

keine Schmelzpunkts-Depression. Das Semicarbazon schmolz, mit dem Ausgangsmaterial gemischt, bei 149° nach vorherigem Sintern.

In einem anderen Versuche wurde die mit Natriumcarbonat getrocknete Reduktionslösung im Vakuum vom Methanol befreit. Der in Cyclohexan gelöste Rückstand wurde mit etwas mehr als der für 1 Mol. berechneten Menge AlCl_3 versetzt, wobei dieses schnell unter Schichtung in Lösung ging. Nach 5-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur wurde die untere Schicht mit Eis zersetzt und das abgeschiedene Öl mit Semicarbazid umgesetzt. Es resultierte das Semicarbazon der stabilen Form.

1 - [*p* - Nitro - phenyl] - 3.5 - dimethyl - pyrazol - 4 - carbon-säure-äthylester: 1.7 g α, α -Diacetessigester (vergl. weiter oben) werden in eine 40° warme Lösung von 1.7 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin in 10 ccm 50-proz. Essigsäure getropft. Es fällt fast sofort ein orangefarbenes, bald krystallin erstarrendes Öl aus. Aus Essigester wollige, strohfarbene Nadeln vom Schmp. 149.5–150°.

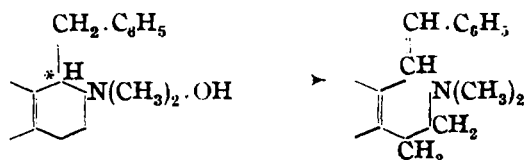
$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 58.10, H 5.23, N 14.53. Gef. C 58.29, H 5.15, N 14.72.

93. Alfredo C. Santos: Über die Alkaloide von *Phaeanthus ebracteolatus* (Presl) Merrill, II. Mitteil.¹⁾: Zur Kenntnis des Phaeanthins.

[Aus d. School of Pharmacy d. University of the Philippines, Manila.]
(Eingegangen am 3. Februar 1932.)

In einer vorausgegangenen Arbeit¹⁾ habe ich dem Phaeanthin die Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$ oder $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$ zuerteilt. Von den sechs Sauerstoffatomen konnten durch Zeisel-Bestimmung drei als Methoxyle festgelegt werden. Da keine Hydroxyl- oder Carbonyl- bzw. Lacton- oder Dioxymethylengruppe nachgewiesen werden konnte, wurde angenommen, daß die übrigen drei Sauerstoffatome äther-artig gebunden sind. Beide Stickstoffatome sind tertiär und monocyclisch gebunden. Wegen der leichten Aufspaltung der beiden heterocyclischen Ringsysteme mit Essigsäure-anhydrid und Chlorkohlensäure-ester und des glatt verlaufenden Hofmannschen Abbaues durfte ein Tetrahydro-isochinolin-System angenommen werden.

In dieser Mitteilung wird über das Ergebnis des oxydativen Abbaues berichtet. Verwendet wurde hierfür die optisch inaktive Methinbase A vom Schmp. 173°, deren Entstehung aus der quartären Base man sich folgendermaßen denken kann.

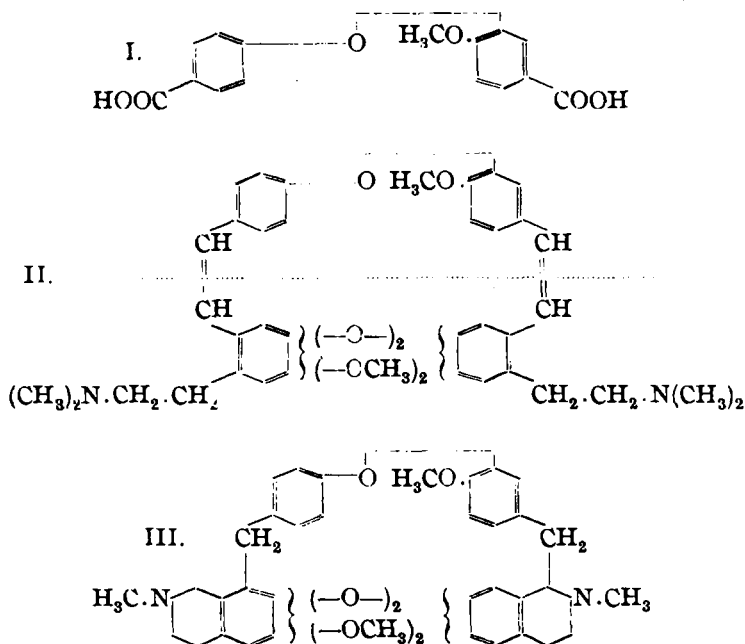


* Asymmetrisches C-Atom.

¹⁾ I. Mitteil.: Rev. Fil. Med. Farm. 22, 243 [1931].

Die Oxydation der Methinbase A mit Kaliumpermanganat in acetonischer Lösung ergab ein Säure-Gemisch, das durch Behandlung mit Eisessig in einen leicht und einen schwer löslichen Anteil getrennt wurde. Aus dem letzteren konnte nach Umkrystallisieren aus Eisessig eine Säure vom Schmp. 313^0 (korr.) isoliert werden, die sich als identisch erwies mit einer von Späth, Pikl²⁾, und von Bruchhausen, Schultze³⁾ aus Oxy-acanthin, sowie von Santos⁴⁾ aus Berbamin erhaltenen Säure, deren Konstitution durch die Synthese als 2-Methoxyl-1,1'-diphenyläther-4,5'-dicarbonsäure (I) gesichert ist. Diese Säure wurde auch bei der direkten Oxydation des Phaeanthins mit Kaliumpermanganat erhalten.

Aus dem Ergebnis der Oxydation läßt sich für Phaeanthin-methin die Formel II aufstellen, wenn man annimmt, daß die Oxydation an der Stilben-Doppelbindung im Sinne der punktierten Linie verläuft. Dem Phaeanthin dürfte dann die Formel III mit der Summenformel $C_{37}H_{38}N_2O_6$ und



nicht $C_{34}H_{38}N_2O_6$ oder $C_{35}H_{40}N_2O_6$ zukommen. Die Lage der Sauerstoffbrücken und der Methoxygruppen in der Isochinolin-Hälfte ist noch durch weitere Untersuchungen festzustellen.

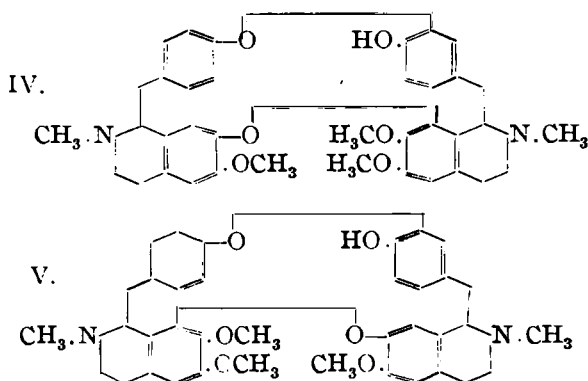
Die Konstitution des Phaeanthins ist der des Oxy-acanthins und des Berbamins ähnlich. Die letzte Abhandlung von v. Bruchhausen und

²⁾ B. 62, 2251 [1929].

³⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. 267, 617 [1929].

⁴⁾ Dissertat., Münster 1929.

Gericke⁵⁾ läßt noch unentschieden, welche der Formeln IV und V dem Oxy-acanthin und welche dem Berbamin zukommt.



Beschreibung der Versuche.

Methinbase A.

Der in der früheren Arbeit schon beschriebene Hofmannsche Abbau ergab zwei Methinbasen: A vom Schmp. 173° ist krystallinisch und optisch inaktiv, B ist amorph und linksdrehend.

5.751, 4.998 mg Methinbase A⁶⁾: 15.569, 13.459 mg CO₂, 3.793, 3.221 mg H₂O. — 0.234 mg Sbst. in 2.235 mg Campher: Δ = 7.0°. — 5.347 mg Sbst.: 6.049 mg AgJ (Zeisel-Pregl-Friedrich).

C₃₉H₄₂N₂O₆ (634). Ber. C 73.81, H 6.62, OCH₃ 14.67, Mol.-Gew. 634.
Gef. „ 73.82, 73.43, „ 7.38, 7.21, „ 14.94, „ 598.

Oxydation der Methinbase A: 1 g Base wurde in 100 ccm über Permanganat abdestilliertem Aceton gelöst und mit feinpulverigem Kaliumpermanganat oxydiert. Die Einwirkung verlief sehr langsam. Nach 4 Tagen waren 2.5 g Permanganat verbraucht. Der abfiltrierte und mit Aceton nachgewaschene Manganschlamm wurde mit heißem Wasser so lange ausgekocht, bis nach dem Ansäuern keine Fällung mehr eintrat. Aus den vereinigten wäßrigen Auszügen wurden nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure 0.25 g Säure von unscharfem Schmp. (ca. 285°) erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig zeigte die Säure den Schmp. 313° (korr.)⁷⁾.

4.048 mg Sbst.: 9.294 mg CO₂, 1.591 mg H₂O. — 3.887 mg Sbst.: 3.143 mg AgJ (Zeisel-Pregl-Friedrich).

C₁₅H₁₂O₆. Ber. C 62.50, H 4.17, OCH₃ 10.76. Gef. C 62.61, H 4.40, OCH₃ 10.68.

Oxydation des Phaeanthins: Die Oxydation von 3 g Phaeanthin mit 5-proz. Permanganat-Lösung in verd. Schwefelsäure bei 0° ergab braungefärbte Säuren, die bei der Nach-oxydation in alkalischer Lösung auf dem Wasserbade 0.7 g der Säure vom Schmp. 313° (korr.) lieferten.

⁵⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. **269**, 115 [1931].

⁶⁾ Eine Identität mit Berbamin-methyläther-methin vom Schmp. 172° (C₄₀H₄₆O₆N₂, C 73.85, H 7.08, OCH₃ 19.1) ist trotz des fast übereinstimmenden Schmp. wegen der Differenz im Methoxylgehalt ausgeschlossen.

⁷⁾ Die Umwandlung dieser Säure in den Ester vom Schmp. 96° konnte nicht ausgeführt werden, da kein Nitroso-methylurethan zur Verfügung stand.