

auf 140—150° erhitzt. Dann wurde mit Äther extrahiert und bei 135° bis 150°/0.005 mm (Luftbad) übergetrieben. 0.5 g, Schmp. nach dem Umlösen aus Benzol: 101—102.5° (XIII).

5.216 mg Sbst.: 10.260 mg CO<sub>2</sub>, 2.485 mg H<sub>2</sub>O. — 3.919 mg Sbst.: 4.44 ccm n<sub>30</sub>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 53.83, H 5.16, CH<sub>3</sub>O 19.87.

Gef. „ 53.64, „ 5.33, „ 19.53.

0.22 g 2-Methoxy-1.3.4-trioxy-benzol (XIII) wurden gut gepulvert, mit 0.244 g Äpfelsäure gemischt und mit 0.5 ccm konz. Schwefelsäure auf 110—115° (Metallbad) 8—10 Min. erhitzt, bis das Schäumen sehr nachgelassen hatte. Das Reaktionsgemisch wurde mit 100 ccm Wasser 1½ Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Äther extrahiert. Der z. Tl. krystallinische Rückstand wurde bei 200—220°/0.02 mm (Luftbad) übergetrieben. Nach dem Umlösen aus Wasser schmolz das noch nicht reine Cumarin bei 218—221° (0.084 g). Nach nochmaligem Umlösen aus Wasser lagen feine, einheitliche Nadeln vom Schmp. 224—226° (Vak.-Röhrchen) vor, die im Gemisch mit Fraxetin (Schmp. 230°) bei 193—197°, also unter starker Depression schmolzen. Im Gemisch mit der durch partielle Methylierung von 6.7.8-Trioxycumarin erhaltenen Verbindung (s. o.) vom Schmp. 223—224° gab dagegen unser synthetisches Produkt keine Depression.

3.479 mg Sbst.: 7.295 mg CO<sub>2</sub>, 1.220 mg H<sub>2</sub>O. — 4.106 mg Sbst.: 3.37 ccm n<sub>30</sub>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 57.68, H 3.87, CH<sub>3</sub>O 14.90.

Gef. „ 57.19, „ 3.92, „ 14.15.

## 287. Ernst Späth, Ferdinand Schlemmer, Gerhard Schenck und Adolf Gempp: Über einen neuen stickstoffhaltigen Inhaltsstoff von *Sanguinaria canadensis* L.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien u. d. Pflanzen-chem. Forschungsabteil. d. Chem. Fabriken Knoll A.-G. in Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 7. Juli 1937.)

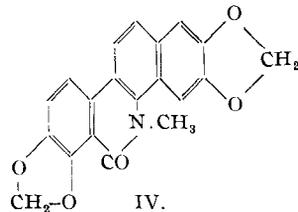
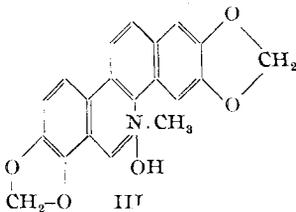
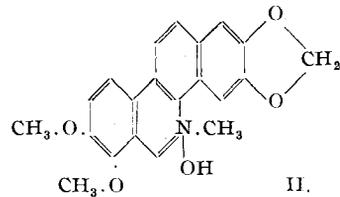
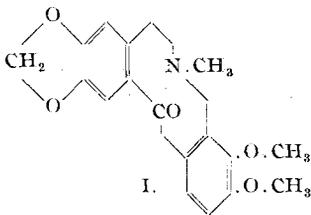
Seit mehr als 100 Jahren kennt man Alkaloide der in den Vereinigten Staaten von Nordamerika offizinellen Blutwurzel, welche den Wurzelstock der zu den Papaveraceen gehörigen *Sanguinaria canadensis* L. vorstellt. Eine Reihe von Chemikern hat sich mit der Charakterisierung der einzelnen Basen beschäftigt, so insbesondere E. Schmidt, J. Gadamer und Schüler dieser Forscher. J. Gadamer<sup>1)</sup> hat die Konstitution des in *Sanguinaria canadensis*, ferner in *Xanthoxylum brachyacanthum*, *Chelidonium majus*, *Corydalis ternata*, *Dicentra oregana* und anderen Pflanzen vorkommenden Allokryptopins nach Formel I aufgeklärt. Die Konstitution von zwei weiteren *Sanguinaria*-Alkaloiden, des Chelerythrins (II) und des Sanguinarins (III), welche die Hauptalkaloide dieser Droge vorstellen, wurde von E. Späth und F. Kuffner ermittelt<sup>2)</sup>. Auch Chelerythrin und Sanguinarin kommen nicht nur in *Sanguinaria canadensis* vor, sondern sind auch in anderen verwandten

<sup>1)</sup> J. Gadamer u. H. Legerlotz, Arch. Pharmaz. **258**, 148 [1920].

<sup>2)</sup> B. **64**, 370, 1123, 2034 [1931].

Pflanzen vorhanden. Für ihre Erforschung war seinerzeit der Umstand hinderlich, daß sie stets gemeinsam auftreten und schwer von einander zu trennen waren.

Eine eingehende Aufarbeitung der Blutwurzel auf ihre Alkaloide haben einige von uns (F. Schlemmer, G. Schenck und A. Gempp) in Ludwigs-hafen in Angriff genommen. Zur Reinigung bewährte sich die Chromatographie aus Chloroformlösung an Aluminiumoxyd, eine Methode, die in der Alkaloidchemie noch wenig Anwendung gefunden hat. Hierbei wurde eine stickstoffhaltige Verbindung isoliert, die nach ihrer Zusammensetzung zu den übrigen Sanguinaria-Alkaloiden in naher Beziehung stehen konnte. Indes zeigte sie aber keine Tendenz zur Salzbildung und war demgemäß auch in verd. Mineralsäuren unlöslich. Über die Isolierung werden die drei Autoren gesondert berichten.



Vor Ermittlung der Konstitution wurde die neue Verbindung, die in Äther, Alkohol, Aceton, Pyridin, Benzol und Dioxan schwer löslich ist, durch Umkrystallisieren aus Chloroform und Sublimation im Hochvakuum auf einen konstanten Schmelzpunkt gebracht, der im Vak.-Röhrchen scharf bei 360° bis 361° (korr.) lag. Der hohe Sublimations- und Schmelzpunkt und die Unlöslichkeit in Säuren legten für die neue Verbindung, deren Analysen auf die Zusammensetzung  $C_{20}H_{13}O_5N$  stimmten, eine säureamidartige Struktur nahe. Da die Verbindung keine Methoxylgruppen enthielt, in verd. Lauge unlöslich war und keine optische Aktivität zeigte, zogen wir für sie die Konstitution des Oxy-sanguinarins (IV) in Betracht. Diese Annahme war deshalb nicht unwahrscheinlich, weil das dem Chelidonin entsprechende Lactam, das Oxychelidonin, von J. Gadamers und M. Theissen<sup>3)</sup> als Begleiter des Chelidonins im Schöllkraut nachgewiesen werden konnte.

Diese Autoren haben auch das Oxy-sanguinarin als eine oberhalb von 285° schmelzende nicht basische Verbindung beschrieben, die sie aus Sanguinarin durch Einwirkung von Alkali in der Hitze in geringer Ausbeute erhielten. Wir haben mit dieser Darstellung ebenfalls keine guten Ergebnisse

<sup>3)</sup> Arch. Pharmaz. **262**, 578 [1924].

erzielt. Deshalb haben wir reinstes Sanguinarin, dessen Nitrat durch Krystallisation des Rohnitrates aus reinem Wasser von Chelerythrin-nitrat glatt zu trennen ist, in alkalischer Lösung zum Oxy-sanguinarin oxydiert.

1 g Sanguinarin-nitrat wurde in 200 ccm siedenden Wassers gelöst und auf einmal eine warme Lösung von 4 g Ferricyankalium und 2 g KOH in 100 ccm Wasser hinzugegeben und dann 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde in einem schnell laufenden Extraktor mit Chloroform völlig erschöpft, das Chloroform abgedampft und der verbliebene Rückstand 4 Stdn. mit 200 ccm 1-proz. wäßriger Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Ein Teil des Produktes ging mit roter Farbe in Lösung, der Rest blieb ungelöst. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und getrocknet. Ausb. 0.68 g. Die Verbindung wurde nun im Hochvakuum sublimiert. Bei 250—260° ging ein wenig Öl über, das allmählich krystallisierte. Bei 290—310° sublimierte das Oxy-sanguinarin in ziemlich reiner Form in einer Ausbeute von 74% der berechneten. Durch Umlösen aus Chloroform erhielten wir Krystalle, welche im Vak.-Röhrchen bei 360—361° schmolzen. Im Gemisch mit dem Naturprodukt wurde derselbe Schmelzpunkt erhalten.

Analyse des Naturproduktes: 4.507 mg Sbst.: 11.335 mg CO<sub>2</sub>, 1.550 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 69.14, H 3.77. Gef. C 68.59, H 3.85.

Die neue Verbindung aus *Sanguinaria canadensis* ist demnach tatsächlich mit Oxy-sanguinarin (IV) identisch.

## 288. Ernst Späth und Friederike Keszler: Zur Konstitution des Ammoresinols (XXXIII. Mittel. über natürliche Cumarine).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 19. Juli 1937.)

Hr. Raudnitz<sup>1)</sup> sah sich neuerdings veranlaßt, an seiner Auffassung der Konstitution einer bei der Oxydation von Hexahydro-ammoresinol entstandenen Säure festzuhalten. Nachdem Raudnitz seinerzeit einen Widerspruch darin erblickt hatte, daß wir bei der Oxydation des Hexahydro-ammoresinols eine höhermolekulare Fettsäure erhielten, während er eine solche Verbindung nicht auffinden konnte, hat er in einer späteren Abhandlung unsere Angabe über das reichliche Auftreten einer verzweigten Fettsäure bestätigt. Er behauptet aber, daß diese Säure die Formel C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> besitze. Wir<sup>2)</sup> hingegen konnten uns durch sorgfältige, von Kontrollbestimmungen gestützte Titrations davon überzeugen, daß unsere ursprüngliche, von Raudnitz bestrittene Angabe, daß eine Säure C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> vorliegt, vollkommen richtig ist. Es ist für die vorliegende Frage von geringer Bedeutung, ob das von Raudnitz erhaltene Lacton, das übrigens offenbar keiner Reinigungsoperation über ein krystallisiertes Derivat unterzogen worden ist, wirklich nur 16 C-Atome enthält, was wir nicht weiter beurteilen wollen. Denn neben der Hauptreaktion, die zu unserer C<sub>17</sub>-Säure führt, können auch andere Abbauprodukte auftreten. Wir müssen hervorheben, daß wir aus dem Gemisch, das bei der Oxydation zunächst auftritt, unsere Säure durch die Reindarstellung des charakteristischen *p*-Xenylamids in einheitlicher Form isoliert haben. Dagegen hat Raudnitz nicht mitgeteilt, daß er die Abbausäure einem derartigen Reinigungsprozeß unterzogen hat. Er will seine Ansicht über die Formel der Säure durch die Verbrennungs-

<sup>1)</sup> B. 70, 1582 [1937].

<sup>2)</sup> B. 70, 1255 [1937].