

## 12. H. Schild: Über ein Alkaloid der *Stemona sessilifolia*.

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

(Eingegangen am 21. November 1935.)

Die Extrakte der in China und Japan vorkommenden Stemonaceen — *sessilifolia*, *tuberosa*, *japonica* — werden in ihren Heimatländern als Heilmittel bei Erkrankungen der Luftwege und als Antihelminthica verwendet. Furuya und Nagai<sup>1)</sup> stellten bereits 1895 das Vorkommen eines Alkaloides in der *Stemona japonica* fest. K. Suzuki<sup>2)</sup> isolierte dann, angeblich aus dem gleichen Material, zwei Alkaloide  $C_{17}H_{23}O_4N$  und  $C_{17}H_{25}O_5N$ , die er Stemonin und Stemonidin nannte. Vor einiger Zeit<sup>3)</sup> fand er aber, daß die von ihm untersuchte Pflanze nicht mit der *Stemona japonica* identisch war. Sie ist ein neues Exemplar der Stemonaceen und wurde von ihm *Stemona ovata nakai* genannt. Gleichzeitig schlug er für das Stemonin auf Grund eines neuen Abbauproduktes die Summenformel  $C_{34}H_{54}O_9N$  oder  $C_{19}H_{31}O_5N$  vor.

Aus der *Stemona tuberosa* erhielten Lobstein und Grumbach<sup>4)</sup> ein Alkaloid  $C_{22}H_{33}O_4N$ , das sie leider ebenfalls Stemonin nannten, obwohl es sich schon in der Summenformel von dem Alkaloid Suzukis unterschied. Suzuki selbst isolierte aus der *Stemona tuberosa* ein Alkaloid, das er als Tuberostemonin bezeichnete.

Furuya stellte aus der *Stemona sessilifolia* ein Alkaloid dar, das er nach dem japanischen Namen der Pflanze Hodorin nannte, und dessen Summenformel er zu  $C_{19}H_{31}O_5N$  bestimmte. Vor einigen Jahren wurde Hrn. Prof. A. Windaus von der Firma E. Merck ein Alkaloid aus der *Stemona sessilifolia* in Form seines Perchlorates oder Hydrobromids zur chemischen Untersuchung überlassen. Hr. Prof. Windaus beauftragte mich, eine Untersuchung dieses Alkaloides vorzunehmen.

Ich habe zunächst aus den Salzen ohne Schwierigkeiten die freie, gut krystallisierte Base darzustellen vermocht. Sie schmilzt bei 86—87° und siedet unter 0.0006 mm bei etwa 220°. Die Festlegung der Bruttoformel hat einige Schwierigkeiten gemacht. Aus der Verbrennung der Base, des Perchlorates und eines krystallisierten Jodmethylates ergibt sich als wahrscheinlichste Zusammensetzung die Formel  $C_{22}H_{33}O_4N$ .

Die Base ist tertiär; dies folgt schon daraus, daß sie mit Methylmagnesiumjodid kein Methan entwickelt; sie addiert ferner glatt 1 Mol. Methyljodid und geht dabei in ein quartäres Ammoniumjodid über. Zwei der Sauerstoffatome finden sich als Lactongruppe; die Base ist zwar in kalter verd. Kalilauge unlöslich, löst sich aber in heißer auf und verbraucht dabei 1 Mol. Lauge. Das gefundene Äquivalentgewicht paßt auf die Formel  $C_{22}H_{33}O_4N$ . Wird das Jodmethylat der Base mit Silberoxyd geschüttelt, so wird nicht nur das Jod-Ion durch Hydroxyl-Ion ersetzt, sondern auch der Lactonring aufgespalten und durch innere Salzbildung ein Betain von der Formel  $C_{23}H_{37}O_5N$ ,  $H_2O$  gebildet. Mit Jodwasserstoffsäure liefert es das quartäre Jodmethylat zurück.

Außer der Lactongruppe sind keine gegen Alkali empfindlichen Gruppen in der Base vorhanden; denn wird die Base unter Luft-Abschluß mit Alkalien

1) C. 1918 I, 1823.

2) C. 1929 II, 1013, 1931 II, 2163.

3) C. 1934 II, 3257.

4) C. 1934 I, 1507.

auf 150° erhitzt und die Lösung dann angesäuert, so wird der Lactonring wieder geschlossen, und es gelingt, die ursprüngliche Base aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. Über die Bindungsart der beiden anderen Sauerstoffatome hat sich nichts Sicheres ermitteln lassen, vermutlich sind sie als Oxyd-Sauerstoffatome oder als reaktionsträge Carbonylgruppen vorhanden. Selbst von siedender Bromwasserstoffsäure wird die Base nicht verändert.

In der Base läßt sich ferner eine Doppelbindung nachweisen, denn sie addiert glatt bei der katalytischen Hydrierung 1 Mol. Wasserstoff und gibt ein krystallisiertes Dihydroderivat, das keinen aktiven Wasserstoff enthält. Demnach kann also keine Carbonylgruppe hydriert worden sein; ebensowenig die Lactongruppe.

Über die Konstitution des neuen Alkaloides läßt sich noch keine bestimmte Aussage machen. Der Umstand, daß es über 234—313 m $\mu$  keine Ultraviolett-Absorption besitzt, schließt die Möglichkeit aus, daß es einen aromatischen Ring enthält. Die gesättigte Oxy-säure, die sich von dem Alkaloid ableitet, besitzt die Formel C<sub>22</sub>H<sub>37</sub>O<sub>5</sub>N und enthält je nach der Bindungsweise der beiden nicht charakterisierten Sauerstoffatome 4—8 Atome Wasserstoff weniger als ein entsprechendes Paraffin-Derivat.

Es haben sich gewisse Anhaltspunkte dafür ergeben, daß sich das Alkaloid von einem Pyrrolidinring ableitet. Es gelingt nämlich, mit Hilfe von Jod (auch Methyljodid oder Äthyljodid sind brauchbar) und bei Zutritt von Luft das Alkaloid C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N zu dehydrieren, und zwar zu einer Verbindung C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>N. Diese ist neutral und nicht mehr zur Salzbildung befähigt. Sie enthält noch die Lactongruppe und gibt bereits in der Kälte und in typischer Weise die Ehrlichsche Pyrrol-Reaktion. Gleichzeitig ist auch eine charakteristische Absorption im Ultraviolett aufgetreten. Es ist mir daher sehr wahrscheinlich, daß ein Pyrrolidinring zu einem Pyrrolring dehydriert worden ist.

Ein gewisser Erfolg wurde noch bei der elektrolytischen Reduktion der Base erzielt. Hierbei werden in der Formel C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N zwei Sauerstoffatome durch vier Wasserstoffatome ersetzt und eine Bis-desoxobase C<sub>22</sub>H<sub>37</sub>O<sub>2</sub>N gewonnen. Diese Base wird durch Alkalien nicht mehr aufgespalten, enthält also keine Lactongruppe mehr. Wahrscheinlich ist ein cyclischer Äther entstanden. Das andere Sauerstoffatom, das durch zwei Wasserstoffatome substituiert worden ist, hat vermutlich einer sehr reaktionsträgen Carbonylgruppe angehört. Auch die Bis-desoxobase gibt ein schön krystallisiertes Jodmethylat.

Schließlich wurden noch einige Oxydationsversuche mit der Base C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N vorgenommen. Gegen Salpetersäure und Chromsäure ist sie sehr beständig. Bei der Oxydation mit schwefelsaurer Kaliumpermanganat-Lösung wurde Methyl-bernsteinsäure isoliert. Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganat-Lösung wurde in kleiner Menge ein gut krystallisierter Stoff erhalten, dessen Analyse auf die Formel C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N hindeutet. Er muß noch weiter charakterisiert werden.

Zusammenfassend kann ich folgendes über die neue Base mitteilen: Sie besitzt höchstwahrscheinlich die Formel C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N. Sie enthält kein Methoxyl, kein Methylimid und keinen gegenüber Methyl-magnesiumjodid aktiven Wasserstoff; sie reagiert nicht mit Keton-Reagenzien; das Stickstoffatom ist tertiär gebunden, zwei der Sauerstoffatome finden sich in einer Lactongruppe, ein drittes wahrscheinlich in einer reaktions-trägen Carbonylgruppe; das vierte gehört vermutlich einem Oxydring an. Die Base enthält

eine Doppelbindung; durch Jod wird sie zu einem Tetradehydroderivat dehydriert, das Pyrrol-Reaktionen liefert. Zur Aufstellung einer Konstitutionsformel reichen die Beobachtungen noch nicht aus.

Hrn. Prof. A. Windaus danke ich für die Leitung und Unterstützung meiner Arbeit. Der Firma E. Merck sei für die Überlassung des Materials auch an dieser Stelle bestens gedankt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung der freien Base aus den Salzen.

Die Salze der Base werden in der nötigen Menge Wasser gelöst und mit 2-n. Natriumcarbonat im Überschuß versetzt. Die ausgefallene, wasserunlösliche Base wird mit peroxyd-freiem Äther aufgenommen und dessen Rest mit Methylalkohol versetzt. Die Base krystallisiert in derben Prismen mit Krystall-Alkohol, der im Wasserstrahl-Vakuum bei 50° entfernt werden kann, und schmilzt dann bei 86—87°.

Beim Lösen der Salze in der Wärme wird vorteilhaft etwas überschüssige Säure zugesetzt. Um die Base zur Krystallisation zu bringen, muß man den Äther gründlich entfernen, doch darf die noch ölige Base nicht zu stark erwärmt werden. Sie ist löslich in Äther, Benzol, Methanol, Äthanol und Aceton, jedoch unlöslich in Wasser.

21 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform ( $l = 1$  dm):  $\alpha = -0.495$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -47.1^\circ$ .

4.868 mg Sbst.: 12.550 mg CO<sub>2</sub>, 3.830 mg H<sub>2</sub>O. — 5.720 mg Sbst.: 0.184 ccm N (21°, 749 mm). — 5.322 mg Sbst.: 13.720 mg CO<sub>2</sub>, 4.200 mg H<sub>2</sub>O. — 2.858 mg Sbst.: 0.099 ccm N (22°, 756 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 70.36, H 8.86, N 3.73.  
Gef. „ 70.31, 70.31, „ 8.80, 8.83, „ 3.68, 3.98.

Unter reinem Stickstoff wurde die Base in wäßriger 1-n. Kalilauge durch 5-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung gebracht und mit 1-n. Schwefelsäure zurücktitriert (Indicator: Phenol-phthalein). — 509.4, 539.9, 720.7 mg Sbst.: 1.35, 1.55, 1.93 ccm 1-n. Kalilauge.

Äquiv.-Gew. C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N (einbasisch). Ber. 375. Gef. 377, 383, 373.

Bromwasserstoffsäures Salz der Base: Die Base wird in Bromwasserstoffsäure ( $d = 1.4$ ), von der man einen Überschuß verwendet, gelöst. Dann wird die überschüssige Säure im Vakuum verdampft und das zurückbleibende Öl in Methanol aufgenommen. Durch vorsichtiges Anspritzen mit Äther erhält man das Salz in derben Nadeln, die Krystallwasser enthalten. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 74° schmilzt das Salz bei 178—182°. Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, unlöslich in Äther.

Perchlorsäures Salz: Die Base wird in einem geringen Überschuß 40-proz. Perchlorsäure gelöst. Nach der Entfernung des Wassers im Vakuum wird der Rückstand in Aceton aufgenommen; durch Anspritzen mit Äther erhält man das Salz leicht in feinen Nadeln, die bei 243° schmelzen.

5.039 mg Sbst.: 10.280 mg CO<sub>2</sub>, 3.310 mg H<sub>2</sub>O. — 3.024 mg Sbst.: 0.086 ccm N (22°, 760 mm). — 19.530 mg Sbst.: 5.450 mg AgCl.

C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N.HClO<sub>4</sub>. Ber. C 55.63, H 7.35, N 3.11, Cl 16.91.  
Gef. „ 55.49, „ 7.20, „ 2.95, „ 17.45.

Jodmethylat: 1 g Base wurde in möglichst wenig Benzol gelöst und mit 1 ccm Jodmethyl versetzt. Nach 24-stdg. Stehen bei 0° hatte sich das in Benzol unlösliche Jodmethylat in fast theoretischer Menge abgeschieden. Es wurde aus Aceton-Äther umkrystallisiert und bildete weiße Nadeln, die

sich bei 230—233° zersetzen. Äthylalkohol ist als Lösungsmittel ungeeignet, da sich das Salz in diesem langsam zersetzt.

4.072 mg Sbst.: 8.955 mg CO<sub>2</sub>, 3.030 mg H<sub>2</sub>O. — 5.540 mg Sbst.: 0.130 ccm N (22°, 750 mm). — 3.020 mg Sbst.: 0.705 mg J. — 3.091 mg Sbst.: 1.480 mg AgJ (N.CH<sub>3</sub>-Bestimmung).

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>NJ, H<sub>2</sub>O. Ber. C 51.57, H 7.16, N 2.61, J 23.72, N.CH<sub>3</sub> 5.48.  
Gef. „ 51.93, „ 7.21, „ 2.68, „ 23.35, „ 5.98.

Chlormethylat: 1.5 g Jodmethylat wurden in Wasser gelöst und 24 Stdn. mit frisch gefälltem Silberchlorid geschüttelt. Die Ausbeute war quantitativ. Das Chlormethylat wurde aus Aceton-Äther umkrystallisiert und lieferte weiße Nadeln vom Schmp. 169°.

4.676 mg Sbst.: 10.220 mg CO<sub>2</sub>, 3.640 mg H<sub>2</sub>O. — 5.710 mg Sbst.: 0.143 ccm N (20°, 749 mm). — 16.120 mg Sbst.: 4.290 mg AgCl.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>NCl, 2H<sub>2</sub>O. Ber. C 59.77, H 8.73, N 3.03, Cl 7.68.  
Gef. „ 59.60, „ 8.71, „ 2.88, „ 6.59.

Betain. 2 g Jodmethylat der Base C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N wurden in wäßriger Lösung 10 Stdn. mit der 10-fachen Menge Silberoxyd geschüttelt. Es ist vorteilhaft, bei diesem Versuch Luft von der Lösung fernzuhalten. Nach dem gründlichen Verdampfen des Wassers wurde das Betain durch Verreiben mit Aceton krystallin erhalten. Das hygroskopische Rohprodukt wurde in absol. Methanol gelöst und ergab beim Anspritzen mit absol. Äther farblose Nadeln, die sich bei 227—229° zersetzen.

4.740 mg Sbst.: 11.240 mg CO<sub>2</sub>, 3.920 mg H<sub>2</sub>O. — 4.650 mg Sbst.: 0.141 ccm N (20°, 750 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>37</sub>O<sub>4</sub>N, H<sub>2</sub>O. Ber. C 64.85, H 9.24, N 3.29.  
Gef. „ 64.66, „ 9.25, „ 3.41.

Um aus dem Betain das Jodmethylat wieder zurückzuerhalten, wurde es mit wenig Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure erhielt man aus Aceton-Äther die weißen Nadeln des Jodmethylates vom Schmp. 230—233° (unt. Zers.).

#### Dehydrierungsprodukt C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>N.

1 g trockne Base wurde in 100 ccm Äther gelöst, die Lösung mit 1.2 ccm Jodmethyl versetzt und 7 Stdn. bei Zutritt von Luft stehen gelassen. Anstelle des Jodmethyls kann auch Äthyljodid oder wenige Tropfen einer konz. ätherischen Jod-Lösung verwendet werden. Nachdem von den geringen Mengen ausgeschiedenen Jodmethylates dekantiert worden war, wurde die Lösung zur Trockne verdampft und durch Anreiben mit Methylalkohol das zurückbleibende Öl zur Krystallisation gebracht. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol, dann aus Äthanol schmolz die in derben farblosen Nadeln krystallisierende Substanz bei 186°, nachdem sie im Wasserstrahl-Vakuum bei 100° getrocknet worden war.

5.010 mg Sbst.: 13.095 mg CO<sub>2</sub>, 3.450 mg H<sub>2</sub>O. — 3.212 mg Sbst.: 0.108 ccm N (25°, 756 mm). — 4.828 mg Sbst.: 12.610 mg CO<sub>2</sub>, 3.160 mg H<sub>2</sub>O. — 2.776 mg Sbst.: 0.094 ccm N (20°, 754 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 71.12, H 7.87, N 3.77.  
Gef. „ 71.30, 71.26, „ 7.71, 7.33, „ 3.83, 3.90.

Die Methylimid-Bestimmung war negativ.

Zur Ehrlichschen Pyrrol-Reaktion wurde die Substanz in der Kälte in möglichst wenig Äthanol gelöst und mit dem Reagens versetzt. Die charakteristische Rotfärbung trat nach einigen Minuten ein.

Bei einem katalytischen Hydrierungs-Versuch des Stoffes  $C_{22}H_{29}O_4N$  wurde nicht die Base  $C_{22}H_{33}O_4N$  zurückerhalten, sondern es entstand eine nicht krystallisierende Säure.

#### Katalytische Hydrierung des Alkaloids in neutraler Lösung.

Zur Hydrierung wurde 1 g Base in 40—50 ccm acetonfreiem Methanol gelöst und zu 1.5 g nach Adams-Shriner vorbereitetem Platin-Katalysator gegeben. Nach der Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff, nach 24—48 Stdn., wurde die Lösung eingengt. Nach dem Erkalten krystallisierte das Hydrierungsprodukt in farblosen Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol den Schmp. 118—120° zeigten.

4.475 mg Stbst.: 11.490 mg  $CO_2$ , 3.610 mg  $H_2O$ . — 5.390 mg Stbst.: 0.186 ccm N (24°, 749 mm).

$C_{22}H_{33}O_4N$ . Ber. C 69.98, H 9.35, N 3.71.  
Gef. „ 70.01, „ 9.03, „ 3.91.

Die Bestimmung nach Zerewitinoff verlief negativ.

20.3 mg Stbst. in 2 ccm Chloroform ( $l = 1$  dm):  $\alpha = -0.11^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -10.8^\circ$ .

#### Katalytische Hydrierung der Base $C_{22}H_{33}O_4N$ in saurer Lösung.

1 g Base wurde in 50 ccm 2-n. Salzsäure gelöst und zu der gleichen Menge Platin-Katalysator (Adams-Shriner) gegeben. Bei dieser Hydrierung war es notwendig, den Katalysator wiederholt durch Schütteln mit Luft zu aktivieren. Nach 24—48 Stdn. begann sich ein schwerlösliches Salz, das aus Methanol-Äther umkrystallisiert den Schmp. 280—281° zeigte, in feinen, farblosen Nadeln abzuschneiden. Um die freie Base zu erhalten, wurde die wäßrige Lösung des Salzes vorsichtig mit Soda lösung zersetzt und die abgeschiedene Base in Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Äthers konnte die Base in derben, weißen Nadeln aus Methanol krystallisiert erhalten werden. Der Schmelzpunkt lag nach mehrmaligem Umlösen aus diesem Lösungsmittel bei 134°.

4.462 mg Stbst.: 11.470 mg  $CO_2$ , 3.610 mg  $H_2O$ . — 4.290 mg Stbst.: 0.141 ccm N (22°, 765 mm).

$C_{22}H_{33}O_4N$ . Ber. C 69.98, H 9.35, N 3.71.  
Gef. „ 70.10, „ 9.06, „ 3.83.

21.9 mg Stbst. in 2 ccm Chloroform ( $l = 1$  dm):  $\alpha = -0.145^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -13.2^\circ$ .

Die Base enthielt keinen aktiven Wasserstoff.

#### Elektrolytische Reduktion der Base $C_{22}H_{33}O_4N$ .

2 g freie Base wurden in 140 ccm Schwefelsäure (2 Vol. konz. Schwefelsäure, 8 Vol. Wasser) gelöst. Diese Lösung wurde an Blei-Elektroden, die nach den Tafelschen Vorschriften präpariert waren, 8 Stdn. elektrolysiert. Die Stromstärke betrug 17 Ampere bei 20 Volt Spannung, die Temperatur wurde durch Kühlschlangen auf 20° gehalten. Nach der Elektrolyse wurde die Lösung mit Soda versetzt, bis sie alkalisch reagierte, und die amorph ausfallende Substanz mit Äther aufgenommen. Der Äther-Rückstand wurde in Methylalkohol gelöst und mit 70-proz. Perchlorsäure neutralisiert. Durch Anspritzen mit Äther konnte ein krystallisiertes Perchlorat erhalten werden.

Nach dem Umlösen aus Methanol-Äther und dann aus Aceton-Petroläther schmolz es bei 244—245°. Das in farblosen Nadeln krystallisierende Salz konnte zu 35% d. Th. gewonnen werden. Das perchlorsaure Salz war löslich in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

4.869 mg Sbst.: 10.465 mg CO<sub>2</sub>, 3.650 mg H<sub>2</sub>O, 0.011 mg Rückstand. — 2.823 mg Sbst.: 0.076 ccm N (25°, 760 mm). — 10.470 mg Sbst.: 3.330 mg AgCl.

C<sub>22</sub>H<sub>37</sub>O<sub>3</sub>N, HClO<sub>4</sub>. Ber. C 58.96, H 8.55, N 3.12, Cl 7.91.

Gef. „ 58.75, „ 8.41, „ 3.08, „ 7.86.

Die Mutterlaugen des Salzes verfärbten sich beim Stehen an der Luft. Wurde die Base länger als 8 Stdn. reduziert, so verringerte sich die Ausbeute zugunsten eines nicht krystallisierenden Materials, das sich an der Luft nicht mehr verfärbte.

Bei einer Reduktion der Dihydrobase konnte kein krystallisiertes perchlorsaures Salz erhalten werden.

Jodmethylat der Base C<sub>22</sub>H<sub>37</sub>O<sub>3</sub>N: Das perchlorsaure Salz der Bis-desoxobase wurde in wenig Aceton gelöst und mit 2-n. Natriumcarbonat zersetzt. Dann wurde die Aceton-Lösung wiederholt mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand in wenig absol. Äther gelöst und mit 1.5 Mol. Jodmethyl versetzt. Das Jodmethylat fiel bei 15—20° langsam fast quantitativ aus. Es krystallisierte aus Aceton-Äther in farblosem Nadeln, die bei 261—262° schmolzen.

4.679 mg Sbst.: 9.645 mg CO<sub>2</sub>, 3.370 mg H<sub>2</sub>O. — 2.985 mg Sbst.: 0.078 ccm N (22.5°, 738 mm). — 10.199 mg Sbst.: 4.810 mg AgJ.

C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub>NJ. Ber. C 56.42, H 8.24, N 2.86, J 25.94.

Gef. „ 56.22, „ 8.06, „ 2.93, „ 25.49.

#### Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung.

2 g Base wurden in 2-n. Schwefelsäure gelöst, langsam auf 80° erwärmt, und mit einer 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. (Bariumpermanganat lieferte das gleiche Ergebnis.) Nach Verbrauch von ungefähr 16 Atomen Sauerstoff blieb die Permanganat-Färbung kurze Zeit bestehen. Nach dem Abfiltrieren des Mangandioxyds wurde die Lösung ausgeäthert und der saure, ätherlösliche Teil im Hochvakuum destilliert. Die erste Fraktion war krystallin und wurde aus Benzol oder Benzol-Äther umgelöst. Die in farblosen Nadeln krystallisierende Substanz schmolz bei 108 bis 109°; sie reagierte stark sauer und war wasserlöslich.

4.455 mg Sbst.: 7.395 mg CO<sub>2</sub>, 2.390 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 45.43, H 6.10. Gef. C 45.36, H 6.02.

Die Stickstoffbestimmung war negativ.

21.5 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform (*l* = 1 dm):  $\alpha$  = -0.10°,  $[\alpha]_D^{20}$  = -9.3°.

Demnach war die Substanz *l*-Methyl-bernsteinsäure.

#### Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung.

2 g freie Base wurden in 10-proz. luft-freier Kalilauge gelöst und 10 Min. durch die Lösung ein langsamer Strom Kohlendioxyd geleitet. In die auf 0° gekühlte Lösung wurde dann eine 6 Atomen Sauerstoff entsprechende 2-proz. Kaliumpermanganat-Lösung langsam unter Rühren gegeben, angesäuert und die geringe Menge überschüssigen Permanganats

durch einige Blasen Schwefeldioxyd reduziert. Die Temperatur von 0° muß genau eingehalten werden, da sonst die Oxydation nicht in der gewünschten Richtung verläuft. Nach dem Abfiltrieren des Mangandioxyds wurde die saure Lösung mit Chloroform ausgezogen und das Extraktionsprodukt der Hochvakuum-Destillation unterworfen. Das bis 210° überdestillierte Öl konnte durch Umlösen aus Aceton-Petroläther zum Teil in krystalline Form gebracht werden. Nach der Sublimation im Hochvakuum lag der Schmelzpunkt der in farblosen Nadeln krystallisierenden Substanz bei 115—116°; umgelöst aus Aceton-Petroläther und getrocknet über siedendem Aceton im Wasserstrahl-Vakuum sintert sie bei 130° und schmilzt bei 134—135°.

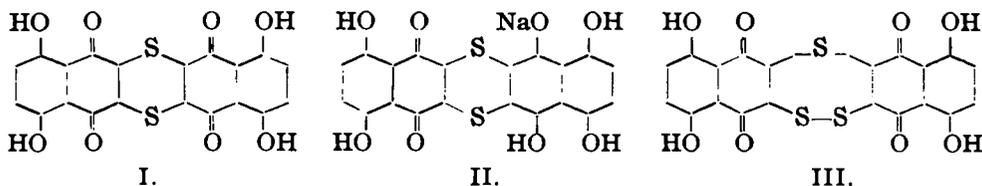
4.089 mg Sbst.: 10.445 mg CO<sub>2</sub>, 3.200 mg H<sub>2</sub>O. — 1.064 mg Sbst.: 0.050 ccm N (23°, 756 mm). — 4.515 mg Sbst.: 11.505 mg CO<sub>2</sub>, 3.440 mg H<sub>2</sub>O. — 2.573 mg Sbst.: 0.115 ccm N (24°, 753 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 70.05, H 8.65, N 4.81.  
Gef. „ 69.73, 69.50, „ 8.76, 8.52, „ 5.39, 5.08.

### 13. Kurt Brass, Richard Pfluger und Kurt Honsberg: Über Tetraoxy-dibenzo-thianthrendichinon; mit einem Beitrag zur Chemie des Naphthazarins.

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]  
(Eingegangen am 28. November 1935.)

Bei der Übertragung der erprobten und in zahlreichen Abhandlungen<sup>1)</sup> beschriebenen Reaktion von Schwefelnatrium mit *o*-dihalogenierten Chinonen (Indonen und Benzanthronen) auf Dibrom-naphthazarin erhielten wir Tetraoxy-dibenzothianthrendichinon (I). Diese Einwirkung geht aber nicht so übersichtlich vor sich, wie die von Schwefelnatrium auf 2.3-Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon. Nach den früheren Beobachtungen<sup>2)</sup> müßte sich bei Anwendung von 1½ Mol. Schwefelnatrium das Mono-natriumsalz des inneren Chinhydrons (II) bilden, wobei zunächst auf die ursprünglichen Hydroxylgruppen keine Rücksicht genommen ist. In Wirklichkeit beteiligen sich jedoch die Hydroxylgruppen salzbildend an der Umsetzung, und zwar ist mit der Bildung eines Tri- und eine Penta-natriumsalzes zu rechnen. So erhielten wir in einem Versuch (1) ein kryst. Tri-natriumsalz. Die Existenz des Penta-natriumsalzes haben wir nachweisen können. In den meisten Versuchen (z. B. 2 und 3) waren die Reaktionsprodukte Gemische dieser Natriumsalze von verschiedener Zusammensetzung, die durch Behandlung mit verd. Säure in die freie Verbindung I übergeführt wurden.



<sup>1)</sup> K. Brass u. L. Köhler, B. **54**, 594 [1921], **55**, 2543 [1922]; K. Brass u. K. Heide, B. **57**, 104 [1924]; K. Brass u. G. Mosl, B. **69**, 1266 [1926]; K. Brass u. E. Tengler, B. **64**, 1646 [1931]; K. Brass u. K. Lauer, Chim. et Ind. **29** (Sond.-Nr. 6), 876 [1933].

<sup>2)</sup> K. Brass u. L. Köhler, loc. cit.