

16. Eiji Ochiai, Toshihiko Okamoto, Tsutomu Sugasawa, Hidewo Tani,
Shin-ichiro Sakai, Hung Shan Hai, und Hideya Endo:

Aconitum-Alkaloide. III.¹⁾ Über die Konstitution des Ignavins. (1).

(Aus d. Pharmaz. Institut d. Universität Tokyo*)

Vor kurzem haben wir²⁾ aus Wurzelknollen von *Aconitum sanyoense* Nakai var. *typicum* Nakai ein neues Alkaloid $C_{27}H_{31}NO_6$ vom Schmp. $172\sim 174^\circ$ und mit der Drehung $[\alpha]_D: +85.27^\circ$ (Äthanol)³⁾ isoliert und wegen seiner geringen Toxizität als Ignavin genannt.

Ignavin enthält weder die Methoxyl- noch die Methylendioxygruppe, reagiert mit keinem der üblichen Ketonreagenzien und geht bei der katalytischen Reduktion in ein Dihydroderivat über. Zwei von den 6 Sauerstoffatomen in ihm bilden eine Benzoyloxygruppe, weil es beim Erwärmen mit alkoholischer Kali-Lösung in Benzoesäure und ein Alkamin $C_{20}H_{25}NO_4$ verseift wird. Das letztere, welches ein mol Wasser weniger als das entsprechende Alkamin enthält, wurde als Anhydroignavinol genannt. Über die Funktion der 4 übrigen Sauerstoffe haben wir vorläufig noch vorbehalten. Wenigstens ist es sicher, dass die Benzoyloxygruppe gegen eine andere Hydroxylgruppe auf der α -Stellung liegt, weil Anhydroignavinol im Gegensatz zum Ignavin ein mol Perjodsäure verbraucht.

Der Stickstoff im Ignavin bildet ein tertiäres Amin, und zwar trägt er keine Methylgruppe (Herzig-Meyer). Sehr merkwürdig ist, dass es sich bei der Bildung vom Jodmethylat ein mol Wasser abspaltet. Der Stickstoff in ihm könnte nicht doppelt gebunden sein, weil er trotz der Hydrierung immer tertiär bleibt. Er scheint also 2 Ringe zu schliessen. Der Hofmann'sche Abbau von Anhydroignavinol wurde nun zuerst untersucht.

Der Hofmann'sche Abbau des Anhydroignavinols.—Die quaternäre Ammoniumbase, welche durch Behandlung des Anhydroignavinoljodmethylates mit Silberoxyd entsteht, gibt bei der thermischen Zersetzung das Des-N-methylanhydroignavinol $C_{21}H_{27}NO_4$ als Nadeln vom Schmp. $124\sim 125^\circ$ (u. Schäumung). Das letztere enthält 1 mol Kristall-Aceton und in acetonfreiem Zustand schmilzt es bei $200\sim 202^\circ$. Es wurde noch durch sein prismatisches Chlorhydrat vom Zers. Pkt. $265\sim 267^\circ$ charakterisiert.

Die Des-N-methylbase zeigt gegen Tetranitromethan eine deutliche gelbe Färbung, während Anhydroignavinol damit nur schwach gelblich gefärbt wird. Sie nimmt jedoch bei der katalytischen Hydrierung mit Pd-Kohle nur 1 mol Wasserstoff auf und geht in ein Dihydroderivat über, welches als nadelförmiges Chlorhydrat vom Zers. Pkt. $285\sim 287^\circ$ charakterisierbar ist.

Die Des-N-methylbase ist gegen Jodmethyl reaktionsträg und geht erst beim Erhitzen im Rohr auf 100° in das amorphe Jodmethylat über. Das letztere wurde analoger Weise in die quaternäre Ammoniumbase übergeführt und thermisch zersetzt. Hierbei wurde das ursprüngliche Des-N-methylanhydroignavinol regeneriert.

Dieser Verlauf beim Hofmann'schen Abbau ist mit demselben des Hetisins $C_{20}H_{27}NO_3$, eines Alkaloides aus *Aconitum heterophyllum* Wal., sehr ähnlich.⁴⁾ Die Des-N-methylbase des letzteren, welche 2 Doppelbindungen enthalten soll, gibt bei der katalytischen Reduktion nur das Dihydroderivat, dessen Methylammoniumhydroxyd bei der thermischen Zer-

* Motofuji-cho, Bunkyo-ku, Tokyo. (落合英二, 岡本敏彦, 菅沢 勉, 谷 英郎, 坂井進一郎, 洪 山海, 遠藤英也.)

1) II. Mitteilung: J. Pharm. Soc. Japan, 72, 1605 (1952).

2) E. Ochiai, T. Okamoto, T. Sugasawa, H. Tani, S. H. Hung: J. Pharm. Soc. Japan, 72, 86 (1952).

3) Die frühere Angabe $+58.27^\circ$ für die spez. Drehung des Ignavins [J. Pharm. Soc. Japan, 72, 820 (1952)] ist ein Druckfehler und muss korrigiert werden.

4) A. Jacobs, C. Craig: J. Biol. Chem., 170, 189 (1947).

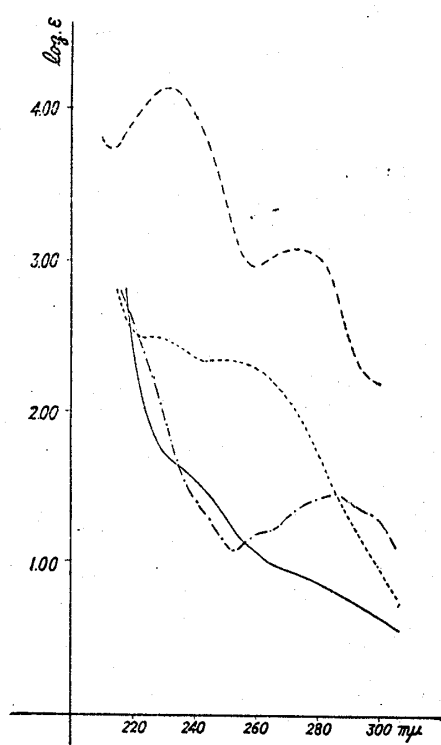
setzung in das ursprüngliche Dihydro-des-N-methylhetisin und Methanol spaltet.

Die Feststellung der Sauerstoff-Funktion.—Die Aufklärung der Funktionen der 4 übrigen Sauerstoffe in Ignavin ist noch offen geblieben. Die Bestimmung seines aktiven Wasserstoffes nach Zerewitinoff gab die Zahlen, die mit den 3 aktiven Wasserestoffen am besten übereinstimmen. Der berechnete Wert für die Differenz eines Wasserstoffes beträgt jedoch nur 0.2%, der innerhalb des Messungsfehlers liegt (Tabelle II).

Die Hydroxylbestimmung des Ignavins nach Ogg und Porter⁵⁾ mit Essigsäureanhydrid und Pyridin, wobei gleichzeitig mit Pinakon kontrolliert wurde, gibt die Zahlen, die für 2 acylbare Hydroxylgruppen entsprechen, während Pinakon, welche 2 tertiäre Hydroxylgruppen enthält, kein Essigsäureanhydrid verbraucht. Ignavin wurde in Pyridin-Lösung mit 3 molen Benzoylchlorid behandelt. Hierbei wurden 2 Benzoylderivate erhalten, nämlich ein prismatisches Kristall (A) vom Schmp. 245~246° mit der Drehung $[\alpha]_D: +19.8^\circ$ (Chloroform) und ein nadelförmiges Kristall (B) vom Schmp. 222~223° mit der Drehung

$[\alpha]_D: +7.2^\circ$ (Chloroform). Das letztere ist in Chloroform-Lösung der Alumina-Säule weniger adsorbierbar als das erstere. Bei analoger Behandlung mit 10 molen Benzoylchlorid entsteht nur (B), und es wurde noch weiter bestätigt, dass (A) bei nochmaliger Benzoylierung in (B) übergeht. (A) besitzt eine Zusammensetzung $C_{34}H_{33}NO_6$, die 1 mol Wasser weniger als das entsprechende Monobenzoylderivat enthält. Die Analysenzahlen von (B) stimmen mit der Formel $C_{41}H_{37}NO_7$ oder $C_{48}H_{41}NO_8$ überein, d.h. mit dem Di- oder Tribenzoylderivat des Anhydroignavins. Die Entscheidung zwischen beiden Formeln wurde durch Vergleich der UV.-Absorptionsspektren des Ignavins und seiner Benzoaten sowie durch die analoge Acylierung mit *p*-Brom- bzw. *p*-Nitrobenzoylchlorid erzielt.

In der Fig. 1 wurden die UV.-Absorptionsspektren des Ignavins und seine Derivate gezeigt. Ignavin besitzt 2 selektive Absorptionen bei 271 $m\mu$ bzw. 232 $m\mu$, die mit denselben von Benzoesäureäthylester ganz übereinstimmen. Die optische Dichte des Absorptionsmaximums bei 271 $m\mu$, die der Benzoyloxygruppe beruhen soll, wurde beim Ignavin und bei beiden seinen Benzoylderivaten, welche nur dieselbe selektive Absorption zeigen, gemessen und daraus der Prozentgehalt der Benzoylgruppe berechnet, indem man annimmt, dass das Beer'sche Gesetz dabei gültig sei (Tabelle I).



--- Ignavin
 Anhydroignavinol
 -.-.- Dihydroanhydroignavinol
 — Des-N-Methylanhydroignavinol

Fig. 1

TABELLE I

	Ignavin	Benzoat (A)	Benzoat (B)
mg. in 10 ccm.	2.190	1.483	1.440
Alkohol	Opt. D. $C_6H_5CO\%$	Opt. D. $C_6H_5CO\%$	Opt. D. $C_6H_5CO\%$
	0.410 22.58	0.459 37.3	0.583 48.8
	(Standarte)		
Ber. für	$C_{20}H_{23}NO_5$ (COC_6H_5) ₂	36.91	
	$C_{20}H_{23}NO_4$ (C_6H_5CO) ₂	38.04	
	$C_{20}H_{24}NO_5$ (C_6H_5CO) ₃		46.86
	$C_{21}H_{22}NO_4$ (C_6H_5CO) ₃		48.09

5) Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 17, 393 (1945).

Wie aus der Tabelle I ersichtlich ist, stimmt das Benzoylgehalt von (A) bzw. (B) mit dem Mono- bzw. Dibenzoylderivat des Anhydroignavins am besten überein.

Ignavin wurde dann in Pyridin-Lösung mit überschüssigem *p*-Brombenzoylchlorid behandelt und nadelförmiges Kristall vom Schmp. 163~164° erhalten, dessen Analysenzahlen, vor allem der Bromgehalt, mit dem Di-*p*-brombenzoylanhydroignavin übereinstimmen. Analogerweise gibt *p*-Nitrobenzoylchlorid das Di-*p*-nitrobenzoylanhydroignavin vom Schmp. 217~219°. Es wurde weiter bestätigt, dass Dibenzoylanhydroignavin beim Verseifen mit alkoholischer Kali-Lösung Anhydroignavinol liefert und umgekehrt die Benzoylierung des letzteren das ursprüngliche Benzoat. Gleichzeitig wurde auch bestätigt, dass Des-N-methylanhydroignavinol bei analoger Benzoylierung das entsprechende prismatische Tribenzoat vom Schmp. 204~206° gibt.

Es ist somit sicher gestellt worden, dass im Ignavin 2 acylbare Hydroxylgruppen vorhanden sind, die primär oder sekundär sein sollten, und dass es eine eigenartige Hydroxylgruppe enthält, die beim Acylieren oder bei der Jodmethylat-Bildung als Wasser abspaltet. Hierbei mag eine Doppelbindung oder eine Ätherbindung neu entstehen. Zur Entscheidung dieser Frage wurde der aktive Wasserstoff des Dibenzoyl- und Di-*p*-brombenzoylderivat des Anhydroignavins gemessen (Tabelle II). Der berechnete Wert für die Differenz eines Wasserstoffatoms liegt innerhalb des Messungsfehlers. Es ist aber sicher, dass die beiden Acylderivate doch aktiven Wasserstoff besitzen, der von der tertiären Hydroxylgruppe herrühren muss.

TABELLE II

	H% Gef.	H% Ber.		
		1	2	3
Ignavin $C_{27}H_{31}NO_6$	0.62	0.216	0.432	0.648
Dibenzoat $C_{27}H_{27}NO_5 (COC_6H_5)_2$	0.348	0.148	0.297	0.446
Di- <i>p</i> -brombenzoat $C_{27}H_{27}NO_5 (COC_6H_4Br)_2$	0.235	0.123	0.246	0.369

Die oben erhaltenen Daten wurden durch Messung des IR.-Absorptionsspektrum von Anhydroignavinol und Dihydroanhydroignavinol (Fig. 2, Kurve a und b) kontrolliert. Die Tabelle III enthält die (mutmasslichen) charakteristischen Gruppenfrequenzen bei beiden Verbindungen⁶⁾.

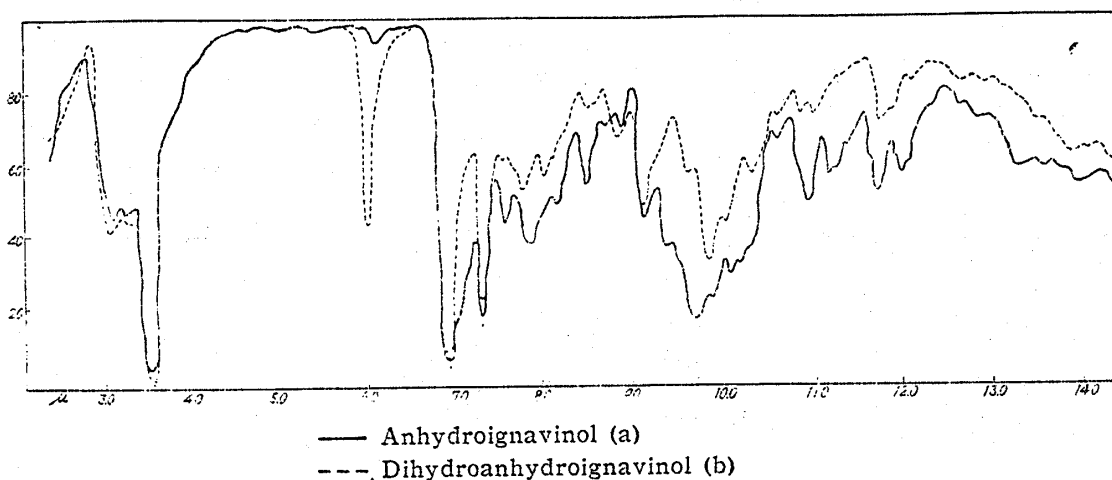


Fig. 2

6) Für die Aufnahme und Interpretierung der IR.-Absorptionsspektren danken wir Herrn Dr. K. Kuratani des wissenschaftlichen und technologischen Institutes der Universität Tokyo.

TABELLE III
Charakteristische Gruppenfrequenz (μ)

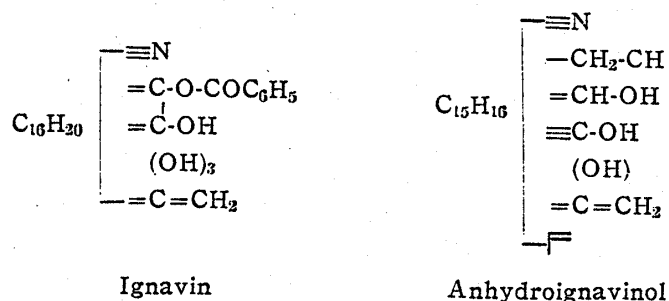
Kurve	OH	C=C	\equiv C-OH	=CH-OH	-CH ₂ -OH	>C=CH ₂
a (Anhydroignavinol)	3.10 3.23	5.08 sw	8.45 st	9.12	9.68	11.22
b (Dihydroanhydroignavinol)	3.10 3.23	5.93 st	8.45	9.10	9.80	—

sw: schwach st: stark

Die beiden Absorptionsspektren besitzen keine Frequenz von Äthersauerstoff zwischen 8~9 μ . Bei der Entstehung von Anhydroignavinol aus Ignavin ist also nicht von der Neubildung einer Ätherbrücke, sondern von einer Doppelbindung begleitet. Die beiden Alkamine enthalten sowohl primäre, sekundäre wie tertiäre Hydroxylgruppe, von denen die letztere der Acylierung widersteht.

Die Doppelbindung im Ignavin bzw. Anhydroignavinol In der Tabelle III ist das Band bei 11.22 μ in a, welches von der >C=CH₂ Frequenz herrührt, in b verschwunden. Das Vorliegen solcher Doppelbindungen im Ignavin wurde tatsächlich durch seinen Abbau mit Ozon nachgewiesen, wobei Formaldehyd als ein Spaltprodukt erfasst wurde. Die Bänder bei 6.08 μ in a und bei 5.93 μ in b sind etwas länger für die CO-Frequenz und scheinen von der C=C Bindung herzurühren. Dies steht im Einklang mit dem Befunde, dass eine Hydroxylgruppe im Ignavin beim Verseifen unter Bildung einer Doppelbindung als Wasser abspaltet, und zwar dass die neu entstandene Doppelbindung der katalytischen Reduktion widersteht, wobei nur die Vinylgruppe gesättigt wird.

Kurz gefasst, kann man für die Konstitution des Ignavins bzw. Anhydroignavinols die folgende Teilformel geben.



Diese Arbeit wurde durch die Unterstützung des Unterrichtsministeriums zur Förderung der Naturwissenschaften durchgeführt, und die Sammlung der Droge wurde erst durch die freundliche Mühe von Herrn Dr. J. Matsumura in Katsuyama, Prov. Fukui, erzielt, wofür wir unseren besten Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche

Hofmann'sche Abbau des Anhydroignavinols i) 400 mg. Anhydroignavinoljodmethylat wurden in 20 ccm. Wasser gelöst, mit aus 2 g. Silbernitrat hergestelltem Silberoxyd zugesetzt und 20 Minuten lang geschüttelt. Die von unlöslicher Substanz abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum bei Badtemperatur unter 50° abgedampft, der Rückstand nochmals mit wenigem Wasser und Methanol versetzt und nochmals im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wurde im Vakuum von 0.02 mm Hg im Ölbad erhitzt. Gegen ca. 185° beginnt er sich unter Aufschäumen zu zersetzen. Die Temperatur wurde noch 10 Minuten lang bei 190~195° gehalten. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Aceton digeriert, die acetonische Lösung eingeeengt und die ausgeschiedenen Kristalle aus Aceton umgelöst. Farblose Nadeln vom Schmp. 124~126° (u. Schäumen). Die Ausbeute 174 mg. C₂₁H₂₇NO₄·CH₃COCH₃—Ber.: C, 69.4; H, 8.0; (CH₃)₂CO, 13.9. Gef.: C, 69.72; H, 8.45; (CH₃)₂CO, 13.2.

Die Probe wurde im Vakuum von 7 mm. Hg bei 150° getrocknet und nochmals analysiert. Schmp. 200~202°. C₂₀H₂₄NO₄·CH₃—Ber.: C, 70.6; H, 7.6; CH₃, 5.2 Gef.: C 70.18; H, 8.30; CH₃ 7.3.

Chlorhydrat: Prismen aus Aceton. Zers. Pkt. 265~267°. $C_{21}H_{27}NO_4 \cdot HCl$ —Ber.: C, 64.0; H, 7.1. Gef.: C, 64.08; H, 7.78.

ii) 50 mg. Des-N-methylanhydroignavinol und 1 ccm. Jodmethyl wurden in einem Rohr 5 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Beim Abdampfen von Jodmethyl verblieb ein harziges Produkt, welches nicht kristallinisch überführt werden konnte. 100 mg. von diesem Jodmethylat wurden in Wasser gelöst, mit aus 1 g. Silbernitrat hergestelltem Silberoxyd analoger Weise wie bei (i) behandelt und aufgearbeitet. Das so hergestellte Methylammoniumhydroxyd wurde im Vakuum von 0.02 mm. Hg 10 Minuten lang auf 200° erhitzt, wobei es sich ab gegen 130~140° allmählich verflüssigte. Das Reaktionsprodukt wurde in 2% methanolhaltigem Chloroform gelöst und durch eine Alumina-Säule geschickt. Hierbei wurden nach der ausfließenden Reihe ca. 20 mg. ölige Substanz und ca. 40 mg. Kristalle erhalten. Das letztere gab beim Umlösen aus Aceton farblose Nadeln vom Schmp. 124~126° (u. Schäumen) und zeigte bei einer Mischprobe mit Des-N-methylanhydroignavinol keine Depression.

Dihydro-des-N-methylanhydroignavinol—120 mg. Des-N-methylbase wurden in 15 ccm. Methanol gelöst und mit Pd-Pt-Kohle (aus 0.3 g aktiver Kohle, 10 ccm. 2%ige Palladiumchlorid-Lösung und 10 ccm. Platinchlorid-Lösung bereitet) katalytisch hydriert. Nach ca. 1 Stunde wurden ca. 8.4 ccm. (9°) (ber. für 1 mol H_2 bei 9°: 7.4 cc.) Wasserstoff aufgenommen. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde abgedampft. Der ölige Rückstand wurde in verd. Salzsäure gelöst und nochmals verdampft. Der Rückstand wurde in wenigem Methanol gelöst, mit Aceton hinzugefügt und stehen gelassen, wobei sich Nadeln ausschieden. Zers. Pkt. 285~287°. Die Ausbeute: 82 mg. $C_{21}H_{29}NO_4 \cdot HCl \cdot 1.5 H_2O$ —Ber.: C, 59.6; H, 7.8. Gef.: C, 59.94; H, 7.85.

Dihydroanhydroignavinol.—100 mg. Anhydroignavinol wurden in 10 ccm Methanol gelöst, mit Pd-Kohle (aus 0.2 g. aktive Kohle und 5 ccm. 2%er Palladiumchlorid-Lösung bereitet) katalytisch hydriert. Prismen aus Wasser. Zers. Pkt. 303~306°. $C_{20}H_{27}NO_4 \cdot H_2O$ —Ber.: C, 66.1; H, 8.0. Gef.: C, 66.08, 65.68; H, 8.60, 7.85.

Spez. Drehung: 50 mg. Probe in 5 ccm. Methanol. $l=1$ dm. $\alpha: +0.33^\circ$ $[\alpha]_D^{25}: +33.0$.

Chlorhydrat: Prismen aus Wasser. Zers. Pkt. 317°.

Hydroxylbestimmung des Ignavins nach Ogg und Porter— $C_{27}H_{29}NO_4 (OH)_2$ —Ber.: 7.31. Gef.: 6.29, 6.49.

Benzoylieren des Ignavins—i) 250 mg. Ignavin wurden in 2 ccm. Pyridin gelöst, 0.2 ccm. Benzoylchlorid (ca. 3 molen) hinzugefügt und über Nacht stehen gelassen, wobei die Ausscheidung von Pyridinhydrochlorid bemerkbar ist. Die Reaktionsmischung wurde mit etwa doppeltem Volumen Wasser verdünnt, einige Zeit stehen gelassen, ammoniak-alkalisch gemacht und mittels Chloroform ausgezogen. Der Auszug wurde mit Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum von Chloroform und Pyridin abdestilliert, der Rückstand nochmals in Chloroform gelöst und durch eine Alumina-Säule (1×21 cm.) geflossen und mit Chloroform entwickelt. Hierbei wurde er in 2 Teile getrennt, nämlich nach der ausgeflossenen Reihe.

1. Nadeln aus Methanol. Schmp. 222~223°.....2 mg.

2. Prismen aus Aceton. Schmp. 245~246°.....125 mg.

Nadeln vom Schmp. 245~246°: $C_{27}H_{29}NO_5 \cdot COC_6H_5$ —Ber.: C, 71.7; H, 6.2. $C_{27}H_{28}NO_5 COC_6H_5$ —Ber.: C, 74.1; H, 6.0. Gef.: C, 73.83; H, 6.47.

Spez. Drehung: 22 mg. Probe wurden in 1.5 ccm. Chloroform. $l=1$ dm. $\alpha: 0.29^\circ$. $[\alpha]_D^{25}: +19.8^\circ$

Prismen vom Schmp. 222~223°: $C_{27}H_{29}NO_5 (COC_6H_5)_2$ —Ber.: C, 73.1; H, 5.8. $C_{27}H_{27}NO_5 (COC_6H_5)_2$ —Ber.: C, 75.1; H, 5.7. $C_{27}H_{27}NO_5 (COC_6H_5)_2$ —Ber.: C, 75.9; H, 5.4. Gef.: C, 74.4; H, 6.08.

Spez. Drehung: 50 mg. Probe in 1.5 ccm Chloroform. $l=1$ dm. $\alpha: +0.24^\circ$. $[\alpha]_D^{25}: +7.2^\circ$

ii) Eine Lösung von 100 mg. Ignavin in 2 ccm. Pyridin wurde mit 0.25 ccm. Benzoylchlorid (ca. 10 molen) versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die schwach rot gefärbte Reaktionsmischung wurde analoger Weise wie bei (i) aufgearbeitet und 90 mg. Nadeln vom Schmp. 222~223° erhalten. Eine Mischprobe mit dem Benzoat vom Schmp. 222~223° zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

Verseifen von Dibenzoylanhydroignavin—50 mg. Dibenzoylanhydroignavin wurden in eine Lösung von 20 mg. Kaliumhydroxyd in 20 ccm. Methanol gelöst und 30 Minuten lang unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionslösung wurde vom Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Prismen vom Zers. Pkt. 305~306°.

Jodmethylat: Prismen aus Methanol, Zers. Pkt. 285~287°.

Benzoylieren von Anhydroignavinol.—50 mg. Probe wurden in 2 ccm. Pyridin gelöst, mit 0.1 ccm. Benzoylchlorid versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die Reaktionsmischung wurde analoger Weise wie beim Benzoylieren des Ignavins aufgearbeitet. Nadeln vom Schmp. 221~223°. $C_{41}H_{37}NO_7$ —Ber.: C, 75.1; H, 5.7. Gef. C, 74.63; H, 5.79.

Eine Mischprobe mit Dibenzoylanhydroignavin zeigte keine Depression.

Di-p-brombenzoylanhydroignavin—100 mg. Ignavin wurden in 2 ccm. Pyridin gelöst, 0.45 g. p-Brombenzoylchlorid (ca. 10 molen) versetzt und nach dem Stehenlassen über Nacht 30 Minuten

lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde analogerweise wie beim Benzoylieren des Ignavins aufgearbeitet. Nadeln vom Schmp. 163~164°. Die Ausbeute 60 mg. $C_{27}H_{29}NO_6$ (COC_6H_4Br)₂—Ber.: C, 59.2; H, 4.5; Br, 19.3. $C_{27}H_{27}NO_5$ (COC_6H_4Br)₂—Ber.: C, 60.5; H, 4.3; Br, 19.7. Gef. C, 59.89; H, 4.64; Br, 20.18; 20.32.

Hydrochlorid: Blättchen vom Schmp. 215~217°.

Di-*p*-nitrobenzoylanhydroignavin—50 mg. Ignavin wurden in ca. 1 ccm. Pyridin gelöst und eine Lösung vom 0.19 g. *p*-Nitrobenzoylchlorid (ca. 10 molen) in 2 ccm. Pyridin hinzugefügt und analogerweise wie bei der Reaktion mit *p*-Brombenzoylchlorid aufgearbeitet. Nadeln aus Methanol-Aceton. Schmp. 217~219°. Die Ausbeute: 25 mg. $C_{27}H_{27}NO_5$ ($COC_6H_4NO_2$)₂—Ber.: C, 66.0; H, 4.7. Gef.: C, 65.38; H, 5.27.

Chlorhydrat: Prismen oder Nadeln aus Methanol. Sie tauen gegen 270° auf, verflüssigen sich fast bei 214~215° und zersetzen sich bei 245°.

Jodmethylat: Nadeln aus Methanol. Sie tauen bei 210° auf, verflüssigen sich fast bei 220° und zersetzen sich bei 245°.

Benzoylieren des Des-N-methylanhydroignavinols—50 mg. Des-N-methylbase wurden in 2 ccm. Pyridin gelöst, 0.1 ccm. Benzoylchlorid zugesetzt, über Nacht stehen gelassen und nach nochmaliger Zusetzung von 0.1 ccm. Benzoylchlorid 30 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde analogerweise aufgearbeitet und 30 mg. Benzoylderivat erhalten. Nadeln aus Aceton. Schmp. 204~206°. $C_{42}H_{39}NO_7$ —Ber.: C, 75.3; H, 5.8. Gef.: C, 74.72; H, 6.08.

Ozon-Abbau des Ignavins—150 mg. Ignavin wurden in einer Lösung aus 10 ccm. Essigsäure (mit $KMnO_4$ gereinigt) und 10 ccm. Äthylacetat gelöst, auf -25°~-30° gekühlt und 30 Minuten lang mit Ozon durchgeleitet. Die Reaktionslösung wurde sofort mit Pd-Kohle unter Eiskühlung katalytisch reduziert. Die H_2 -Aufnahme betrug 12 ccm. Die Reduktionsmischung wurde vom Katalysator abfiltriert, das Filtrat mit 100 mg. Dimedon versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wurde im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit 5 ccm. 10%iger Natronlauge versetzt und mit Chloroform durchgeschüttelt.

Die wässrige Schicht wurde mit Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedenen Kristalle in Chloroform aufgenommen und der Chloroform-Extrakt aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 190°. Eine Mischprobe mit Formaldimedon schmolz bei 190°. Die Ausbeute betrug 50 mg. (Ber. für 1 mol Formaldimedon: 92.7 mg).

Die Chloroform-Schicht wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat vom Lösungsmittel durch Destillation befreit. Der Rückstand ist amorph und liess sich nicht kristallinisch überführen. Sein Semicarbazon, Oxim sowie *p*-Nitrophenylhydrazon waren auch nicht kristallinisch.

Zusammenfassung

Der Hofmann'sche Abbau des Des-N-methylanhydroignavinols wurde beschrieben. Die Funktion der Sauerstoffe im Ignavin bzw. Anhydroignavinol wurde aufgeklärt. Ignavin bzw. Anhydroignavinol enthält eine Doppelbindung vom Typus $>C=CH_2$, die bei der katalytischen Reduktion gesättigt wird. Anhydroignavinol enthält noch eine Doppelbindung mehr, die der Hydrierung widersteht. Teilformel für Ignavin und Anhydroignavinol wurde aufgestellt.

(Eingegangen am 4. Dezember, 1952)