

lichkeit aussteht, keinen Anspruch auf Verlässlichkeit haben kann. Sie ziehen auch die 3-fache Bindung ernstlich in Betracht. Ihre Oxydationsversuche, welche diese Frage hätten entscheiden können, haben vollkommen versagt.

Übrigens sind Walbaum und Rosenthal Versehen unterlaufen, welche sich leicht hätten vermeiden lassen: Bei der Oxydation der Säure $C_9H_{14}O_2$ fanden sie nicht die leicht identifizierbare Bernsteinsäure, die für die Beurteilung der Konstitution des Aldehyds von größter Bedeutung ist. Ferner haben Walbaum und Rosenthal die bei der gleichen Oxydation auftretende Fettsäure wegen ihres Geruches als Essigsäure angesprochen, während nach der von uns festgestellten Lage der einen Doppelbindung Propionsäure vorgelegten haben müßte, was umso bemerkenswerter ist, als diese beiden Herren anerkannte Riechstoff-Chemiker sind.

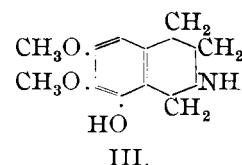
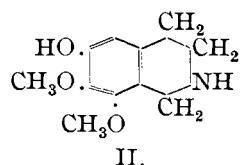
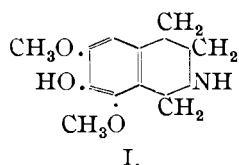
Auf den Vorwurf, daß wir unsere Abbau-Versuche mit zu kleinen Mengen durchgeführt haben, brauchen wir nicht weiter einzugehen, weil wir, wie manche andere Autoren, in sehr vielen Fällen mit gleichen oder kleineren Quantitäten zu einwandfreien und von anderer Seite bestätigten Abbau-Resultaten gelangt sind. Übrigens stünde den beiden Herren in diesem Punkte nur dann ein Recht zur Kritik zu, wenn sie Beweise gegen unsere Ergebnisse vorbringen könnten.

421. Ernst Späth und Friedrich Becke: Die Konstitution des Anhalamins (XII. Mitteilung über Kakteen-Alkaloide).

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

(Eingegangen am 16. November 1934.)

In einer vor längerer Zeit erschienenen Abhandlung¹⁾ über die Anhalonium-Alkaloide konnten wir zeigen, daß das in der Kaktee Echinocactus Lewinii Schumann vorkommende Anhalamin einen *O*-Dimethyläther des 6.7.8-Trioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolins vorstellt. Unter Zugrundelegung des für das Anhalamin erschlossenen Ringsystems waren für das Alkaloid die folgenden 3 Formelbilder in Betracht zu ziehen:



Eine teilweise Auswahl unter diesen Möglichkeiten erlaubte eine etwas später durchgeführte Synthese²⁾ dieses Naturstoffes. Da durch Kondensation des α -[3.4-Dimethyläther-5-benzyläther-3.4.5-trioxy-phenyl]- β -amino-äthans mit Formaldehyd und darauffolgende Abspaltung des Benzylrestes eine Verbindung erhalten wurde, die sich mit Anhalamin identisch erwies, folgte, daß die freie phenolische Hydroxylgruppe entweder

¹⁾ E. Späth, Monatsh. Chem. **42**, 97 [1921].

²⁾ E. Späth u. H. Röder, Monatsh. Chem. **43**, 93 [1922].

in Stellung 6 oder 8 anzunehmen ist, so daß die Formel I ausschied. In der vorliegenden Untersuchung stellten wir uns die Aufgabe, durch Beibringung von entsprechendem Versuchsmaterial zwischen den Konstitutionsformeln II und III zu entscheiden. Der Firma E. Merck sei auch an dieser Stelle für die kostenlose Überlassung von 0.5 g Anhalamin, wodurch diese Arbeit ermöglicht wurde, der beste Dank ausgesprochen.

Durch Einwirkung von Äthyljodid auf Anhalamin in einer Äthylat-Lösung erhielten wir das Jodäthylat des *O*, *N*-Diäthyl-anhalamins, wodurch die freie phenolische Hydroxylgruppe gegenüber den Methoxylresten gekennzeichnet wurde. Dieses Jodäthylat wurde mit Silberoxyd in die quartäre Base verwandelt und dann mit einer 3-proz. KMnO_4 -Lösung oxydiert. Aus dem Reaktionsgemisch konnte die 3-Äthoxy-4,5-dimethoxy-benzol-1,2-dicarbonsäure in Form ihres charakteristischen Anhydrids³⁾ IV isoliert werden. Die Konstitution dieser Säure ist durch einen Abbau⁴⁾ und durch eine Synthese⁵⁾ des Pellotins völlig sichergestellt.



Daraus folgt, daß die freie phenolische Hydroxylgruppe im Anhalamin in Stellung 8 angeordnet ist (III), da sich unter der Annahme von Formel II für das Alkaloid das Anhydrid V der 3,4-Dimethoxy-5-äthoxy-phthalsäure hätte bilden müssen.

Vor etwa 2 Jahren³⁾ konnten wir bei der Oxydation des *O*-Äthyl-pellotins die gleiche Säure auffinden, woraus hervorgeht, daß in diesen Phenol-Basen (und auch im Anhalonidin³⁾), welche in den botanisch ähnlichen Kakteen Anhalonium Williamsi und Anhalonium Lewinii Hennings (= Echinocactus Lewinii Schumann) vorkommen, die Anordnung der Methoxyl- und Hydroxylreste am Isochinolinkern gleich ist. Seit jeher war es verlockend, bei neuen Alkaloiden über solche Stellungsfragen Analogie-Schlüsse nach bekannten Basen zu ziehen; wenn man aber bedenkt, daß häufig in ein und derselben Pflanze Phenol-Basen vorkommen, welche sich gerade bezüglich des Ortes der freien und der methylierten phenolischen Gruppen unterscheiden, wie u. a. Corydalis-, Opium- und Colombo-Alkaloide, gelangt man zu der Überzeugung, daß solche Analogie-Schlüsse Arbeits-Hypothesen bleiben, deren Brauchbarkeit nur die endgültige experimentelle Ermittlung der Konstitution erweisen oder widerlegen kann.

Beschreibung der Versuche.

0.203 g Anhalamin wurden in 8 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 2 ccm Jodäthyl, sowie in 4 gleichen Portionen mit 8.8 ccm einer 15-proz. Na -Äthylat-Lösung versetzt. Nach 2 Tagen wurden Alkohol und Jodäthyl bei 15–20° im Vakuum vertrieben, der krystallisierte Rückstand in 50 ccm Wasser aufgenommen und mit überschüssigem Silberoxyd digeriert. Die

³⁾ E. Späth, B. **65**, 1778 [1932].

⁴⁾ E. Späth u. F. Boschan, Monatsh. Chem. **63**, 141 [1933].

⁵⁾ E. Späth u. F. Becke, B. **67**, 266 [1934].

filtrierte Lösung wurde erst mit 2 g KOH und dann mit einer 3-proz. K-Per-manganat-Lösung in Portionen zu je 5 ccm erst bei 15—20°, dann auf dem siedenden Wasserbade versetzt, bis innerhalb von 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. keine Entfärbung eintrat. Insgesamt wurden 165 ccm der KMnO₄-Lösung verbraucht. Durch Einleiten von SO₂ wurde der Braunstein in Lösung gebracht, konz. HCl (10 ccm) zugefügt und dann mit Äther im Schliff-Extraktor ausgezogen. Der Äther-Rückstand wurde in ungefähr 50 ccm ammoniakalischem Wasser aufgenommen und mit überschüssigem CaCl₂ die Oxalsäure gefällt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und neuerdings mit Äther ausgezogen.

Der so erhaltene Extrakt wurde bei 0.02 mm Druck destilliert. Zwischen 155—160° Luftbad-Temperatur ging ein farbloses Öl in einer Menge von 0.094 g über, das bald zu Krystallen erstarnte. Nach dem Umlösen aus Aceton und Wasser und erneuter Destillation schmolz die Verbindung zwischen 106—107° nach vorangehendem Sintern. Bei der Mischprobe mit dem Anhydrid der synthetischen 3-Äthoxy-4,5-dimethoxy-phthalsäure³⁾ trat keine Schmelzpunkts-Erniedrigung ein. Auch eine Analyse bestätigte die Identität.

2.146 mg Sbst.: 4.58 ccm n_{30} -Na₂S₂O₃ (Zeisel-Pregl-Vieböck).

C₁₂H₁₂O₆. Ber. Alkoxyl-O 19.04. Gef. Alkoxyl-O 18.98.

422. Walter Hückel, Erich Goth und Georg Demmler: Cyclopentan-1,2-diessigsäure.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Freiburg i. Br. u. Greifswald.]
(Eingegangen am 19. November 1934.)

Die *cis*- und *trans*-Form der Cyclopentan-1,2-diessigsäure sind kürzlich von Linstead und Meade¹⁾ beschrieben worden. Wir haben mit dem gleichen Ziel wie diese Forscher, nämlich dem Ziel der Darstellung von in *cis*- und *trans*-Stellung verknüpften Fünfringen, an der Gewinnung dieser Säuren gearbeitet, auch ganz ähnliche Wege dafür eingeschlagen, und waren zu den nahezu reinen Säuren gelangt, als aus äußeren Gründen die Arbeit unterbrochen werden mußte. Wir teilen daher jetzt unsere Ergebnisse mit, soweit sie die Angaben der englischen Forscher ergänzen.

Der von uns bis zum Ziel ausgebauten Weg führt vom Cyclopentanon-essigester durch Umsetzung mit Brom-essigester und Zink nach Reformatzky zum Cyclopentan-1-oxy-1,2-diessigester und weiter zur Cyclopenten-1,2-diessigsäure, aus der durch katalytische Hydrierung bei geeigneter Wahl der Versuchs-Bedingungen *cis*- und *trans*-Cyclopentan-diessigsäure nahezu rein erhalten werden können. Die *cis*-Säure wurde ferner aus dem *cis*- β -Oxy-hydridan erhalten²⁾.

Beschreibung der Versuche.

Die größten Verluste auf dem ganzen Weg bringt die Reformatzky-sche Reaktion; es wurden im günstigsten Falle in Benzol-Lösung aus 24 g Cyclopentanon-essigester 10 g eines Gemisches von Oxy-ester und ungesättigtem Ester erhalten (Sdp.₁₇ 170—180°), daneben 7 g ölige Säuren und

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1934, 935.

²⁾ vergl. die auf S. 2104 folgende Arbeit von W. Hückel u. E. Goth.