

farblose Krystalle, die sich in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht, in Äther und Aceton schwer lösen; Smp. 204° unter Zersetzung.

3,999 mg Subst. gaben 0,484 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (korrig.)

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>ClS Ber. N 13,70 Gef. N 13,76%

#### 4. 2-Amino-cyclo-octeno-thiazol.

Cyclo-octanon wurde einerseits nach den Angaben von *L. Ruzicka* und *W. Brugger*<sup>1)</sup> aus Azelainsäure, anderseits mit wenig guten Ausbeuten auf Grund der Angaben von *H. Meerwein*<sup>2)</sup> durch Ringerweiterung aus Cyclo-hexanon erhalten. Sdp.<sub>14 mm</sub> 82°.

2-Chloreyclo-octanon-1 wurde nach den Angaben von *Godchot* und *Mousseron*<sup>3)</sup> durch Chlorieren von Cyclo-octanon gewonnen. Sdp.<sub>6 mm</sub> 96—98°.

7,4 g 2-Chloreyclo-octanon-1 werden mit 3,5 g Thioharnstoff erwärmt; bei 160° beginnt eine langsame Wasserabspaltung, dabei färbt sich das Kondensationsprodukt braun. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch kurze Zeit im Vakuum weiter erhitzt. Die zähflüssige Masse wird beim Anreiben mit Essigester fest. Durch Lösen in Alkohol, Kochen mit Tierkohle und wiederholtes Ausfällen mit Aceton wird das Hydrochlorid farblos erhalten. Smp. 186—188° unter Zersetzung.

5,348 mg Subst. gaben 0,693 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (korrig.)

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>ClS Ber. N 12,81 Gef. N 12,96%

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

## XX. Zur Kenntnis der Erythrophleum-Alkaloide.

(6. Mitteilung)<sup>4)</sup>.

### Die Dehydrierung der Cassansäure mit Selen

von L. Ruzicka, G. Dalma und W. E. Scott.

(24. X. 41.)

In der 2. Mitteilung<sup>5)</sup> dieser Reihe konnte gezeigt werden, dass bei der Dehydrierung der Dioxy-cassansäure mit Selen als Hauptprodukt 1,7,8-Trimethyl-phenanthren gebildet wird. *Blount, Openshaw* und *Todd*<sup>6)</sup> haben bald darauf über die Dehydrierung der aus dem amorphen Erythrophlein gewonnenen krystallisierten Erythro-

<sup>1)</sup> Helv. **9**, 339 (1926).

<sup>2)</sup> Siehe D.R.P. 579309 und *Mosettig* und *Burger*, Am. Soc. **52**, 3456 (1930); *E. P. Kohler, M. Tishler, H. Potter, H. T. Thompson*, Am. Soc. **61**, 1057 (1939).

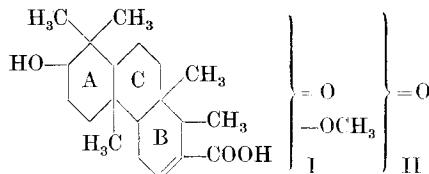
<sup>3)</sup> Bl. [4] **51**, 781 (1932).

<sup>4)</sup> 5. Mitt. Helv. **24**, 1449 (1941).

<sup>5)</sup> 2. Mitt. Helv. **22**, 1516 (1939).

<sup>6)</sup> Soc. **1940**, 286.

phleinsäure mit Selen sowie mit Palladium berichtet, wobei sie ebenfalls 1,7,8-Trimethyl-phenanthren erhielten. In Übereinstimmung mit uns gelangten *Todd* und Mitarbeiter auf Grund dieser Befunde zur Auffassung, dass in den Erythrophleum-Alkaloiden Diterpen-Derivate vorliegen müssen. *Blount*, *Openshaw* und *Todd* brachten für ihre Erythrophleinsäure die hypothetische Formel I in Vorschlag.



Diese Formel weist ein in Analogie zur Iso-agathen-disäure<sup>1)</sup> gewähltes Kohlenstoffgerüst auf. In unserer 3. Mitteilung<sup>2)</sup> hatten wir darauf hingewiesen, dass wir die entsprechende Formulierung für Cassainsäure (II) seinerzeit zwar auch als möglich erwogen, jedoch nicht veröffentlicht hatten, da wir es vorzogen, vorerst weiteres experimentelles Material zu ihrer Prüfung zu sammeln. Wir erwähnten ferner, dass auch andere Formulierungen denkbar sind und deshalb vorläufig ebenfalls in Betracht gezogen werden müssen.

Im obigen hypothetischen Formelschema für das Kohlenstoffgerüst der aus den Erythrophleum-Alkaloiden entstehenden Spaltsäuren ist der Ring A in allen Einzelheiten dem Ring A der Triterpene nachgebildet<sup>3)</sup>. Diese Auffassung lässt sich mit dem Auftreten von 1,7,8-Trimethyl-phenanthren als Hauptprodukt der Dehydrierung nur dann vereinen, wenn man im Verlaufe der Dehydrierung im Ring A eine Retropinakolin-Umlagerung annimmt. Es müsste dabei eine der Methylgruppen vom Kohlenstoffatom 1 an das benachbarte Kohlenstoffatom 2 wandern, in Analogie zu der unter ähnlichen Bedingungen stattfindenden Umlagerung im Ring A der Triterpene<sup>3)</sup>. Da diese Umlagerung ohne die Anwesenheit eines Substituenten am Kohlenstoffatom 2 nicht denkbar ist, müsste bei der Dehydrierung solcher Spaltsäuren der Erythrophleum-Alkaloide, in denen die Hydroxyl- bzw. Carbonyl-Gruppen unter Ausschluss jeder Möglichkeit einer Umlagerung<sup>4)</sup> eliminiert worden sind, anstatt des 1,7,8-Trimethyl-phenanthrens das 1,8-Dimethyl-phenanthren entstehen<sup>5)</sup>. Der einzuschlagende Weg für die Aufklärung des Sachverhaltes war somit gegeben: es musste die Stammsäure der Erythrophleum-

<sup>1)</sup> Ruzicka und Hosking, Helv. **14**, 208 (1931).

<sup>2)</sup> 3. Mitt. Helv. **23**, 753 (1940).

<sup>3)</sup> Ruzicka, Goldberg und Hofmann, Helv. **20**, 325 (1937).

<sup>4)</sup> Vgl. dazu auch Ruzicka, Graaff und Müller, Helv. **15**, 1300 (1932).

<sup>5)</sup> Vgl. die Anwendung des gleichen Arbeitsprinzips bei Ruzicka, Schellenberg und Goldberg, Helv. **20**, 792 (1937).

Alkaloide hergestellt und der Dehydrierung mit Selen unterworfen werden.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Stammsäure, der Cassansäure,  $C_{20}H_{34}O_2$ , stellten wir aus Dihydro-coumingin durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge die Oxy-keto-cassansäure  $C_{20}H_{32}O_4$  her. Sie schmolz bei 253—255° und war erwartungsgemäss mit der von *Ruzicka* und *Dalma*<sup>1)</sup>, ausgehend von Cassain nach zwei Varianten gewonnenen Säure identisch. Es wurde noch der Methylester hergestellt, der bei 121° schmolz<sup>2)</sup>. Durch schonende Oxydation mit Chromsäure liess sich diese Säure zur Diketo-cassansäure oxydieren, die bei 225° schmolz, eine spezifische Drehung von — 44° aufwies und einen bei 108° schmelzenden Methylester lieferte<sup>3)</sup>.

Das Dihydrazon der Diketo-cassansäure wurde dann zur Reduktion nach *Wolff-Kishner* im Einschlussrohr mit Natriumamylat 14 Stunden auf 220° erhitzt. Nachdem der Amylalkohol mit Wasserdampf abdestilliert worden war, konnte das wasserunlösliche Natriumsalz der Cassansäure abgeschieden werden. Aus diesem Salz liess sich dann die Säure selbst gewinnen; sie schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 224° und wies in Chloroform eine spezifische Drehung von + 3° auf. Neben der Cassansäure entstand in kleinerer Menge eine isomere Säure (Iso-cassansäure), die sich in den Mutterlaugen anreicherte. Die bei 224° schmelzende Cassansäure lieferte einen Methylester vom Smp. 44°, der eine spezifische Drehung von + 4° aufwies. Die isomere Cassansäure, die ungefähr bei 160° schmolz, wurde als solche nicht ganz rein erhalten, sondern nur in Form ihres

<sup>1)</sup> *Helv.* **22**, 1520 (1939).

<sup>2)</sup> *Faltis* und *Holzinger*, B. **72**, 1449 (1939), haben die Oxy-keto-cassansäure (dort als Dihydro-cassainsäure bezeichnet) als bei 229—235° (sint. 224°) schmelzendes, nicht analysiertes Präparat beschrieben; für den analysierten Methylester geben diese Autoren den Smp. 108° an. Diese tieferen Schmelzpunkte sind vielleicht durch das Entstehen von diastereomeren Gemischen bei der katalytischen Hydrierung der Doppelbindung des Cassains bzw. der Cassansäure zu erklären. Die höchsten Schmelzpunkte wurden erst durch wiederholtes Umkrystallisieren erreicht. So haben wir z. B. aus einem rohen Dihydro-cassain durch alkalische Verseifung eine rohe Oxy-keto-cassansäure bereitet, die einen bei ungefähr 92° schmelzenden Methylester lieferte.

Die oben im Text erwähnte aus Coumingin gewonnene Oxy-keto-cassansäure (Smp. 253—255°) wurde zur weiteren Sicherung der Konstitution mit Natrium und Alkohol reduziert, wobei die schon, ausgehend von Cassain, in *Helv.* **22**, 1520 (1939) beschriebene Dioxy-cassansäure vom Smp. 262—265° entstand; sie war in jeder Beziehung mit diesem Präparat aus der Cassainreihe identisch. Dasselbe gilt für den bei 172—174° schmelzenden Methylester. Es ist zu bemerken, dass in diesem Falle die Vergleiche mit Präparaten angestellt wurden, die aus ganz reinem Dihydro-cassain stammten.

<sup>3)</sup> *F. Faltis* und *L. Holzinger* hatten schon durch Oxydation von Dihydro-cassainsäure (vgl. Anm. 2) mit Chromsäure eine Diketo-cassansäure (dort als Dehydro-dihydro-cassainsäure bezeichnet) bereitet. Für das nicht analysierte Präparat wird von den Autoren der Smp. 228—229° (sint. 215°) und für den analysierten Methylester 98,5—99° angeführt. Die von uns (vgl. den Exp. Teil dieser Arbeit), ausgehend von Cassain, bereiteten Präparate schmolzen genau gleich wie die oben im Text erwähnten (225 bzw. 108°).

Methylesters, der aus Methanol-Wasser bis zum konstanten Smp. von  $95^{\circ}$  umkristallisiert wurde;  $[\alpha]_D = +10^{\circ}$ . Merkwürdigerweise entsprach der höher schmelzenden Cassansäure der tiefer schmelzende Methylester und umgekehrt.

Die Cassansäure unterwarfen wir der Dehydrierung mit Selen, wobei als Hauptprodukt wiederum 1,7,8-Trimethyl-phenanthren vom Smp.  $143-144^{\circ}$  entstand. Die Substanz gab bei der Mischprobe mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden Vergleichspräparat aus Dioxy-cassansäure<sup>1)</sup> keine Schmelzpunktserniedrigung. Zur weiteren Sicherstellung der Identität wurde auch das Trinitro-benzolat des Kohlenwasserstoffs hergestellt, das bei  $192-193^{\circ}$  schmolz und im Gemisch mit einem Vergleichspräparat aus Dioxy-cassansäure ebenfalls keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

Somit war erwiesen, dass die von *Todd* und Mitarbeitern für die Erythrophleum-Alkaloide vorgeschlagene Konstitutionsformel nicht zutreffen kann, da die Bildung von 1,7,8-Trimethyl-phenanthren bei der Dehydrierung der entsprechenden Spaltsäuren nicht auf eine Retropinakolin-Umlagerung zurückzuführen ist. Das Ergebnis der Dehydrierung der Cassansäure mit Selen lässt sich kaum in einem anderen Sinne interpretieren. Wir halten es zur Zeit noch für verfrüht, eine neue Konstitutionsformel für die Erythrophleum-Alkaloide in Vorschlag zu bringen. Es wird wohl am zweckmässigsten sein, nach den üblichen Methoden<sup>2)</sup> die Lage der Carboxylgruppe und der anderen Substituenten zu bestimmen und dann erst die in Frage kommenden Formulierungen näher zu diskutieren. Gesichert ist bisher nur die Tatsache, dass in den Erythrophleum-Alkaloiden Derivate des 1,7,8-Trimethyl-phenanthrens vorliegen.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>3)</sup>.

#### Alkalische Spaltung des Dihydro-coumingins. Oxy-keto-cassansäure.

2,5 g Dihydro-coumingin<sup>4)</sup> wurden in  $150 \text{ cm}^3$  Alkohol aufgelöst, mit  $50 \text{ cm}^3$  1-n. Kalilauge versetzt und  $1\frac{1}{2}$  Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von  $60 \text{ cm}^3$  1-n. Salzsäure destillierte man den Alkohol im Vakuum ab, verdünnte noch mit  $100 \text{ cm}^3$  Wasser und liess über Nacht im Eisschrank stehen. Die gebildeten Krystalle wurden abgenutscht, mit Wasser gewaschen, zweimal aus Aceton-Wasser und dreimal aus Essigester umkristallisiert, wobei

<sup>1)</sup> *Helv.* **22**, 1521 (1939).

<sup>2)</sup> Vgl. Anm. 4 und 5 auf S. 180 E.

<sup>3)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>4)</sup> *Helv.* **24**, 71 (1941).

sich der konstante Smp. von 253—255° im Hochvakuum ergab. Die Säure zeigte bei der Mischprobe mit der bei derselben Temperatur schmelzenden Oxy-keto-cassansäure aus Cassain keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,920 mg Subst. gaben 10,26 mg CO<sub>2</sub> und 3,37 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 71,39 H 9,59%

Gef. „, 71,43 „, 9,62%

$[\alpha]_D^{20} = +1^{\circ} (\pm 1^{\circ})$ ; (in 95-proz. Äthylalkohol; c = 1)<sup>1)</sup>

**Methylester.** 500 mg der Säure wurden mit Diazomethan verestert und wie üblich aufgearbeitet. Der erhaltene Ester zeigte nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äther-Hexan den konstanten Smp. von 121°. Die Substanz wurde zur Analyse bei 90° im Hochvakuum getrocknet.

3,910 mg Subst. gaben 10,31 mg CO<sub>2</sub> und 3,40 mg H<sub>2</sub>O

21,660 mg Subst. wurden 24 Stunden mit 0,5-n. KOH gekocht, wobei 0,630 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Kalilauge verbraucht wurden.

C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 71,96 H 9,79% Äq.-Gew. 350,5

Gef. „, 71,96 „, 9,73% „, 344

$[\alpha]_D^{20} = +4^{\circ} (\pm 1^{\circ})$ ; (in 95-proz. Äthylalkohol; c = 1)

**Acetyl derivat des Methylesters.** 100 mg des obigen Methylesters wurden in 2 cm<sup>3</sup> Pyridin gelöst, mit 2 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wurde das Reaktionsgemisch in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen, wobei ein krystallisierter Niederschlag zur Abscheidung gelangte, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton-Wasser konstant bei 189° schmolz. Die Substanz wurde zur Analyse bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,770 mg Subst. gaben 9,732 mg CO<sub>2</sub> und 3,085 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 70,37 H 9,25%

Gef. „, 70,45 „, 9,15%

**Oxim des Methylesters.** 100 mg des Methylesters wurden in 10 cm<sup>3</sup> frisch bereiteter methanolischer Hydroxylamin-acetat-Lösung bis zum Sieden erhitzt und 36 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde dann in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen und der dabei gebildete krystalline Niederschlag nach einigem Stehen abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Die Substanz wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol-Wasser gereinigt, bis sie den konstanten Smp. von 210° aufwies. Zur Analyse wurde bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,855 mg Subst. gaben 9,774 mg CO<sub>2</sub> und 3,328 mg H<sub>2</sub>O

3,770 mg Subst. gaben 0,135 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 729 mm)

C<sub>21</sub>H<sub>35</sub>O<sub>4</sub>N Ber. C 69,00 H 9,65 N 3,83%

Gef. „, 69,19 „, 9,67 „, 4,00%

### Reduktion der aus Coumingin gewonnenen Oxy-keto-cassansäure mit Natrium und Äthylalkohol.

Die Reduktion wurde in der schon beschriebenen Weise ausgeführt<sup>2)</sup>. Die erhaltene Dioxy-cassansäure wurde einmal aus Aceton-Wasser und dreimal aus Methanol-Wasser umkristallisiert.

<sup>1)</sup>  $[\alpha]_D^{20}$  der Oxy-keto-cassansäure aus Cassain in Alkohol = 0° ( $\pm 2^{\circ}$ ).

<sup>2)</sup> Helv. 22, 1520 (1939).

Smp. 262—265° im Hochvakuum. Bei der Mischprobe mit der gleichschmelzenden Dioxy-cassansäure aus Cassain<sup>1)</sup> ergab sich keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,806 mg Subst. gaben 9,957 mg CO<sub>2</sub> und 3,442 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 70,97 H 10,13%

Gef. „ 71,39 „ 10,12%

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -7° (±1°); (in 0,1-n. Natronlauge; c = 1)<sup>2)</sup>

Aus der erhaltenen Dioxy-cassansäure wurde mit Diazomethan der ebenfalls schon beschriebene<sup>1)</sup> Methylester hergestellt. Zur Analyse wurde zweimal aus Methanol-Wasser und viermal aus Äther-Hexan umkristallisiert. Smp. 172—174°. Bei der Mischprobe mit dem gleichschmelzenden Vergleichspräparat aus der Cassainreihe ergab sich keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,638 mg Subst. gaben 9,514 mg CO<sub>2</sub> und 3,306 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 71,55 H 10,30%

Gef. „ 71,37 „ 10,17%

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +1° (±1°); (in 95-proz. Äthylalkohol; c = 1)<sup>3)</sup>

### Oxydation der Oxy-keto-cassansäure zur Diketo-cassansäure.

600 mg Oxy-keto-cassansäure aus Coumingin wurden in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit einer 10-proz. Lösung von Chromtrioxyd in Eisessig tropfenweise versetzt, wobei man die Temperatur der Lösung zwischen 35 und 40° hielt. Nach Zusatz von 1 Mol Chromtrioxyd wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, noch ½ Mol der Chromsäurelösung hinzugefügt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Nun wurde die Lösung unter Umrühren in das fünffache Volumen Wasser gegossen und auf einige Stunden in den Eisschrank gestellt. Der krystalline Niederschlag, der hierbei entstanden war, wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen und in wenig ammoniakhaltigem Wasser aufgelöst. Nach Zugabe von einigen Tropfen Methanol wurde die Lösung einige Minuten gekocht und dann filtriert. Aus der filtrierten Lösung wurde die Diketo-cassansäure mit Salzsäure ausgefällt, nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank abfiltriert und auf der Nutsche mit Wasser gewaschen. Das Produkt wurde zweimal aus Methanol-Wasser und zweimal aus Äther umkristallisiert und dann im Hochvakuum bei 130° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Smp. 225°. Mit der gleichschmelzenden, aus Cassain hergestellten Diketo-cassansäure wurde bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Helv. **22**, 1520 (1939).

<sup>2)</sup> [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> der Dioxy-cassansäure aus Cassain in 0,1-n. NaOH = -7° (±1°).

<sup>3)</sup> [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> des Methylesters der Dioxy-cassansäure aus Cassain = 0° (±1°) (in 95-proz. Äthylalkohol; c = 1).

<sup>4)</sup> Dieses Vergleichspräparat wies in Alkohol eine spezifische Drehung von -43° (±1°) auf.

3,640 mg Subst. gaben 9,566 mg CO<sub>2</sub> und 2,961 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 71,82 H 9,04%

Gef. „ 71,71 „ 9,10%

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -44° (±1°); (in 95-proz. Äthylalkohol; c = 1)

**Methylester.** Die Diketo-cassansäure wurde in wenig Methanol gelöst und mit Diazomethan verestert. Die Lösung wurde wie üblich verarbeitet und der erhaltene Ester viermal aus Äther-Hexan umkrystallisiert. Nach Trocknen im Hochvakuum bei 80° lag der Smp. bei 108°. Die Mischprobe mit dem Vergleichspräparat aus der Cassainreihe ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

4,025 mg Subst. gaben 10,672 mg CO<sub>2</sub> und 3,299 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 72,38 H 9,26%

Gef. „ 72,36 „ 9,17%

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -46° (±1°); (in 95-proz. Äthylalkohol; c = 1)

### Reduktion der Diketo-cassansäure zur Cassansäure.

1,4 g Diketo-cassansäure wurden in 22 cm<sup>3</sup> absolutem Amylalkohol mit 3,8 g Hydrazin-hydrat 3 1/2 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde dann im Einschlusssrohr mit Natriumamylat (2,30 g Natrium in 28 cm<sup>3</sup> Amylalkohol) 14 Stunden auf 200—210° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen. Nach dem Abdestillieren des Amylalkohols mit Wasserdampf wurde der hierbei entstandene Niederschlag (Natriumsalz der Cassansäure) abgenutscht und mit wenig Wasser gewaschen. In Anbetracht der Schwerlöslichkeit des cassansauren Natriums stellt dieser Niederschlag die Hauptmenge der gewonnenen Cassansäure dar, während im Filtrat nur noch unbedeutende Mengen der stark verunreinigten Säure enthalten sind. Das cassansaure Natrium wurde in Wasser suspendiert, mit Salzsäure angesäuert und die Cassansäure in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat entwässert und zur Trockne verdampft. Es wurden 1,05 g eines weissen krystallinen Rückstandes erhalten, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äther-Hexan bei 224° (im Hochvakuum) konstant schmolz. Die Substanz wurde zur Analyse bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,767; 3,687 mg Subst. gaben 10,829; 10,580 mg CO<sub>2</sub> und 3,768; 3,694 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 78,38 H 11,18%

Gef. „ 78,45; 78,31 „ 11,20; 11,21%

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +3° (±2°); (in Chloroform; c = 1).

**Methylester.** 100 mg der bei 224° schmelzenden Säure wurden mit Diazomethan verestert und wie üblich aufgearbeitet. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser schmolz der Ester konstant bei 44°. Die Substanz wurde zur Analyse im Hoch-

vakuum über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3,725 mg Subst. gaben 10,726 mg CO<sub>2</sub> und 3,787 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 78,69 H 11,32%

Gef. „ 78,58 „ 11,38%

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +4° (±2°); (in 95-proz. Äthylalkohol; c = 1)

**Iso-cassansäure-methylester.** In den beim Umkristallisieren der Cassansäure anfallenden Mutterlaugen konnte eine isomere Säure, Iso-cassansäure, angereichert werden, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther-Hexan gegen 160° unscharf schmolz. Es wurde darauf verzichtet, die Säure rein darzustellen, da es sich zeigte, dass ihr Methylester viel leichter in reinem Zustande erhältlich war. 110 mg der gegen 160° schmelzenden Säure wurden mit Diazomethan verestert und wie üblich aufgearbeitet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser wurde der konstante Smp. von 95° erreicht. Zur Analyse wurde bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,715 mg Subst. gaben 10,715 mg CO<sub>2</sub> und 3,794 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 78,69 H 11,32%

Gef. „ 78,71 „ 11,43%

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +10° (±1°); (in 95-proz. Äthylalkohol; c = 1)

### Dehydrierung der Cassansäure mit Selen.

500 mg Cassansäure vom Smp. 224° wurden mit 1 g Selen in einem Kölbchen, das mit einem angeschmolzenen Steigrohr versehen war, 3 Stunden im Metallbad auf 330—350° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, die Lösung filtriert und im Vakuum zur Trockene gebracht. Dabei wurden 440 mg eines vorwiegend kristallinen Rückstandes erhalten, den man im Kugelrohr im Hochvakuum fraktioniert destillierte. Bei 60° gingen 120 mg einer gelben Flüssigkeit über, während bei 100 bis 105° als Hauptfraktion 280 mg einer weissen kristallisierten Substanz erhalten wurden. Der Kohlenwasserstoff wurde zur weiteren Reinigung in Petroläther gelöst und durch eine Säule aus 15 g aktiviertem Aluminiumoxyd filtriert. Der nach dem Abdestillieren des Petroläthers im Vakuum erhaltene Rückstand wurde mehrmals aus Äthanol bis zum konstanten Smp. von 144° umkristallisiert. Durch Sublimation im Hochvakuum bei 120° liess sich der Schmelzpunkt nicht weiter erhöhen. Bei der Mischprobe mit dem gleichschmelzenden 1,7,8-Trimethyl-phenanthren aus Dioxy-cassansäure ergab sich keine Schmelzpunkterniedrigung.

3,738 mg Subst. gaben 12,701 mg CO<sub>2</sub> und 2,496 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub> Ber. C 92,68 H 7,32%

Gef. „ 92,73 „ 7,47%

Zur Sicherung der Identität mit 1,7,8-Trimethyl-phenanthren wurde das Trinitro-benzolat des Kohlenwasserstoffs hergestellt, das nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 192—193° schmolz. Gelbe Nadeln, die mit dem Trinitro-benzolat aus Dioxy-cassansäure keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *Hans Gubser*) ausgeführt.

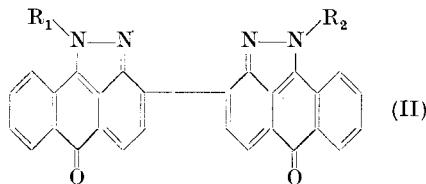
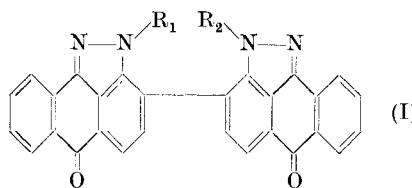
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## XXI. Die Abhängigkeit der färberischen Eigenschaften der N,N'-Dialkyl-2,2'-dipyrazolanthronyle vom Charakter der Alkylgruppen

von J. Koch.

(27. X. 41.)

2,2'-Dipyrazolanthronyl<sup>1)</sup> (Formel I und II; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H)<sup>2)</sup>, das Baumwolle in gelben Tönen färbt, ist infolge der durch die Imidwasserstoffe bedingten Alkaliempfindlichkeit als Farbstoff unbrauchbar.



Alkaliecht und damit als Farbstoffe geeignet sind hingegen seine N,N'-Dialkylverbindungen. Von diesen Produkten waren bisher gewisse Di-n-alkylderivate<sup>3)</sup> und solche mit einem n-Alkyl- sowie einem Benzylrest<sup>4)</sup> bereits bekannt. Sie sind dadurch charakterisiert,

<sup>1)</sup> A. Holl (Griesheim-Elektron), D.R.P. 255641 (30. 1. 1912).

<sup>2)</sup> F. Mayer, Chemie der organischen Farbstoffe, 3. Auflage, Bd. I, S. 205, Berlin, 1934. — G. Kränlein, Werden, Sein und Vergehen der künstlichen organischen Farbstoffe, S. 26, Stuttgart, 1935.

<sup>3)</sup> F. Singer und A. Holl (Griesheim-Elektron), D.R.P. 301554 (7. 10. 1914).

<sup>4)</sup> F. Singer und A. Holl (Griesheim-Elektron), D.R.P. 302259 (22. 12. 1914), Zusatz zu D.R.P. 301554.