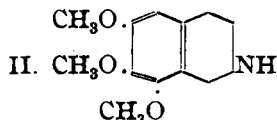
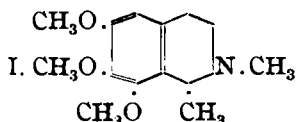


352. Ernst Späth: Über die Konstitution von Pellotin und Anhalonidin¹⁾.

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

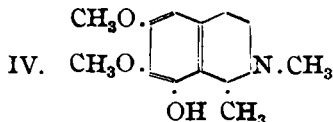
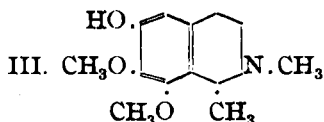
(Eingegangen am 21. Oktober 1932.)

Vor einigen Jahren²⁾, gelegentlich von Untersuchungen über Cacteen-Alkaloide, habe ich durch Synthese zeigen können, daß dem Pellotin-*O*-methyläther die Konstitution I und dem Anhalamin-*O*-methyläther die Formel II zukommt. Die natürlichen Basen enthielten 2 Methoxyl-



gruppen und einen phenolischen Hydroxylrest, und es war daher unter Zugrundelegung der erzielten Ergebnisse eine Anzahl von Formeln für dieselben denkbar. Eine teilweise Auswahl unter diesen Möglichkeiten erlaubte die Synthese dieser Naturstoffe. Denn da dieselbe aus dem α -[3,4-Dimethoxy-5-acetoxy-phenyl]- β -amino-äthan durch Isochinolin-Ringschluß erreicht werden konnte, war bewiesen, daß die phenolische Hydroxylgruppe in diesen Verbindungen entweder bei 6 oder 8 des Isochinolin-Ringes angeordnet sein mußte. Die Synthese erlaubte aber nicht, zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden. Wohl schien die Stellung 6 wegen des Verlaufs der Synthese wahrscheinlicher, doch mußte zur endgültigen Klärung die Beibringung von neuem Versuchsmaterial abgewartet werden. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit dieser Frage und führt sie einer Lösung zu.

Für das Pellotin waren mit Rücksicht auf die Synthese dieses Stoffes nur mehr die Formeln III und IV möglich. Die Entscheidung wurde in der

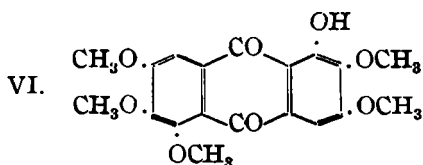
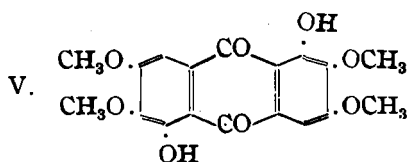


folgenden Weise erbracht: Zunächst wurde das Pellotin durch Behandeln mit Diazo-äthan an der freien phenolischen Hydroxylgruppe äthylisiert und so dieser Rest gegenüber den Methoxylgruppen gekennzeichnet. Das *O*-Äthylpellotin wurde mit Kaliumpermanganat unter energischen Bedingungen oxydiert und die durch zweckmäßige Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhaltene Dicarbonsäure durch ihr bei 0.01 mm und 150–155° übergehendes, bei 108–109° schmelzendes Anhydrid charakterisiert. Diese Verbindung mußte entweder das Anhydrid der 3-Äthoxy-4,5-dimethoxy- oder der 3,4-Dimethoxy-5-äthoxy-benzol-1,2-dicarbonsäure vorstellen. Gelang nun die Aufklärung dieser Abbausäure des Äthylpellotins, so war auch die Konstitution des Pellotins bewiesen.

¹⁾ z. T. mitbearbeitet von Josef Passl.

²⁾ Späth, Monatsh. Chem. **42**, 97 [1921]; Späth u. Röder, Monatsh. Chem. **43**, 93 [1922]; Späth, Monatsh. Chem. **43**, 477 [1922].

3.4.5-Trimethoxy-*o*-phthalsäure ist wohl durch mehrere Synthesen zugänglich, doch ist die Verwendung dieser Methoden zur Darstellung einer der genannten partiell äthylierten Säuren nicht leicht möglich. Es gelang aber, eine neue Darstellungsweise der 3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure auszuarbeiten, welche auch den Aufbau einer der beiden gesuchten Säuren, der 3-Äthoxy-4.5-dimethoxy-benzol-1.2-dicarbonsäure, erlaubte. Wenn man Rufigallussäure, welche das 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthrachinon vorstellt, mit Diazo-methan in methylalkoholisch-ätherischer Suspension methyliert, so entsteht bei 1-stdg. Einwirkung in guter Ausbeute ein charakteristischer, bei 252—253° schmelzender Tetramethyläther der Rufigallussäure. Er wurde bereits von Zernik³⁾, nicht völlig rein, vom Schmp. 235—237° auf anderem Wege erhalten. Dieser Verbindung ist die Formel V zuzuschreiben, wie die folgenden Überlegungen dartun. Von den 4 Methoxylgruppen dieses



Äthers kommen je 2 auf je einen Benzolkern: Bei der Oxydation dieses Tetramethyläthers entsteht nämlich keine Trimethoxy-phthalsäure, auch wurde dieselbe relative Menge Kaliumpermanganat verbraucht wie bei der Oxydation der 3.4-Dimethyläther-gallussäure. Wenn man den erhaltenen Tetramethyläther der Rufigallussäure längere Zeit mit Diazo-methan behandelt, so tritt wohl weitere Methylierung ein, sie verläuft aber weitaus langsamer als die Einführung der ersten vier Methylgruppen. Dieser Befund erlaubt den Schluß, daß die beiden freien Hydroxylgruppen des Tetramethyläthers in den Stellungen 1 und 5 in Nachbarschaft zu den Carbonylgruppen angeordnet sind, da durch viele Untersuchungen festgelegt worden ist, daß Hydroxylgruppen in benachbarter Stellung zu Carbonylresten schwerer methylierbar sind. Zur Prüfung dieser Verhältnisse wurde 2.3-Dioxy-anthrachinon (Hystazarin) mit Diazo-methan methyliert. Während Alizarin bei der Einwirkung von Diazo-methan nach Herzig und Klimosch⁴⁾ fast durchaus 1-Oxy-2-methoxy-anthrachinon liefert, wurde beim Hystazarin in glatter Reaktion der Dimethyläther und kein Monomethyläther erhalten. Jedenfalls darf man daher annehmen, daß Hydroxylgruppen, die in Anthrachinonen in β -Stellung sich befinden, durch Diazo-methan leicht methyliert werden können, während die Methylierung der Hydroxylreste in α -Stellung langsamer oder nicht erfolgt. Für die Konstitution der Verbindung V spricht auch, daß ein einziger Tetramethyläther und nur ein Pentamethyläther der Rufigallussäure im Laufe der Methylierung mit Diazo-methan gebildet wurde.

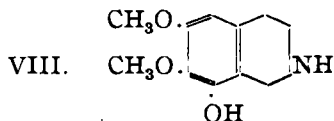
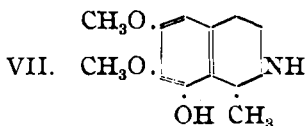
Wenn man den Tetramethyläther der Rufigallussäure in wäßrig-methylalkohol. Lösung mit Jodmethyl bei Anwesenheit von Kalilauge erhitzt, entsteht, neben dem bei 239—240° schmelzenden Hexamethyläther, der bei 189—190° schmelzende Pentamethyläther der Rufigallus-

³⁾ C. 1904, II 709.⁴⁾ Monatsh. Chem. 80, 535 [1909].

säure. Beide Verbindungen sind bereits dargestellt worden. Oxydiert man den Pentamethyläther der Rufigallussäure mit Kaliumpermanganat, so wird in 30-proz. Ausbeute eine Dicarbonsäure gebildet, die mit der von Windaus aus dem Colchicin gewonnenen 3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure⁵⁾ identisch ist. Ich habe diese Säure nach Windaus dargestellt und in Form des bei 144° schmelzenden Anhydrids mit dem Anhydrid der Abbausäure des Pentamethyläthers der Rufigallussäure verglichen. Beide Verbindungen wiesen den gleichen Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt auf.

Nun wurde der Tetramethyläther der Rufigallussäure mit Jodäthyl und Kalilauge äthyliert und hierbei, neben dem Diäthyl-tetramethyläther der Rufigallussäure, der Monoäthyl-tetramethyläther dieses Oxy-anthrachinons gewonnen. Auch der Monoäthyl-tetramethyläther ließ sich mit Kaliumpermanganat glatt oxydieren und lieferte eine Abbausäure, die in Form des Anhydrids vom Schmp. 108—109° charakterisiert wurde. Da im verwendeten Monoäthyl-tetramethyläther der Rufigallussäure die Äthoxylgruppe bei 1 (resp. bei 5) angeordnet sein muß, hat die bei der Oxydation dieses Anthrachinons erhaltene Säure die Konstitution der 3-Äthoxy-4.5-dimethoxy-benzol-1.2-dicarbonsäure. Diese Säure war nun identisch mit der Verbindung, die beim Abbau des Äthylpellotins, erhalten worden war. Auf Grund dieses Ergebnisses kommt dem Pellotin die Formel IV zu.

Die Konstitution des Anhalonidins entsprechend der Formel VII ergibt sich eindeutig aus der Synthese dieser Base aus dem α -[3.4-Di-



methoxy-5-acetoxy-phenyl]- β -amino-äthan durch Isochinolin-Ringschluß, ferner aus dem sekundären Basen-Charakter dieses Alkaloids und aus der Tatsache, daß Anhalonidin und Pellotin beim Methylieren unter Bedingungen, bei welchen die phenolische Hydroxylgruppe nicht angegriffen wird, identische quartäre Verbindungen geben.

Dem Anhalamin kommt wahrscheinlich die Konstitution VIII zu. Sobald eine genügende Menge Material zur Verfügung steht, werden wir auch diese Frage klären. Es soll auch versucht werden, die ermittelten Konstitutionen durch weitere Beweise zu stützen.

Beschreibung der Versuche.

Tetramethyläther der Rufigallussäure (2.3.6.7-Tetramethoxy-1.5-dioxy-anthrachinon.)

Behandelt man Rufigallussäure kürzere Zeit mit überschüssigem ätherischem Diazo-methan, so entsteht in guter Ausbeute ein Tetramethyläther, der als 2.3.6.7-Tetramethoxy-1.5-dioxy-anthrachinon aufzufassen ist. Die hierfür verwendete Rufigallussäure wurde durch Kondensation von Gallussäure mit Schwefelsäure dargestellt und durch Lösen in

⁵⁾ C. 1911, I 1637; vergl. Bargellini u. Molina, C. 1912, II 1114; Gazz. chim. Ital. 42, II 400; Windaus, C. 1914, II 1455.

heißem Pyridin, Versetzen mit Äthylalkohol und Waschen des abgesaugten Niederschlages mit heißer verd. wäßriger Salzsäure gereinigt.

12 g der trocknen, fein gepulverten Rufigallussäure wurden mit 450 ccm absol. Methylalkohol aufgeschlämmt und so lange portionenweise eine Lösung von Diazo-methan in Äther hinzugegeben, bis eine neue Menge keine lebhaft Stickstoff-Entwicklung mehr auslöste. Als dieser Zeitpunkt erreicht war, wurde unter öfterem Umschwenken noch 1 Stde. reagieren gelassen. Dann wurde das überschüssige Diazo-methan abdestilliert und der in der zurückbleibenden Lösung befindliche Niederschlag nach mehrstündigem Stehen abgesaugt. Nun wurde in der eben notwendigen Menge heißem Chloroform gelöst, klar filtriert und mit der doppelten Menge Äthylalkohol versetzt. Die nach 12-stdg. Stehen abgetrennten Krystalle wogen 10.6 g und schmolzen bei 248–250°. Durch Verarbeitung der Mutterlauge wurde noch 1 g dieser Verbindung erhalten. Umlösen aus Chloroform-Methylalkohol lieferte Krystalle vom konstanten Schmp. 252–253° im Vak.-Röhrchen. Die erhaltene Verbindung bildet schöne, goldgelbe Blättchen, die von verd. warmer Natronlauge mit tief braunroter Farbe glatt gelöst werden.

1.344 mg Subst.: 3.435 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{18}H_{16}O_8$. Ber. CH_3O 34.46. Gef. CH_3O 33.77.

Aus den Mutterlaugen konnten geringe Mengen vom Hexamethyläther und von einem Pentamethyläther der Rufigallussäure isoliert werden.

Diesen Tetramethyläther der Rufigallussäure hat bereits W. Klobukowsky⁶⁾ durch Erhitzen von Rufigallussäure mit einem Überschuß von Jodmethyl bei Gegenwart von Kali, Wasser und Methylalkohol erhalten. Seine Angabe, daß der Schmp. dieser Verbindung bei „ungefähr 220°“ liegt, zeigt, daß er diesen Stoff nicht in reiner Form in den Händen hatte. Auch Zernik⁷⁾ erhielt den Tetramethyläther der Rufigallussäure bei der Untersuchung des „Exodins Schering“ noch unrein vom Schmp. 235–237°.

Zur Oxydation wurden 0.0693 g der Verbindung mit 10 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und dann so lange mit kleinen Portionen wäßriger Kalilauge versetzt, bis gerade Lösung eingetreten war. In die erkaltete Flüssigkeit wurde 1-proz. wäßriges Kaliumpermanganat einfließen gelassen. Es trat sofort Oxydation und Bildung einer kolloidalen Lösung von Braunstein ein, der später ausflockte. Als bei einem Verbrauch von 34 ccm $KMnO_4$ die Reaktion langsamer vor sich ging, wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem der 41. ccm der $KMnO_4$ -Lösung eingetragen war, konnte bereits 1 Stde. am Wasserbade erhitzt werden, bis völlige Entfärbung eingetreten war. Das gleiche Verhalten bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zeigte die 3.4-Dimethyläther-gallussäure.

Pentamethyläther der Rufigallussäure (1.2.3.6.7-Pentamethoxy-5-oxy-anthrachinon).

6 g des Tetramethyläthers wurden mit 100 ccm Methylalkohol, 100 ccm Wasser und 4 g Ätzkali solange erhitzt, bis klare Lösung eingetreten war; dann wurden 25 g Jodmethyl hinzugefügt. Nach 10-stdg. Kochen am Rückflußkühler war die infolge Phenolat-Bildung zunächst tief braunrote Flüssigkeit gelb geworden. Der Niederschlag wurde abgesaugt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zum Vertreiben des Methylalkohols eingeeengt. Die

⁶⁾ B. 10, 885 [1877].

hierbei auftretende Fällung wurde wieder von der Lösung getrennt. Beide Krystall-Fractionen wurden mit verd. Natronlauge erwärmt und so der Hauptteil des Tetramethyl- und Pentamethyläthers in Lösung gebracht. Nun wurde abgesaugt und der am Filter befindliche Niederschlag so oft mit heißer verd. Natronlauge gewaschen, bis das gesondert aufgefangene Filtrat beim Versetzen mit verd. Salzsäure keine Fällung mehr gab. Der Filter-Rückstand a wurde erst später näher untersucht, das braune Filtrat sogleich mit Salzsäure versetzt und die erhaltenen gelben Niederschläge abgesaugt. Nach dem Trocknen wurden dieselben in heißem Chloroform gelöst. Beim Versetzen mit Äthylalkohol krystallisierten 3.0 g des unveränderten Tetramethyläthers in nicht ganz reinem Zustande (Schmp. 238—240°) aus. Die chloroformalkohol. Mutterlauge wurde eingedampft, der Rückstand in möglichst wenig heißem Äthylalkohol gelöst und nach dem Filtrieren mit Wasser versetzt. Hierbei krystallisierten 1.85 g einer bei 183—185° schmelzenden Verbindung, die den bereits ziemlich reinen Pentamethyläther der Rufigallussäure vorstellte. Umlösen aus wenig heißem Äthylalkohol gab den reinen, bei 189—190° schmelzenden Pentaäther. Gelbe, in heißem Alkohol gut lösliche Krystalle.

2.213 mg Subst.: 6.902 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{19}H_{18}O_8$. Ber. CH_3O 41.46. Gef. CH_3O 41.20.

Diese Verbindung hat Zernik³⁾ als einen bei 192—194° schmelzenden Stoff beschrieben.

Der Filter-Rückstand a (1 g) bestand im wesentlichen aus dem Hexamethyläther der Rufigallussäure. Er wurde in Chloroform gelöst und die klar filtrierte, stark eingeeengte Lösung mit Methylalkohol versetzt. Gelbe Krystalle, die bei 239—240° schmolzen.

1.409 mg Subst.: 5.027 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{20}H_{20}O_8$. Ber. CH_3O 47.95. Gef. CH_3O 47.14.

Für diese Verbindung bestimmte Zernik³⁾ den Schmp. 245°.

Der Pentamethyläther der Rufigallussäure gab bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure: 0.5 g des Äthers wurden in heißer Kalilauge gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und anfangs bei Zimmer-Temperatur, später bei 60—70° mit 3-proz. wäßrigem Kaliumpermanganat versetzt. Als 80 ccm eingetragen waren, wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Es wurde dann Schwefeldioxyd bis zum Auflösen des Braunsteins eingeleitet, 20 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt und mit Äther ausgezogen. Der Extrakt wurde in Wasser gelöst, mit wenig Ammoniak versetzt und durch Eintragen von schwach ammoniakalischem, wäßrigem Calciumchlorid die vorhandene Oxalsäure ausgefällt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther erschöpft. Der Auszug wurde bei 0.01 mm destilliert. Zuerst wurde bei 160—200° Luftbad-Temp. übergetrieben, dann bei 150—155° fraktioniert. Das krystallisierende Destillat wog 0.105 g und gab beim Umlösen aus absol. Äther Krystalle, die bei 144° schmolzen.

4.002 mg Subst.: 8.075 mg CO_2 , 1.440 mg H_2O (Pregl).

$C_{11}H_{10}O_8$. Ber. C 55.44, H 4.23. Gef. C 55.03, H 4.03.

Diese Verbindung ist identisch mit dem Anhydrid der 3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure, die Windaus beim Abbau des Colchicins erhalten hat. Colchicin wurde nach den Angaben dieses Forschers zur 3.4.5-Tri-

methoxy-phthalsäure oxydiert und die erhaltene Abbausäure durch ihr bei 144° schmelzendes Anhydrid charakterisiert. Dieser Stoff schmolz im Gemisch mit dem Anhydrid der Säure, die bei der Oxydation des Pentamethyläthers der Rufigallussäure entstanden war, bei 144°. Beide Verbindungen sind so ausreichend identifiziert.

1-Äthoxy-2.3.6.7-tetramethoxy-5-oxy-anthrachinon
und 3-Äthoxy-4.5-dimethoxy-phthalsäure.

Die Darstellung des Anthrachinons erfolgte durch Erhitzen des Tetramethyläthers der Rufigallussäure mit Jodäthyl in alkalischer Lösung: 12 g des Äthers wurden mit einer Lösung von 8 g Ätzkali in 200 ccm Wasser erwärmt, bis die Krystalle gelöst waren; dann wurden 200 ccm Äthylalkohol und 25 ccm Jodäthyl zugegeben. Hiernach wurde am Rückflußkühler bis zum Gelbwerden der anfangs braunroten Lösung gekocht, was etwa 5 Stdn. in Anspruch nahm. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte analog wie bei der Darstellung des Pentamethyläthers der Rufigallussäure. Es wurden 4.5 g des 1-Äthoxy-2.3.6.7-tetramethoxy-5-oxy-anthrachinons vom Schmp. 175–176°, 3.5 g des bei 237–238° schmelzenden 1.5-Diäthoxy-2.3.6.7-tetramethoxy-anthrachinons und 5.6 g des unveränderten Ausgangsmaterials erhalten.

Der gewonnene Monoäthyl-tetramethyl-äther der Rufigallussäure bildete gelbe Krystalle, die in Chloroform und in heißem Äthylalkohol leicht löslich waren. Heiße verd. Kalilauge löste mit roter Farbe.

4.354 mg Subst.: 12.955 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{20}H_{20}O_8$. Ber. 13.172 mg AgJ.

Der in heißer verd. Kalilauge unlösliche Diäthyl-tetramethyl-äther der Rufigallussäure wurde zur Reinigung in Chloroform gelöst und das eingeeingte Filtrat mit Äthylalkohol versetzt. Hierbei fielen gelbe Krystalle aus, die bei 237–238° schmolzen.

2.502 mg Subst.: 8.187 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{22}H_{24}O_8$. Ber. 8.469 mg AgJ.

Zur Oxydation des Monoäthyl-tetramethyl-äthers der Rufigallussäure wurden 0.66 g dieser Verbindung in möglichst wenig heißer verd. Kalilauge gelöst. Dann wurde mit 150 ccm Wasser verdünnt, abgekühlt und mit 3-proz. $KMnO_4$ -Lösung portionsweise versetzt. Zuerst erfolgte die Einwirkung bei Zimmer-Temperatur, hierauf auf dem siedenden Wasserbade. Die Oxydation wurde unterbrochen, als 10 ccm der Permanganat-Lösung im Laufe einer Stunde nicht mehr entfärbt wurden. Nun wurde SO_2 bis zum Auflösen des Braunsteins eingeleitet, 30 ccm konz. Salzsäure hinzugegeben und im Extraktor mit Äther völlig ausgezogen. Aus dem in 100 ccm Wasser gelösten, schwach ammoniakalisch gemachten Auszug wurde durch $CaCl_2$ die Oxalsäure ausgefällt. Das mit Salzsäure versetzte Filtrat gab beim Extrahieren mit Äther eine Verbindung, die bei 0.01 mm und 160–200° übergang. Sie wurde durch nochmaliges Fraktionieren bei 150–155° gereinigt. Ausbeute 0.14 g. Lösen dieses Stoffes in wenig Aceton, Versetzen der Lösung mit Wasser lieferte Krystalle, die nach der neuerlichen Destillation im Hochvakuum bei 108–109° schmolzen. Wie der vollzogene Abbau und die Analyse

beweisen, liegt das Anhydrid der 3-Äthoxy-4.5-dimethoxy-benzol-1.2-dicarbonsäure vor.

3.471 mg Sbst.: 7.275 mg CO₂, 1.665 mg H₂O.

C₁₂H₁₂O₆. Ber. C 57.12, H 4.80. Gef. C 57.16, H 5.37.

Methylierung des Hystazarins.

0.50 g fein gepulvertes Hystazarin wurden mit 25 ccm absol. Methylalkohol übergossen und dann ätherisches Diazo-methan so lange hinzugefügt, als noch eine lebhaft Stickstoff-Entwicklung zu beobachten war. Nach 1-stdg. Stehen wurde mit Wasser versetzt und der Äther durch schwaches Erwärmen vertrieben. Die ausgeschiedenen Krystalle stellten bereits reinen Hystazarin-dimethyläther vom Schmp. 241–242° in einer Ausbeute von 0.54 g vor. Lösen in wenig Chloroform, Versetzen mit Alkohol und Einengen der Lösung gab eine krystallinische, gelbe Fällung von ungeändertem Schmelzpunkt.

3.331 mg Sbst.: 5.967 mg AgJ (Zeisel-Pregl-Friedrich).

C₁₆H₁₂O₄. Ber. CH₃O 23.14. Gef. CH₃O 23.67.

Der Hystazarin-dimethyläther wurde bereits von mehreren Autoren auf anderem Wege als eine bei 237° schmelzende Verbindung erhalten.

Oxydation des O-Äthyl-pellotins.

Zur Darstellung des O-Äthyl-pellotins wurden 4 g des natürlichen Pellotins in 40 ccm absol. Äthylalkohol gelöst und mit überschüssigem Diazo-äthan 2 Tage bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Dann wurden Äther und Alkohol am Wasserbade vertrieben, der Rückstand mit verd. Salzsäure versetzt und die Lösung zur Entfernung nicht-basischer Bestandteile mit Äther ausgeschüttelt. Die stark alkalisierte, wäßrige Flüssigkeit wurde mit Äther extrahiert und der erhaltene rohe Äthyläther im Vakuum destilliert. Bei 1 mm und 130–140° Luftbad-Temperatur ging die Base als fast farbloses Öl über.

2.230 mg Sbst.: 5.799 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

C₁₆H₂₃O₃N. Ber. 5.923 mg AgJ.

Zur Oxydation des O-Äthyl-pellotins wurden 1.19 g dieser Base in verd. Schwefelsäure gelöst, mit Kalilauge bis zur beginnenden alkalischen Reaktion versetzt und dann mit Kaliumpermanganat (3-proz. Lösung) anfangs bei 20°, später bei ca. 90° reagieren gelassen. Insgesamt wurden 260 ccm der KMnO₄-Lösung verbraucht. Nun wurde der Braunstein durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Lösung gebracht, zur Lösung 30 ccm rauchende Salzsäure gefügt und dann mit Äther extrahiert. Die Lösung des Auszuges in 100 ccm Wasser wurde mit Ammoniak schwach alkalisiert und mit Calciumchlorid versetzt. Nach der Abtrennung der geringen Fällung von Calciumoxalat wurde 1 Stde. mit Lauge erhitzt, hierauf mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Der Extrakt wurde bei 0.01 mm destilliert und die bei 150–200° übergehende Fraktion gesondert aufgefangen. Sodann wurde bei 150–155° und 0.01 mm mehrfach fraktioniert. Das hierbei erhaltene Destillat (0.15 g) wurde in wenig kaltem Aceton gelöst und die Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Ziemlich rasch schieden

sich Krystalle ab, die nach der neuerlichen Destillation im Hochvakuum bei 108–109° schmolzen.

3.995 mg Sbst.: 8.330 mg CO₂, 1.715 mg H₂O.

C₁₈H₁₂O₆. Ber. C 57.12, H 4.80. Gef. C 56.87, H 4.80.

Diese Verbindung war identisch mit dem Anhydrid der 3-Äthoxy-4,5-dimethoxy-benzol-1,2-dicarbonsäure, das bei der Oxydation des 1-Äthoxy-2,3,6,7-tetramethoxy-5-oxy-anthrachinons erhalten worden war. Beide Verbindungen schmolzen bei 108–109°, und auch ihr Gemisch zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

353. Richard Kuhn, Peter J. Drumm, Max Hoffer und Ernst F. Möller: Farbreaktionen und Autoxydation von Hydro-polyen-carbonsäure-estern.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Med. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 26. Oktober 1932.)

Dihydro-crocetin-dimethylester und Dihydro-methyl-bixin werden, wie vor kurzem gezeigt wurde¹⁾, in Gegenwart von stark basischen sekundären oder tertiären Aminen durch Luft-Sauerstoff recht glatt zu Crocetin-dimethylester und β-Methyl-bixin dehydriert. Es wurde vermutet, daß die genannten Dihydro-verbindungen unter dem Einfluß der wirksamen Basen Enolisierung erleiden, und daß die Enole unter Verschiebung ihres durchkonjugierten Systems von Doppelbindungen der Dehydrierung unterliegen. Diese Vermutung gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die Auffindung prachtvoller Farbreaktionen (Peter J. Drumm): Löst man Dihydro-crocetin-dimethylester in Pyridin und fügt ein wenig 2-n. wäßrige oder alkoholische Natronlauge zu, so erhält man eine tief blaue Lösung. Beim Umschütteln schlägt die Farbe sofort nach orangerot um, und man erhält das Crocetin-Spektrum. Führt man den Versuch im Hochvakuum aus, so ist die indigoblaue Lösung, die eine starke Absorptionsbande bei etwa 650 mμ zeigt, sehr lange haltbar. Läßt man eine Spur Sauerstoff zu, so erfolgt augenblicklich Bildung von Crocetin-dimethylester. Dihydro-methyl-bixin gibt unter denselben Bedingungen eine tief smaragdgrüne Lösung. Die spektroskopische Untersuchung im Hochvakuum läßt neben starker Endabsorption im Rot noch die Absorptionsbanden von Dihydro-methyl-bixin (439 und 411 mμ) und von β-Methyl-bixin (514 und 482 mμ) erkennen²⁾. Das Grün ist also vielleicht teilweise Mischfarbe. Bei Zutritt von Luft gibt die tiefgrüne Lösung sofort β-Methyl-bixin, das in sehr guter Ausbeute, optisch rein, mit richtigem Schmp. und Misch-Schmp. (202°) erhalten wurde.

Die Farbreaktionen gelingen nur in gewissen Lösungsmitteln. Das Pyridin läßt sich durch Chinolin, Aceton, Acetophenon ersetzen, aber nicht durch Alkohol, Essigester u. a. An Stelle der Alkalihydroxyde können Alkalimetalle verwendet werden.

¹⁾ R. Kuhn u. P. J. Drumm, B. 65, 1458 [1932].

²⁾ Wie weit chinhydron-artige oder semi-chinoide Verbindungen an den Farbreaktionen beteiligt sind, wird noch untersucht.