

lized from EtOH. The analytical results showed that the former was 6-ethoxy-5'-phenylpyrido[2,3:2',3']-*p*-thiazine (XII). *Anal.* Calcd. for $C_{16}H_{14}ON_2S$: C, 66.66; H, 5.18; N, 10.37. Found: C, 66.33; H, 5.46; N, 10.50. On the other hand, the latter was identical with the product obtained in (iii).

(ii) On heating 0.5 g. of (III) and 0.59 g. of phenacyl bromide in 15 cc. EtOH on a water bath, a yellow crystalline product separated, which after 2 hrs.' refluxing was taken up while hot and dissolved in hot nitrobenzene. Iso-6-ethoxy-5'-phenylpyrido[2,3:2',3']-*p*-thiazine crystallized in yellow rhombs, m.p. 256°. *Anal.* Calcd. for $C_{16}H_{14}ON_2S$: C, 66.66; H, 5.18; N, 10.37. Found: C, 66.37; H, 5.04; N, 10.11. After evaporation of the mother liquor, the residue was separated into two parts by ether extraction. Both were found to be identical with that obtained in (i).

(iii) To a solution of 0.5 g. of (III) in 10 cc. of 2% ethanolic KOH was added 0.59 g. of phenacyl bromide in 7 cc. of EtOH, and the mixture was heated on a water bath under reflux for 1 hr. Evaporation of the solvent left a yellow resinous mass, which yielded colorless needles of m.p. 196.5° after repeated recrystallization from EtOH. Yield, 0.16 g.

Summary

(1) Synthesis of the derivatives of pyrido[2,3:2'3']-*p*-thiazine, 5'-oxo-5',6'-dihydro-pyrido[2,3:2',3']-*p*-thiazine, and 2-azaphenothiazine, starting from 2-mercapto-3-amino-6-ethoxypyridine, was studied.

(2) Some of their chemical properties were also investigated.

(Received September 1, 1954)

88. Eiji Ochiai, Toshihiko Okamoto, Tsutomu Sugasawa, und Shin-ichiro Sakai: Aconitum-Alkaloide. V¹⁾. Über die Konstitution des Ignavins. (2).

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

In Fortsetzung der Versuche zur Konstitutionsermittlung des Ignavins²⁾ haben wir nun die Selen-Dehydrierung des Anhydroignavinols³⁾ ausgeführt.

Anhydroignavinol, $C_{20}H_{25}O_4N$, wurde nämlich mit 4 fachen Mengen pulverisiertem Selen innig gemischt und auf 340° 3 Stunden lang erhitzt. Die abweichenden Gase wurden dabei mit 5%iger Salzsäure gewaschen, um den flüchtigen Aminteil zu fassen. Die Reaktionsmasse wurde nach dem Zerkleinern wiederholt mit Benzol digeriert und die gesamte Benzol-Lösung durch Behandlung mit je 5%iger Salzsäure und Natronlauge in den neutralen, den basischen und den säurigen Teil getrennt. In der Tabelle I wird das Resumé der Experimente gezeigt.

TABELLE I.

	Exp. 1 (mg)	Exp. 2 (mg)	gesamt (mg)
Anhydroignavinol	2000	1500	3500
neutraler Teil	220	157	377
basischer Teil	160	154	314
säuriger Teil	7	12	19
flücht. Amin (HCl-Sz.)	69	59	128
gesamt	456	382	838

Aus dem flüchtigen basischen Teil wurden nur Ammoniak papierchromatographisch nachgewiesen.

Der im ganzen 377 mg betragende neutrale Teil wurde mittels Alumina-Säule nach flüssiger Chromatographie gereinigt. Die zuerst durch Entwickeln mit Benzol erhaltene

* Hongn, Tokyo (落合英二, 岡本敏彦, 菅沢 勉, 坂井進一郎).

1) IV. Mitteilung: Dieses Bulletin, 1, 152(1953).

2) Dieses Bulletin, 1, 60(1953).

3) J. Pharm. Soc. Japan, 72, 821(1952).

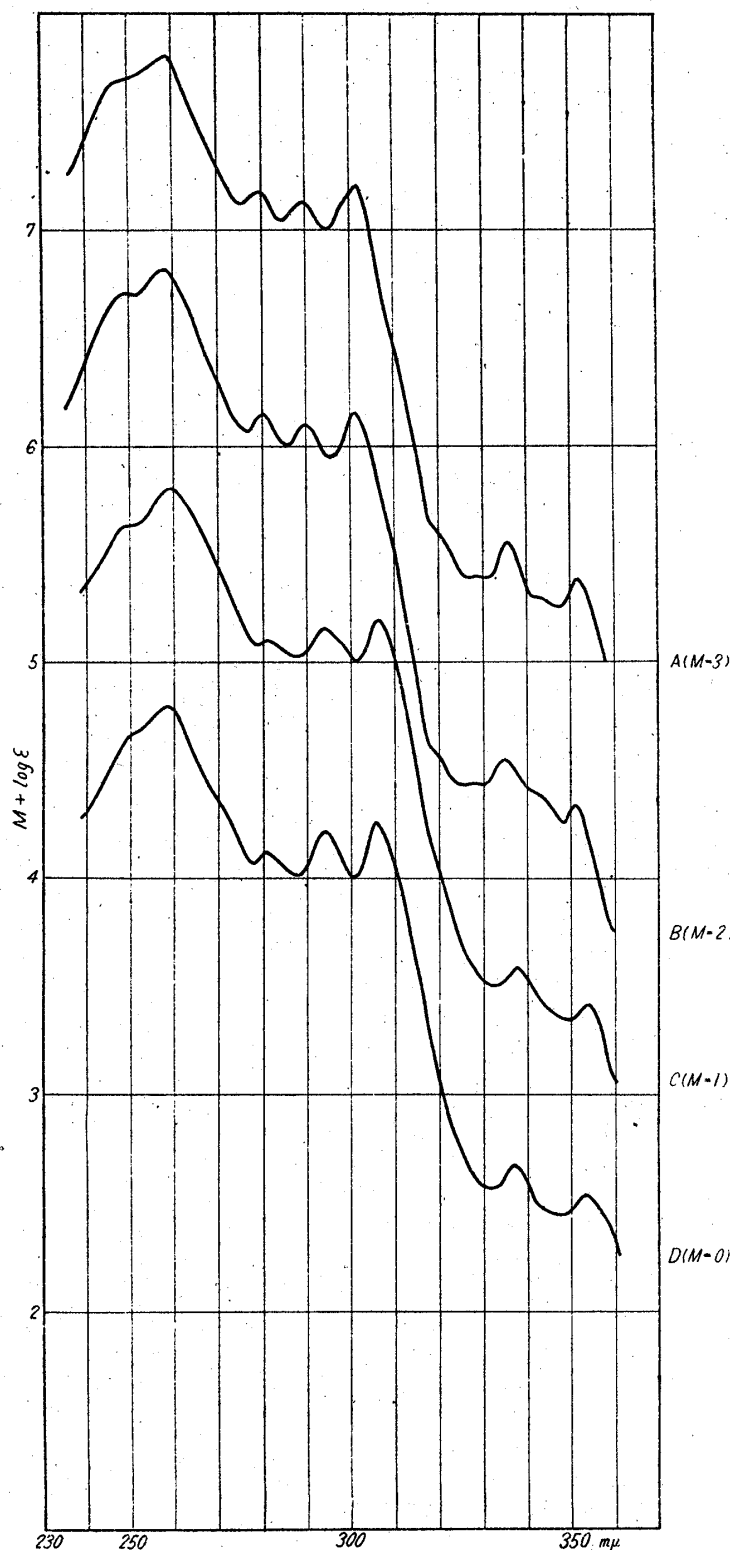


Fig. 1.

Lösungsmittel: Äthanol

- A : Alkylphenanthren vom Schmp. 82~84°
 B : Alkylphenanthren vom Schmp. 145~147°
 C : Alkylphenanthren mit dem Trinitrobenzolat vom Zers. Pkt. 173~175°
 D : Alkylphenanthren mit dem Trinitrobenzolat vom Zers. Pkt. 175~177°

Fraktion (99 mg) wurde nach der im Versuchsteil beschriebenen Weise wiederholt chromatographisch gereinigt. Die letzten Fraktionen bei dieser Reinigung sind in der Tabelle II angegeben.

TABELLE II.

Frkt. Nr.	Menge (mg)	Bemerkung
1	33	ölig
2	6	ölig, z.T. kristallisiert
3	11	(farblose Nadeln, Schmp. 82~84°)
4	5	(kristallinisches Gemisch (Frkt. 3 und 5))
5	12	(farblose Blättchen, Schmp. 145~147°)
6	13	Benzol-Frkt.

Die Fraktion 3, die über ihr Trinitrobenzolat (gelbe Nadeln vom Zers. Pkt. 156~158°) gereinigt wurde, war schon ganz rein und schied sich beim Umkristallisieren aus Petroläther in Nadeln vom Schmp. 82~84° aus. Sie bildete noch orangefarbenes nadelförmiges Pikrat vom Zers. Pkt. 142~144°. Die Analysenzahlen der beiden Derivate stimmten mit der Formel $C_{19}H_{20}$ gut überein. Ihr UV-Absorptionsspektrum (Fig. 1, A) zeigte die dem Alkylphenanthren charakteristische Absorptionsmaxima.

Die Fraktion 5, die über das Trinitrobenzolat (gelbe Nadeln vom Zers. Pkt. 160~162°) gereinigt wurde, war auch einheitlich und bildete Blättchen vom Schmp. 145~147° beim Umkristallisieren aus Petroläther. Sie wurde noch durch orangefarbenes nadelförmiges Pikrat vom Zers. Pkt. 135~137° charakterisiert. Ihre Zusammensetzung konnte aus den Analysenzahlen des Pikrates bzw. Trinitrobenzolates als $C_{19}H_{20}$ oder $C_{19}H_{18}$ bestimmt werden, und durch Messung des UV-Absorptionsspektrums (Fig. 1, B) wurde sie auch als ein Alkylphenanthren festgestellt.

Die öligen Fraktionen 1 und 2 wurden zusammen in einer Petrol-

benzin-Benzol-Lösung mit immer steigender Benzol-Konzentration nach flüssiger Chromatographie gereinigt. Jede Fraktion wurde dabei spektrographisch geprüft (Fig. 5, 6 und 7) und schliesslich in die Fraktionen getrennt, die in der Tabelle III gezeigt werden.

TABELLE III.

Frkt. Nr.	Menge (mg)	Notiz
1	7	Alkylbenzol od. Alkyltetrahydronaphthalin, λ_{max} : 264~268 m μ
2	9	Alkyl-naphthalin, λ_{max} : 288 m μ
3	1	Gemisch
4	2	Alkylphenanthren: T. N. B.,* Zers. Pkt. 175~177°
5	2	Gemisch
6	6	Alkylphenanthren: T. N. B., Zers. Pkt. 173~175°
7	ca. 0.5	unreines Alkylphenanthren vom Schmp. 82~84°

* T. N. B. = Trinitrobenzolat⁴⁾

Die Fraktion 1 fasst zwei Teile zusammen, deren Absorptionsmaximum bei 264 bzw. 268 m μ liegt, in Übereinstimmung mit demselben eines Alkylbenzols oder Alkyltetrahydronaphthalins. Da sie bei nochmaliger Dehydrierung mit Pd-Kohle keine Naphthalin-Fraktion gab (Fig. 8), wurde sie als eine Alkylbenzol-Fraktion angenommen.

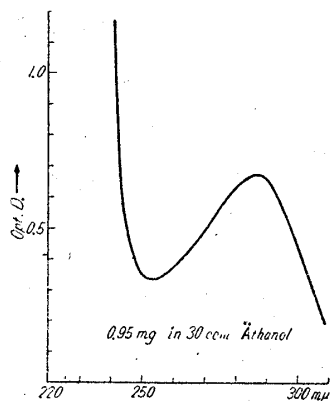


Fig. 2.

Die Fraktion 2 fasst diejenige zusammen, deren Absorptionsmaximum bei 288 m μ liegt ($\log \epsilon = \text{ca. } 3.6$, berechnet aus dem angenommenen Molekulargewicht 200) (Fig. 2). Diese Fraktion wurde analogerweise mit Pd-Kohle nochmals dehydriert und chromatographisch gereinigt. Hierbei blieb das Absorptionsspektrum des Hauptteils ganz unverändert, welches dem Alkyl-naphthalin eigentümlich ist. Der Vorlauf bzw. die Nachläufe dieser Fraktion zeigt zwar einem Alkylbenzol bzw. Alkylphenanthren entsprechendes Absorptionsspektrum (Fig. 9), jedoch ist ihre Menge nur spurig. Hiermit könnte nachgewiesen werden, dass diese Fraktion hauptsächlich aus Alkyl-naphthalin besteht.

Die ölige Fraktion 4, die über ihr Trinitrobenzolat (gelbe Nadeln vom Zers. Pkt. 175~177°) rein isoliert wurde, zeigt einem Alkylphenanthren charakteristisches UV-Absorptionsspektrum (Fig. 1, D), obwohl ihre Zusammensetzung wegen Materialmangel nicht bestimmt werden konnte.

Die ölige Fraktion 6, die analogerweise über das Trinitrobenzolat (gelbe Nadeln vom Zers. Pkt. 173~175°) gereinigt werden kann, wurde spektrographisch auch als ein Alkylphenanthren festgestellt (Fig. 1, C). Sie bildet noch orangerotes nadelförmiges Pikrat vom Zers. Pkt. 155~157°, dessen Analysenzahlen mit der Formel C₂₀H₂₂ oder C₂₀H₂₀ übereinstimmen.

In der Tabelle IV wurden die Lagen der Absorptionsmaxima der vier Alkylphenanthrene aus der Fig. 1 entnommen und mit denen des Phenanthrens und Pimanthrens vergleichend zusammengestellt.

TABELLE IV.

Phenanthrene	Die Lagen der Absorptionsmaxima in m μ									
	345	338	330	324	316	308	291	280	274	250 (245)
Phenanthren										
Pimanthren	350		335	328	318		300	288	279	258 252
A: Schmp. 82~84°	352	343	336	329	319		302	290	280	259
B: Schmp. 145~147°	351		335	329			301	290	280	258
D: T. N. B. 175~177°	354		337				306	294	281	259
C: T. N. B. 173~175°	354		338				306	294	281	259

Wie aus der Tabelle IV ersichtlich ist, sind die Lagen der Absorptionsmaxima der vier Kohlenwasserstoffe in 3 Gruppen geteilt, die den Kohlenwasserstoffen der Phenanthren-

Reihe charakteristisch sind. Die Lagen der Absorptionsmaxima beider kristallinen C_{19} -Kohlenwasserstoffe, die miteinander fast übereinstimmen, sind mit denen des Pimanthrene sehr nahe verwandt und zwar nur ein wenig bathochromischer. Die Absorptionsspektren beider flüssigen Alkylphenanthrene sind von einander fast ähnlich und zwar im Vergleich mit denselben beider C_{19} -Phenanthrene ein wenig bathochromischer, in besserer Übereinstimmung mit der C_{20} -Formel.

Da die Menge jedes isolierten Alkylphenanthrens sehr wenig ist und insbesondere das verfügbare Ausgangsalkaloid vorläufig sehr knapp ist, sind wir gezwungen, den weiteren Versuch nur auf synthetischem Umwege auszuführen.

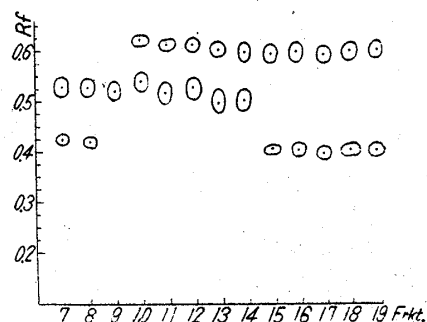


Fig. 3.

Zur Prüfung des basischen Teils des Dehydrierungsproduktes wurden 192 mg davon über eine Alumina-Säule aus 20 ccm Al_2O_3 (Durchmesser des Glassrohres: 0.7 cm)⁵⁾ geschichtet und mit Benzol, Benzol-Chloroform (1 : 1), Chloroform, Chloroform-Methanol (2 : 1) und Methanol der Reihe nach gespült. Jede 10 ccm Flusslösung wurde nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels papierchromatographisch geprüft. Als mobile Phase diente dabei eine wässrige mit Äther gesättigte 0.2%ige Weinsäure-Lösung und wurde mit Dragendorff'schem Reagens entwickelt. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle V und in der Fig. 3 gezeigt.

TABELLE V.					
Frkt. Nr.	Menge (mg)	Gruppe Nr.	Menge (mg)	Lösungsmittel	
5	—	1	1	← Benzol	
6	1				
7	9	2	24	← Benzol:CHCl ₃ =1:1	
8	8				
9	7				
10	12	3	52	← CHCl ₃	
11	11				
12	10				
13	9				
14	17	4	41	← CHCl ₃ :CH ₃ OH=2:1	
15	10				
16	9				
17	5				
18	17	5	80	← CH ₃ OH	
19	18				
20	42				
21	3				
22	—				

Aus der Fig. 3 wurde entnommen, dass 4 basische Komponente je mit dem Rf-Wert 0.39~0.40, 0.42, 0.50~0.53 bzw. 0.61 vorhanden sind. Die Gruppen 2 und 3 (Tabelle V) wurden zusammen (76 mg) mit verd. Salzsäure und Ammoniak umgefällt und die ausgeschiedene Base (35 mg) in einer Lösung von Benzol-Chloroform (3 : 2) durch eine Alumina-Säule chromatographiert. Jede 10 ccm Flusslösung wurde nach dem Abdampfen des Lösungsmittels papierchromatographisch geprüft und die Ergebnisse in der Fig. 4

4) Dieselbe Abkürzung wurde unten durchaus gebraucht.

5) Alle chromatographischen Versuche wurden durchaus mit einem Glassrohr mit gleichem Durchmesser ausgeführt.

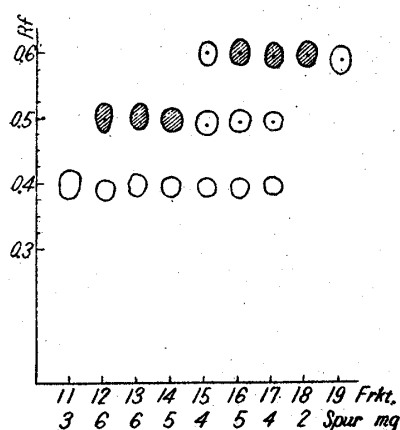


Fig. 4.

gezeigt. Hieraus liess sich entnehmen, dass der Hauptteil der Fraktionen 12~14 eine Komponente mit dem Rf-Wert 0.50 und derjenige der Fraktionen 16~18 eine Komponente mit dem Rf-Wert 0.50~0.61 darstellt.

Die ersten Fraktionen (17 mg) wurden als Pikrat gereinigt und hieraus 7 mg nadelförmiges Pikrat vom Zers. Pkt. 228~230° erhalten, dessen Analysenzahlen mit der Formel $C_{20}H_{19}ON$ beinahe übereinstimmen. Die freie Base aus diesem Pikrat bildete Nadeln, deren Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte.

Die zweiten Fraktionen (11 mg) wurden zusammen als Perchlorat gereinigt, welches, aus Wasser umkristallisiert, Nadeln vom Zers. Pkt. 280~284° bildete. Die davon regenerierte Base kristallisierte sich in Nadeln

vom Schmp. 205~207°, und zeigte ein UV-Absorptionsspektrum mit keinem selektiven Band, obwohl ihre Zusammensetzung leider noch nicht festgestellt wurde.

Diese Arbeit wurde Dank der Unterstützung des Unterrichtsministeriums zur Förderung der Naturwissenschaften ausgeführt.

Beschreibung der Versuche

Papierchromatographische Analyse des flüchtigenamins—Das rohe Hydrochlorid des flüchtigen Amin-Teils bei der Selendehydrierung wurde mit Filterpapier (Toyo Roshi Nr. 50) chromatographiert (Tabelle VI).

Mobile Phase: eine Lösung aus 3 Teilen konz. HCl und 10 Teilen MeOH.

Entwickler: Nessler'sches sowie Dragendorff'sches Reagens

Kontrolle: NH_4Cl bzw. $MeNH_2 \cdot HCl$

TABELLE VI.

Probe	Rf t=20°	Farbe der Flecke	
		Nessler	Dragendorff
Probe	0.47	rotbraun	—
NH_4Cl	0.47	rotbraun	—
CH_3NH_3Cl	0.64	gelb	—

Chromatographische Trennung des neutralen Teils—

Chrmt. Nr. 1 (Tabelle VIII)

Probe: Die beiden neutralen Teile in der Tabelle I (377 mg) wurden je mit 10 ccm Al_2O_3 chromatographiert. Lösungsmittel: Benzol, Aceton und MeOH der Reihe nach.

TABELLE VII.

Probe	Exp. 1 (mg)	Exp. 2 (mg)	gesamt (mg)
Probe	220	157	377
Benzol-Frkt.	46	53	99
Aceton-Frkt.	131	55	181
Methanol-Frkt.	10	12	22
gesamt	187	120	302

Chrmt. Nr. 2 (Tabelle VIII)

Probe: Benzol-Frkt. in Chrmt. Nr. 1 (99 m). Lösungsmittel: zuerst Benzol-Petrolbenzin (1:4), dann die analogen Lösungen mit immer stärkeren Benzol-Konzentratione.

TABELLE VIII.

Frkt. Nr.	Menge (mg)	Bemerkung	weiter chromatographiert in
1	9	ölig, nicht fluoresciert	Nr. 7
2	54	ölig, z. T. krist. (Schmp. 82~84°, fluoresciert)	Nr. 3
3	22	rohe Kristalle (Schmp. 145~147°, fluoresciert)	Nr. 5
4	13	z. T. krist. (Benzol-Frkt.)	
gesamt	98		

Chrmt. Nr. 3 (Tabelle IX)

Probe: Frkt. 2 in Chrmt. Nr. 2 (54 mg). Lösungsmittel: Benzol-Petrolbenzin (1:10~1:4)

Frkt. Nr.	Menge (mg)	Bemerkung	weiter chromatographiert in
1	11	ölig	Nr. 7
2	21	z. T. krist. (Schmp. 82~84°)	Nr. 4
3	12	krist. (Schmp. 82~84°)	Nr. 6
4	9	krist., Gemisch	Nr. 5

Chrmt. Nr. 4 (Tabelle X)

Probe: Frkt. 2 in Chrmt. Nr. 3 (21 mg). Lösungsmittel: Petrolbenzin-Benzol (10:1)

Frkt. Nr.	Menge (mg)	Bemerkung	weiter chromatographiert in
1	13	ölig	Nr. 7
2	7	rohe Kristalle (Schmp. 82~84°)	Nr. 6

Reindarstellung des Kohlenwasserstoffes vom Schmp. 145~147°

Chrmt. Nr. 5 (Tabelle XI)

Probe: Frkt. 3 in Chrmt. Nr. 2 (22 mg) und Frkt. 4 in Chrmt. Nr. 4 (9 mg). Al₂O₃: 15 ccm
Lösungsmittel: Benzol-Petrolbenzin (1:4)

Frkt. Nr.	Menge (mg)	Bemerkung	weiter chromatographiert in
1	8	Schmp. 82~84°	Nr. 6
2	3	Schmp. 82~84° u. 145~147°	
3	12	rein, Schmp. 145~147°	

Die Fraktion 3 bildet Blättchen aus Petroläther, Schmp. 145~147°.

Trinitrobenzolat: gelbe Nadeln aus MeOH, Zers. Pkt. 160~162°. C₁₉H₂₀·C₆H₃O₆N₃—Ber.: C, 65.11; H, 5.02. C₁₉H₁₈·C₆H₃O₇N₃—Ber.: C, 65.34; H, 4.60. Gef.: C, 64.62; H, 4.52.Pikrat: orangegelbe Nadeln aus MeOH, Zers. Pkt. 135~137°. C₁₉H₂₀·C₆H₃O₇N₃—Ber.: C, 62.88; H, 4.86. C₁₉H₁₈·C₆H₃O₇N₃—Ber.: C, 63.13; H, 4.45. Gef.: C, 63.06; H, 4.34.**Reindarstellung des Kohlenwasserstoffes vom Schmp. 82~84°**

Chrmt. Nr. 6 (Tabelle XII)

Probe: Frkt. 3 in Chrmt. Nr. 3, Frkt. 2 in Chrmt. Nr. 4 und Frkt. 1 in Chrmt. Nr. 5 (gesamt: 27 mg). Al₂O₃: 15 ccm. Lösungsmittel: Benzol-Petrolbenzin (1:7~1:4).

Frkt. Nr.	Menge (mg)	Bemerkung
1	6	ölig, z. T. krist. (Schmp. 82~84°)
2	11	rein, Schmp. 82~84°
3	2	Gemisch (Schmp. 82~84° u. 145~147°)

Die Fraktion 2 bildete Nadeln aus Petroläther mit einem Tropfen MeOH, Schmp. 82~84°.

Trinitrobenzolat: gelbe Nadeln aus MeOH, Zers. Pkt. 156~158°. C₁₉H₂₀·C₆H₃O₆N₃—Ber.: C, 65.06; H, 5.02. Gef.: C, 65.05; H, 4.73.Pikrat: orangegelbe Nadeln aus MeOH, Zers. Pkt. 142~144°. C₁₉H₂₀·C₆H₃O₇N₃—Ber.: C, 62.88; H, 4.86. Gef.: C, 62.56; H, 4.67.**Trennung der öligen Kohlenwasserstoffe**

Chrmt. Nr. 7 (Tabelle XIII)

Probe: die gesamten öligen Fraktionen zwischen Chrmt. Nr. 2~6 (39 mg). Al₂O₃: 20 ccm. Lösungsmittel: zuerst Petrolbenzin, dann Benzol-Petrolbenzin mit steigender Benzol-Konzentration nach der Reihe 1:10, 1:7 und 1:5.

Jeder Fraktion wurde ihr UV-Absorptionsspektrum gemessen und gleichzeitig die Bildung des Trinitrobenzolates geprüft.

Frkt. Nr.	Teil	Menge (mg)	TNB	λ_{max} m μ	Bemerkungen
1	A	4	—	264	Alkylbenzol od. Alkyl-tetrahydronaphthalin
2				264	
3	B	3	—	268	
↓				268	
6				268	

7 ↓ 9	}	C ₁	4	+ nicht krist.	288 288	} Alkylnaphthalin					
10 ↓ 11 ↓ 13 ↓ 14							}	C ₂	4	+ nicht krist.	288 288
15 ↓ 20	}	D ₁	13	+ Zp. 165~168°	} Phenanthren- Typus						
21 ↓ 24											
25 ↓ 38	}	E	1	+ Zp. 155~158°							

Die Veränderung der Absorptionsspektren bei der Chromatographie werden in der Fig. 5, 6 und 7 veranschaulicht. Die Nummer in den Figuren entspricht der Fraktion-Nummer in der Tabelle XIII.

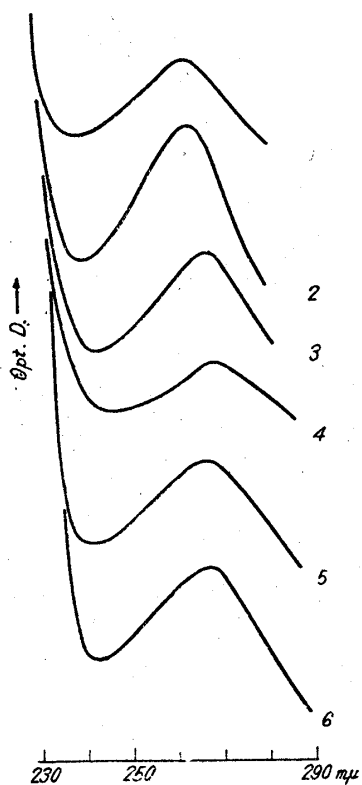


Fig. 5.

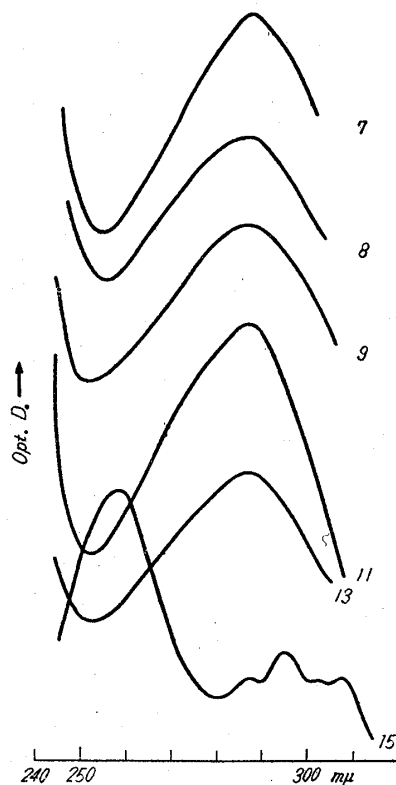


Fig. 6.

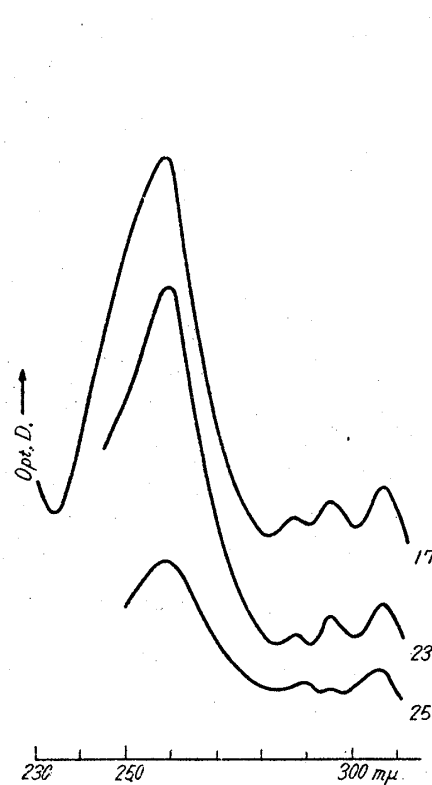


Fig. 7.

Trennung der öligen Phenanthren-Kohlenwasserstoffe—Teil D₁ und D₂ in Chrmt. Nr. 7 wurden je mit Trinitrobenzol fast gleicher Menge aus MeOH umgelöst, wobei man aus D₁ 15 mg gelbe Nadeln vom Zers. Pkt. 165° und aus D₂ 13 mg gelbe Nadeln vom Zers. Pkt. 170~173° erhielt. Die beiden Trinitrobenzolate wurden in CHCl₃-Benzol (1:1) gelöst, vom Trinitrobenzol (chromatographisch) befreit und 14 mg flüssiges Kohlenwasserstoff-Gemisch erhalten, welches noch weiter chromatographisch gereinigt wurde.

Chrmt. Nr. 8 (Tabelle XIV)

Probe : 14 mg oben erhaltenes Kohlenwasserstoff-Gemisch. Al₂O₃ : 15 ccm. Lösungsmittel : zuerst 15 ccm Petrolbenzin, dann je 4 ccm Petrolbenzin-Benzol mit steigender Benzol-Konzentration nach der Reihe 7:1, 6:1 und 5:1.

TABELLE XIV.

Frkt. Nr.	Menge (mg)	T. N. B. Zp.	Bemerkungen	weiter chromatographiert in
8	ca. 0.5	—	Alkyl-naphthalin	
9	"	—	"	
10	2	170~172°	Alkylphenanthren	Nr. 10
11	4	164~166°	Alkylphenanthren	Nr. 9
12	3	173~175°	Alkylphenanthren	Nr. 11
13	2	"	"	"
14	1	"	"	"
15 } ↓ 17 }	ca. 0.5	171~173°		

Chrmt. Nr. 9 (Tabelle XV)

Probe: Frkt. 11 in Chrmt. Nr. 8 (4 mg). Al_2O_3 : 15 ccm. Lösungsmittel: Petrolbenzin-Benzol (7:1)

TABELLE XV.

Frkt. Nr.	Menge (mg)	T. N. B. Zp.	weiter chromatographiert in
11	ca. 1	175~177°	Nr. 10
12	"	174~175°	"
13	ca. 0.5	164~166°	
14	"	165~168°	
15	ca. 0.5	173~175°	Nr. 11
16	Spur	"	"

Reindarstellung des Alkylphenanthrens mit dem Trinitrobenzolat vom Schmp. 175~177°

Chrmt. Nr. 10 (Tabelle XVI)

Probe: Frkt. 10 in Chrmt. Nr. 8 (2 mg), Frkt. 11 und 12 in Chrmt. Nr. 9 (2 mg). Al_2O_3 : 10 ccm
Lösungsmittel: Petrolbenzin-Benzol (7:1)

TABELLE XVI.

Frkt. Nr.	Menge (mg)	T. N. B. Zp.	Notiz
12	ca. 1	172~174°	
13	ca. 1	175~177°	Rein
14	"	"	"
15	ca. 0.5	173~175°	
17 } ↓ 20 }	Spur	168~170°	

Das Trinitrobenzolat der Fraktion 13 und 14, welches sich aus MeOH in gelben Nadeln vom Zers. Pkt. 175~177° ausscheidet, gab bei der chromatographischen Befreiung des Trinitrobenzols ca. 2 mg ölige Kohlenwasserstoff.

Reindarstellung des Alkylphenanthrens mit dem Trinitrobenzolat vom Zers. Pkt. 173~175°

Chrmt. Nr. 11 (Tabelle XVII)

Probe: 12~14 Frkt. in Chrmt. Nr. 8 (6 mg) und Frkt. 15~16 in Chrmt. Nr. 9 (0.5 mg). Al_2O_3 : 20 ccm. Lösungsmittel: Petrolbenzin-Benzol (7:1)

TABELLE XVII.

Frkt. Nr.	Menge (mg)	T. N. B. Zp.	Notiz
13	Spur	166~169°	
14	"	168~170°	
15	ca. 0.5	172~174°	
16	ca. 2	173~175°	
17	"	"	Rein
18	"	"	
19	ca. 1		
20 } ↓ 24 }	ca. 1	173~175°	
25 } ↓ 28 }	Spur	171~173°	

Die Fraktion 16~24 gaben gelbes nadelförmiges Trinitrobenzolat (aus MeOH) vom Zers. Pkt. 173~175°, welches sich bei einer Mischprobe mit dem Trinitrobenzolat vom Zers. Pkt. 175~177° bei ca. 164~165° zersetzte. Das gesamte Trinitrobenzolat wurde vom Trinitrobenzol chromatographisch befreit und 6 mg öligen Kohlenwasserstoff erhalten.

Pikrat: orangegelbe Nadeln aus MeOH, Zers. Pkt. 155~157°. $C_{20}H_{22} \cdot C_6H_3O_7N_3$ —Ber.: C, 63.44; H, 5.08. $C_{19}H_{20} \cdot C_6H_3O_7N_3$ —Ber.: C, 62.88; H, 4.86. Gef.: C, 63.31; H, 5.68.

Dehydrierung der Fraktionen mit dem Absorptionsmaximum bei 264~268 m μ —Die Fraktionen von 1 bis 6 in der Tabelle XIII (7 mg) wurden mit 50 mg Pd-Kohle (aus 0.1 g Kohle und 5 ccm 1%iger PdCl₂-Lösung bereitet) 1 Stunde auf 280~300° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde mit Benzol ausgezogen und der ölige Benzol-Auszug (5 mg) in Petrolbenzin-Benzol-Lösung (1:1) mit Al₂O₃ chromatographisch gereinigt. Die Fig. 8 zeigt das Absorptionsspektrum des gereinigten Kohlenwasserstoffes.

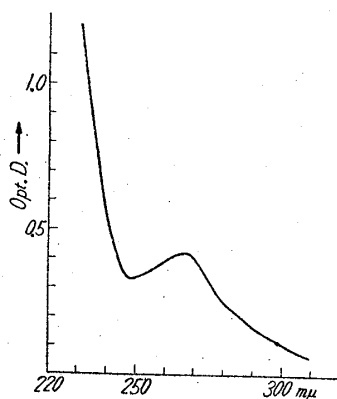


Fig. 8

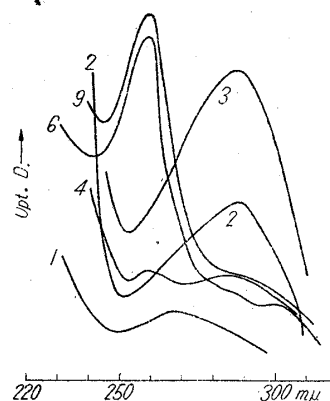


Fig. 9

Dehydrierung der Fraktion mit dem Absorptionsmaximum bei 288 m μ —Die Fraktionen von 7 bis 14 in der Tabelle XIII (9 mg) wurden mit Pd-Kohle analoger Weise 1 Stunde auf 280~300° erhitzt. Der Benzol-Auszug betrug 7 mg. Der letztere wurde in Petrolbenzin gelöst und durch eine Al₂O₃-Säule aus 15 ccm Al₂O₃ nach flüssiger Chromatographie in 9 Fraktionen getrennt (Tabell XVIII).

TABELLE XVIII.

Frkt. Nr.	Menge(mg)	Frkt. Nr.	Menge(mg)	Frkt. Nr.	Menge(mg)
1	spur	4	Spur	7	Spur
2	ca. 2	5	Spur	8	Spur
3	ca. 3	6	Spur	9	Spur

Jede Fraktion wurde spektrographisch gemessen und in der Fig. 9 aufgenommen.

Trennung des basischen Teils—Die Fraktionen von 12 bis 14 der Fig. 4 (17 mg) wurden in das Pikrat übergeführt und aus EtOH umkristallisiert. Nadeln vom Zers. Pkt. 228~230°. Die Ausbeute: 19 mg. Dieses Pikrat gab 7 mg freie Base (noch nicht kristallinisch), welche, nochmals in das Pikrat übergeführt, sich aus EtOH umkristallisierte. Zers. Pkt. 234~237° (5 mg).

$C_{20}H_{21}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ —Ber. C, 58.21; H, 4.48. $C_{20}H_{19}NO \cdot C_6H_3O_7N_3$ —Ber.: C, 60.23; H, 4.25. Gef.: C, 60.37; H, 5.00.

Die freie Base vom letzten Pikrat kristallisiert sich in Nadeln aus, wenn man ihre wässrige MeOH-Lösung stehen liess. Der Schmelzpunkt der letzteren konnte jedoch nicht bestimmt werden. Ihr Perchlorat war im Wasser schwer löslich und kristallisierte sich noch nicht.

Die Fraktionen von 16 bis 18 in der Fig. 4 (11 mg) wurden in das Perchlorat übergeführt und aus Wasser wiederholt umkristallisiert. Nadeln vom Zers. Pkt. ca. 260° (ca. 4 mg). Die Fraktionen 14~17 in der Tabelle V (41 mg) wurden analoger Weise als das Perchlorat aus Wasser umkristallisiert und 5 mg Nadeln vom Zers. Pkt. 260~265° erhalten. Die beiden Perchlorate wurden zusammen wiederholt aus Wasser umkristallisiert und 4.5 mg Nadeln vom Zers. Pkt. 280~284° erhalten. Die freie Base, die vom letzten Perchlorat regeneriert wurde, kristallisierte sich in Nadeln vom Schmp. 205~207° aus beim Stehenlassen ihrer wässrigen MeOH-Lösung. Die Ausbeute: 1.5 mg.

Zusammenfassung

Die Selen-Dehydrierung des Anhydroignavinols wurde ausgeführt. Die Trennung und die Reinigung des neutralen Dehydrierungsproduktes wurden beschrieben. Hiermit wurde es in Alkylbenzol-Fraktion, Alkyl-naphthalin-Fraktion und vier Alkylphenanthrene isoliert.

Ein kristallinisches Alkylphenanthren vom Schmp. 82~84° (Pikrat : Zers. Pkt. 142~144°; Trinitrobenzolat : Zers. Pkt. 156~158°) besitzt die Zusammensetzung $C_{19}H_{20}$. Das zweite kristallinische Alkylphenanthren vom Schmp. 145~147° (Trinitrobenzolat : Zers. Pkt. 160~162°; Pikrat : Zers. Pkt. 135~137°) entspricht der Formel $C_{19}H_{20}$ oder $C_{19}H_{18}$. Die beiden anderen flüssigen Alkylphenanthrene wurden als Trinitrobenzolat charakterisiert. Die Komponente mit dem Trinitrobenzolat vom Zers. Pkt. 173~175° bildet auch ein Pikrat vom Zers. Pkt. 155~157° und ihre Zusammensetzung als $C_{20}H_{22}$ vermutet. Die andere Komponente mit dem Trinitrobenzolat vom Zers. Pkt. 175~177°, deren UV-Absorptionsspektrum mit demselben der ersteren fast ähnlich ist, wurde wegen Materialmangel nicht analysiert. Von dem basischen Dehydrierungsprodukt wurden zwei Komponenten als ein Pikrat vom Zers. Pkt. 234~237° und als ein Perchlorat vom Zers. Pkt. 280~284° isoliert, die noch nicht näher untersucht wurden. Als flüchtiges Amin wurde Ammoniak nachgewiesen.

(Eingegangen am 10. September 1954)

89. **Takuo Kosuge and Schuichi Miyashita** : Syntheses of Nitro Compounds by Oxidation of Acylamino Compounds. VIII.
Oxidation of Quinoline and its Derivatives.

(*Pharmaceutical Faculty, University of Kanazawa**)

One of the authors (T. Kosuge) found that aromatic acylamino compounds were oxidized into nitro compounds with hydrogen peroxide.¹⁾

It is also already well-known that quinoline is oxidized with hydrogen peroxide of a suitable concentration to its 1-oxide or carbostyryl. As carbostyryl is considered to be a kind of acylamino compound, it was expected that quinoline will be derived to a nitro compound via the carbostyryl as an acylamino compound, when it is treated with hydrogen peroxide. As was expected, quinoline was found to be oxidized with hydrogen peroxide to form nitrobenzoic acid.

Generally speaking, when quinoline is treated with ordinary oxidizing agents such as potassium permanganate, it is transformed into quinolinic acid or nicotinic acid, that is, the benzene moiety of quinoline is cleaved but the pyridine moiety remains unattacked. Therefore, our novel reaction where the pyridine moiety of quinoline is preferentially attacked, is worth extensive study.

Oxidation procedure for quinoline was the same as one reported²⁾ before, except that some modification was made in the separation of the product. That is, after the oxidation was completed, a large part of acetic acid was removed from the reaction mixture by means of steam distillation. The residue was concentrated under a reduced pressure in the hope of isolating the product. However, the product was contaminated with a resinous substance, showing that effective separation of the crystalline product by recrystallization would be a difficult task. Therefore, the residue contaminated with the resinous substance was subjected to further oxidation with potassium permanganate in order to decompose the resinous contaminants. This procedure effectively isolated the crystalline products in a pure state.

Beside the desirable reaction described above, an inevitable side-reaction, viz.,

* Tsuchitoribanagamachi, Kanazawa (小菅卓夫, 宮下修一).

1, 2) Ann. Repts. Faculty Pharmacy, Kanazawa Univ., 2, 3~29.