

Krystalle aus (0.9 g). Nach 2-maligem Umlösen aus Eisessig bildete die Substanz hellgelbe Nadeln vom Schmp. 208—209°; sie war identisch mit einer authentischen Probe von 2.3-Dimethyl-anthrachinon, die bei derselben Temperatur schmolz. Dieses Anthrachinon wurde ebenfalls aus 2-Methoxy-naphthochinon-(1.4) nach demselben Verfahren gewonnen, nur wurde das Erhitzen 66 Stdn. fortgesetzt. Ausbeute 80% d. Th. Unter denselben Versuchs-Bedingungen wurde Iso-naphthazarin unverändert wiedergewonnen.

Cambridge, Massachusetts, 12. Juni 1935.

345. W. Treibs: Konstitutions-Aufklärung einiger Sesquiterpene durch starken oxydativen Abbau, II. Mitteil.: α -Gurjunen und Gurjun-Azulen.

(Eingegangen am 26. Juli 1935.)

Das Gurjun-Balsamöl, auch ostindisches Copaiva-Balsamöl genannt, wird aus dem Balsam (wood oil) verschiedener indischer Dipterocarpus-Arten gewonnen. Es besteht, abgesehen von sehr geringen Mengen von Sesquiterpen-alkoholen, ausschließlich aus 2 tricyclischen Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}$ ¹⁾: dem linksdrehenden α - oder Tricyclen-Gurjunen (I), das in reinem Zustand noch nicht gewonnen wurde und dann nach Semmler die optische Drehung $\alpha_D = -110^\circ$ zeigen dürfte, und dem rechtsdrehenden β - oder Tricyclo-Gurjunen (II), das dem Cedren-Typus entspricht und dessen Drehung $\alpha_D = +74.5^\circ$ beträgt. Während I gegen Oxydationsmittel ziemlich unbeständig ist, wird II schwierig angegriffen und in das ebenfalls sehr beständige Gurjunen-ke-ton (III), $C_{15}H_{22}O$, wahrscheinlich ein α, β -ungesättigtes Keton, übergeführt. Aus Gurjunen-Gemischen wird durch Dehydrierung mittels Schwefels²⁾ oder Selens in flüssiger, oder mittels feinverteilten Nickels³⁾ in dampfförmiger Phase ein Azulen (IV), $C_{15}H_{18}$, erhalten, als dessen Muttersubstanz das α -Gurjunen (I) anzusehen ist. Beide tricyclische Sesquiterpene I und II bilden nach Deussen⁴⁾ das gleiche Hydrochlorid, aus dem ein bicyclisches Isomeres regeneriert wurde. Die verschiedenen Farbreaktionen des Roh-gurjunens werden durch den Gehalt an α -Gurjunen verursacht. Bei der Dehydrierung mittels Schwefels²⁾ werden weder aus den beiden Sesquiterpenen, noch aus dem Regenerat ihres Hydrochlorids pikrat-bildende Naphthalin-Kohlenwasserstoffe erhalten.

Für die Untersuchungen standen 2 Gurjun-Balsamöle zur Verfügung. In dem einen, dessen Drehung $\alpha_D = -75^\circ$ einen Gehalt von 70—75% an α -Gurjunen errechnen ließ, konnte dieser durch fraktionierte Vakuum-Destillation bis etwa 90% ($\alpha_D = -90^\circ$) gesteigert werden. Aus dem anderen, das zu etwa 65%, entsprechend einer Drehung $\alpha_D = +12^\circ$, aus β -Gurjunen bestand, wurde letzteres durch Oxydation des α -Isomeren nach Semmler¹⁾ gewonnen. Eine teilweise Trennung gelang auch durch fraktionierten Auszug mittels Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, in denen das β -Isomere größere Lös-

1) Semmler, Spornitz u. Jakobowitz, B. 47, 1029, 1141 [1914].

2) Ruzicka, Pontalti u. Balas, Helv. chim. Acta 6, 863 [1923].

3) Herzenberg u. Ruhemann, B. 58, 2249 [1925].

4) Deussen u. Philipp, A. 374, 105 [1910].

lichkeit zeigte als die α -Verbindung. Am Kohlenwasserstoff-Gemisch des sog. natürlichen Cedrens wurde das gleiche Verhalten, wenn auch in schwächerem Maße, festgestellt. Die bereits von Semmler ausgeführte katalytische Reduktion mittels Platins wurde zu Vergleichs-Zwecken wiederholt und führte lediglich zu Dihydriden $C_{15}H_{26}$, dem α - und dem β -Gurjunan. Deren physikalische Konstanten beweisen zweifellos, daß beide Sesquiterpene verschiedenen Ringsystemen angehören.

Durch Erhitzen auf 330° hatte Semmler⁵⁾ aus α -Gurjunen ein Gemisch von Azulen und einem nicht näher bestimmten Terpen, aus β -Gurjunen aber einwandfrei Terpinen erhalten. Beim wiederholten Leiten über einen Nickel-Katalysator⁶⁾ entstand aus α -Gurjunen sehr wenig, aus β -Gurjunen dagegen ziemlich reichlich *p*-Cymol, was für die Verwandtschaft des β -Isomeren mit Cedren spricht.

Als unrichtig erwies sich die Annahme von Deussen und Philipp⁴⁾, daß beide tricyclischen Gurjunene durch HCl in das gleiche Hydrochlorid übergeführt würden, und daß letzteres durch HCl-Abspaltung einen bicyclischen Kohlenwasserstoff gäbe. Regenerate aus HCl-Anlagerungsprodukten des α -Gurjunens (I) ($\alpha_D = -90^{\circ}$) zeigten die gleiche Dichte und Brechung wie der Ausgangskörper, aber ganz verschiedene optische Drehung, je nach der Temperatur bei der Entstehung des Hydrochlorids. Wurde gekühlt, so trat am Regenerat Linksdrehung ($\alpha_D = -19^{\circ}$), bei ungenügender Kühlung aber Rechtsdrehung auf ($\alpha_D = +22^{\circ}$). Hydrierung mittels Palladiums führte lediglich zum Dihydrid, $C_{15}H_{26}$ ($\alpha_D = -22^{\circ}$), das in seinen Eigenschaften mit dem durch Hydrierung des α -Gurjunens dargestellten α -Gurjunan übereinstimmte. Bei der Anlagerung und darauffolgenden Abspaltung von Salzsäure findet demnach keine Ringsprengung und Bildung einer neuen, sondern höchstens Verlagerung der vorhandenen Doppelbindung statt. Völlig anders verhält sich das β -Gurjunen (II) bei der Einwirkung von Salzsäure. Ein Hydrochlorid wird nicht erhalten, jedoch tritt Isomerisierung ein, die durch starke Zunahme der Brechung und Umschlag der Drehung von $\alpha_D = +75^{\circ}$ in $\alpha_D = -36^{\circ}$ in Erscheinung tritt. Dieses Iso- β -gurjunen (V) wurde durch Hydrierung in ein Tetrahydrid, $C_{15}H_{28}$, übergeführt. Aus dem tricyclischen Sesquiterpen II mit einer Doppelbindung ist also ein bicyclisches (V) mit 2 Doppelbindungen entstanden. Als Zwischenprodukt ist ein instabiles Hydrochlorid anzunehmen.

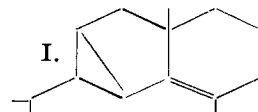
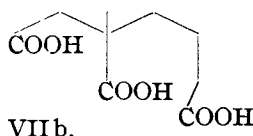
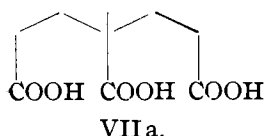
Unter der Einwirkung heißen, schwefelsäure-haltigen Eisessigs gelang die Isomerisierung des tricyclischen zum bicyclischen System auch beim α -Gurjunen (I). Das Iso- α -gurjunen (VI) zeigt starke Linksdrehung ($\alpha_D = -135^{\circ}$). Ebenso wenig wie das β -Gurjunen (II) und sein Isomeres V lagert es Salzsäure an. Sein Übergang in ein Tetrahydrid $C_{15}H_{28}$ beweist das Vorhandensein zweier Doppelbindungen, deren konjugierte Lage zueinander durch das starke Inkrement der Mol.-Refraktion und durch die Fähigkeit, sich durch Natrium und Alkohol reduzieren zu lassen,argetan wird.

Da beim Angriff heißer wäßriger Permanganat-Lösung aus α -Gurjunen (I) neben Oxalsäure stets Essigsäure entsteht, so muß mindestens eine Methyl-Seitenkette vorhanden sein. Dagegen wurde nie Formaldehyd oder Aceton festgestellt. Starke Oxydation mittels Kaliumpermanganats,

⁵⁾ B. 47, 2257 [1914].

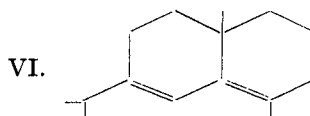
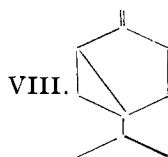
⁶⁾ W. Treibs, B. 68, 1041 [1935].

zunächst in Aceton-Lösung, zwecks Überführung in lauge-lösliche Produkte, dann in heißer wäßriger Lösung, um wasser-lösliche Säuren zu erhalten, ergab keine Dimethyl-malonsäure wie beim Cedren⁶⁾, sondern neben Oxalsäure viel Bernsteinsäure. Die Gruppierung $\text{CH}_3-\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ist demnach im α -Gurjunen nicht vorhanden. Starker Abbau mittels KMnO_4 in Aceton-Lösung, gefolgt von langandauernder Einwirkung heißer verd. Salpetersäure, führte neben Bernsteinsäure zu einer flüssigen Tricarbonsäure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ (VII), die über ihren Trimethylester leicht rein erhalten werden konnte. Sie unterschied sich durch das Verhalten dieses Esters bei der Verseifung und durch die Löslichkeits-Verhältnisse einiger Salze von der isomeren, aus Cedren bei der gleichen Abwandlung erhaltenen Camphoronsäure. Heiße n_{10} -alkohol. KOH verseifte nur 2 Estergruppen vollständig: Die 3. blieb auch bei langer Einwirkung unangegriffen und wurde erst durch n -alkohol. Lauge verseift. Demnach haben 2 COOH-Gruppen sekundären, die 3., da die Möglichkeit eines tertiären Carboxyls bei einem derartig starken oxydativen Abbau, wie früher⁶⁾ dargetan, ausscheiden dürfte, quartären Charakter. Für die Tricarbonsäure VII kommen also nur 2 Konstitutionsformeln VIIa oder VIIb in Frage, die in der Gruppierung so wiedergegeben sind, wie es der Lage der C-Atome im α -Gurjunen entspricht. Beim gleichartigen Abbau



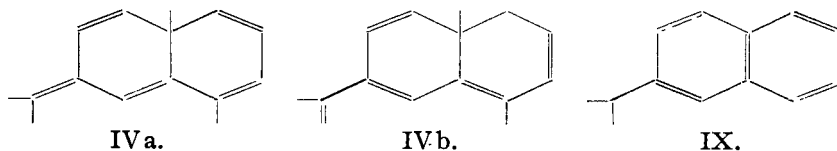
des Regenerates aus dem Hydrochlorid des α -Gurjunens (I) und ebenfalls des Iso- α -gurjunens (VI) wurde die gleiche Tricarbonsäure VII erhalten, wodurch bewiesen ist, daß dieser Teil des Moleküls durch die Isomerisierung nicht verändert wird.

Alle geschilderten Ergebnisse werden am besten durch die Strukturformel I des α -Gurjunens wiedergegeben, die auch das starke Inkrement der Molrefraktion erklärt. Semmler¹⁾ sprach bereits die Vermutung aus, daß letzteres durch die Lage der Doppelbindung in nächster Nähe eines Rings (wahrscheinlich eines Dreirings), ähnlich wie beim Sabinen (VIII), verursacht sei. Gegen obige Formel spricht die Beständigkeit des Sesquiterpens gegenüber Salzsäure. Doch führt, da ein Fünfring nicht in Frage kommt, die Annahme eines Vierrings zu unwahrscheinlichen Formeln. Dem Iso- α -gurjunen kommt zweifellos die Struktur VI zu.



Die Entstehung des Gurjun-Azulens (IV) aus dem α -Gurjunen durch Dehydrierung läßt sich, ehe weitere Untersuchungen über azulen-bildende

Sesquiterpene abgeschlossen sind, zunächst am besten durch die Formeln IV a oder IV b erklären.



Nach den grundsätzlichen Feststellungen von Ruzicka⁷⁾ über die Dehydrierung von Sesquiterpenen wäre bei der Dehydrierung des α -Gurjunens und des Iso- α -gurjunens auf Grund obiger Formeln der Naphthalin-Kohlenwasserstoff Eudalin (IX) zu erwarten. Doch geht nach Komppa⁸⁾ das Sesquiterpen Ledum $C_{15}H_{24}$, das aus dem Ledum-Campher durch Dehydratisierung erhalten wird, bei der Dehydrierung mittels Selen nach Diels sowohl in Cadalin wie in ein Azulen über. Beide Körperklassen müssen also sehr nahe miteinander verwandt sein, welchem Umstand die obigen Formeln des Gurjun-Azuleus Rechnung tragen. Vielleicht ist die Lage der ersten vorhandenen oder neugebildeten Doppelbindungen dafür bestimmend, ob sich bei der Dehydrierung des Sesquiterpens ein Naphthalin-Kohlenwasserstoff (Cadalin oder Eudalin) oder ein entsprechend gebautes Azulen bildet.

Gleichartige Untersuchungen über das β -Gurjunen und über azulenbildende Sesquiterpene sind im Gange.

Beschreibung der Versuche.

Die beiden Gurjun-Balsamöle zeigten folgende Konstanten:

I. $d^{20} = 0.921$; $n_D = 1.5018$; $\alpha_D = -71.6^\circ$, II. $d^{20} = 0.939$; $n_D = 1.5030$; $\alpha_D = +10.4^\circ$.

Aus I wurde durch fraktionierte Destillation bei 20 mm Druck das α -Gurjunen angereichert: $d^{20} = 0.919$; $n_D = 1.501$; $\alpha_D = -90^\circ$; Aus II wurde durch Oxydation nach Semmler¹⁾ das β -Gurjunen gewonnen: $d^{20} = 0.9321$; $n_D = 1.5022$; $\alpha_D = +70.5^\circ$.

α - und β -Gurjunan, $C_{15}H_{26}$.

Je 10 g α - bzw. β -Gurjunen mit je 3 g Palladium-Mohr in je 50 ccm Eisessig nahmen je 1 Mol. Wasserstoff pro Mol. Sesquiterpen auf. Beim α -Kohlenwasserstoff erfolgte die Absorption schneller.

I) α -Gurjunan: $d^{20} = 0.8977$; $n_D = 1.4897$; $\alpha_D = -18^\circ$. (Semmler fand für α -Gurjunen-dihydrid: $d^{20} = 0.90$; $n_D = 1.492$.)

II) β -Gurjunan: $d^{20} = 0.9172$; $n_D = 1.4922$; $\alpha_D = -42^\circ$. (β -Gurjunen-dihydrid nach Semmler: $d^{20} = 0.9285$; $n_D = 1.4975$; $\alpha_D = -37.5^\circ$.)

2.765 mg Sbst.: 8.85 mg CO_2 , 3.14 mg H_2O .

$C_{15}H_{26}$. Ber. C 87.4, H 12.6. Gef. C 87.3, H 12.71.

⁷⁾ vergl. Gildemeister, Die ätherischen Öle I, 370 [1928].

⁸⁾ Bericht von Schimmel & Co. 1934, 135.

α -Gurjunen-Hydrochlorid.

25 ccm α -Gurjunen wurden zusammen mit 50 ccm Eisessig mit HCl gesättigt. Bei Eis-Kühlung erfolgte keine Anlagerung, wohl aber bei Wasser-Kühlung. Ohne Kühlung trat starke Erwärmung ein. Das Hydrochlorid ist eine sehr beständige Flüssigkeit ($d^{20} = 1.029$), die bei 20 mm fast unzer- setzt von 165—170° siedet und bei wiederholtem Destillieren in die Kompo- nenten gespalten wird.

Die Regenerierung wurde mittels heißer alkohol. KOH vorgenommen und der erhaltene Kohlenwasserstoff über Natrium im Vakuum destilliert: $d^{20} = 0.919$; $n_D = 1.502$; $\alpha_D = -19^\circ$. Wurde bei Herstellung des Hydro- chlorids ungenügend gekühlt, so betrug die Drehung des regenerierten Sesqui- terpens $\alpha_D = +22^\circ$.

Bei der Hydrierung mit Palladium-Mohr nahm das Regenerat nur 1 Mol H_2 auf unter Übergang in das Dihydrid: $d^{20} = 0.892$; $n_D = 1.4875$; $\alpha_D = -20^\circ$.

2.792 mg Sbst.: 8.94 mg CO_2 , 3.21 mg H_2O .

$C_{15}H_{26}$. Ber. C 87.4, H 12.6. Gef. C 87.33, H 12.86.

Iso- β -gurjunen (V) und sein Tetrahydrid $C_{15}H_{28}$.

25 g β -Gurjunen wurden zusammen mit 50 ccm Eisessig unter Wasser- Kühlung mit HCl gesättigt. Das Reaktionsprodukt zeigte keine merkliche Gewichts-Zunahme und wurde über Natrium destilliert: $d^{20} = 0.9313$; $n_D = 1.5109$; $\alpha_D = -36^\circ$. Wurde nicht gekühlt, so betrug $\alpha_D = -28^\circ$. Bei der Hydrierung mit Palladium-Mohr ging das Iso- β -gurjunen unter Aufnahme von 2 Mol H_2 in das Tetrahydrid $C_{15}H_{28}$ über: $d^{20} = 0.9046$; $n_D = 1.4870$; $\alpha_D = -15^\circ$.

2.765 mg Sbst.: 8.78 mg CO_2 , 3.27 mg H_2O .

$C_{15}H_{28}$. Ber. C 86.5, H 13.5. Gef. C 86.6, H 13.4.

Iso- α -gurjunen (VI) und sein Tetrahydrid $C_{15}H_{28}$.

100 ccm des α -gurjunen-reichen Öles I wurden mit einer Mischung von 150 ccm Eisessig und 10 ccm konz. Schwefelsäure unter häufigem Schütteln 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Bei vorsichtigem Erwärmen erfolgte keine SO_2 -Entwicklung. Der Kohlenwasserstoff wurde von harzigen dimeren Polymerisations-Produkten durch Wasserdampf-Destillation getrennt und über Natrium im Vakuum destilliert: $d^{20} = 0.9109$; $n_D = 1.5101$; $\alpha_D = -135^\circ$. Mol.-Refr. $\left[\frac{M}{d}\right]_D$ Ber. 66.13; gef. 66.98. Das Iso- α -gurjunen lagerte HCl nicht an. Bei der Dehydrierung mit Selen ergab es keinen Naphthalin-Kohlenwasserstoff, sondern wie der Ausgangskörper Azulen. Hydrierung mittels Palladium-Mohrs führte zum Tetrahydrid $C_{15}H_{28}$; $d^{20} = 0.875$; $n_D = 1.4765$; $\alpha_D = -10^\circ$.

0.1235 g Sbst.: 0.3930 g CO_2 , 0.1475 g H_2O .

$C_{15}H_{28}$. Gef. C 86.81, H 13.36. Ber. C 86.5, H 13.5.

Bei 2-maliger Reduktion von 15 g Kohlenwasserstoff mit je 25 g Natrium in der siedenden Lösung von je 150 ccm Methanol wurde folgendes Produkt erhalten: $d^{20} = 0.902$; $n_D = 1.503$; $\alpha_D = -128^\circ$.

Die Aufspaltung des β -Gurjunens zum *p*-Cymol wurde wie beim Cedren⁶⁾ ausgeführt.

Abbau des α -Gurjunens (I) zur Tricarbonensäure $C_9H_{14}O_8$ (VII).

Der Abbau wurde wie am Cedren vorgenommen. Je 1 Tl. des α -gurjunenreichen Öls wurden in 3 Tln. Aceton, das 10% Wasser enthielt, mit feingepulvertem $KMnO_4$ oxydiert, wobei mit Wasser gekühlt wurde. 1 g α -Gurjunen benötigte zur Überführung in lauge-lösliche Produkte etwa 5 g Permanganat. Die freien Säuren wurden in Eisessig mit heißer verd. Salpetersäure bis zur Löslichkeit in Wasser abgebaut. Die Reaktions-Lösung war, ebenso wie bei der gleichartigen Oxydation aller bisher untersuchten azulen-bildenden Sesquiterpene, anfangs tiefbraun, hellte sich aber schnell auf. Der Abbau erfolgte erheblich schneller als beim Cedren. Die Trennung der Säuren wurde über die Methyl ester vorgenommen, die aus den Silbersalzen und Jodmethyl erhalten wurden, und zwar durch fraktionierte Destillation bei 20 mm Druck. Die niedrig siedenden Anteile bestanden überwiegend aus Bernsteinsäure-ester. Die freie Säure wurde durch ihre Reaktionen, ihren Schmelzpunkt und den Misch-Schmelzpunkt mit einem Vergleichs-Präparat identifiziert. Die Fraktion vom Sdp.₂₀ 150—180° wurde zur Entfernung leicht verseifbarer Anteile mit wäßriger Lauge erwärmt und siedete dann von 165—167° (20 mm). Wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Ester-Geruch: $d^{20} = 1.148$; $n_D = 1.4435$; $\alpha_D = 0^\circ$.

0.4690 g Ester wurden mit 10 ccm *n*-alkohol. KOH 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und mit 9.2 ccm $n/2$ - SO_4H_2 zurücktitriert (Indicator Phenol-phthalein). Verbrauch 5.4 ccm *n*-KOH.

0.352 g wurden mit 75 ccm $n/10$ -alkohol. KOH 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und mit 9.6 ccm $n/2$ - SO_4H_2 zurücktitriert (Indicator Phenol-phthalein). Verbrauch 2.7 ccm *n*-KOH. — 2.902 mg Sbst: 5.90 mg CO_2 , 2.02 mg H_2O .

Trimethylester $C_{12}H_{20}O_6$.

| | | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|-------|-----------------------------|------|
| Ber. C 55.4, H 7.7, Äquiv.-Gew. | $\frac{C_{12}H_{20}O_6}{3}$ | 86.7, | $\frac{C_{12}H_{20}O_6}{2}$ | 130. |
| Gef. „ 55.5, „ 7.8, „ „ | | 87.0, | 130.4. | |

346. Heisaburo Kondo und Shojiro Uyeo: Über das 6.7-Methylendioxy-N-methyl-phenanthridon als Abbauprodukt des Lycorins (IX. Mitteil. über Lycoris-Alkaloide).

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

(Eingegangen am 7. August 1935.)

E. Späth und L. Kahovec¹⁾ haben in ihrer interessanten Mitteilung über die Konstitution des Tazettins²⁾ als Grundskelett des Alkaloides das Phenanthridin erkannt, das sie aus dem Zinkstaub-Destillationsprodukt isolierten. Diese Arbeit veranlaßte uns zu prüfen, ob das Lycorin das gleiche Grundskelett enthält, weil die Abbau-Versuche uns schon aus phylogenetischen Gründen darauf hinwiesen, daß es einem Chinolin-Isochinolin-Ringsystem

¹⁾ B. 57, 1501 [1934].

²⁾ Das Tazettin besitzt in seinen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit der Base VIII aus *Lycoris radiata*. Einer Bitte des Hrn. Prof. E. Späth entsprechend, habe ich ihm im letzten Herbst eine Probe der Base VIII zur Verfügung gestellt; da ich jedoch bis jetzt keine Nachricht über die Identität der beiden Basen erhalten habe, kann wohl von einer Identität des Tazettins mit dem Lycorin nicht mehr die Rede sein.

H. Kondo.