

150 ccm Eisessig ließen wir zutropfen zu einer Suspension von 2 g Palladium-Mohr in 70 ccm Eisessig. Die Hydrierung wurde unterbrochen, als pro Mol Cyanhydrin 4 Atome Wasserstoff verbraucht worden waren. Die Aufarbeitung erfolgte in der gleichen Weise wie bei den vorangegangenen Versuchen. Ergebnis: 3 g  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-äthylamin vom Schmp. 110°. Der Schmelzpunkt änderte sich nicht durch Umkrystallisieren aus Benzol. Die Ausbeute betrug 45% d. Th.

6.78 mg Sbst.: 0.397 ccm N (20°, 756 mm). — 6.68 mg Sbst.: 0.405 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{11}H_{17}O_3N$  (211). Ber. N 6.63. Gef. N 6.78, 6.88.

Das aus Wasser umkrystallisierte Pikrat desamins schmolz bei 161°, das aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkrystallisierte Chlorhydrat bei 176°. Das gleichfalls dargestellte Amid der Homo-veratrum-säure änderte seinen Schmp. von 107° beim Umkrystallisieren aus Benzol nicht.

6.21 mg Sbst.: 0.194 ccm N (18°, 761 mm). — 5.09 mg Sbst.: 0.157 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{21}H_{27}O_6N$  (389). Ber. N 3.60. Gef. N 3.67, 3.62.

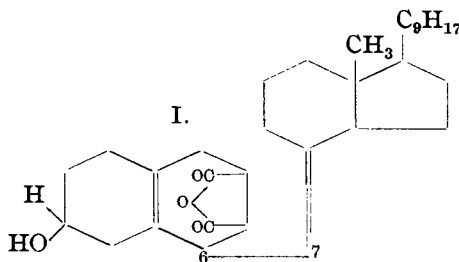
Das bei der Hydrierung gebildete  $\beta$ -[3-Methoxy-4-äthoxy-phenyl]-äthylamin ergab nach der Reinigung durch Wasserdampf-Destillation 1 g reines Amin vom Sdp.<sub>10</sub> 155°. Ausbeute: 16% d. Th. Zur Identifizierung wurde das Pikrat dargestellt. Es schmolz entsprechend den Angaben der Literatur<sup>17)</sup> bei 182°.

#### 440. W. Thiele und G. Trautmann: Über die Einwirkung von Selen auf einige Säure-anhydride.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1935.)

Bei der Selen-Dehydrierung zweier isomerer Vitamin-Maleinsäure-Addukte erhielten Windaus und Thiele<sup>1)</sup> einen Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{12}$ , den sie als 2.3-Dimethyl-naphthalin identifizierten. Die Bildung eines solchen Kohlenwasserstoffs aus dem Vitamin-Maleinsäure-anhydrid (I) schien sich zunächst nicht auf einfachem Wege erklären zu



Vitamin-Maleinsäure-anhydrid.

<sup>17)</sup> E. Späth u. A. Dobrowsky, B. 58, 1279 [1925].

<sup>1)</sup> Erscheint in den Annalen.

lassen. Nach einigen unbefriedigenden Deutungs-Versuchen wurde schließlich die Annahme gemacht, daß bei der Behandlung des Addukts mit Selen die Kohlenstoffbindung zwischen C<sup>6</sup> und C<sup>7</sup> gespalten würde, und daß die Säureanhydrid-Gruppe in zwei Methyl-Gruppen umgewandelt würde<sup>2)</sup>. Um die Möglichkeit einer solchen Reaktion zu prüfen, haben wir einige cyclische Dicarbonsäure-anhydride mit Selen behandelt und hierbei wegen ihrer leichten Zugänglichkeit die nicht hydrierten Stoffe unter Zusatz eines Wasserstoff-Spenders verwendet; anfangs wurde Cholesterin als Wasserstoff-Spender gewählt, vorteilhafter erwies sich jedoch der Zusatz von *p*-Cyclohexyl-phenol, weil das bei der Dehydrierung entstehende Oxydiphenyl sich aus dem Reaktionsgemisch besonders leicht entfernen läßt.

Zunächst wurde Naphthalin-1.8-dicarbonsäure-anhydrid unter Zusatz von Cholesterin mit Selen bei 320—330° behandelt. Aus den Reaktionsprodukten ließ sich in guter Ausbeute  $\alpha$ -Methyl-naphthalin isolieren. Denselben Kohlenwasserstoff erhielten wir auch, als wir Tetrahydro-naphthalin-1.8-dicarbonsäure-anhydrid mit Selen ohne Zusatz eines besonderen Wasserstoff-Spenders erhitzen.

Dann wurde Naphthalin-2.3-dicarbonsäure-anhydrid der gleichen Behandlung unter Zusatz von *p*-Cyclohexyl-phenol unterworfen. Wir erhielten hierbei dasselbe 2.3-Dimethyl-naphthalin, das wir auch aus dem Vitamin-Maleinsäure-anhydrid isoliert hatten.

7 g Naphthalsäure-anhydrid wurden unter Zusatz von 12 g Cholesterin mit 15 g Selen 30 Stdn. auf 325—330° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert und nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Das bei 180° (Temp. des Luftbades) übergehende Öl wurde sofort noch einmal über Natrium im Vakuum destilliert und ging dann zwischen 120—130° (Temp. des Luftbades) als farbloses Öl über. Ausbeute 2 g. Ein Teil des Öles wurde mit einer methylalkohol. Lösung von Pikrinsäure versetzt. Das orangegelbe Pikrat zeigte den Schmp. 140.5—141.5° und gab mit  $\alpha$ -Methyl-naphthalin-Pikrat vom Schmp. 141—142° keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Dasselbe Öl erhält man aus Tetrahydro-naphthalsäure-anhydrid. Das Pikrat dieses Öles zeigte den Schmp. 138—139° und besaß eine orangefarbene Farbe, die auf eine geringe Verunreinigung zurückzuführen ist. Mit  $\alpha$ -Methyl-naphthalin-Pikrat gab es keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

4.688 mg Pikrat aus Naphthalsäure-anhydrid: 9.415 mg CO<sub>2</sub>, 1.510 mg H<sub>2</sub>O. — 2.979 mg Subst.: 0.302 ccm N (23.5°, 760 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 54.97, H 3.53, N 11.32.

Gef. „ 54.77, „ 3.60, „ 11.67.

5.159 mg Pikrat aus Tetrahydro-naphthalsäure-anhydrid: 10.400 mg CO<sub>2</sub>, 1.650 mg H<sub>2</sub>O. — 3.363 mg Subst.: 0.325 ccm N (21.5°, 759 mm).

Gef. C 54.98, H 3.58, N 11.19.

5 g Naphthalin-2.3-dicarbonsäure-anhydrid wurden unter Zusatz von 10 g *p*-Cyclohexyl-phenol mit 10 g Selen 20 Stdn. auf 320—325° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit verd. Lauge ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers

<sup>2)</sup> Über Reduktionswirkungen bei der „Selen-Dehydrierung“ s. z. B. Ruzicka, Helv. chim. Acta 15, 455 [1932].

hinterblieb als Rückstand ein dunkel gefärbtes Öl; beim Erhitzen im Vakuum sublimierten im ersten Anteil etwa 15 mg Naphthalin, dann schöne Krystalle, die mehrmals aus Methanol umgelöst wurden. Sie schmolzen bei 102° und gaben mit 2,3-Dimethyl-naphthalin keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Zur weiteren Identifizierung wurden noch das Pikrat vom Schmp. 123° und das Trinitro-benzolat vom Schmp. 137° dargestellt. Die Ausbeute betrug 850 mg 2,3-Dimethyl-naphthalin.

Hrn. Prof. Dr. Windaus danken wir für die Leitung und Unterstützung unserer Versuche. Der I.-G. Farbenindustrie, Werk Höchst, danken wir für die uns zur Verfügung gestellte 2,3-Amino-naphthoesäure.

#### 441. R. Tschesche und A. Hagedorn: Über Saponine der Cyclopentano-hydrophenanthren-Gruppe<sup>1)</sup>, III. Mitteil.: Zur Konstitution der Digitalis-Saponine.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. in Göttingen.]  
(Eingegangen am 31. Oktober 1935.)

In der zweiten Mitteilung über diesen Gegenstand haben wir über den Abbau des Tigogenins zu Ätio-allobiliansäure berichtet und für das Tigogenin Formel I aufgestellt<sup>2)</sup>. Durch die Gewinnung von Gitogensäure (II) aus Tigogenin, Gitogenin und Digitogenin hat der eine von uns auch für die beiden letzteren Aglykone das gleiche Kohlenstoffgerüst bewiesen und gezeigt, daß Gitogenin wahrscheinlich eine 3,4-Dioxy- und Digitogenin eine 3,4,6-Trioxo-Verbindung des gleichen Grundkörpers ist<sup>3)</sup>. Dieselben Formeln für die drei erwähnten Saponine haben vor kurzem Jacobs und Simpson<sup>4)</sup> ebenfalls bevorzugt.

Die Stellung der Hydroxylgruppe an C-Atom 3 im Tigogenin bedurfte jedoch weiterer Beweise; es ist uns auf folgendem Wege geglückt, diese Frage zu klären: Für die Stellung der Hydroxylgruppe kam nach den Arbeiten von Windaus und Mitarbeitern<sup>5)</sup> nur C-Atom 3 oder 4 in Frage, die Gewinnung der Gitogensäure aus Tigogenin schloß eine andere Stellung von vornherein aus. Nun zeigte sich, daß Tigogenon, das Keton des Tigogenins, weder durch alkohol. Salzsäure, noch durch alkohol. Kalilauge isomerisierbar ist, die mögliche Annahme einer CO-Gruppe an C-Atom 4 war auf diesem Wege nicht zu stützen. Ferner war C-Atom 3 als Haftstelle der Hydroxylgruppe bei weitem vorzuziehen, in Analogie zu den bisher bekannten Sterin-Derivaten, die in der Natur aufgefunden worden sind.

1) In den beiden vorangegangenen Arbeiten war als Überschrift die Bezeichnung „neutrale Saponine“ gewählt worden. Da unter diesen Begriff aber zweifellos auch Saponine fallen, die nicht der hier behandelten Gruppe zuzurechnen sind, ist die frühere Bezeichnung wie oben abgeändert worden.

2) R. Tschesche u. A. Hagedorn, B. **68**, 1412 [1935].

3) R. Tschesche, B. **68**, 1090 [1935].

4) W. A. Jacobs u. J. C. E. Simpson, Journ. biol. Chem. **110**, 429 [1935].

5) A. Windaus u. U. Willerding, Ztschr. physiol. Chem. **148**, 33 [1925]; A. Windaus u. O. Linsert, Ztschr. physiol. Chem. **147**, 275 [1925]; A. Windaus u. S. V. Shah, Ztschr. physiol. Chem. **151**, 86 [1926].