

schmolz nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol konstant bei 163—164° und gab keine Depression im Gemisch mit Dihydro-nicotyrin-pikrat (dargestellt nach Wibaut und Hackmann), aber starke Depression mit Nicotyrin-pikrat. Ausbeute 0.769 g Pikrat. Schmp. des in Äther dargestellten Trinitro-*m*-kresolates 185—187°, keine Depression mit Dihydro-nicotyrin-trinitro-*m*-kresolat.

In der Mutterlauge konnte Nicotyrinpikrat aufgefunden werden.

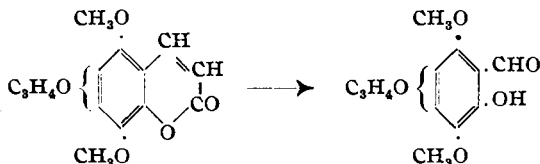
17. Ernst Späth und Wilhelm Gruber: Die Konstitution des Kellins (aus *Ammi visnaga*) (I. Mitteil. über natürliche Chromone).

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

(Eingegangen am 13. Dezember 1937.)

Die Früchte der im Nildelta sehr häufigen Umbellifere *Ammi visnaga* (L.) Lam. („Chellah“) sind mehrfach Gegenstand chemischer¹⁻⁴⁾ und pharmakologischer^{5) 6)} Untersuchungen gewesen, da sie eine heilkräftige Wirkung besitzen. Bei diesen Arbeiten wurden aus dem Äther- oder Alkohol-Extrakt verschiedene krystallisierte Verbindungen erhalten, die z. Tl. völlig rein dargestellt werden konnten.

P. Fantl und S. Ibrahim Salem²⁾ haben eine mit dem Namen Kellin bezeichnete Verbindung $C_{14}H_{12}O_5$ beschrieben und aus ihr durch Spaltung mit Bariumhydroxyd ein Abbauprodukt $C_{12}H_{12}O_5$ vom Schmp. 100° erhalten. Sowohl im Kellin als auch im Abbauprodukt wiesen sie die Anwesenheit von 2 OCH_3 -Gruppen nach. Diese Autoren nahmen ohne Beweisführung für das Kellin und sein Abbauprodukt die folgenden Formeln an, von denen die eine das Kellin als kompliziertes Cumarin darstellt.



Kellin nach Fantl u. Salem

Etwasspäter als Fantl und Salem hat K. Samaan³⁾ die gleiche Droge untersucht und neben verschiedenen anderen Stoffen auch das „Visammin“ vom Schmp. 153° erhalten, dem er die Bruttoformel $C_{11}H_{10}O_4$ zuerteilt. Samaan hat es leider unterlassen, seine analytischen Daten zu veröffentlichen. Die für $C_{11}H_{10}O_4$ berechneten Werte stimmen aber hinlänglich mit

1) I. Mustapha, Compt. rend. Acad. Sciences **89**, 442 [1879].

2) Biochem. Ztschr. **226**, 166 [1930].

3) Quart. Journ. Pharmac. Pharmacol. **4**, 14 [1931].

4) R. W. West, W. S. Abdel Malek u. M. Kh. Hassan, nicht veröffentlicht.

5) F. A. Upsher Smith, Journ. Amer. pharmac. Assoc. **22**, 184 [1933].

6) E. Dobie, Pharmac. Journ. **133**, ([4] 79), 645 [1934]; K. Samaan, Quart. Journ. Pharmac. Pharmacol. **5**, 6, 183 [1932]; **6**, 13, 174 [1933].

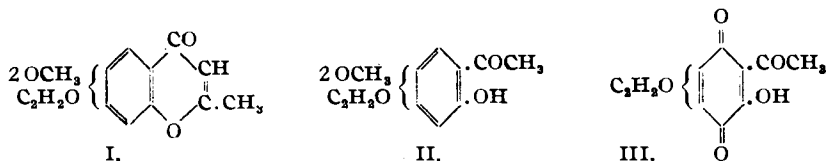
denen des Kellins überein, so daß man die Identität der beiden Verbindungen als gegeben ansehen kann. Dafür spricht aber besonders, daß es sich um einen Hauptinhaltsstoff der Früchte von *Ammi visnaga* handelt und daß auch die Ausbeuteangaben der beiden Arbeiten sehr gut untereinander übereinstimmen.

Da wir in den letzten Jahren eine größere Anzahl von natürlichen Cumarinen näher untersucht haben, schien uns die Bearbeitung des Kellins und seiner Begleitstoffe von besonderem Interesse.

Auch wir haben neben verschiedenen Inhaltsstoffen von *Ammi visnaga* durch geeignete Aufarbeitung des Ätherextraktes dieser Droge das bei 154° bis 155° schmelzende Kellin in einer Ausbeute von 0.4% des Pflanzenmaterials gewonnen. Die Ausbeuteangaben von Fantl und Salem, sowie von Samaan können wir bestätigen. Wir bestimmten für das Kellin die Formel $C_{14}H_{12}O_5$, die bereits Fantl und Salem erhalten hatten, und gewannen bei der Spaltung des Kellins mit Alkali das bei 99—101° schmelzende, von uns Kellinon benannte Abbauprodukt der Formel $C_{12}H_{12}O_5$. Das zweite Spaltstück des Kellins, das bisher nicht isoliert worden war, haben wir in der Vermutung, dass es sich hierbei um Essigsäure handle, mit Wasserdampf im Vakuum übergetrieben und in Form des Anilids mit Acetanilid identifizieren können. Die Spaltgleichung entspricht also einer Aufnahme von 2 Mol. Wasser, während im Falle einer hydrolytischen Esterspaltung bekanntlich nur 1 H_2O aufgenommen wird.

Da die Spaltung des Kellins schon mit 1-proz. wäßriger Kalilauge glatt vor sich geht, konnte an das Vorliegen eines Chromons in diesem Naturstoff gedacht werden. Dementsprechend erwies sich das Kellinon als ein *o*-Oxy-keton, wie durch die Darstellung des Äthyläthers, des Äthyläthersemicarbazons, sowie durch die positive (grüne) Reaktion mit EisenIII-chlorid nachgewiesen werden konnte. Übrigens haben auch Fantl und Salem die Laugelöslichkeit des Kellinons beobachtet. Die Hydroxylgruppe des Kellinons zeigte demnach phenolischen Charakter, ein Aldehydrest konnte durch die späteren Untersuchungen abgelehnt werden und war auch unter der Voraussetzung, daß ein Chromon vorliegt, nicht zu erwarten.

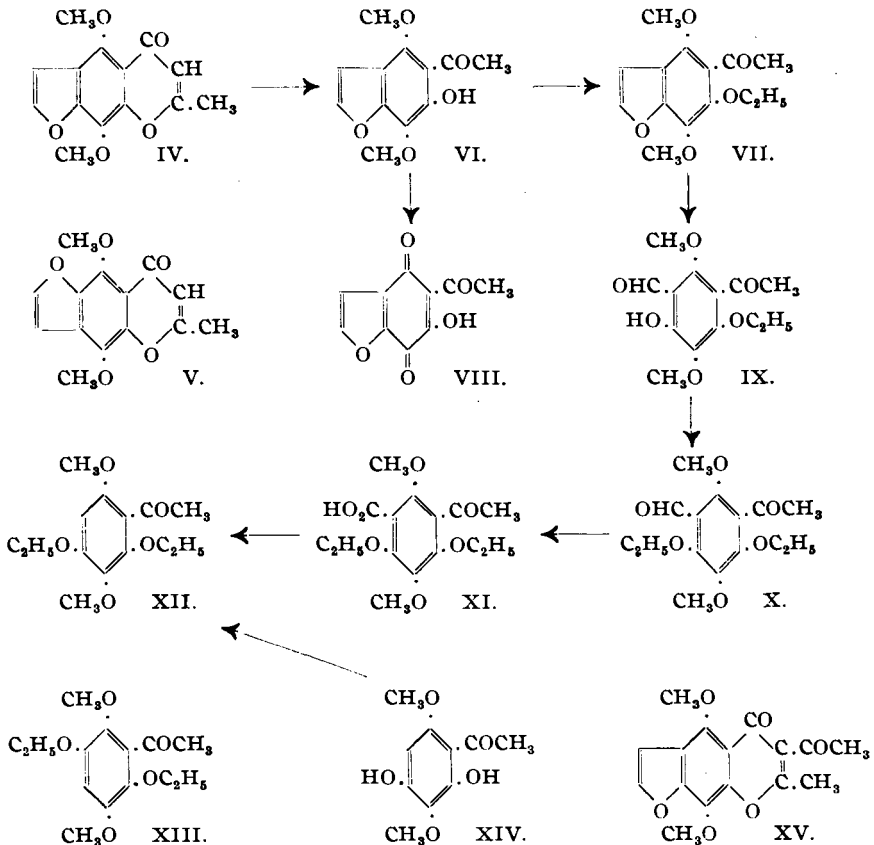
Da unter Berücksichtigung der beiden im Kellin vorhandenen Methoxylgruppen nur mehr die Funktion eines Sauerstoffatoms unbestimmt war, konnten wir die Formel des Kellins in diesem Stadium der Versuche nach I auflösen und für das Kellinon ergab sich daraus die Formel II. Einen wichtigen Fortschritt brachte uns die



Oxydation des Kellinons mit Salpetersäure in Äther. Dabei entstand eine schöne, gelbe, im Hochvakuum gut sublimierende methoxyl- und stickstofffreie Verbindung mit Chinon-Charakter, welche nach der Analyse die Formel $C_{10}H_6O_5$ besaß. Damit war bewiesen, daß die Oxydation zum Chinon unter Entfernung der beiden Methoxylreste vor sich ging, daß also die Methoxylgruppen in *p*-Stellung zu einander angeordnet sind. Dem Chinon kommt daher

die Formel III zu, und daraus ergibt sich auch die Stellung der Methoxygruppen im Kellin und im Kellinon.

Für den Rest C_2H_2O , der in allen drei formulierten Verbindungen enthalten ist und der demnach eine gewisse Resistenz erkennen läßt, kam unter Berücksichtigung der bei natürlichen Cumarinon oft vorkommenden Gruppierungen vor allem ein Furanring in Betracht. Nach einem in der Furocumarinreihe bewährten Verfahren haben wir Kellin der Oxydation mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd unterworfen. Wie wir erwartet hatten, trat dabei Furan-dicarbonsäure-(2.3) auf, die sich durch ihren Dimethylester identifizieren ließ. Die Angliederung des Furanringes an den bereits sichergestellten Molekelrest des Kellins kann gemäß den Formeln IV oder V erfolgen. Nimmt man an, daß die Anordnung des Furankomplexes im Kellin durch die Formel IV richtig wiedergegeben ist, so kommt dem Kellinon die Struktur VI zu, dem Kellinon-äthyläther die Formel VII und dem Chinon die Konstitution VIII.



Zur Entscheidung zwischen den Formeln IV und V haben wir den Kellinon-äthyläther ozonisiert und unter Spaltung des Furanringes einen Oxyaldehyd $C_{13}H_{16}O_6$ erhalten, für den die Konstitution IX aus der For-

mel VI, die wir vorläufig für das Kellinon angenommen haben, folgt. Da die Oxydation des Aldehyds IX keine guten Ergebnisse lieferte, haben wir diese Verbindung in Form ihres Äthyläthers (Formel X) mit Kaliumpermanganat in Aceton zu der Säure XI oxydiert. Zur Reinigung wurde der Methyl-ester dieser Säure im Hochvakuum destilliert und sodann durch das Semicarbazon charakterisiert. Schließlich ließ sich aus der Säure XI mittels Chinolins und Naturkupfers C leicht CO_2 abspalten, wodurch ein Keton entstand, dem die Konstitution XII zukommt. Hierbei wie bei den Formeln VI bis XI war aber natürlich wieder vorausgesetzt, daß das Kellin die Formel IV besitzt. Traf hingegen diese Struktur nicht zu, sondern bestand V zu Recht, dann mußte das erhaltene Endprodukt des Abbaues die Formel XIII besitzen.

Aus dem 2.5-Dimethoxy-resorcin, dessen Konstitution von W. Baker, R. Nodzu und R. Robinson⁷⁾ auf synthetischem Wege vollkommen sichergestellt worden ist, haben F. Wessely und G. H. Moser⁸⁾ das Keton XIV dargestellt. Wir haben diese Verbindung mit Diäthylsulfat und Lauge äthylisiert und erhielten hierbei einen Diäthyläther, dem die Struktur XII zukommen muß. Sowohl dieses Keton als auch das Abbauketon des Kellins stellten ölige Verbindungen vor, die nicht direkt verglichen werden konnten. Beide Ketone gaben aber Semicarbazone, die kristallisierten und deren Schmp. und Mischschmp. die Identität beider Stoffe bewies. Damit ist eindeutig gezeigt, daß das Abbauketon des Kellins die Konstitution XII besitzt. Dadurch ist zunächst die schon durch die Bildung eines Chinons aus dem Kellin wahrscheinlich gemachte Anwesenheit eines Benzolkernes mit 2 Methoxygruppen in *p*-Stellung in diesem Naturstoff weiter bewiesen. Vor allem aber zeigt der Befund, daß das Abbauketon des Kellins die Konstitution XII besitzt, daß das Kellin sicher die Struktur IV hat und daß daher die Formel V ausgeschlossen werden muß.

Durch eine Partialsynthese des Kellins aus dem Kellinon hat sich der Zusammenhang zwischen diesen beiden Stoffen und die Chromonnatur des Kellins weiter erhärten lassen. Kellinon gab beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 3-Acetyl-kellin (XV), das beim Erhitzen mit Sodalösung unter Abspaltung von Essigsäure in Kellin überging.

Damit erscheint die Formel IV des Kellins in allen Einzelheiten gesichert. Vor einigen Jahren sind in ägyptischen Dissertationen⁴⁾ Arbeiten über Inhaltsstoffe der Chellah-Samen erschienen, in denen die Isolierung eines bei 153° schmelzenden Bitterstoffes behandelt ist; die Untersuchung soll zu der Konstitution IV geführt haben. Da wir auf briefliche Anfragen von R. W. West keine Antwort erhielten und auch die Dissertationen uns nicht zugänglich gemacht wurden, können wir nicht entscheiden, ob die Arbeiten der ägyptischen Autoren irgendwie hinreichten, um diese Formel als mehr aufzufassen als eine Arbeitshypothese.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung des Kellins.

Die Früchte von *Ammi visnaga* (L.) Lam., für deren kostenlose Beschaffung und Überlassung wir den HHrn. Prof. Dr. A. Zaki und Dr. F. Tados Gabaloui von der Egyptian University, Abbassiah, Kairo, auch an dieser Stelle

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 74.

⁸⁾ Monatsh. Chem. 56, 97 [1930].

unseren besten Dank aussprechen möchten, wurden sehr fein gemahlen und 3920 g davon mit Äther erschöpfend extrahiert, wozu 100 Stdn. genügten. Der Äther wurde auf dem Wasserbade abdestilliert und nach dem Versetzen mit 1 kg Petroläther (Sdp. unter 40°) im Eisschrank krystallisieren gelassen. Dabei schied sich eine gelbgrüne, wachsartige Masse ab, die vom Petroläther getrennt und mit 1 l heißem Wasser ausgekocht wurde. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und mit der wäbr. Mutterlauge so oft ausgekocht, bis nichts mehr auskrystallisierte. Dann wurde die Mutterlauge auf 200 ccm eingeeengt, wodurch sich ein langsam krystallisierendes Öl ergab. Es wurde mit den Krystallfraktionen vereinigt, mit viel Äther ausgezogen, der Äther eingeeengt und krystallisieren gelassen. Die erhaltenen Krystalle wurden mit heißem Chloroform ausgezogen (Unlösliches U), der Auszug filtriert, stark eingeeengt und die erhaltenen Krystalle nach 4-stdg. Stehenlassen abgesaugt. Sie wurden mit Äther gewaschen und wogen 25.0 g. Dieses Roh-Kellin (Schmp. 144—145° nach Sintern bei 140°; Vak.-Röhrchen) wurde aus reichlich Methanol umkrystallisiert (Mutterlauge M). Ausb. 15.03 g, d. s. 0.38%. In den Mutterlaugen sind noch kleine Mengen Kellin enthalten, so daß etwa 0.4% in der Droge vorhanden sind. Der Schmp. des Kellins liegt im Vak.-Röhrchen bei 154—155° und kann durch weiteres Umkrystallisieren aus Äther oder Methanol nicht mehr überschritten werden. Nach der Destillation bei 0.05 mm und 180—200° (Luftbad) liegt der Schmp. bei 148—149°; keine Depression mit nicht destilliertem Kellin.

3.944 mg Sbst.: 9.305 mg CO₂, 1.670 mg H₂O. — 2.507 mg Sbst.: 3.47 ccm n₈₀-Na₂S₂O₈.

C₁₄H₁₂O₈. Ber. C 64.59, H 4.65, CH₃O 23.83. Gef. C 64.34, H 4.74, CH₃O 23.86.

Abbau des Kellins.

1) Oxydation mit H₂O₂: 200 mg Kellin wurden in 35 ccm 5-proz. wäbr. Lauge gelöst, 65 ccm 8-proz. H₂O₂ zugegeben und 12 Stdn. bei 15—20° stehengelassen, dann 3 Stdn. auf 60° erhitzt, um das überschüss. H₂O₂ zu zerstören, nach dem Erkalten salzsauer gemacht und 12 Stdn. im Extraktor mit Äther erschöpft. Der Äther-Extrakt ging nach einem kleinen Vorlauf von Oxalsäure bei 0.1 mm und 180—200° (Luftbad) über und wog 63 mg. Die rohe Furan-dicarbonsäure-(2.3) wurde mit überschüss. ätherischer Diazomethan-Lösung 30 Min. stehen gelassen und dann bei 0.1 mm und 90—100° (Luftbad) destilliert. Schmp. des Esters: 38—39°, Ausb. 67 mg (47% d. Th.). Mischprobe mit synthet. Furan-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester: 38°.

2) Alkalispaltung: 2.00 g Kellin wurden mit 400 ccm 1-proz. KOH unter Rückfluß unter Einleiten von Stickstoff 30 Min. gekocht, wobei starke Gelbfärbung eintrat. Nach völligem Erkalten (im N₂-Strom) wurden 100 ccm 4-proz. Schwefelsäure zugefügt, filtriert (Niederschlag N), im Wenzelschen Acetylbestimmungsapparat nach Zusatz von 1 g NaH₂PO₄ abdestilliert und die übergelassene Essigsäure in 100 ccm 0.5-proz. KOH aufgefangen. Der Inhalt der Vorlage wurde im Vak. zur Trockne gebracht, mit 1.5 g Anilinchlorhydrat und 10 ccm Anilin 24 Stdn. unter Rückfluß im Metallbade (150—160°) erhitzt, in Wasser eingegossen und im Scheidetrichter mit 1-proz. HCl und mit Chloroform geschüttelt. Das Chloroform wurde getrocknet, abgedampft und der Rückstand bei 1 mm und 165—175° (Luftbad) über-

getrieben. Schmelzpunkt nach dem Umlösen aus heißem Wasser 115—116°, keine Depression mit Acet-anilid. Ausb. 0.508 g (48.5% d. Th.).

Der Niederschlag N bestand aus feinen, gelben Krystallen (1.777 g), Schmp. 94—97°. Durch Umkrystallisieren aus verd. Methanol stieg der Schmp. des Kellinons (VI) auf 99—101°. Die Verbindung ging bei 0.03 mm und 120—130° (Luftbad) unverändert über.

4.250 mg Sbst.: 9.435 mg CO₂, 1.833 mg H₂O. — 2.385 mg Sbst.: 3.67 ccm *n*₃₀-Na₂S₂O₃.

C₁₂H₁₂O₆. Ber. C 60.99, H 5.12, CH₃O 26.31. Gef. C 60.55, H 4.83, CH₃O 26.54.

154 mg Kellinon (VI) wurden mit 200 mg wasserfreiem Na-Acetat und 4 ccm frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid 3 Stdn. auf 160° (Metallbad) unter Rückfluß erhitzt, in Wasser ausgegossen und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Der Äther-Rückstand wurde bei 0.2 mm und 150—160° (Luftbad) übergetrieben und das Destillat aus Äther-Petroläther umkrystallisiert. Schmp. des *O*-Acetyl-kellinons im Vak.-Röhrchen: 73.5—74°.

2.269 mg Sbst.: 2.96 ccm *n*₃₀-Na₂S₂O₃.

C₁₄H₁₄O₆. Ber. CH₃O 22.30. Gef. CH₃O 22.48.

1 g Kellinon (VI) wurde in 2 ccm 20-proz. wäbr. Kalilauge gelöst, 1 ccm frisch destilliertes Diäthylsulfat (4 Mol) zugefügt und bei 70° 15 Min. geschüttelt. Dann wurde die gleiche Menge Lauge und Diäthylsulfat zugesetzt und über Nacht bei 15—20° stehen gelassen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert, die Ätherschicht mit 0.5-proz. Kalilauge ausgeschüttelt, der Äther eingedampft und bei 1 mm und 120—130° (Luftbad) destilliert. 0.942 g Kellinon-äthyläther (VII).

100 mg Kellinon-äthyläther wurden in verd. Methanol gelöst und Zelinskysche Semicarbazid-acetat-Lösung in 20-proz. Überschuß zugefügt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das Semicarbazon abgesaugt und aus verd. Methanol umgelöst. Schmp. 166—167° im Vak.-Röhrchen unt. schwachem Aufschäumen. Ausb. 57 mg.

3.693 mg Sbst.: 7.660 mg CO₂, 1.96 mg H₂O. — 1.916 mg Sbst.: 3.24 ccm *n*₃₀-Na₂S₂O₃.

C₁₆H₁₆O₆N₂. Ber. C 56.04, H 5.96, Alkoxylo 14.95.

Gef. „ 56.57, „ 5.94, „ 15.02.

3) 192 mg Kellinon wurden in 10 ccm absol. Äther gelöst und mit einer Lösung von 0.2 ccm rauch. roter HNO₃ in 10 ccm Äther versetzt. Sogleich begann die Abscheidung schöner, roter Krystalle, die sich bei 24-stdg. Stehenlassen noch etwas vermehrten. Dann wurde vom Äther abgegossen, mit kaltem Äther gewaschen und die Verbindung bei 0.005 mm und 150° bis 160° (Luftbad) sublimiert. Schmp. nach dem Umlösen aus Äther unter Druck: 170—172° (Vak.-Röhrchen, unt. Zers.). Die Verbindung (VIII) enthielt keine Methoxygruppen und erwies sich als völlig stickstofffrei.

5.198 mg Sbst.: 11.170 mg CO₂, 1.480 mg H₂O.

C₁₀H₆O₆. Ber. C 58.24, H 2.93. Gef. C 58.61, H 3.19.

4) Der weitere Abbau wurde mit dem Kellinon-äthyläther durchgeführt: 964 mg dieser Verbindung (VII) wurden in 20 ccm reinstem Chloroform gelöst und unter Kühlung mit einem 50-proz. Überschuß 7-proz. Ozon behandelt. Die Chloroformlösung wurde bei 30° im Vak. zur Trockne gebracht, mit 140 mg Zn-Staub, einer Spur Silbernitrat und Hydrochinon und 100 ccm

Wasser 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nun wurde reichlich Äther zugefügt, vom Zink filtriert, angesäuert und im Scheidetrichter gründlich geschüttelt. Die Ätherschicht wurde mit 0.5-proz. Lauge ausgeschüttelt, die wäbr. Lösung angesäuert und nochmals ausgeäthert. Der ölige Äther-Rückstand wog 588 mg. Diese Verbindung (IX) gibt in alkoholischer Lösung eine dunkelbraune Eisenchloridreaktion.

Zur Äthylierung wurden 588 mg der Verbindung IX in 2 ccm 10-proz. KOH gelöst und bei 70° 0.5 ccm frisch destilliertes Diäthylsulfat zugefügt. Nachdem 15 Min. geschüttelt worden war, wurde die gleiche Menge KOH und Diäthylsulfat zugesetzt, 1 Stde. bei 50° stehen gelassen, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Aus der Ätherschicht wurden durch Ausschütteln mit 0.5-proz. KOH 188 mg Ausgangsmaterial zurückgewonnen, die wie oben nachäthylt wurden; auch hier wurde unvollständig äthyliertes Produkt zurückerhalten, das nochmals der Äthylierung unterworfen wurde. Die vereinigten alkali-unlöslichen Anteile wurden vom Äther befreit und wogen roh 600 mg.

Das so erhaltene Produkt, das im wesentlichen die Verbindung X vorstellte, wurde in 60 ccm reinstem Aceton gelöst und unter stetem Rühren portionenweise 75 ccm wäßrige n_{10} -KMnO₄-Lösung eingetragen (d. i. die für 1 Sauerstoff-Atom berechnete Menge). Nach dem Entfärben mit SO₂-Lösung wurde bei 60 mm und 60° das Aceton vollkommen vertrieben, mit HCl angesäuert und weiter im Vak. erwärmt, um das SO₂ auszutreiben. Die wäßrige Lösung wurde ausgeäthert, der Ätherlösung die gewünschte Säure durch 0.5-proz. Lauge entzogen, angesäuert und die 2.4-Diäthoxy-3.6-dimethoxy-acetophenon-carbonsäure-(5) (XI) ausgeäthert (360 mg). Zur Reinigung wurde mit überschüss. ätherischer Diazomethanolösung übergossen und der entstandene Methylester bei 0.05 mm und 130—150° (Luftbad) destilliert (380 mg).

Zur Charakterisierung der Verbindung wurden 86 mg des Esters in wäßrig-methylalkoholischer Lösung in das 2.4-Diäthoxy-3.6-dimethoxy-acetophenon-carbonsäure-(5)-methylester-semicarbazon umgewandelt, das nach dem Umkrystallisieren aus verd. Methanol den Schmp. 202—204° (unt. Zers., Vak.-Röhrchen) aufwies.

3.342 mg Sbst.: 6.550 mg CO₂, 2.120 mg H₂O. — 2.515 mg Sbst.: 5.87 ccm n_{30}° -Na₂S₂O₃.

C₁₇H₂₅O₇N₃. Ber. C 53.25, H 6.58, Alkoxylo 20.89.
Gef. „ 53.45, „ 7.10, „ 20.74.

185 mg 2.4-Diäthoxy-3.6-dimethoxy-acetophenon-carbonsäure-(5)-methylester wurden mit 7 ccm 10-proz. wäßriger Lauge bei 70° in Lösung gebracht, angesäuert und mit Äther erschöpft. Ausb. 130 mg Säure (XI).

Diese Säure wurde mit 300 mg Naturkupfer C und 3 ccm Chinolin gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit viel Äther verdünnt, filtriert und mit 1-proz. HCl das Chinolin ausgeschüttelt. Der Äther-Rückstand ging bei 0.05 mm und 120—130° (Luftbad) als gelbes Öl über (86 mg). Zur Charakterisierung des 2.4-Diäthoxy-3.6-dimethoxy-acetophenons (XII) wurden 40 mg in verd. Methanol gelöst und mit Semicarbazidchlorhydrat-Natriumacetat-Lösung in 20-proz. Überschuß bei 15—20° 24 Stdn. stehen gelassen. Schmp. des Semicarbazons nach dem Umlösen aus reichlich Methanol-Wasser: 184—187° (Vak.-Röhrchen, unt. Aufschäumen). Ausb. 10 mg.

3.256 mg Sbst.: 6.610 mg CO₂, 2.155 mg H₂O.

C₁₆H₂₃O₅N₃. Ber. C 55.35, H 7.13. Gef. C 55.37, H 7.40.

Zur Synthese dieser Verbindung gingen wir von 2.4-Dioxy-3.6-dimethoxy-acetophenon (XIV) aus, für dessen Überlassung wir Hrn. Prof. F. Wessely auch an dieser Stelle bestens danken. 51 mg des Dioxy-ketons wurden mit 1 ccm 10-proz. wäßriger Kalilauge in Lösung gebracht, 0.5 ccm frisch destilliertes Diäthylsulfat zugesetzt und 15 Min. bei 70° geschüttelt. Dann wurde nochmals die gleiche Menge Lauge und Diäthylsulfat zugefügt, weiter geschüttelt und zur Zerstörung des überschüss. Diäthylsulfates 1 Stde. bei 60° stehengelassen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde bei alkalischer Reaktion ausgeäthert, der Äther mit 0.5-proz. wäßriger Lauge ausgeschüttelt, getrocknet und abgedampft. Das synthetische 2.4-Diäthoxy-3.6-dimethoxy-acetophenon ging bei 0.05 mm und 120—130° (Luftbad) über (28 mg) und lieferte ein bei 182—185° schmelzendes Semicarbazon, das im Gemisch mit dem aus der Verbindung XI erhaltenen Produkt der gleichen Konstitution keine Schmelzpunktsdepression ergab.

Partialsynthese des Kellins aus Kellinon.

118 mg Kellinon (VI) wurden mit 100 mg frisch geschmolzenem N-Acetat und 3 ccm Essigsäure-anhydrid im Metallbade bei 160° 80 Stdn. erhitzt. Dann wurde in Wasser gegossen und 3 Stdn. stehengelassen. Das entstandene 3-Acetyl-kellin (XV) wurde mit viel Äther ausgeschüttelt, der Äther getrocknet und eingedampft und der Rückstand bei 0.05 mm und 180—200° (Luftbad) destilliert. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Äther und neuerlicher Destillation im Hochvakuum: 195—196°; Ausb. 150 mg.

2.166 mg Sbst.: 2.52 ccm n_{30}^D -Na₂S₂O₃.

C₁₆H₁₄O₆. Ber. CH₃O 20.53. Gef. CH₃O 20.05.

70 mg 3-Acetyl-kellin (XV) wurden mit 40 ccm 0.25-proz. Sodalösung und einigen Tropfen Methanol im Stickstoffstrom 15 Min. gekocht. Nach vollständigem Erkalten wurde angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Das als Nebenprodukt gebildete Kellinon wurde mit 0.5-proz. wäßriger Kalilauge entfernt, der Äther verdampft und der Rückstand destilliert (0.005 mm, 160—170° Luftbad-Temperatur). Schmp. nach dem Umlösen aus Äther unter Druck und neuerlicher Destillation: 148°. Im Gemisch mit natürlichem destillierten Kellin trat keine Schmelzpunktsdepression auf.

3.083 mg Sbst.: 7.285 mg CO₂, 1.410 mg H₂O. — 2.561 mg Sbst.: 3.54 ccm n_{30}^D -Na₂S₂O₃.

C₁₄H₁₂O₅. Ber. C 64.59, H 4.65, CH₃O 23.83.

Gef. „ 64.45, „ 5.12, „ 23.82.

18. Ernst Späth und Ferdinand Dengel: *Synthese des Salsolidins.*

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien u. d. Laborat. d. Chem. Fabriken Knoll A.-G., Ludwigshafen a. Rh.]
(Eingegangen am 13. Dezember 1937.)

Während Alkaloide mit dem Ringsystem des 1-Benzyl-isochinolins und dessen höher kondensierte Abkömmlinge eine große Gruppe der natürlich vorkommenden Basen bilden, fanden sich einfache Tetrahydro-isochinoline und 1-Methyl-tetrahydro-isochinoline zunächst nur in Kakteen, wie in einer Reihe