schmelzpunkts-Depression. In konz. Schwefelsäure zeigte sie die von Graebe für α -Naphthophenanthridin beschriebene Fluorescenz.

Darstellung von α -Naphthophenanthridin: Die Darstellung von Chrysochinon und Chrysochinon-oxim erfolgte nach den von Graebe ausgearbeiteten Vorschriften. Die Beckmannsche Umlagerung des Oxims, die nach seinen Angaben ungleichmäßig verlief, führten wir bei Abwesenheit von Essigsäure-anhydrid zweckmäßig in folgender Weise durch: Die Suspension von 3 g Oxim in 35 ccm Eisessig wurde mit HCl gesättigt und im Bombenrohr 2 Stdn. auf 120—130° erhitzt. Dann wurde im Vakuum abgedampft, 3-mal mit 100 ccm Ammoniak auf dem Wasserbade ausgezogen, die filtrierten Lösungen mit Salzsäure angesäuert und das Gemisch der Chrysodiphen-amid-säuren nach Graebe verestert. Der Ester der Chrysodiphen-1-amidsäure schmolz nach Umlösen aus Chloroform-Äther bei 175—176° und gab bei der Methoxyl-Bestimmung folgenden Wert:

2.004 mg Sbst.: 1.615 mg AgJ (Zeisel-Pregl-Friedrich).

$C_{19}H_{15}O_3N$. Ber. OCH₃ 10.17. Gef. OCH₃ 10.65.

Aus der über den Ester gereinigten Chrysodiphen-1-amidsäure stellten wir das α -Naphthophenanthridon dar, das wir durch Zinkstaub-Destillation im Wasserstoffstrom in α -Naphthophenanthridin überführten. Um es von mitgerissenem α -Naphthophenanthridon zu befreien, wurde es in Äther aufgenommen, klar filtriert und aus Alkohol umgelöst. Schmp. 135°.

4.184 mg Sbst. (im Hochvakuum destilliert): 13.720 mg CO₂, 1.820 mg H₂O (Pregl).
 $C_{17}H_{11}N$ (229.1). Ber. C 89.04, H 4.84. Gef. C 89.43, H 4.87.

56. A. Kiesel und M. Znamenskaja: Zur Kenntnis des Para-isodextrans.

[Aus d. Agrikultur-chem. Laborat. d. Polytechn. Museums zu Moskau.]
(Eingegangen am 15. Dezember 1930.)

Als Para-isodextran wurde vor längerer Zeit von E. Winterstein¹⁾ das durch Behandlung mit 6-proz. Natronlauge extrahierbare Polysaccharid benannt, welches in dem an Birken wachsenden Pilze *Polyporus betulinus* enthalten ist. Der Körper wurde von E. Winterstein aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern ausgefällt und besaß nach Angaben des Entdeckers folgende Eigenschaften: Die Elementar-Analyse des Para-isodextrans ergab die Zusammensetzung [C₆H₁₀O₅]_n. Bei der Säure-Spaltung wurde als ein-

¹⁾ E. Winterstein, B. 28, 774 [1895].