

bis etwa 41 Wasser übergegangen waren, dann der Rückstand mit überhitztem Dampf (120—130°) destilliert, bis das Destillat klar geworden war, wobei etwa 800 ccm Wasser übergingen. Der nicht-flüchtige Rückstand wurde mit Äther extrahiert und die beim Verdampfen des Äthers verbleibende Substanz nochmals in Petroläther aufgenommen. Der letztere Extrakt wog nach vollständigem Trocknen 0.15 g und lieferte, im Hochvakuum destilliert, ein farbloses, bei 160—200° siedendes Öl (0.09 g), das sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löste. Beim Behandeln mit Brom in Eisessig wurde ein krystallinisches Bromid erhalten, das nach dem Umlösen aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 126—127° bildete und in der Mischprobe mit dem Tribrom-proto-physodon-trimethyläther aus Physodsäure keine Schmp.-Depression zeigte.

4.335 mg Sbst.: 6.935 mg CO₂, 1.685 mg H₂O — 5.310 mg Sbst.: 5.110 mg AgBr (Mikro-Carius). — 3.570 mg Sbst.: 4.230 mg AgJ (Zeisel).

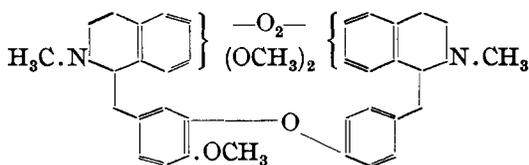
C₁₈H₁₆OBr₃(OCH₃)₃. Ber. C 43.38, H 4.24, Br 41.27, CH₃O 16.02.
Gef. „ 43.63, „ 4.35, „ 40.95, „ 15.64.

298. Heisaburo Kondo und Ichiro Keimatsu: Bemerkung zur Konstitution des Phaeanthins.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Tokio.]
(Eingegangen am 1. Juli 1935.)

Während der Untersuchungen des Cepharanthins und des später entdeckten Iso-tetrandrins (Berbamin-methyläther) aus *Stephania cepharantha* Hayata¹⁾ gelang es uns ganz unerwartet, die Konstitution des Phaeanthins aufzuklären.

Santos ermittelte für das Phaeanthin die Zusammensetzung C₃₇H₃₈O₆N₂ und erteilte ihm die folgende Formel²⁾:



Unsere Analysen und die Methoxyl-Bestimmung des Phaeanthins³⁾ (auch des Phaeanthin-A-methins³⁾) stimmten aber besser mit der Formel C₃₈H₄₂O₆N₂ = C₃₄H₃₀O₂N₂(OCH₃)₄ überein, so daß diese Base wohl mit Tetrandrin und vielleicht auch mit dem Berbamin-methyläther (Iso-tetrandrin)⁴⁾ und Oxy-acanthin-methyläther isomer ist.

Vergleicht man Phaeanthin mit Tetrandrin⁵⁾ (s. die Tabelle), so erkennt man, daß diese beiden Basen optische Antipoden sein müssen:

¹⁾ H. Kondo u. I. Keimatsu, Journ. Pharmac. Soc. Japan **1934**, 629, **1935**, 636, 637. ²⁾ A. C. Santos, B. **65**, 474 [1932].

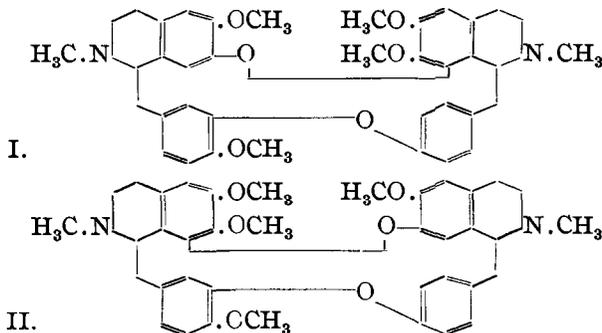
³⁾ Diese kostbaren Präparate wurden uns freundlicherweise von Hrn. Prof. Dr. A. C. Santos zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm zu herzlichstem Dank verpflichtet sind. ⁴⁾ ebenda. ⁵⁾ H. Kondo u. K. Yano, A. **497**, 90 [1932].

	Phaeanthin (Santos) nach H. Kondo u. I. Keimatsu	Tetrandrin nach H. Kondo u. K. Yano
Formel	$C_{38}H_{42}O_6N_2$	$C_{38}H_{42}O_6N_2$
Methoxyl	4	4
Krystallform	Prismen	Nadeln
Schmp.	207—208 ^{0*})	215—217 ⁰
	Mischprobe: bei 202 ⁰ Sintern, dann Wiedererstarren und schließlich Schmelzen bei 242 ⁰ .	
Opt. Drehungsvermögen .	$[\alpha]_D^{20} = -278^0$ in $CHCl_3$ (Santos)	$[\alpha]_D^{20} = +263^0$ in $CHCl_3$
racem. Substanz	Schmp. 252 ⁰ (aus Methanol), $\alpha_D = \pm 0^0$	
Schmp. des α -Methins ($\alpha_D = \pm 0^0$)	168 ^{0**})	172 ⁰
	Mischprobe: 170 ⁰	

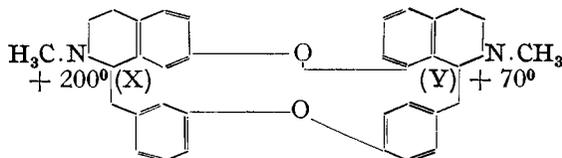
*) Nach Santos (Rev. Filipina Medica y Farmacia **22**, 11; C. **1932**, I 395) ist der Schmp. des Phaeanthins 210⁰; nach unseren Bestimmungen schmilzt das Präparat aber bei 207—208⁰.

***) Santos (ebenda) gibt den Schmp. zu 173⁰ an; wir fanden 168⁰.

Weiterhin stimmt die Absorptionskurve des Phaeanthins mit der des Tetrandrins im großen und ganzen überein⁶⁾. Die Konstitutionsformel des Phaeanthins muß daher entweder I oder II sein⁷⁾:



Bruchhausen⁸⁾ hat in dem Formel-Schema der Tetrandrin-Reihe dem einen Asymmetrie-Zentrum (X) die spezif. Drehung von etwa +200⁰ und dem anderen (Y) von etwa $\pm 70^0$ zuerteilt, und zwar dem des Tetrandrins



⁶⁾ H. Kondo u. I. Keimatsu, Journ. Pharmac. Soc. Japan **1935**, 636, 637.

⁷⁾ v. Bruchhausen, Oberembt u. Feldhaus, A. **507**, 144 [1933].

⁸⁾ v. Bruchhausen, A. **507**, 144 [1933].

+70°, dem des Berbamins —70°, da die spezif. Drehung des Tetrandrins etwa +270° (+263° nach Kondo und Yano), die des Berbamin-methyläthers dagegen etwa +130° (+132° nach Santos, +146° nach Kondo und Keimatsu) beträgt. Beim Phaeanthin, das nunmehr als Antipode des Tetrandrins erkannt wurde, müßte für (X) ebenfalls das optische Drehungsvermögen mit etwa —200° angenommen werden. Da die Alkaloide dieser Reihe zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, müssen also 4 optische Isomere existieren, von denen bis jetzt 3 in der Natur aufgefunden wurden, nämlich das Tetrandrin, das Iso-tetrandrin und das Phaeanthin. Die Isolierung der vierten Base von der spezif. Drehung etwa —130° wird nunmehr bald möglich sein.

Beschreibung der Versuche.

Phaeanthin: Farblose Prismen vom Schmp. 207—208°.

3.176, 3.501 mg Sbst. (bei 110 getrockn.): 8.516, 9.364 mg CO₂, 2.115, 2.190 mg H₂O. — 7.154 mg Sbst.: 11.202 mg AgJ.

C₃₈H₄₂O₆N₂. Ber. C 73.26, H 6.80, (OCH₃)₄ 19.94.
Gef. „ 73.13, 72.95, „ 7.47, 7.40, „ 20.68.

Racemisierung von Phaeanthin mit Tetrandrin: Je 0.03 g Phaeanthin und Tetrandrin wurden zusammen in Methanol gelöst; beim Einengen der Lösung kristallisierte die racemische Base in farblosen Prismen vom Schmp. 252°.

$\alpha_D = \pm 0^\circ$ (1 = 1 mm, 4.820 mg Sbst. in 0.1 ccm CHCl₃).

Methoxyl-Bestimmung des Phaeanthin-A-methins: 4.757 mg Sbst.: 6.714 mg AgJ.

C₃₈H₃₄O₂N₂(OCH₃)₄. Ber. 18.64. Gef. 18.65.

299. Gunther Lock: Über die Abspaltung der Aldehydgruppe als Ameisensäure aus aromatischen Aldehyden, III. Mitteil.: Gemischt-halogen-haltige und Halogen-nitro-benzaldehyde.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]
(Eingegangen am 27. Juni 1935.)

In den früheren Mitteilungen¹⁾ wurden Derivate des Benzaldehydes, welche Chloratome oder Nitrogruppen in verschiedenen Stellungen enthalten, in ihrem Verhalten gegen Kalilauge untersucht. Chloratome verursachen dabei nur in 2.6-Stellung Austritt der Aldehydgruppe als Ameisensäure, während Nitrogruppen nicht nur in 2.6-, sondern auch in 2.4-Stellung diese Reaktion bewirken. Andere Substituenten wurden bisher nur bei Halogenderivaten des *m*-Oxy-benzaldehydes und Veratrumaldehydes geprüft, nämlich bei 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzaldehyd, 2.6-Dibrom-veratrumaldehyd und 2-Chlor-4.6-dibrom-3-oxy-benzaldehyd, die ebenfalls die Formylgruppe mit Ätzalkalien glatt als Ameisensäure abspalten²⁾.

Im folgenden werden di-*ortho*-substituierte Benzaldehyde untersucht, die in 2.6-Stellung Brom- oder Jodatome oder Halogenatom und

¹⁾ B. 66, 1527, 1759 [1933].

²⁾ Monatsh. Chem. 55, 307 [1930], 62, 178 [1933], 64, 341 [1934].