

kristallisiert aus wässriger AcOH, Schuppen vom Schmp. 174~177°. Leicht löslich in EtOH, weniger in Wasser.  $C_{14}H_{10}O_4$ —Ber.: C, 69.4; H, 4.2. Gef.: C, 69.34; H, 4.06.

**Thiosemicarbazon**: Kristallinisches Pulver aus MeOH, Zers. Pkt. 305~310°.  $C_{15}H_{13}O_3N_3S$ —Ber.: C, 57.1; H, 4.2; N, 13.3. Gef.: C, 56.80; H, 4.36; N, 13.03.

**4,4'-Bis-brommethyldiphenyläther (XI)**—99 g (0.5 Mol) 4,4'-Dimethyldiphenyläther (X) und 1 g Benzoylperoxyd werden in 100 ccm Äthylenbromid gelöst und mit einer Lösung von 160 g (1 Mol) Brom in 100 ccm Äthylenbromid unter Sonnenbeleuchtung bromiert. Ausbeute: 115 g (65% d. Th.). Schuppen aus Petroläther, Schmp. 94°.  $C_{14}H_{12}OBr_2$ —Ber.: C, 47.2; H, 3.4; Br, 44.9. Gef.: C, 47.29; H, 3.53; Br, 44.74.

**4,4'-Diformyldiphenyläther (XII)**—71 g (0.2 Mol) (XI) werden durch Kondensation mit Hexamethylentetramin und durch anschließende Hydrolyse mittels wässriger AcOH ins Dialdehyd übergeführt, Ausbeute: 11.2 g (25% d. Th.). Umkristallisiert aus  $Et_2O$ , Prismen vom Schmp. 65°. Leicht löslich in EtOH, Aceton und Benzol, schwer in Petroläther.  $C_{14}H_{10}O_3$ —Ber.: C, 74.3; H, 4.5. Gef.: C, 74.03; H, 4.63. Bisphenylhydrazon: Blättchen aus Essigester, Zers. Pkt. 228°.  $C_{26}H_{22}ON_4$ —Ber.: C, 76.8; H, 5.5; N, 13.8. Gef.: C, 76.96; H, 5.21; N, 14.05.

**Bisthiosemicarbazon**: Prismen aus Formamid und Wasser, Zers. Pkt. >300°.  $C_{16}H_{16}ON_6S_2$ —Ber.: C, 51.6; H, 4.3; N, 22.6. Gef.: C, 51.82; H, 4.41; N, 22.71.

Tuberkulostatische Wirkung der obenbeschriebenen Thiosemicarbazonen *in vitro*\*

Minimale Wachstumshemmende Konzentration (Mol/L) gegen humane Tuberkelbazillen  $H_{37}Rv$ .

4'-Hydroxy-4-formyldiphenyläther-thiosemicarbazon	1:500,000
4'-Carboxy-4-formyldiphenyläther-thiosemicarbazon	20,000
4,4'-Diformyldiphenyläther-bisthiosemicarbazon	10,000

\* Von Hrn. Nakajima des Shionogi-Forschungslaboratoriums ausgeführt.

### Zusammenfassung

4'-Hydroxy-4-formyl-, 4'-Carboxy-4-formyl- und 4,4'-Diformyldiphenyläther wurden aus den entsprechenden Methyldiphenyläthern über Bromverbindungen synthetisiert und deren Thiosemicarbazone dargestellt.

(Eingegangen am 27. August, 1957)

UDC 547.831.2

**Eiji Ochiai und Hiroshi Tanida**: Über ein phenolisches Nebenprodukt bei der Darstellung von Lepidin-N-oxyd.

(Pharmazeutisches Institut, Mediz. Fakultät, Universität Tokyo\*)

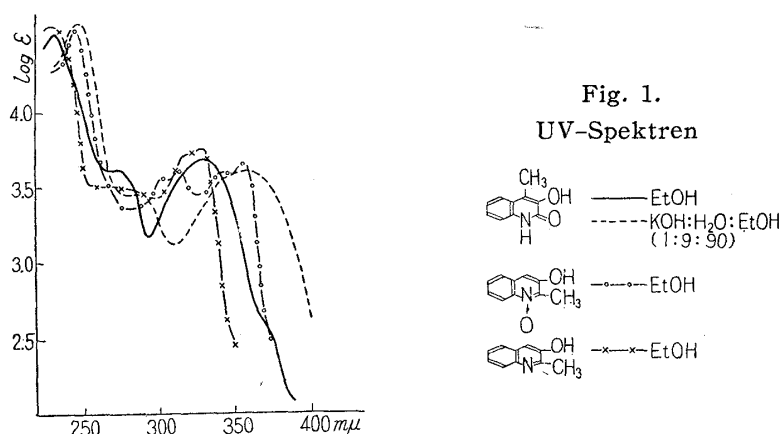
Anlässlich der Darstellung von Chinaldin-N-oxyd aus Chinaldin durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd in Eisessig-Lösung haben wir gezeigt,<sup>1)</sup> dass 3-Hydroxychinaldin-N-oxyd nebenbei in kleiner Menge entsteht. Bei analoger Darstellung von Lepidin-N-oxyd aus Lepidin haben wir auch ein nadelförmiges phenolisches Nebenprodukt vom Schmp. 218~220° in sehr kleiner Menge isoliert. Es besitzt die Zusammensetzung  $C_{10}H_9O_2N$ , und seine Konstitution wurde aus den unten beschriebenen Daten als 3-Hydroxy-4-methylcarbostyryl geschlossen.

(i) Sein UV-Spektrum zeigt bathochromische Verschiebung beim Zusatz von Kalilauge (Fig. 1). Es zeigt keine Diazoreaktion, färbt sich jedoch violettbraun mit Eisenchlorid-Lösung. Diese Daten weisen darauf hin dass es ein 3-Hydroxyepidin-Derivat ist.

(ii) Das Produkt enthält keine N-Oxyd-Gruppe, weil es bei der katalytischen

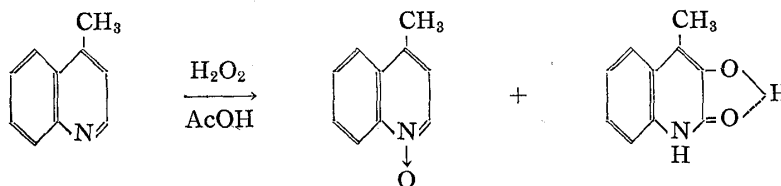
\* Hongo Tokyo (落合英二, 谷田 博).

1) E. Ochiai, H. Tanida: Dieses Bulletin, 5, 188(1957).



Reduktion mit Pd-Kohle in Eisessig-Lösung unter Zusatz einer kleinen Menge Essigsäureanhydrid ganz unverändert bleibt.

(iii) Ein Band bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  in seinem IR-Spektrum ist dem Laktamcarbonyl eines Carbostryls zu zuschreiben, welches etwas nach längerem Wellenbereich verschoben ist. Ein Hydroxyl-Band, welches beim 3-Hydroxychinaldin-N-oxyd bei  $3150\text{ cm}^{-1}$  auftritt, ist in ihm nicht bemerkbar. Höchstwahrscheinlich hat es sich wegen der Wasserstoffbindung nach dem Wellenbereich der Nujol-Absorption verschoben.



3-Hydroxy-4-methylcarbostryl entsteht hierbei nur 0.4% neben Lepidin-N-oxyd mit einer Ausbeute von 75.1% der Theorie.

#### Experimental

Lepidin (13.9 g) wurde in 65 ccm Eisessig gelöst und unter sofortigem Zusatz von insgesamt 30 ccm 30%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  10 Stunden lang auf  $90^\circ$  erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde nach dem Zersetzen vom übrigbleibenden Wasserstoffperoxyd mit Pd-Kohle im Vakuum eingeeengt, der Rückstand mit 5%iger Kalilauge alkalisch gemacht und mit  $\text{CHCl}_3$  ausgezogen. Der  $\text{CHCl}_3$ -Auszug gab 11.6 g Lepidin-N-oxyd (Nadeln, Schmp.  $113\sim 115^\circ$ ; Pikrat: Nadeln, Schmp.  $179\sim 181^\circ$ ) und 0.8 g Lepidin. Die Kali-Lösung wurde mit  $\text{CO}_2$  gesättigt und die ausgeschiedenen Kristalle in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen. Der kristallinische  $\text{CHCl}_3$ -Extrakt (200 mg) gab beim Umkristallisieren aus Aceton 70 mg Nadeln vom Schmp.  $218\sim 220^\circ$ .  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ -Ber.: C, 68.56; H, 5.18; N, 8.00. Gef.: C, 68.29; H, 5.03; N, 7.89.

(Eingegangen am 9. September, 1957)