

nisch erstarrte. Die Krystalle wurden abgesaugt und bildeten nach dem Umlösen aus Alkohol farblose Prismen vom Zers.-Pkt. 233°; Ausbeute 0.7 g.

3.382 mg Sbst.: 7.959 mg CO<sub>2</sub>, 1.452 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.9, H 4.9. Gef. C 63.99, H 4.79.

Die Säure ist in verd. Salzsäure, sowie in verd. Natronlauge löslich; sie ließ sich auch aus Wasser umkrystallisieren.

### 2-Methyl-3-acetyl-4-[ $\alpha$ -pyridyl]-pyrrol.

0.7 g Säure wurden im Hochvakuum destilliert. Der Hauptteil ging unter 0.002 mm Druck bei einer Badtemperatur von 200—250° über und erstarrte sogleich krystallinisch. Beim Umlösen aus Essigester wurden prismatische Krystalle vom Schmp. 198° erhalten; Ausbeute 0.4 g.

3.827 mg Sbst.: 10.099 mg CO<sub>2</sub>, 1.945 mg H<sub>2</sub>O. — 3.326 mg Sbst.: 0.394 ccm N (19°, 767 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 72.0, H 6.0, N 14.0. Gef. C 71.98, H 5.70, N 13.98.

Perchlorat: Prismatische Nadeln aus Essigester, Schmp. 171°.

Für die freundliche Leitung von Hrn. Prof. H. Kondo und die Unterstützung der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Naturwissenschaften sind wir zu Dank verpflichtet.

## 309. G. Menschikoff: Über die Alkaloide von *Heliotropium lasiocarpum*, IV. Mitteil.: Abbau des Heliotridans zu einer Pyrrol-Base.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts in Moskau.]  
(Eingegangen am 8. Juli 1935.)

In meiner zweiten Mitteilung<sup>1)</sup> habe ich den Abbau des Heliotrins zu einer gesättigten, sauerstoff-freien Base C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N — dem Heliotridan — beschrieben. Da letzteres eine tertiäre Base ist und keine Methylimidgruppe enthält, so muß ein bicyclisches Ringsystem vorliegen, in welchem der Stickstoff sich im Schnittpunkte beider Ringe befindet. Für eine solche Substanz läßt sich natürlich eine Reihe von Formeln aufstellen, die entweder Kombinationen von zwei Fünfringen, oder solche von einem Fünf- mit einem Sechsring, oder schließlich von zwei Sechsringen aufweisen. Um für die Frage nach der Natur dieser Ringe Anhaltspunkte zu gewinnen, habe ich folgenden Weg eingeschlagen: Im Heliotridan, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N, sollte einer der beiden Ringe nach Hofmann aufgespalten, die entstandene Doppelbindung hydriert und das so erhaltene Dihydro-*des-N*-methyl-heliotridan der katalytischen Dehydrierung unterworfen werden. Bekanntlich lassen sich die *N*-substituierten Pyrrolidin-Derivate auf diese Weise glatt dehydrieren. So hat J. P. Wibaut<sup>2)</sup> Nicotin in Nicotyrin übergeführt. Andererseits haben Zelinsky<sup>3)</sup> und Ehrenstein<sup>4)</sup> gezeigt, daß *N*-Alkyl-pyrrolidine sich ohne jede Ringveränderung dehydrieren lassen. Dagegen ist bei einem *N*-Methyl-piperidin-Derivat eine derartige Dehydrierung nicht möglich. Aus dem Verhalten des Dihydro-*des-N*-methyl-heliotridans bei der katalyti-

<sup>1)</sup> B. 66, 875 [1933].    <sup>2)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47, 935 [1928].

<sup>3)</sup> B. 62, 2589 [1929].    <sup>4)</sup> B. 64, 1137 [1931].

schen Dehydrierung konnte also auf die Natur des einen der beiden Ringe geschlossen werden. Der Hofmannsche Abbau des Heliotridans verläuft glatt und anscheinend in einer einzigen Richtung, wenigstens konnte ich als Reaktionsprodukt lediglich eine homogene *des*-Methyl-Base erhalten, deren Pikrat bei 118.5—120° schmolz. Das beim Hofmannschen Abbau entstandene Öl siedete in ziemlich weiten Grenzen (51—64°, 12 mm), was sich, aller Wahrscheinlichkeit nach, durch die leichte Polymerisierbarkeit des ungereinigten *des*-*N*-Methyl-heliotridans erklärt. Letzteres trübt sich nämlich beim Stehen ziemlich rasch und scheidet ein dickes, gelbes Öl ab; ebenso rasch trüben sich auch seine ätherischen Lösungen. Diese Neigung der *des*-Methyl-Base zur Polymerisation ist durch die in der Rohbase vorhandenen Verunreinigungen bedingt, da die über das Pikrat gereinigte Substanz selbst bei monate-langem Stehen vollkommen klar bleibt und ihren Siedepunkt nicht ändert. Die Hydrierung des *des*-*N*-Methyl-heliotridans nach Adams geht leicht vonstatten, wobei ein Molekül der Base zwei Atome Wasserstoff aufnimmt und eine gesättigte Base  $C_9H_{19}N$  entsteht. Das so erhaltene Dihydro-*des*-*N*-methyl-heliotridan wurde durch Leiten über einen Palladium-Asbest-Katalysator bei 270—275° dehydriert; die Reaktion verlief ganz glatt. Aus der abgespaltenen Wasserstoff-Menge ließ sich der Schluß ziehen, daß die Reaktion unter Abspaltung von 4 Atomen Wasserstoff je Molekül der Base verlaufen war. Das Reaktionsprodukt, ein farbloses, beim Stehen sich bald rot färbendes Öl, besaß die Zusammensetzung  $C_9H_{16}N$ , zeigte schwach ausgeprägte basische Eigenschaften und gab stark positive Reaktionen auf Pyrrol. Aus diesen Resultaten läßt sich also der Schluß ziehen, daß das Ringsystem des Heliotridans sicher einen Pyrrolidinring enthält. Über die Natur des zweiten Ringes lassen sich zurzeit noch keine positiven Angaben machen, und es wird noch weiterer Studien bedürfen, um diese Frage zu klären.

### Beschreibung der Versuche.

#### *des*-*N*-Methyl-heliotridan.

40 g Jodmethylat des Heliotridans<sup>5)</sup> wurden in 200 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit Silberoxyd (aus 27 g Silbernitrat) versetzt. Nach 24-stdg. Stehen wurde die Lösung vom Silberjodid abfiltriert und auf dem Wasserbade im Vakuum (20 mm) eingedampft. Sobald alles Wasser abdestilliert war, begann ein farbloses, in Wasser unlösliches Öl überzugehen. Die Reaktion ging bei der Temperatur des siedenden Wasserbades vor sich. Das übergegangene Öl wurde mit Äther aufgenommen und dieser mit Natriumsulfat getrocknet (dabei trübte sich die Lösung bald). Der Äther wurde unter Benutzung eines Dephlegmators abdestilliert und das zurückgebliebene Öl im Vakuum destilliert. Hierbei wurden zwei Fraktionen: 51—56° (12 mm) . . . 14.9 g und 56—64° (12 mm) . . . 1.8 g gesammelt. Im Kolben blieb ungefähr 1 g Harz zurück. Von den beiden Fraktionen wurden in alkohol. Lösung, unter gleichen Verhältnissen, die Pikrate dargestellt, die sich als identisch erwiesen. Vor dem Umkrystallisieren schmolzen sie bei 117—119°.

<sup>5)</sup> Die in meiner zweiten Mitteilung angegebene Verkohlungs-Temperatur des Jodmethylats (240—250°) muß für das reine, frisch dargestellte Produkt geändert werden; beim raschen Erhitzen verändert sich das Jodmethylat bis 300° nicht, und erst bei noch höherer Temperatur färbt es sich dunkel und verkohlt, ohne zu schmelzen.

während nach 1-maligem Umlösen aus Alkohol der Schmp. auf 118.5—120° stieg und bei weiterem Umkrystallisieren keine Erhöhung mehr zeigte. Aus den Mutterlaugen ließen sich, nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum, Pikrate isolieren, die nach dem Umkrystallisieren ebenfalls bei 118.5—120° schmolzen. Aus beiden Fraktionen wurden insgesamt 36 g Salz vom Schmp. 118.5—120° erhalten.

Das Pikrat des *des-N*-Methyl-heliotridans krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Plättchen, die sich leicht in Alkohol und viel schwerer in Wasser lösen.

3.451 mg Subst.: 0.488 ccm N (31°, 749 mm).

$C_9H_{17}N$ ,  $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ . Ber. N 15.22. Gef. N 15.09.

Die freie Base wurde aus dem Pikrat mittels eines geringen Überschusses an 2-*n*. Natronlauge abgeschieden; dann wurde mit Wasserdampf destilliert und das übergegangene Öl ausgeäthert. Nach dem Trocknen wurde der Äther unter Verwendung eines Dephlegmators abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert. Bis auf ein paar Tropfen Vorlauf ging alles bei 162.5—163° über. Aus 36 g Pikrat wurden 12.4 g Base gewonnen.

$[\alpha]_D = -36^\circ$  (ohne Lösungsmittel,  $l = 0.2$ ).

0.1449, 0.1330 g Subst.: 0.4109, 0.3763 g  $CO_2$ , 0.1619, 0.1457 g  $H_2O$ .

$C_9H_{17}N$ . Ber. C 77.59, H 12.32.

Gef. „, 77.32, 77.14, „, 12.49, 12.26.

Das *des-N*-Methyl-heliotridan ist eine farblose Flüssigkeit von ausgeprägt basischem Geruch, die in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser aber unlöslich ist.

#### Hydrierung des *des-N*-Methyl-heliotridans nach Adams.

10 g der Base wurden in 50 ccm Methanol gelöst, 2-*n*. Salzsäure bis zur kongo-sauren Reaktion und der Katalysator (aus 1 g  $H_2PtCl_6$ ) zugesetzt; dann wurde die Lösung unter geringem Überdruck in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. In 3 Stdn. wurden ungefähr 1.7 l Wasserstoff verbraucht; worauf die Absorption zum Stillstand kam. Nach dem Abfiltrieren des Platins wurde das Methanol abdestilliert, der Rückstand mit 30-proz. Natronlauge behandelt, das abgeschiedene Öl mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Ätzkali getrocknet, der Äther unter Verwendung eines Dephlegmators abgetrieben und das zurückgebliebene Öl bei gewöhnlichem Druck destilliert. So wurden 9 g eines farblosen Öls von stark basischem Geruch erhalten; Sdp. 165—165.5°.

$[\alpha]_D = -1.5^\circ$  (ohne Lösungsmittel,  $l = 0.2$ ).

0.1141, 0.0842 g Subst.: 0.3207, 0.2360 g  $CO_2$ , 0.1379, 0.1021 g  $H_2O$ .

$C_9H_{19}N$ . Ber. C 76.49, H 13.56.

Gef. „, 76.63, 76.43, „, 13.52, 13.56.

Dihydro-*des-N*-methyl-heliotridan ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, doch in Wasser unlöslich.

Jodmethylat: 1 g Dihydro-*des*-methyl-Base wurde in 7 g trockenem Aceton gelöst und nach dem Zusatz von 1.5 g Jodmethyl am Rückflußkühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht (30 Min.). Nach dem Abkühlen fiel das Jodmethylat in Form kleiner, weißer Nadeln aus, die in Wasser und Alkohol gut löslich waren und nach dem Umkrystallisieren

aus Aceton bei 137—138° zu einer trüben Flüssigkeit schmolzen, die bei 144° ganz klar wurde.

0.2436 g Sbst.: 8.65 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N, CH<sub>3</sub>J. Ber. J 44.83. Gef. J 45.02.

Das Pikrat erhält man durch Vermischen der alkohol. Lösungen von Dihydro-*des-N*-methyl-heliotridan und Pikrinsäure. Aus Alkohol gelbe, flache Nadeln, gut löslich in Alkohol, viel schwerer in Wasser, Schmp. 125—126°.

3.454 mg Sbst.: 0.467 ccm N (22°, 752 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ber. N 15.14. Gef. N 15.20.

Dehydrierung des Dihydro-*des-N*-methyl-heliotridans.

Die Substanz wurde bei 270—275° in einer Wasserstoff-Atmosphäre über einen Palladium-Asbest-Katalysator mit einer Geschwindigkeit von 3—4 Tropfen in der Minute geleitet. Da sich schon nach 1-maligem Überleiten ungefähr 85% der für 4 Atome je Molekül berechneten Wasserstoff-Menge abgeschieden hatten und ein neuerliches Erhitzen der Substanz unerwünscht erschien, so wurde das hydrierte Produkt ohne weiteres vom nicht-hydrierten auf Grund des verschieden stark ausgeprägten Basen-Charakters getrennt. Zu diesem Zweck wurde das übergegangene, etwas gelbe Öl unter gutem Schütteln mit 2-n. Salzsäure behandelt, bis stark saure Reaktion auf Lackmus auftrat. Das ungelöst gebliebene Öl wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumcarbonat und dem Abdestillieren des Äthers wurde das zurückgebliebene Öl im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge ging bei 78—82° (12 mm) über. Beim nochmaligen Destillieren unter gewöhnlichem Druck ging die Verbindung bei 189—191° in Form eines farblosen, leicht beweglichen Öls über, das einen ausgesprochen unangenehmen Geruch besaß. Aus 5 g Dihydro-*des-N*-methyl-heliotridan wurden 3.1 g dehydriertes Produkt erhalten und außerdem 0.4 g Ausgangs-Base aus der salzsauren Lösung zurückgewonnen.

0.1230, 0.1052 g Sbst.: 0.3551, 0.3032 g CO<sub>2</sub>, 0.1242, 0.1053 g H<sub>2</sub>O. — 3.106 mg Sbst.: 0.276 ccm N (20°, 756 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 78.72, H 11.04, N 10.22.

Gef. „ 78.73, 78.60, „ 11.30, 11.20, „ 10.13.

Die so erhaltene, optisch inaktive Pyrrol-Base ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, aber unlöslich in Wasser; sie färbt den mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspan intensiv rot.

### 310. Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LV. Mitteil.: Über Endocrocin, ein neues Oxy-anthrachinon-Derivat.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 10. Juli 1935.)

Wie die Depside und Depsidone, bilden auch die Oxy-anthrachinone wichtige Stoffwechsel-Produkte der Flechten. Ihr Vorkommen in den Flechten verrät sich dadurch, daß das Gewebe, in welchem sie sich abgelagert haben, gelb, orange, rot oder braun gefärbt ist und auf Alkali-Zusatz purpurrote bis blau-violette Färbungen gibt. Von diesen Stoffen ist nur das Parietin