

with dil.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  were filtered off and the filtrate was allowed to stand overnight. The crystals that separated in the filtrate were collected and recrystallized from  $\text{H}_2\text{O}$  to 0.5 g. of 7-methyl-*s*-triazolo[2,3-*a*]pyrimidine-5-carboxylic acid (XV) as colorless needles, m.p.  $243^\circ$  (decomp.), which was identified with the authentic sample.<sup>8)</sup>

This compound was heated at  $250^\circ$  for 10 min. After cool, the reaction product was recrystallized from benzene-ligroine to colorless needles, m.p.  $136\sim 138^\circ$ , which was identified with (III).

**Oxidation of (VIIa) with Potassium Permanganate**—To a solution of 2.4 g. of (VIIa) in a mixture of 120 cc. of pyridine and 50 cc. of  $\text{H}_2\text{O}$ , 8.4 g. of finely powdered  $\text{KMnO}_4$  was added in small portions with stirring at room temperature, and the mixture was stirred for further 8 hr. The reaction mixture was treated as above. The resulting benzene-insoluble crystals were purified by reprecipitation with acid and alkali to 0.5 g. of 2-methyl-*s*-triazolo[2,3-*a*]pyrimidine-5,7-dicarboxylic acid (XVI), which was recrystallized from hydr. EtOH to colorless pillars, m.p.  $300^\circ$  (decomp.). *Anal.* Calcd. for  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : C, 40.00; H, 3.36; N, 23.33. Found: C, 39.89; H, 3.59; N, 23.40.

This compound was heated at  $240\sim 290^\circ$  under reduced pressure. After cool, the product was recrystallized from benzene to colorless needles, m.p.  $132\sim 133^\circ$ , which was identified with (I) by mixed melting point.

The author is grateful to Dr. K. Takeda, Director of this Laboratory, and to Dr. H. Kanō of this Laboratory, for their continued guidance and encouragement. Thanks are also due to Mr. I. Tanaka for ultraviolet spectra measurement and to the members of the Analysis Room of this Laboratory for elemental analysis.

### Summary

Various kinds of *s*-triazolo[2,3-*a*]pyrimidine derivatives containing methyl group at 2-, 5-, and 7-positions were synthesized and the condensation of these compound with benzaldehyde was investigated. Five kinds of monostyryl derivatives and two kinds of distyryl derivatives were obtained. The structure of these styryl derivatives was confirmed by chemical methods and ultraviolet spectral measurement, and it was clarified that the methyl groups at 5- and 7-positions are active while that at 2-position was not active.

(Received October 17, 1960)

UDC 547.94 : 582.675.7

### 138. Tsutomu Sugawara\*<sup>1</sup>: Aconitum-Alkaloide. XXV.<sup>1)</sup> Über die Konstitution des Songorins. (2).<sup>2)</sup>

(Pharmazeutische Fakultät, Universität Tokio)

In der Fortsetzung der Versuche zur Konstitutionsermittlung des Songorins wurde nun die Selen-Dehydrierung des Isodesoxosongorin-Hydrochlorids (II), das aus Songorin (I) durch Reduktion nach Huang-Minlon und anschließende Wasserstoff-Umlagerung mittels mit Wasserstoff gesättigter Palladium-Kohle abgeleitet wurde, durchgeführt<sup>3)</sup> (Schema 1).

\*<sup>1</sup> Anwesend Adresse: Forschungslaboratorium, Shionogi & Co., A.G., Fukushima-ku, Osaka (菅沢 勉).

1) XXIV. Mitt. E. Ochiai, T. Okamoto: Dieses Bulletin, 7, 556 (1959).

2) I. Mitt: *Ibid.*, 4, 6 (1956). Shimoburobase-I erwies sich mit Songorin bzw. Napellonin<sup>6)</sup> als identisch, darnach wurden Shimoburobase-I sowie Napellonin Songorin genannt.

3) Kurze Mitt. E. Ochiai, T. Okamoto, S. Sakai, T. Sugawara, T. Onouchi: Dieses Bulletin, 7, 542 (1959).

Isodesoxosongorin-Hydrochlorid vom Zers. Pkt. 265~267° (Total 9.99 g) wurde nämlich mit 5 Gewichts-Teilen des amorphen Selen gut gemischt und 5~6 Stunden lang im Stickstoff-Strom bei 315~340° (Bad-Temp.) erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde entweder mit Methanol-Chloroform Lösungsgemisch oder mit Benzol wiederholt bei Siedehitze extrahiert und der so erhaltene, vereinigte Eindampfrückstand durch aufeinanderfolgende Behandlung mit einer 5-proz. Phosphorsäuresmonokaliumsalz-Lösung, 10-proz. Salzsäure und 10-proz. Natronlauge in die stark bzw. schwach alkalischen, sauren und neutralen Anteile getrennt. Das Ergebnis ist in Tabelle I zusammengestellt.

TABELLE I.

	Expt. 1	Expt. 2	Expt. 3	Expt. 4	Total
Isodesoxosongorin·HCl (g)	2	2	2.3	3.69	9.99
Selen (g)	10	10	11	17	
Schwach basischer Anteil (mg)	30	31	117	96	274
Stark basischer Anteil (mg)	51	24	70	47	192
Saurer Anteil (mg)	3	2	3	3	11
Neutraler Anteil (mg)	477	570	910	1338	3295
Roh-Extrakt (mg)	790	989	1650	2010	5439

Verwendete Lösung zum Extrahieren MeOH/CHCl<sub>3</sub>=1 MeOH/CHCl<sub>3</sub>=1 Benzol Benzol

Der saure Anteil war immer nur in Spuren vorhanden und wurde deswegen nicht mehr untersucht. Der bei der Reaktion entstandene flüchtige Teil wurde durch Waschen unter Kühlung mit einer 10-proz. Salzsäure und dann mit Aceton aufgenommen. Hieraus konnte man jedoch weder flüchtiges Amin noch Äthyl- oder Methylchlorid nachweisen. Als flüchtiges Amin wurde nur Ammoniumchlorid aus dem Wasserextrakt des Selenklumpens durch Überführung ins Pikrat und papierchromatographischer Untersuchung in 60-proz. Ausbeute erhalten.

### Chromatographisch Trennung des neutralen Anteils

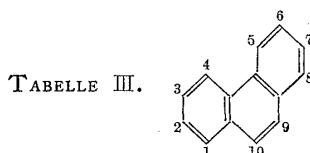
Der 3.006 g betragende neutrale Anteil, der zuerst an Aluminiumoxid mit Benzol eluiert worden war, durch Alumina-Säule mit Petroläther mehrmals chromatographiert, wobei fast alle Fraktionen Ultraviolett-Spektroskopisch (230~320 m $\mu$  in Äther) qualitativ kontrolliert wurden. Die Ultraviolett-Kurve ( $\lambda_{\max}^{\text{Et}_2\text{O}}$  m $\mu$ : ca. 270, ca. 235, 270~290) der am schnellsten eluierbaren Fraktionen zeigte, daß sie ein Gemisch von Alkylbenzol-, oder Tetrahydronaphthalin- und Alkyl-naphthalin- oder Tetrahydrophenanthren-Derivaten darstellte.

Anschließend wurden die nach der Ultraviolett-Kurve aus Phenanthrenderivaten ( $\lambda_{\max}^{\text{Et}_2\text{O}}$  m $\mu$ : ca. 260, 303~310) bestehenden Fraktionen erhalten, die weiter durch Alumina-Chromatographie mit Ultraviolett-spektroskopischer Kontrolle eingehender gereinigt wurden. Nach dem Vereinigen der Ultraviolett-spektroskopisch als fast einheitlich angesehenen Fraktionen ließ sich jede Fraktion einzeln für sich ins Trinitrobenzolat überführen, wobei zwölf Trinitrobenzolate gewonnen wurden (Tabelle II). Diese Trinitrobenzolate wurden aus Methanol umkristallisiert, die erhaltenen Kristalle und diejenige aus den Mutterlaugen getrennt an Aluminiumoxid in die freien Alkylphenanthrene zerlegt und weiter wiederholt chromatographisch an Aluminiumoxid mit Petroläther gereinigt. Durch dieses Verfahren wurden schließlich 69 mg kristallinische roh Alkylphenanthrene (Phenanthren 6) ( $\lambda_{\max}^{\text{Et}_2\text{O}}$  m $\mu$ : 262, 295, 306~307) aus dem Trinitrobenzolate 7, 8, 9, 10, 11 und 12, 71 mg kristallinische roh Alkylphenanthrene ( $\lambda_{\max}^{\text{Et}_2\text{O}}$  m $\mu$ : 260, 303~304) (Phenanthren 1) aus dem Trinitrobenzolate 2 und 12, und 5 mg ebenfalls kristallinische roh Alkylphenanthrene ( $\lambda_{\max}^{\text{Et}_2\text{O}}$  m $\mu$ : 264, 299, 311) (Phenanthren 5) aus dem Trinitrobenzolate 4 und 5 erhalten. Außer diesen kristallinischen Alkylphenanthrene wurden ölige, als Phenanthren 2 ( $\lambda_{\max}^{\text{Et}_2\text{O}}$  m $\mu$ : 260, 304), Phenanthren 3 ( $\lambda_{\max}^{\text{Et}_2\text{O}}$  m $\mu$ : 260, 292, 305), Phenanthren 4 ( $\lambda_{\max}^{\text{Et}_2\text{O}}$  m $\mu$ :



sowie 1,6,9-Trimethylphenanthren kein Maximum bei 400~480 m $\mu$  aufwies. Aus diesen Gründen wurde nun 1,9-Dimethyl-7-äthylphenanthren vom Schmp. 79~81° synthetisch hergestellt und durch eine Mischprobe der beiden freien Kohlenwasserstoffe, der Pikrate, sowie der Trinitrobenzolate und durch direkten Vergleich der Ultraviolett- und Infrarot-Spektren der beiden Kohlenwasserstoffe als identisch mit dem Reton festgestellt\*<sup>2</sup> (Tabelle IV und Abb. 2).

Die Reinigung vom Phenanthren 6 wurde im Vergleich zu derjenigen des Phenanthrens 1 durch begleitete Verunreinigungen sehr erschwert, trotzdem wurden alle Ultraviolett-spektroskopisch kontrollierte Fraktionen durch Chromatographie vereinigt. Durch wiederholte Umkristallisation über sein Trinitrobenzolat konnte schließlich ein nur ca. 1 mg betragendes so weit gereinigtes Phenanthren 6 vom Schmp. 85~86° (83° sint.) gefaßt werden. Die Analysenwerte seines Trinitrobenzolats vom Schmp. 173~174° (168° sint.) stimmten mit der Formel C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> oder C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> überein, es war aber nicht vollkommen rein, weil der Schmp. des von diesem Trinitrobenzolat an Aluminiumoxid freigesetzten Kohlenwasserstoffs 65~70° zeigte.



Ultraviolett-Spektrum :

Alkylphenanthrene	Beitrag der sub. Stellung	Substituenten durchschnittliche Verschiebung der genannten Wellenlänge	Berechnete Wellenlänge des ersten Max. der zweiten Gruppe (m $\mu$ )
Phenanthren	0	0	292.0
1-substituierten Phenanthren	1	6.0	
2(7)- "	2(7)	1.1	
3- "	3	2.7	
4- "	4	4.0	
9(10)- "	9(10)	3.7	
1,7,9(10)-tri "		10.8	303.0
1,3,7,9(10)-tetra- "		13.5	305.7
Phenanthren 1			303(Gef.)
Phenanthren 6			307(Gef.)

Infrarot-Spektrum :

Bande (cm <sup>-1</sup> )		Substitutionstypus
Phenanthren 1	Phenanthren 6	
883	885	1,2,3,4,5-pentasubstituent
828	848	1,2,4-trisubstituent
750		1,2,3-trisubstituent

Zur Messung der Infrarot- und Ultraviolett-Spektren für Phenanthren 1 und Phenanthren 6 wurde das Präparat vom Schmp. 73~75° und dasjenige vom Schmp. 75~77° angewandt, deren Mischproben jeweils mit dem reinsten Präparat keine Schmelzpunktdepression ergaben.

Die Möglichkeit von der Substitution am C-4 fällt weg, weil das genannte Ultraviolett-Maximum des 1,4-substituierten Phenanthrens erfahrungsgemäß bei der ausnahmsweise längeren Wellenlänge auftrat.

\*<sup>2</sup> Nach der privaten Mitteilung von Herrn Dr. Kuzovkov wurde auch festgestellt, daß das von ihm durch Selen-Dehydrierung des Songorins isolierte und früher<sup>5)</sup> als 1,10-Dimethyl-7-äthylphenanthren geglaubte Alkylphenanthren von Schmp. 80.5~81.5° mit dem von uns gelieferten, authentischen 1,9-Dimethyl-7-äthylphenanthren vom Schmp. 79~81° identisch ist (Mischschmelzpunkt und Vergleich der Infrarot-Spektren).

5) A. D. Kuzovkov : J. Gen. Chem. U. S. S. R. (Eng. Transl.), 25, 1955 (1955); Zhur. Obsheĭ Khim., 28, 2283 (1958).

Das Ergebnis der analogen Oxydation vom Phenanthren 6 mit Chromtrioxid, wie beim Phenanthren 1, wies darauf hin, daß die C-9- oder C-10-Stellung im ihm ebenfalls blockiert ist. Sein Infrarot-Spektrum ist jedoch von demjenigen des Phenanthrens 1 dadurch sehr deutlich zu unterscheiden, daß die Bande, die beim Phenanthren 1 bei ca.  $790\sim 750\text{ cm}^{-1}$  auftritt, und auf der "out-of-plane bending" Schwingung der Wasserstoffatome der 1,2,3-trisubstituierten Benzenoide beruht, in ihm fehlt.

Hierdurch ist anzunehmen, daß Phenanthren 6 noch einen Substituenten mehr besitzt als Phenanthren 1, welcher irgendwo auf dem A-Ring vom Phenanthren 1 steht. Unter dieser drei Möglichkeiten (am C-2, C-3 oder C-4) scheint die Substitution am C-3 am wahrscheinlichsten zu sein, denn die im Vergleich zu Phenanthren 1  $4.0\text{ m}\mu$  ( $307\sim 303\text{ m}\mu$ ) betragende Rotverschiebung des ersten Maximums der zweiten Gruppe im Ultraviolett-Spektrum von Phenanthren 6 stimmt mit dem experimentell gefundenen Betrag des C-3-Substituenten ( $2.7\text{ m}\mu$ ) am besten überein (Tabelle III).

Das unter diesen Ultraviolett- und Infrarot-spektroskopischen Erwägungen hergestellte 1,3,9-Trimethyl-7-isopropylphenanthren vom Schmp.  $90\sim 91^\circ$  <sup>6)</sup> erwies sich durch eine Mischprobe bzw. direkten Vergleich der Infrarot- sowie Ultraviolett-Spektren mit dem Phenanthren 6 als identisch, wodurch einwandfrei bewiesen wurde, daß Phenanthren 6 1,3,9-Trimethyl-7-isopropylphenanthren darstellt (Abb. 3 und Tabelle IV).

Das ebenfalls kristallinisch erhaltene Phenanthren 5 ( $1.5\text{ mg}$ ) vom Schmp.  $114\sim 115^\circ$  ( $110^\circ$  sint.), das noch als Trinitrobenzol vom Schmp.  $175\sim 178^\circ$  ( $170^\circ$  sint.) charakterisiert wurde, wurde wegen Materialmangels nicht weiter untersucht. Merkwürdigerweise trat das erste Maximum der zweiten Gruppe seiner Ultraviolett-Kurve bei  $311\text{ m}\mu$  auf (Tabelle IV).

Zur weiteren Isolierung der Phenanthren-Derivate aus der Fraktion, worin das Vorliegen von Tetrahydrophenanthren-Derivaten außer dem Alkylbenzol-, Tetrahydronaphthalin- oder Alkyl-naphthalin-Derivat Ultraviolett-spektroskopisch ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}\text{ m}\mu$  :  $270, 235, 270\sim 290$ ) vermutet wurde, wurden die an Aluminiumoxid am schnellsten eluierten Fraktionen (Tabelle II), vereinigt ( $540\text{ mg}$ ) und mit dem Palladium-Katalysator ( $500\text{ mg}$  Kohle,  $150\text{ mg}$  Palladium) 1 Stunde auf  $290\sim 310^\circ$  unter Stickstoffstrom ersetzt. Beim Extrahieren des Reaktionsgemisches mit Benzol wurde ein gelbes Öl ( $330\text{ mg}$ ) erhalten, das ebenfalls durch Alumina-Chromatographie mit der Ultraviolett-spektroskopischen Kontrolle gereinigt wurde. Dabei ließen sich erwartungsgemäß außer  $181\text{ mg}$  eines Öles, das Ultraviolett-spektroskopisch Alkylbenzol oder Tetrahydronaphthalin darstellt,  $104\text{ mg}$  eines Öles, dessen Ultraviolett-Kurve ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}\text{ m}\mu$  :  $260\sim 262, 304\sim 307$ ) auf Alkylphenanthrene hindeutet, gewinnen. Diese  $104\text{ mg}$  wurden ins Trinitrobenzol übergeführt, aus Methanol umkristallisiert, das erhaltene Trinitrobenzol und dasjenige aus der Mutterlauge, jedes für sich, in freiem Kohlenwasserstoff zerlegt und weiter an Aluminiumoxid chromatographisch gereinigt. Dabei wurden schließlich ca.  $10\text{ mg}$  kristallinisches roh Alkylphenanthrens vom Schmp.  $70\sim 100^\circ$  (Phenanthren 8) aus dem schwer löslichen Trinitrobenzol vom Schmp.  $187\sim 191^\circ$  gefaßt, dessen Infrarot-Spektrum in Tabelle IV gezeigt wird. Durch weitere Reinigung vom roh Phenanthren 8 wurde nur eine Spur von freiem Kohlenwasserstoff vom Schmp.  $120\sim 125^\circ$  ( $114^\circ$  sint.) erhalten, dessen Identifizierung nicht mehr durchgeführt werden konnte. Der Eindampfrückstand der Mutterlauge schmilzt bei  $70\sim 75^\circ$ , zeigt jedoch keine Schmelzpunktdepression mit dem Phenanthren 8 vom Schmp.  $120\sim 125^\circ$  und das Ultraviolett-Spektrum des ersteren weist wie beim Phenanthren 6, seine Maxima bei  $262, 295$  und  $307\text{ m}\mu$  auf.

Alle isolierten Alkylphenanthrene und ihre physikalischen Eigenschaften sind mit den authentischen Präparaten in Tabelle IV zusammengestellt.

6) S. Sakai : Eine noch unpublizierte Arbeit.

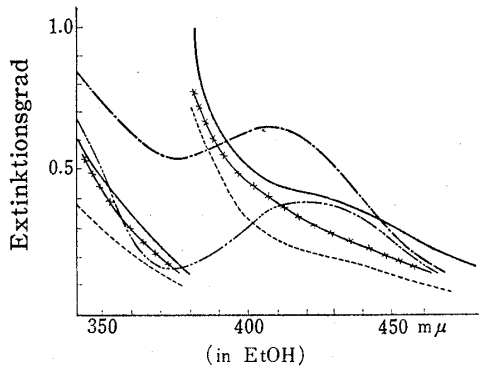
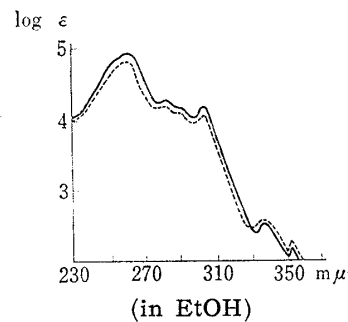


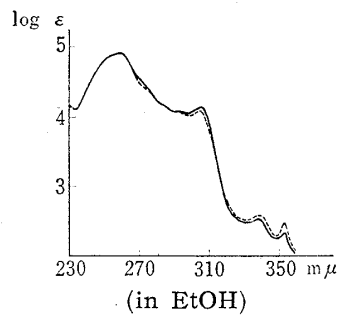
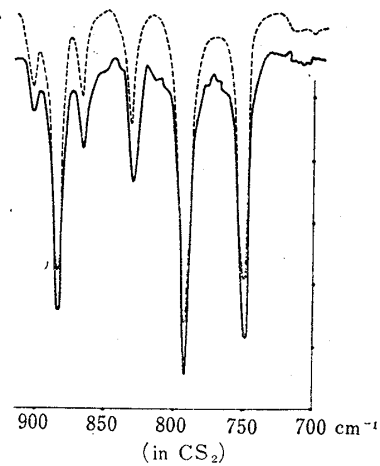
Abb. 1.

- Phenanthren 1
- - - Phenanthren 6
- x-x-x- 1,6,9-Trimethylphenanthren
- - - Reten
- - - Phenanthren



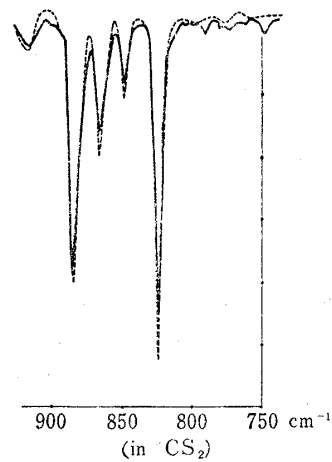
- Phenanthren
- - - 1,9-Dimethyl-7-äthylphenanthren

Abb. 2.



- Phenanthren
- - - 1,3,9-Trimethyl-7-isopropylphenanthren

Abb. 3.



Aus der Tatsache, daß die beiden identifizierten Alkylphenanthrene ebenfalls eine Methylgruppe an ihrem C-9 besitzen, kann man im Grundskelett des Songorins (I) mit Sicherheit eine Bindung 17-19 vorschlagen, die schon von den Canadischen Forschern in Betracht gezogen wurde<sup>7)</sup> (Schema 1). Es muß aber das Vorkommen der Methylgruppe am C-3 vom Phenanthren 6 vorläufig dahingestellt bleiben.

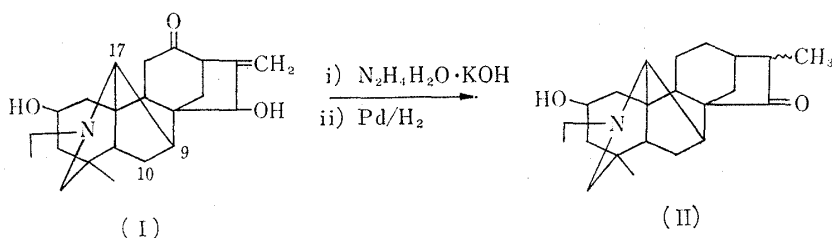
#### Chromatographische Trennung des basischen Anteils

Die chromatographische Trennung der schwach und stark basischen Anteile des Selen-Dehydrierungsprodukts hatte keinen Erfolg. Es wurden nämlich aus dem in einer 5-proz. Phosphorsäuremonokaliumsalz-Lösung unlöslichen schwach basischen Anteil (274 mg)

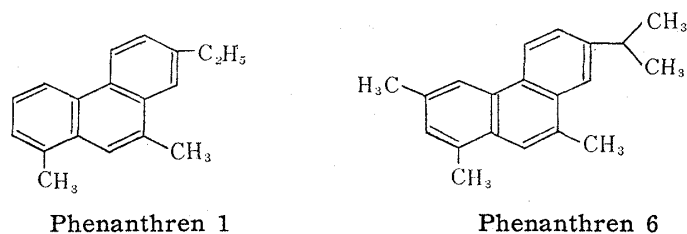
7) K. Wiesner, S. Itô, Z. Valenta : *Experientia*, 14, 167 (1958).

TABELLE IV.

Alkylphenanthren Nr.	Schmp. (°C)	UV (m $\mu$ )	IR (cm <sup>-1</sup> ) ("fingerprint" Gebiet)	Trinitrobenzolat (Schmp.)(°C)
1	79~81	260, 291, 303	898, 883, 864, 828, 792, 750	152~153
2	Öl	260, 304		136~139
3	Öl	260, 292, 305	886, 868, 852, 828	158~160 (152 sint.)
4	Öl	262, 295, 306~307		
5	114~115 (110 sint.)	264, 296, 299, 311		175~178 (170 sint.)
6	85~86 (83 sint.)	261, 295, 307	885, 865, 848, 824	173~174 (168 sint.)
7	Öl	261, 303~304		
8	120~125 (114 sint.)	262, 295, 307	880, 878, 847, 800, 748	187~191
1,9-Dimethyl- 7-äthylphenanthren	79~81	260, 291, 303	898, 883, 864, 828, 792, 750	152~153
1,3,9-Trimethyl- 7-isopropylphenanthren	90~91	261.5, 294, 306.5	885, 865, 848, 824	173~174



Schema 1.



durch Eluieren mit Benzol an Aluminiumoxid 111 mg Öl erhalten, die sich der weiteren Alumina-Chromatographie mit Petroläther, Benzol und Chloroform unterwerfen ließen. Jede so erhaltene Fraktion wurde Ultraviolett-spektroskopisch in Methanol und in 0.05N methanolischer Salzsäure kontrolliert. Die Fraktion, deren Ultraviolett-Kurve ( $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  m $\mu$ : 242, 262;  $\lambda_{\max}^{\text{HCl-MeOH}}$  m $\mu$ : 290) auf das Vorliegen der aromatischen Base hinwies, gab jedoch beim Zugeben von ätherischer Pikrinsäure keine Ausfällung, infolgedessen wurde die weitere Untersuchung nicht mehr durchgeführt.

Aus dem, 172 mg betragenden, in einer 5-proz. Phosphorsäuremonokaliumsalz-Lösung-löslichen, stark basischen Anteil wurde keine aromatische Base nach der chromatographischen Trennung erhalten, wie die Ultraviolett-spektroskopische Kontrolle zeigte (kein Maximum bei 230~240 m $\mu$ ).

Während es den Canadianischen Forschern ist,<sup>8)</sup> 1-Methyl-7-äthyl-3-azaphenanthren von dem Selen-Dehydrierungsprodukt des Songorins zu isolieren, konnte in dieser Arbeit weder das erstere noch die andere kristallinische aromatische Base gefaßt werden, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß Hydrochlorid des Isodesoxosongorins zur Dehydrierung benutzt wurde.

8) K. Wiesner, Z. Valenta, J.F. King, R.K. Maudgal, L.G. Humber, S. Itô : Chem. & Ind. (London), 1957, 173.

### Experimentelles

1) **Selen-Dehydrierung des Isodesoxosongorin-Hydrochlorids und Trennung des Reaktionsgemisches in die stark und schwach alkalischen, sauren und neutralen Anteile**—Isodesoxosongorin-Hydrochlorid vom Schmp. 265~275° (Total 9.99 g) wurde mit 5-fachen Gewichtsteilen des frisch bereiteten amorphen Selen gut gemischt und 5~6 Std. im N<sub>2</sub>-Strom auf 310~340° Bad-Temp. erhitzt und dabei wurde der sich entwickelnde flüchtige Teil in 10-proz. HCl und Me<sub>2</sub>CO in dieser Reihenfolge aufgenommen. Nach dem Kühlen wurde das Reaktionsgemisch mit einer Mischung von 1 Teil MeOH und 1 Teil CHCl<sub>3</sub> bei Siedehitze wiederholt extrahiert, wobei oft ein heftiger Siedeverzug stattfand. Das Extrahieren des Reaktionsgemisches mit Benzol verlief dagegen glatt. Nach wiederholtem Extrahieren wurde der Selen-Klumpen herausgenommen, in einem Mörser zerkleinert und mit Benzol wiederholt bei Siedehitze ausgezogen, bis der letzte Auszug fast nicht mehr fluoreszierte. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels vom vereinigten Extrakt wurde ein zurückgebliebenes schwarz-braunes Öl in Et<sub>2</sub>O gelöst und abdestilliert. Das Filtrat wurde je dreimal mit 5-proz. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 10-proz. HCl und anschließend mit 10-proz. NaOH in dieser Reihenfolge ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft, wobei ein schwarz-braunes Öl (Total 3.295 g) als neutraler Anteil erhalten wurde.

Die vereinigten Phasen der 5-proz. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und 10-proz. HCl wurden mit 10-proz. NaOH alkalisch gemacht, mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gesättigt und mit Et<sub>2</sub>O wiederholt extrahiert, bis der letzte Auszug beim Zugeben ätherischer Pikrinsäure keine Fällung gab. Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen der beiden ätherischen Phasen lieferten ein braunes Öl (Total 192 mg) aus dem ersteren als stark basischer und ebenfalls braunes Öl (Total 274 mg) aus dem letzteren Extrakt als schwach basischer Anteil.

Beim Ansäuern der 10-proz. NaOH-Phase, die aus dem ätherischen Extrakt getrennt worden war, und nach wiederholtem Extrahieren mit CHCl<sub>3</sub> hinterblieb nach dem Abdampfen des Lösungsmittels immer nur eine geringe Menge von saurem Anteil, der nicht weiter untersucht wurde.

2) **Flüchtiger Anteil**—Das bei der Dehydrierung entwickelte Gas wurde unter Kühlung mit 10-proz. HCl und Me<sub>2</sub>CO in dieser Reihenfolge gewaschen, um flüchtiges Amin bzw. EtCl oder MeCl aufzunehmen. Die 10-proz. HCl-Phase wurde nach dem Einengen auf das geeignete Volumen mit einer gesättigten wässrigen Na-Pikrat Lösung versetzt, wobei keine Base nachzuweisen war. Zum Nachweisen von EtCl oder EtCl wurde 1/10 Teil der Me<sub>2</sub>CO-Lösung mit 40 mg Thioharnstoff (20% d. Th.) versetzt und 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Verjagen des Acetons wurde der Rückstand aus EtOH umkristallisiert, wobei 25 mg Thioharnstoff zurückgewonnen wurden.

3) **Wasserlöslicher Anteil**—Die Selen-Klumpen, die nach dem Extrahieren des Reaktionsgemisches mit Benzol oder MeOH-CHCl<sub>3</sub> geblieben sind, wurden vereinigt und wiederholt mit Wasser extrahiert. Nach dem Abdampfen des Wassers wurden 870 mg (ca. 60% d. Th. bezogen auf NH<sub>4</sub>Cl) kristallinische Masse erhalten. 40 mg davon wurden in wenig Wasser gelöst und mit einer gesättigten wässrigen Na-Pikrat Lösung versetzt, wobei 132 mg Ammoniumpikrat vom Schmp. 275° gewonnen wurden. Diese kristallinische Masse wurde folgendermaßen papierchromatographisch untersucht, wobei nur ein dem NH<sub>4</sub>Cl entsprechender Fleck beobachtet wurde.

Mobile Phase :	BuOH:AcOH=4:1
Entwickler :	Nessler-Reagenz
	Rf
Probe	0.146
NH <sub>4</sub> Cl	0.146
EtNH <sub>2</sub> HCl	0.174

4) **Analysenwert der Derivate vom Phenanthren 1 und Phenanthren 6**—Phenanthren 1 Trinitrobenzolat (Schmp. 152~153°). C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>—Ber. : C, 64.42; H, 4.74. C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>—Ber. : C, 65.05; H, 5.02. Gef. : C, 65.35; H, 5.29.

Phenanthren 1 Pikrat (Schmp. 134~136°) C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>—Ber. : C, 62.20; H, 4.57. C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>—Ber. : C, 62.88; H, 4.86. Gef. : C, 63.26; H, 4.85.

Phenanthren 5 Trinitrobenzolat (Schmp. 173~174°(168° sint)) C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>—Ber. : C, 65.69; H, 5.30. C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>—Ber. : C, 66.24; H, 5.56. Gef. : C, 66.19, 66.18; H, 5.45, 5.59.

5) **Vergleich der CrO<sub>3</sub>-Microoxydation von Phenanthren 1 und Phenanthren 6 mit derjenigen von Reten und 1,6,9-Trimethylphenanthren**—Die in Tabelle V angegebenen Ausgangsmaterialien wurden in 1 ccm AcOH gelöst und mit 10 mg CrO<sub>3</sub> 1 Std. auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Jede gekühlte und grüne Reaktionslösung wurde mit 5 ccm Wasser versetzt und dreimal mit 5 ccm Benzol extrahiert und die, jede für sich, vereinigte benzolische Lösung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abdampfen des Benzols wurde das Ultraviolett-Spektrum jedes Reaktionsprodukts in EtOH gemessen.



TABLE V.

Ausgangsmaterial		Ultraviolett-Kurve : Max. bei 400~420 m $\mu$
Phenanthren 1 (Schmp. 70~72°)	(4.7 mg)	kein Max.
Phenanthren 6 (Schmp. 75~77°)	(3.8 mg)	kein Max.
1,6,9-Trimethylphenanthren	(2.76 mg)	kein Max.
Reten	(1.56 mg)	ein breites Max. bei 405~410 m $\mu$

Diese Arbeit wurde unter der gütigen Leitung von Herrn Prof. Emeritus E. Ochiai und Prof. T. Okamoto durchgeführt, wofür ich mich zu großem Dank verpflichtet fühle.

### Zusammenfassung

Durch Selen-Dehydrierung des Isodesoxosongorin-Hydrochlorids (II) ließen sich 1,9-Dimethyl-7-äthyl- und 1,3,9-Trimethyl-7-isopropylphenanthren isolieren. Aus diesem Grund wurde eine Bindung von 17-9 anstatt 17-10 in dem Songorin-Skelett (I) vorgeschlagen.

(Eingegangen am 25. Oktober, 1960)

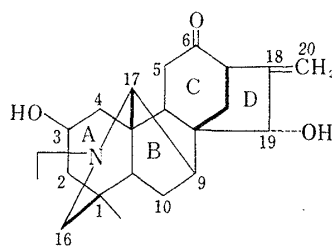
UDC 547.94 : 582.675.1

### 139. Tsutomu Sugasawa\*<sup>1</sup> : Aconitum-Alkaloide. XXVI.<sup>1)</sup>

Über die Konstitution des Songorins. (3).

(Pharmazeutische Fakultät, Universität Tokio)

Die bisher von einigen Forschungsgruppen durchgeführte Konstitutionserforschung<sup>2-8)</sup> über das Aconitum-Alkaloid Songorin hat gezeigt, daß ihm wahrscheinlich die Formel (A) zukommt.



(A)

Schema 1.

Hierbei fehlte jedoch die Bestätigung über die Stellung der auf einem 6-gliedrigen Ring stehenden OH-Gruppe, deren vorläufige Lage von den Canadischen Forschern<sup>6)</sup> als C-3 angenommen wurde.

\*<sup>1</sup> Anwesend Adresse : Forschungslaboratorium, Shionogi & Co., A.G., Fukushima-ku, Osaka (菅沢 勉).

- 1) XXV. Mitt. T. Sugasawa : Dieses Bulletin, **9**, 889 (1961).
- 2) S. Yunsov : J. Gen. Chem. U. S. S. R. (Eng. Transl.), **18**, 515 (1948).
- 3) A. D. Kuzovkov : *Ibid.*, **23**, 521 (1955).
- 4) T. Sugasawa : Dieses Bulletin, **4**, 6 (1956).
- 5) K. Wiesner, *et al.* : Chem. & Ind. (London), **1957**, 173.
- 6) *Idem* : Experientia, **14**, 167 (1958).
- 7) A. D. Kuzovkov : J. Gen. Chem. U. S. S. R. (Eng. Transl.), **25**, 1955 (1955).
- 8) *Idem* : Zhur. Obshechi Khim., **28**, 2283 (1958).