

6-Methyl-pyridon-(2): 10 g Methylpyridoncarbonsäure werden 20 Min. auf 230° erhitzt; dabei sublimiert in rein weißen Nadeln das 6-Methyl-pyridon-(2) vom Schmp. 158°.

2-Oxy-4-methyl-pyrimidin-hydrochlorid: 30 g Harnstoff werden in etwa 350 ccm Äthanol gelöst. Die Lösung wird mit 89 g Bisacetal I und danach langsam mit 100 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit fallen aus der Lösung gelbe bis gelbrote Kristalle aus, die nach 24 Stdn. abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden; Ausb. 63 g (86% d.Th.). Die Substanz färbt sich oberhalb 200° dunkel, ohne zu schmelzen.

$C_5H_6ON_2 \cdot HCl$ (146.6) Ber. Cl 24.18 Gef. Cl 23.80

Zur Darstellung des freien Pyrimidins wird eine wäßr. Lösung des Hydrochlorids mit Kalilauge genau neutralisiert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit Benzol ausgekocht; beim Erkalten liefert die Benzol-Lösung Kristalle vom Schmp. 150°.

$C_5H_6ON_2$ (110.1) Ber. N 25.45 Gef. N 25.42

2-Mercapto-4-methyl-pyrimidin: Zur Lösung von 38 g Thioharnstoff und 89 g Bisacetal I in 400 ccm Äthanol werden 90 ccm konz. Salzsäure gegeben. Nach kurzer Zeit scheiden sich die gelben Kristallnadeln des Mercaptomethylpyrimidin-hydrochlorids aus. Nach einigen Stunden werden sie abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Hydrochlorid beginnt sich bei 230° unter Dunkelfärbung zu zersetzen.

Das freie Pyrimidin wird durch Einengen einer mit Natronlauge genau neutralisierten wäßr. Lösung des Hydrochlorids und Auskochen des Rückstandes mit Benzol erhalten. Aus der Benzol-Lösung kristallisieren, besonders nach Zugabe von Petroläther, gelbe Nadelchen aus, die sich bei 200° zu zersetzen beginnen.

$C_5H_6N_2S$ (126.2) Ber. N 22.20 S 25.40 Gef. N 22.49 S 25.41

133. Karel Wiesner, William Irving Taylor, Sanford Kermit Figdor, Merrill Frederick Bartlett, John Richard Armstrong und John Amsley Edwards: Garrya-Alkaloide, II. Mitteil. Weitere Versuche über den Abbau von Garryin und Veatchin

[Chemisches Laboratorium der Universität von New Brunswick, Fredericton, Canada]
(Eingegangen am 21. März 1953)

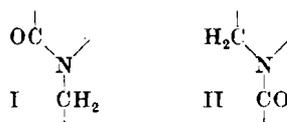
Es wird ein eindeutiger Beweis für die Anwesenheit einer Äthanolamin-Gruppierung in den Garrya-Alkaloiden erbracht, die eine eindeutige Formulierung der Oxydationsprodukte des Veatchins und der Oxoveatchine A und B ermöglicht. Weiterhin werden Umsetzungen der Garrya-Alkaloide mit Grignard-Verbindungen beschrieben. Die mit Äthylmagnesiumbromid erhaltenen Reaktionsprodukte liefern bei der Dehydrierung mit Selen 1-Methyl-7-äthyl-phenanthren und eine Base $C_{18}H_{19}N$, wahrscheinlich ein 9-substituiertes Phenanthridin. Aus Dihydroveatchin wird mit Osmiumtetroxyd nach alkalischer Aufarbeitung Garryin erhalten. Die bei der Permanganat-Oxydation von Garryin entstehenden Säuren liefern bei der Selondehydrierung Pimanthren (= 1,7-Dimethyl-phenanthren) und ein substituiertes Phenanthridin $C_{15}H_{15}N$. Das früher bei der Dehydrierung von Veatchin erhaltene Phenanthridin $C_{16}H_{15}N$ läßt sich mit Permanganat zu Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) abbauen. Die Struktur der Garrya-Alkaloide wird diskutiert.

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ über Garryin und Veatchin haben wir gezeigt, daß diese beiden stark basischen Verbindungen der Summenformel

¹⁾ K. Wiesner, S. K. Figdor, M. F. Bartlett u. D. H. Henderson, *Canad. J. Chem.* **30**, 608 [1952].

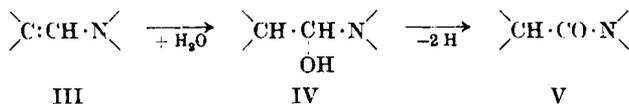
$C_{22}H_{33}O_2N$ tertiäre Vinylamine sind, die Salze von quartärem Charakter geben. Die stärkere Base, das Veatchin ($p_K = 11.5$), kann durch Alkali in die schwächere Base, das Garryin ($p_K = 8.7$), übergeführt werden. Bei der katalytischen Hydrierung erhält man aus beiden Basen das gleiche, schwächer basische Tetrahydroprodukt ($p_K = 6.8$), das zwei Hydroxylgruppen und ein tertiäres Stickstoffatom besitzt. Wie wir zeigen konnten, bewirkte die Hydrierung die Absättigung einer Doppelbindung der Form $>C=CH_2$ und der Enamin-Gruppierung. Beide Alkaloide und ihre Derivate gaben nach der Herzig-Meyer-Methode Werte, die für die Anwesenheit einer *N*-Alkylgruppe sprachen.

Für die Struktur in der Umgebung des Stickstoffes lieferte die Oxydation beider Alkaloide mit Permanganat aufschlußreiche Ergebnisse. Aus Veatchin wurden hierbei zwei isomere, nichtbasische Oxoveatchine A und B der Summenformel $C_{22}H_{31}O_3N$ erhalten, die sich formal vom Veatchin durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch ein Sauerstoffatom ableiten. Es handelt sich offensichtlich um zwei isomere Amide, die sich stark in der Carbonyl-Frequenz der Säureamidgruppe unterscheiden. Oxoveatchin A zeigt eine Bande bei 1700 cm^{-1} , während bei Oxoveatchin B diese Bande nach 1630 cm^{-1} verschoben ist. Wir haben diese beiden Verbindungen als isomere Säureamide mit den Atomgruppierungen I bzw. II gedeutet.



Wenn man nun annimmt, daß das nach dem Ergebnis der *N*-Alkyl-Bestimmung einen Alkylrest tragende Stickstoffatom einem Ring angehört, so muß man die Carbonylgruppe im Oxoveatchin B in den *N*-Alkylrest, im Oxoveatchin A in einen etwas gespannten Ring setzen.

Das Garryin verhält sich bei der Permanganat-Oxydation anders als Veatchin. Es liefert nur ein einziges nichtbasisches Oxogarryin $C_{22}H_{33}O_3N$, das sich vom Garryin nur durch den Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom unterscheidet. Der Übergang von Garryin in Oxogarryin kann wie folgt formuliert werden:



Garryin kristallisiert aus wäßrigen Lösungsmitteln als Monohydrat. Man kann dieses Monohydrat mit einiger Wahrscheinlichkeit als Carbinolamin IV formulieren, aus dem das Oxogarryin dann durch Oxydation mit Permanganat leicht entstehen könnte. Ein derartiger Reaktionsverlauf würde auch die Tatsache erklären, daß Oxogarryin als einziges Oxydationsprodukt und in viel besserer Ausbeute als die Oxoveatchine A und B erhalten wird.

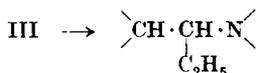
Die Amidcarbonylfrequenz des Oxogarryins liegt bei 1618 cm^{-1} . Daraus ergibt sich, daß sich die Säureamidgruppe nicht in der gleichen Stellung wie im Oxoveatchin A (Bande bei 1700 cm^{-1}) befinden kann, sondern sich in derselben Stellung wie die Säureamidgruppe des Oxoveatchins B (Bande bei 1630 cm^{-1})

befinden muß. Nimmt man an, daß sich der Stickstoff in einem Ring befindet, so scheint nichts anderes möglich, als für die Stellung der Säureamidgruppe bei Oxogarryin und Oxoveatchin B den *N*-Alkylrest zu wählen. Da aber die Säureamidgruppe im Oxogarryin aus der Vinylamino-Gruppe hervorgegangen sein muß, müßte man auch die letztere im Garryin dem *N*-Alkylrest zuschreiben. Eine derartige Konstitution ist nun, wie auch in unserer ersten Mitteilung betont wurde, unwahrscheinlich, da dann durch saure Hydrolyse der *N*-Alkylrest als Aldehyd leicht abspaltbar sein müßte, was nicht der Fall ist.

In der vorliegenden Arbeit wird nun eine Lösung dieser Schwierigkeit mitgeteilt, die mit der Identifizierung der *N*-Alkylgruppe eng verknüpft ist.

Wir haben schon in unserer ersten Mitteilung gezeigt, daß das Veatchin mit Lithiumaluminiumhydrid in ein Dihydroveatchin (p_K 6.8) übergeführt werden kann, in dem die Enamin-Gruppierung hydriert ist. Wie wir jetzt festgestellt haben, ist diese Verbindung mit dem auf dieselbe Weise gewonnenen Dihydrogarryin identisch.

Wir haben weiterhin gefunden, daß Garryin und Veatchin in der gleichen Weise wie mit Lithiumaluminiumhydrid auch mit Äthylmagnesiumbromid reagieren. Diese Reaktion kann wie folgt formuliert werden:



Die hierbei entstehenden Verbindungen, das Äthyl-dihydrogarryin und Äthyl-dihydroveatchin sind nicht identisch. Äthyl-dihydrogarryin (p_K 6.52) ist eine kristalline Substanz vom Schmp. 169.5°, während Äthyl-dihydroveatchin (p_K 7.3) weder als Base noch in Form von Derivaten kristallin erhalten werden konnte.

Wie wir schon in unserer ersten Mitteilung gezeigt haben, liefert Veatchin bei der Selendehydrierung 1-Methyl-7-äthyl-phenanthren und eine Base $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$, die dem UV-Spektrum nach sehr wahrscheinlich ein substituiertes Phenanthridin ist. Es war nun unsere Absicht, die Äthyl-dihydro-Verbindungen zu dehydrieren, in der Hoffnung, die neue Äthylgruppe in den Dehydrierungsprodukten aufzufinden. Leider erhielten wir aus beiden Äthyl-dihydrobasen im wesentlichen 1-Methyl-7-äthyl-phenanthren, so daß die Lage des Stickstoffes zum Phenanthren-Skelett nicht festgestellt werden konnte.

Bei der Untersuchung der basischen Anteile des Dehydrierungsprodukts von Äthyl-dihydrogarryin wurde eine Base $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}$ aufgefunden und als Pikrat charakterisiert. Das UV-Spektrum dieser neuen Base (Abbild. 1) ist fast identisch mit dem Spektrum der früher beschriebenen Base $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$. Der einzige Unterschied besteht in einer kleinen Verschiebung zu größeren Wellenlängen, was dafür spricht, daß die durch das Grignardreagens eingeführte Äthylgruppe des Äthyl-dihydrogarryins in dem bei der Dehydrierung erhaltenen Phenanthridin sich in der 9-Stellung befindet. Das führt weiter zu der An-

nahme, daß sich die Doppelbindung des Garryins in einem Ring und nicht in der Seitenkette befindet.

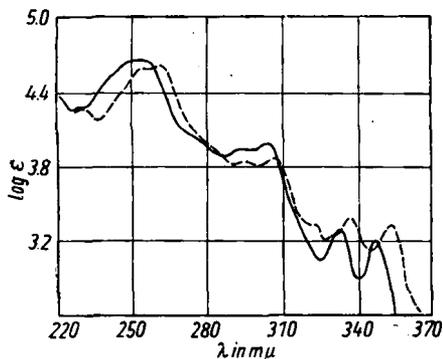


Abbildung 1. UV-Spektren in Alkohol.
 ----- C₁₈H₁₉N Phenanthridin,
 ————— C₁₅H₁₃N Phenanthridin

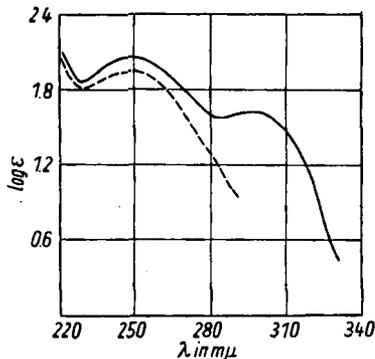
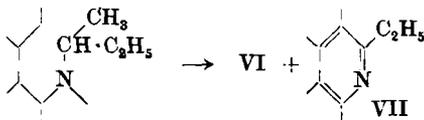


Abbildung 2. UV-Spektren in Alkohol. ————— Pyrolysebase A (VIII),
 ----- Pyrolysebase B (IX)

Man könnte selbstverständlich auch annehmen, daß das Phenanthridin unter Zuhilfenahme der *N*-Alkylgruppe entsteht, und diesen Vorgang, für den Fall der Anwesenheit einer *N*-ständigen Äthylgruppe, folgendermaßen formulieren:



Wenn man nun aber annimmt, daß die durch das Grignardreagens eingeführte Äthylgruppe in die Seitenkette eintritt, müßte die Dehydrierung zu einem Phenanthridin führen, das nur ein Kohlenstoffatom mehr als das Dehydrierungsprodukt des Garryins besitzt, und außerdem sollte man ein Gemisch des neuen (VII) und des aus Garryin erhältlichen Phenanthridins (VI) als Dehydrierungsprodukt erwarten.



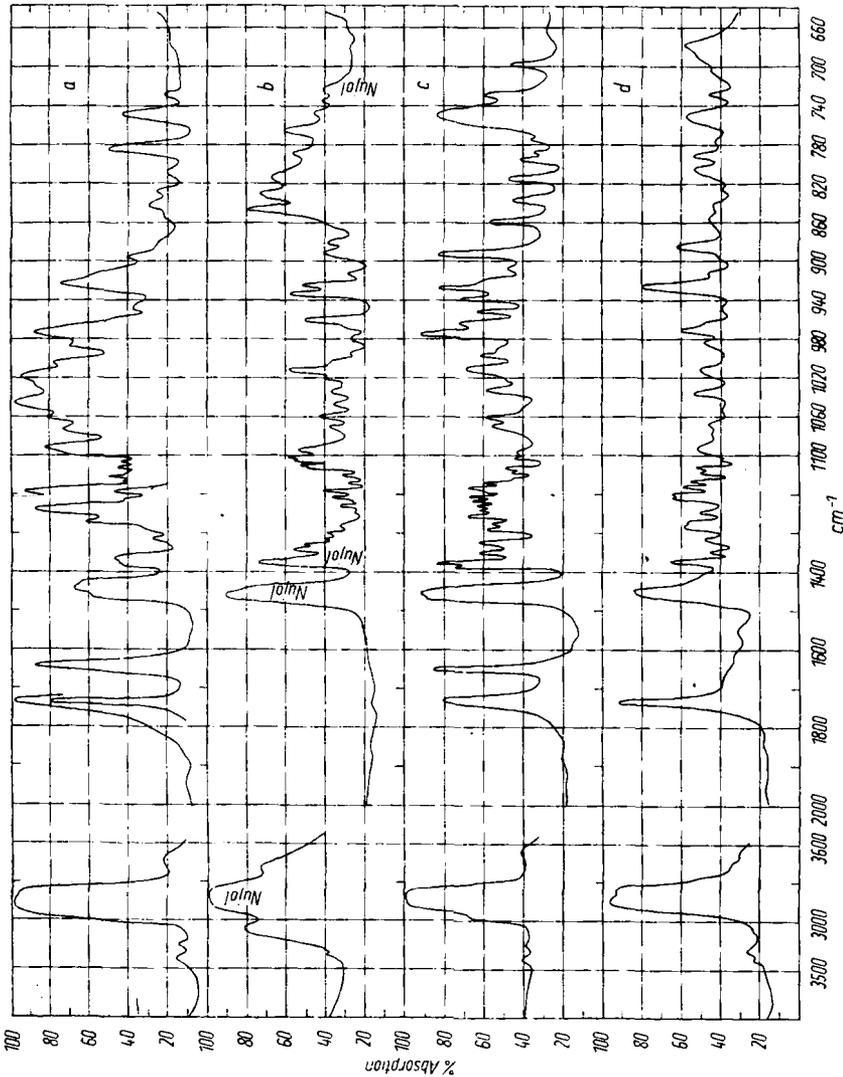
Diese Versuchsergebnisse sprechen also dafür, daß die eine Doppelbindung des Garryins, und damit auch die Oxogarryinamid-Gruppe, sich in einem Ring befindet, der wegen der Frequenz der Garryinamid-Gruppe ($\nu = 1618 \text{ cm}^{-1}$) sechs- oder mehrgliedrig sein muß.

Die Natur des Ringes, in dem sich die Amidgruppe des Oxoveatchins A befindet, ergibt sich aus den folgenden Versuchen. Wie schon kurz berichtet^{2,3)},

²⁾ M. F. Bartlett, W. I. Taylor u. K. Wiesner, Chem. and Ind., im Druck.

³⁾ M. F. Bartlett, J. A. Edwards, W. I. Taylor u. K. Wiesner, Chem. and Ind., im Druck.

haben wir Veatchin einer milden Dehydrierung mit Selen bei 290–300° unterworfen. Bei der Chromatographie der basischen Dehydrierungsprodukte an Aluminiumoxyd haben wir in den ersten Benzol-Fractionen in einer Ausbeute



Abbild. 3. UR-Spektren. a: Diacetyl-tetrahydro-pyrolysebase A b: Tetrahydro-pyrolysebase A c: Pyrolysebase A (VIII) d: Dihydro-pyrolysebase A

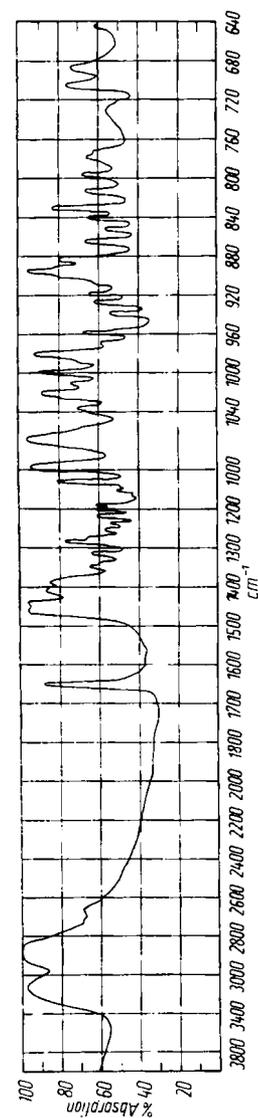
von etwa 20% eine Pyrolyse-Base A $C_{20}H_{29}ON$ vom Schmp. 138° (VIII) erhalten. Diese Base besitzt sowohl die gleiche Bruttoformel als auch das gleiche UV-Spektrum (Abbild. 2) wie eine Substanz, die W. A. Jacobs⁴⁾ durch Erhitzen

⁴⁾ C. F. Huebner u. W. A. Jacobs, J. biol. Chem. 170, 515 [1947].

von Atisin mit Raney-Nickel gewonnen hat. Dies ist ein neues Beispiel für die weitgehende Ähnlichkeit der Chemie des Atisins und Veatchins, die schon in unserer ersten Mitteilung betont wurde.

In dem UR-Spektrum unserer durch Dehydrierung gewonnenen Base (Abbild. 3) sieht man zwei starke Banden bei 1650 und 1730 cm^{-1} , die einer Azomethin- und einer Carbonylgruppe zugeschrieben werden können. Bei der Hydrierung mit Platin in Eisessig erhält man aus der Base vom Schmp. 138° ein Dihydro-Derivat $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{ON}$ vom Schmp. 150° , in dem die Azomethin-Gruppe reduziert ist, was sich aus dem Verschwinden der Bande bei 1650 cm^{-1} ergibt. Das UR-Spektrum der Dihydro-Verbindung zeigt zwar keine starke NH-Bande, aber aus weiteren Umsetzungen läßt sich ersehen, daß diese Verbindung eine sekundäre Base sein muß. Die Reduktion von VIII mit Lithiumaluminiumhydrid führt zu einem Tetrahydro-Derivat $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{ON}$ vom Schmp. 170° , bei welchem beide erwähnten Banden verschwunden sind (Abbild. 3). Es zeigt nach sorgfältiger Reinigung außer der Endabsorption keine weitere Absorption im UV. Diese Verbindung lieferte ein Acetyl-Derivat vom Schmp. 170° , das auf Grund seines UR-Spektrums (Abbild. 3) ein *O,N*-Diacetyl-Derivat ist. Reduziert man diese Verbindung wieder mit Lithiumaluminiumhydrid, so erhält man eine ölige Base $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{ON}$, die als Pikrat vom Schmp. 193° charakterisiert wurde. Diese Umsetzungen sind für die beiden funktionellen Gruppen beweisend.

Aus den späteren Fraktionen der chromatographischen Trennung haben wir eine zweite Pyrolyse-Base B $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{ON}$ (IX) vom Schmp. 185° isoliert, die im UR-Spektrum (Abbild. 4) eine Azomethin-Bande bei 1650 cm^{-1} und eine starke Hydroxylbande zeigt. Das UV-Spektrum dieser neuen Base hat nur ein Maximum (Abbild. 2) bei $244\text{ m}\mu$.



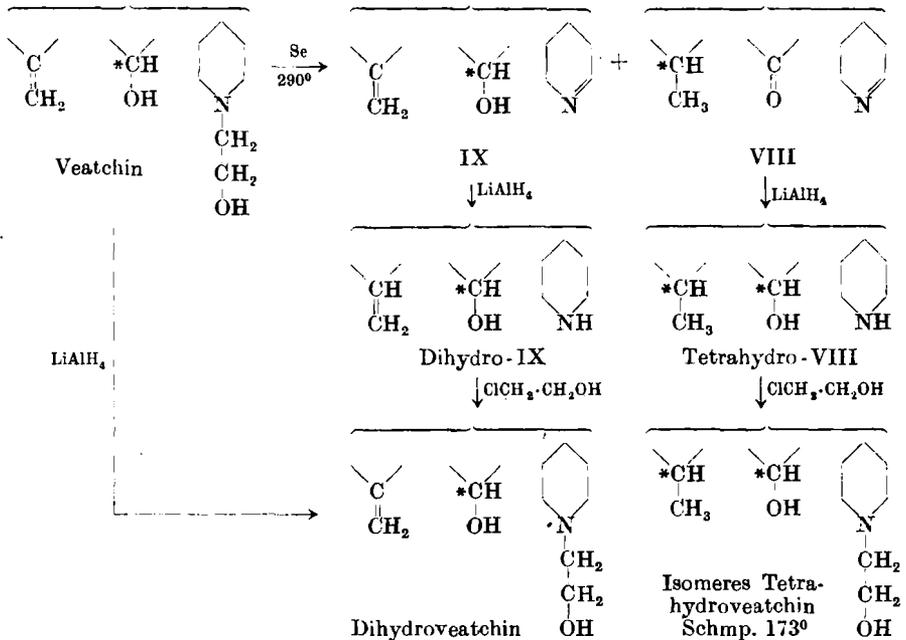
Abbild. 4. UR-Spektrum. Pyrolysebase B (IX)

Die Reduktion von IX mit Lithiumaluminiumhydrid liefert ein Dihydro-Derivat $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{ON}$ vom Schmp. 165° . Wenn dieses Produkt in absolutem Alkohol in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat und Äthylenchlorhydrin erhitzt wird, so erhält man in quantitativer Ausbeute eine Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{N}$ vom Schmp. 145° , die nach Schmelz- und Misch-Schmelz-

punkt der freien Base und des Pikrates sowie auf Grund des UR-Spektrums mit Dihydroveatchin identisch ist.

Wenn man dieselbe Reaktion mit dem Tetrahydro-Derivat von VIII durchführt, erhält man nicht Tetrahydroveatchin, sondern ein Isomeres vom Schmp. 173°. Die Verschiedenheit dieser beiden Verbindungen kann man wohl durch Stereoisomerie der sekundären Oxygruppe und vielleicht auch der *C*-Methylgruppe erklären.

Die beschriebenen Umsetzungen kann man nun leicht durch die folgenden Teilformeln erklären.

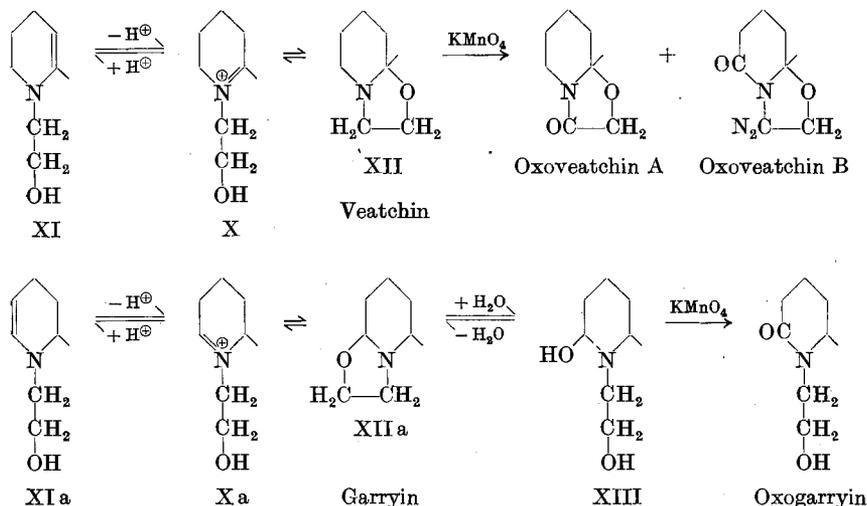


Durch die geschilderten Umsetzungen wird die *N*-Alkylgruppe der Garrya-Alkaloide eindeutig als β -Oxy-äthyl-Gruppierung -CH₂·CH₂OH identifiziert.

Um nun diese neuen Erkenntnisse zur Erklärung der Struktur der oben beschriebenen Oxoveatchine und des Oxogarryins heranzuziehen, ist es notwendig, noch einmal auf die Eigenschaften von Garryin und Veatchin einzugehen.

Wir haben schon in unserer ersten Mitteilung¹⁾ gezeigt, daß das Veatchin und Garryin bei der Zerewitinoff-Bestimmung Werte geben, die nur mit der Anwesenheit von einem aktiven Wasserstoff vereinbar sind. Wir haben jetzt gefunden, daß das früher beschriebene Monoacetyl-veatchin keine Hydroxylbande im UR-Spektrum zeigt, obwohl das Dihydro- und das Tetrahydroveatchin zweifellos zwei Oxygruppen und einen tertiären Stickstoff besitzen. Die Abwesenheit einer Hydroxyl-Bande im UR-Spektrum wurde jetzt auch bei dem Monobenzoyl-garryin beobachtet. Diese Ergebnisse kann man leicht

erklären, wenn man die Tautomerie von Garryin und Veatchin durch die folgenden Formeln ausdrückt:



Die Annahme eines cyclischen Äthers (XII bzw. XIIa) im Gleichgewicht mit den anderen Tautomeren wird durch die vorstehenden Betrachtungen völlig gestützt und steht in Analogie zu der von Schlittler⁵⁾ angenommenen Tautomerie des Trimethyl-solanocapsins. In nichtpolaren Lösungsmitteln und im kristallinen Zustand überwiegt bei Veatchin die Ätherform XII. Garryin liegt dagegen im kristallinen Zustand als Hydrat XIII vor, das beim Sublimieren unter Abspaltung von Wasser in die Ätherform XIIa übergeht. Es sei noch bemerkt, daß die Existenz der Enamin-Formen XI und XIa keineswegs notwendig ist und daß es denkbar ist, daß der Ring in einer Weise substituiert ist, welche die Ausbildung des Enamins unmöglich macht.

Die Richtigkeit dieser Betrachtungen wird nun dadurch bestätigt, daß sich aus ihnen eine eindeutige Interpretierung der beiden Oxoveatchine A und B ergibt. Sie leiten sich von der Ätherform ab; die Säureamidgruppe befindet sich einmal im fünfgliedrigen, das andere Mal im sechsgliedrigen Ring. Das steht im Einklang mit den beobachteten Amidcarbonylfrequenzen im UR-Spektrum, die bei Oxoveatchin A einen fünfgliedrigen, beim Oxoveatchin B einen sechsgliedrigen Ring anzeigen¹⁾.

Das Oxogarryin leitet sich dagegen von der offenen Form des Garryins (XIII) ab. Dies steht im Einklang mit der zweifachen Hydroxylbande im UR-Spektrum des Oxogarryins¹⁾ und der viel größeren Haftfestigkeit des Oxogarryins an Aluminiumoxyd im Vergleich zu den Oxoveatchinen.

Der Mechanismus des Übergangs von Veatchin in Garryin kann man nach dem folgenden Schema formulieren:

⁵⁾ E. Schlittler u. H. Uehlinger, *Helv. chim. Acta* **35**, 2034 [1952].

Da Tetrahydroveatchin kein Jodmethylat gibt und deswegen der Hofmannsche Abbau für die Öffnung des Stickstoffringes nicht verwertbar ist, war es unsere Absicht, die durch Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid aus Garryin erhältliche Phenyl-dihydro-Verbindungen hydrierend aufzuspalten.

Wir haben das Phenyl-dihydrogarryin als kristalline Base vom Schmp. 108° bis 110°, in der gleichen Weise wie das Äthyl-dihydrogarryin durch Umsetzung von Garryin mit einem Überschuß von Phenylmagnesiumbromid erhalten. Da diese Verbindung die Gruppierung $C_6H_5 \cdot \dot{C}H \cdot N <$ enthält, war zu erwarten, daß diese Gruppierung durch Hydrogenolyse mit Palladiumkohle aufgespalten wird. Dies ist aber nicht der Fall, sondern man beobachtet nur die Absättigung der semicyclischen Doppelbindung, die zu Phenyl-tetrahydrogarryin (Schmp. 142°) führt.

Um zu prüfen, ob diese Verbindung eine tertiäre oder eine sekundäre Base ist, haben wir sie acetyliert. Das so gewonnene Diacetat (Schmp. 149°) ist dem UR-Spektrum nach ein *O*-Diacetat, da es in dem Carbonylbereich nur eine starke Esterbande bei 1730 cm^{-1} zeigt. Ein weiterer Beweis für diese Annahme besteht darin, daß das Diacetat durch Lithiumaluminiumhydrid wieder in Phenyltetrahydrogarryin übergeführt wird.

Weiterhin ist es interessant, daß das Diacetyl-phenyl-tetrahydrogarryin nur sehr schwach basische Eigenschaften zeigt. Es löst sich fast nicht in verdünnter wäßriger Säure und läßt sich schlecht titrieren, da es auch aus Methylcellosolve durch wäßrige Salzsäure nicht als Hydrochlorid, sondern als freie Base ausgefällt wird. Es bleibt keine andere Erklärung, als dieses Verhalten einer besonders starken Abschirmung des basischen Stickstoffes zuzuschreiben. Dieser Effekt wird in weniger starkem Ausmaß auch bei dem Diacetyl-tetrahydroveatchin (p_K 5.6) und dem Diacetyl-dihydroveatchin (p_K 5.3) beobachtet.

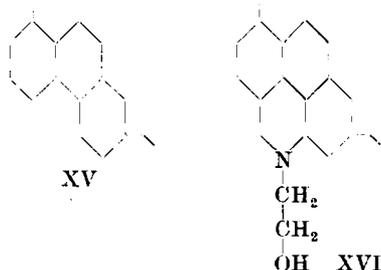
Schließlich sei noch eine zufällig entdeckte Rückoxydation von Dihydroveatchin zu Garryin erwähnt. Diese Rückoxydation kann durch eine äquimolare Menge Osmiumtetroxyd in nahezu quantitativer Ausbeute bewirkt werden. Da bei der Aufarbeitung das Reaktionsprodukt alkalisch gemacht wurde, erhält man Garryin und nicht Veatchin. Diese eigenartige Reaktion erinnert an die Oxydation von Strychnin zu Pseudostrychnin⁷⁾. Sie kann offenbar nur zustande kommen, weil die Hydroxylierung der Doppelbindung anscheinend viel langsamer verläuft als die Oxydation an der C-N-Bindung.

Die Auffindung dieser Reaktion ermöglicht es nun, viele Reaktionen des Garryins rückgängig zu machen. So kann zum Beispiel Oxogarryin mit Lithiumaluminiumhydrid in Dihydroveatchin und dieses mit Osmiumtetroxyd wieder zurück in Garryin verwandelt werden.

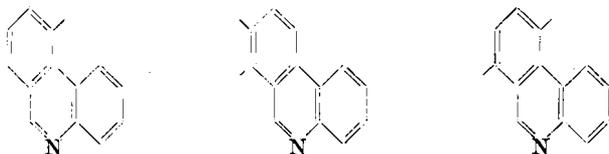
Schließlich haben wir noch einige Versuche durchgeführt, um die gegenseitigen Umwandlungen der verschiedenen Derivate ineinander zu vervollständigen. So haben wir jetzt gefunden, daß die Reduktion von Garryin und Veatchin mit Lithiumaluminiumhydrid zu demselben Dihydroveatchin führt, das bei der Kuhn-Roth-Bestimmung Werte gibt, die für eine *C*-Methylgruppe stimmen, während Tetrahydroveatchin zwei *C*-Methylgruppen besitzt. Die Acetylierung von Dihydroveatchin liefert ein *O*-Diacetyl-Derivat (p_K 5.3), während die Hydrierung mit Platinoxid in Eisessig Tetrahydroveatchin gibt, das identisch ist mit dem Produkt der direkten Hydrierung von Garryin oder Veatchin.

⁷⁾ A. S. Bailey u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1948, 703.

Für die Lage des durch Dehydrierung nachgewiesenen Perhydrophenanthren-Skeletts XV zum Stickstoffring XIV ist wohl die schon früher diskutierte¹⁾ Teilformel XVI, in der noch der vierte Kohlenstoffring fehlt, eine Möglichkeit.



Die Struktur des schon früher beschriebenen $C_{16}H_{15}N$ Phenanthridins ist für die Klärung dieser Frage von grundlegender Bedeutung. Es ist uns nun gelungen, durch Permanganat-Oxydation des Phenanthridins Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) zu erhalten und eindeutig als Tetramethylester zu charakterisieren. Das $C_{16}H_{15}N$ Phenanthridin muß demnach zu einem der folgenden drei Substitutionstypen gehören:



Synthetische Versuche hierzu sind im Gange.

Diese Arbeit wurde mit einer Unterstützung des National Research Council, Ottawa, und ein Teil auch mit einer Unterstützung des Defence Research Board gemacht. M. F. Bartlett dankt dem National Research Council, Ottawa, für ein „Studentship“, J. A. Edwards für ein „Bursary“ und S. K. Figdor und J. R. Armstrong für ein „Summer Supplement“, die ihnen die Beteiligung an diesen Untersuchungen ermöglichten. Wir danken herzlichst Hrn. Professor Dr. F. J. Toole, Dean of Graduate Studies, für sein Entgegenkommen und die bereitwillige Hilfe, die er unseren Arbeiten zeigt.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Garryin und Veatchin mit Äthylmagnesiumbromid

Garryin: 38 g Garryinhydrat wurden mit kleinen Stücken Filtrierpapier vermischt und i. Hochvak. bei 80° dehydratisiert. Äthylmagnesiumbromid wurde aus 50 g Magnesium, 150 ccm Äthylbromid und 850 ccm absol. Äther in einem 5-l-Dreihalskolben bereitet. Der Tropftrichter wurde dann durch einen Soxhlet-Extraktor, der das wasserfreie Garryin enthielt, ersetzt; nach Zugabe von 1000 ccm absol. Äther wurde einige Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde dann mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt, die wäßr. Schicht abgetrennt, alkalisch gemacht und erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers blieben 34 g eines farblosen Schaums zurück.

Durch Umkristallisieren aus Äther wurden 25 g Kristalle vom Schmp. 150–165° erhalten. Nach 5maligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt konstant bei 169.5°. Zur Analyse wurde die Substanz i. Hochvak. bei 140° sublimiert.

$C_{21}H_{39}O_2N$ (373.6) Ber. C 77.16 H 10.52 N 3.74
Gef. C 77.22, 77.21, 77.17 H 10.57, 10.21, 10.42 N 3.91

p_K (50% Methylcellosolve) = 6.52.

Veatchin: Ausgehend aus 18 g Veatchin wurde in genau der gleichen Weise wie im vorigen Versuch verfahren; es wurden 20.4 g eines öligen Produktes gewonnen, das nicht kristallisierte und auch keine krist. Derivate gab. Es wurde in 9 Scheidetrichtern einer Gegenstromverteilung zwischen je 400 ccm Chloroform und Phosphatpuffer vom p_H 4.65 unterworfen.

Fraktion: 1 2 3 4 5 6 7 8 9
Subst.-Gew. in g: 0.705 0.265 0.247 0.651 1.622 3.424 5.052 4.651 4.024

Das Material aus Fraktion 7 war wieder ölig und lieferte auch keine kristallinen Derivate. Eine Probe wurde zur Analyse in der Sublimationsapparatur destilliert. p_K (50% Methylcellosolve) = 7.3.

$C_{24}H_{39}O_2N$ (373.6) Ber. C 77.16 H 10.52 N 3.74 Gef. C 76.44 H 10.34 N 3.97

Die Substanz war offensichtlich unrein. Die Fraktionen 4 bis 9 wurden für die Dehydrierung verwendet (s.u.).

Umsetzung von Garryin mit Phenylmagnesiumbromid

Phenyl-dihydrogarryin: Das Phenyl-dihydrogarryin wurde aus Phenylmagnesiumbromid und dehydratisiertem Garryin in analoger Weise dargestellt wie Äthyl-dihydrogarryin. Aus 1.75 g Magnesiumspänen, 8.6 ccm Brombenzol und 1.051 g Garryin erhielt man 1.47 g eines öligen Produktes, das siebenmal aus Äther und zweimal aus Aceton + Wasser umkristallisiert wurde; der Schmelzpunkt lag dann bei 140–141.5°.

$C_{28}H_{39}O_2N$ (421.6) Ber. C 79.76 H 9.32 N 3.32 Gef. C 79.66 H 9.55 N 3.43

Phenyl-tetrahydrogarryin: 481 mg Phenyl-dihydrogarryin wurden 24 Stdn. mit dem gleichen Gewicht 10-proz. Palladiumkohle in reinem Alkohol hydriert. Es wurde nur 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Das Produkt wurde siebenmal aus Äther umkristallisiert und schmolz dann bei 154–156°, erstarrte wieder und schmolz bei 185–187°.

$C_{28}H_{41}O_2N$ (423.6) Ber. C 79.38 H 9.76 N 3.31 Gef. C 79.48 H 9.69 N 3.23

Diacetyl-phenyl-tetrahydrogarryin: 219 mg Phenyl-tetrahydrogarryin wurden in 3 ccm absol. Pyridin gelöst, mit 5 ccm Acetanhydrid versetzt und 80 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Es wurde dann i. Vak. eingeeengt, mit Chloroform versetzt und die Chloroform-Lösung mit verd. Schwefelsäure, mit Natronlauge und mit Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Chloroforms erhielt man 283 mg einer krist. Substanz, die aus Äther bis zum konstanten Schmp. 149° umkristallisiert wurde. Die Substanz wurde zur Analyse bei 180° i. Hochvak. sublimiert.

$C_{32}H_{46}O_4N$ (507.7) Ber. C 75.70 H 8.93 Gef. C 75.52 H 8.92

Diacetyl-phenyl-tetrahydrogarryin wurde auf die übliche Weise mit Lithium-aluminiumhydrid reduziert. Das in quantitativer Ausbeute erhaltene Reaktionsprodukt war nach Schmp.- und Misch-Schmelzpunkt mit Phenyl-tetrahydrogarryin identisch.

$C_{28}H_{41}O_2N$ (423.6) Ber. C 79.38 H 9.76 Gef. C 79.46 H 9.64

Oxydation von Garryin mit Permanganat

8 g Garryin wurden in 160 ccm Pyridin gelöst und mit 160 ccm 1.25-proz. wäBr. Natronlauge versetzt. Das Gemisch wurde mit Eis gekühlt und allmählich mit 16.27 g fein gepulvertem Permanganat versetzt. Nach einigen Stunden war das Permanganat verbraucht und das Gemisch wurde filtriert, das Mangandioxyd mit Wasser gewaschen und die Waschflüssigkeit mit dem Filtrat vereinigt. Diese Lösung wurde nun mit Chloroform einige Male extrahiert. Der Chloroformextrakt, der die Neutralstoffe enthielt, gab nach dem Abdestillieren des Chloroforms 1 g eines gelblichen Schaums, der nach drei-

maligem Umkristallisieren aus Aceton bei 189° schmolz und keine Schmelzpunkts-Erniedrigung mit Oxogarryin gab.

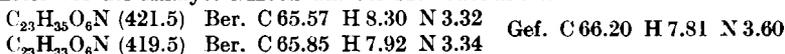
Die wäbr. Schicht wurde bis auf 100 ccm i. Vak. eingedampft, wobei die Temperatur 35° nicht überstieg. Dann wurde mit Salzsäure stark angesäuert und mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Nach dem Abdampfen des Chloroforms blieben 5.624 g amorphe Säuren zurück.

Diese amorphen Säuren zeigten keine Neigung zur Kristallisation; sie wurden deswegen einer Gegenstromverteilung zwischen 250 ccm Phosphatpuffer vom p_H 5.6 und 250 ccm Chloroform in 9 Gefäßen unterworfen. Hierbei blieb ein ziemlich großer Teil der Substanz als amorphes Harz ungelöst.

Fraktion . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9
mg Substanz	151	162	307	266	120	63	75	100	129

Die Fraktionen 3, 4 und 5 wurden vereinigt und in einem Verteilungsapparat mit 50 Zellen verteilt. Es wurden je 50 ccm Chloroform und Phosphatpuffer vom p_H 5.45 gebraucht. Die Verteilung gab ein Hauptmaximum, das zwischen den Zellen 31 und 46 lag und ein kleines Nebenmaximum zwischen den Zellen 15 und 20.

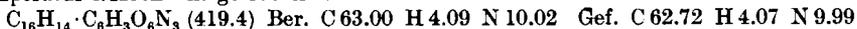
Die Fraktionen 36–41 wurden vereinigt. Sie enthielten 238 mg eines farblosen Schaums, der wieder nicht kristallisierte. Das Produkt wurde mit Diazomethan verestert und der ölige Ester vor der Analyse i. Hochvak. bei 140° sublimiert.



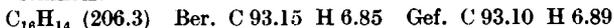
Dehydrierungsversuche

Selendehydrierung der Oxydationsprodukte des Garryins: 9 g der sauren Oxydationsprodukte wurden mit 29 g Selen vermischt und in einer Stickstoffatmosphäre 10 Stdn. auf 340° erhitzt. Die Reaktionsprodukte wurden dann in neutrale und basische Anteile aufgeteilt.

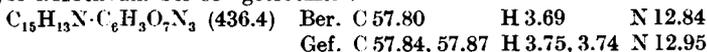
Die Ausbeute an neutralen Produkten betrug 3.230 g; diese wurden an 110 g Aluminiumoxyd (Fisher) chromatographiert. Absol. Petroläther eluierte 710 mg eines Öles, das langsam kristallisierte. Weitere Eluate, die mit Benzol und Äther gewonnen wurden, wogen nur einige Miligramme. Die krist. Substanz wurde dann durch Sublimation auf einen Kältefinger i. Hochvak. vorgereinigt und mit Trinitrobenzol versetzt. Das Trinitrobenzolat schmolz nach einigen Umkristallisationen aus Alkohol konstant bei 154° und gab eine starke Schmelzpunkts-Erniedrigung mit dem Trinitrobenzolat des 1-Methyl-7-äthyl-phenanthrens. Zur Analyse wurde zwei Tage bei Zimmertemperatur i. Hochvak. getrocknet.



Der Kohlenwasserstoff wurde aus dem Trinitrobenzolat durch Chromatographie an Aluminiumoxyd in Freiheit gesetzt. Er wurde dreimal aus Methanol umkristallisiert und dann i. Hochvak. bei 60° sublimiert. Die Substanz schmolz dann bei 77 bis 78° und gab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung mit authentischem Pimanthren^{*)}, das bei 79–80° schmolz.



Die Ausbeute an basischen Dehydrierungsprodukten betrug 0.379 g; diese wurden an 16 g Aluminiumoxyd chromatographiert. 450 ccm absol. Benzol eluieren 142 mg eines Öles, das langsam kristallisierte und über das Pikrat gereinigt wurde. Nach fünf Umkristallisationen aus Methanol schmolz das Pikrat bei 220–222°. Es wurde zur Analyse i. Hochvak. bei 85° getrocknet.



Aus dem Pikrat wurde die Base durch Chromatographie aus Chloroform an Aluminiumoxyd in Freiheit gesetzt und i. Hochvak. bei 80° sublimiert. Sie schmolz dann bei 66–70° und wurde so für die UV- und UR-Messungen verwendet.

^{*)} Für dieses sind wir Hrn. Dr. W. A. Jacobs, Rockefeller Institute, New York, zu Dank verbunden.

Dehydrierung von Äthyl-dihydrogarryin: 25 g Äthyl-dihydrogarryin wurden mit 50 g Selen 10 Stdn. auf 325° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wurde in üblicher Weise in 19.5 g neutrale, 5.6 g basische und 0.06 g saure und phenolische Anteile aufgeteilt. Die Neutralstoffe wurden an 600 g Aluminiumoxyd (Fisher) chromatographiert. Petroläther eluierte 2.27 g krist. Substanz und Petroläther-Benzol-Gemisch (1:1) weitere 3.76 g. Aus den verschiedenen Fraktionen wurden Trinitrobenzolate dargestellt, die alle bei 134–135° schmolzen und keine Schmelzpunkts-Erniedrigung mit dem Trinitrobenzolat des 1-Methyl-7-äthylphenanthrens gaben.

$C_{17}H_{16} \cdot C_6H_3O_6N_3$ (433.4) Ber. C 63.71 H 4.42 N 9.73 Gef. C 63.85 H 4.73 N 9.57

Die basischen Anteile wurden an 200 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Benzol eluierte 2.05 g eines farblosen Öls, das als Pikrat charakterisiert wurde. Das Pikrat war sehr schwer alkohollöslich und schmolz nach 5 Umkristallisationen konstant bei 228 bis 230°.

$C_{18}H_{19}N \cdot C_6H_3O_7N_3$ (478.4) Ber. C 60.24 H 4.63 N 11.71
Gef. C 60.32, 60.38, 60.42 H 4.49, 4.53, 4.73 N 11.51

Zur Aufnahme des UV-Spektrums wurde das analysenreine Pikrat in Chloroform durch Chromatographie an einer Mikrosäule aus Aluminiumoxyd zerlegt und die ölige Base der Sublimation unterworfen.

Dehydrierung des Reaktionsproduktes aus Veatchin und Äthylmagnesiumbromid: Die Gegenstromfraktionen 4 bis 9 und 0.7 g des gleichen Produktes, das aus einem in kleinem Maßstab durchgeführten Versuch stammte, wurden mit 40 g Selen in der gleichen Weise dehydriert wie im vorigen Versuch. Die Aufarbeitung ergab 14.0 g neutrale, 0.36 g basische und 0.22 g saure und phenolische Anteile.

Bei der chromatographischen Trennung der Neutralstoffe wurde wie im vorigen Versuch aus allen Petroläther- und Petroläther-Benzol-Fractionen das Trinitrobenzolat vom Schmp. 134–135° in guter Ausbeute erhalten. Keines von diesen Präparaten gab eine Schmelzpunkts-Erniedrigung mit dem authentischen Präparat aus 1-Methyl-7-äthylphenanthren.

$C_{17}H_{16} \cdot C_6H_3O_6N_3$ (433.4) Ber. C 63.71 H 4.42 N 9.73 Gef. C 63.74 H 4.37 N 9.82

Die basischen Anteile wurden an 15 g Aluminiumoxyd mit absol. Benzol als Lösungsmittel chromatographiert und Fraktionen von 40 ccm aufgefangen. Die ersten 4 Fraktionen gaben 155 mg ölige Substanz, die im Hochvak. sublimiert und in das Pikrat übergeführt wurde. Nach einigen Umkristallisationen aus Alkohol schmolz das Pikrat bei 205–210°.

$C_{18}H_{19}N \cdot C_6H_3O_7N_3$ (474.4) Ber. C 60.76 H 3.82 N 11.81 Gef. C 60.90 H 3.84 N 11.52

Die in Freiheit gesetzte Base war ölig und hatte ein UV-Spektrum, das fast identisch mit dem UV-Spektrum eines Aminopyrens⁹⁾ war. Da diese Verbindung nur in Spuren erhalten wurde, schreiben wir ihr vorläufig keine Bedeutung zu.

Umwandlung von Garryin- und Veatchin-Derivaten ineinander

Dihydroveatchin aus Garryin: Garryin wurde mit Lithiumaluminiumhydrid genau in der gleichen Weise, wie schon für Veatchin beschrieben wurde, reduziert. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton + Wasser und Hochvak.-Sublimation bei 120° schmolz das Reaktionsprodukt bei 141–143° und gab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung mit Dihydroveatchin. Die UR-Spektren der beiden Produkte waren identisch.

$C_{22}H_{35}O_2N$ (345.3) Ber. für $1C \cdot CH_3$ 4.32 Gef. $C \cdot CH_3$ 2.44

Tetrahydroveatchin aus Dihydroveatchin: 212 mg Dihydroveatchin wurden in Eisessig mit 25 mg Platinocyd hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme war nach 15 Min. beendet und betrug 13.4 ccm Wasserstoff (ber. 13 ccm). Nach Aufarbeitung wurden 188 mg krist. Substanz gewonnen, die nach 5maligem Umkristallisieren aus Aceton + Wasser bei 154° schmolz und den Schmelzpunkt des früher beschriebenen

⁹⁾ R. A. Friedel u. M. Orchin, UV spectra of aromatic compounds, John Wiley and Sons, Inc. New York [1951].

Tetrahydroveatchins nicht erniedrigte. Auch die UR-Spektren der beiden Produkte waren identisch. Zur Analyse wurde i. Hochvak. bei 130° sublimiert.

$C_{22}H_{37}O_2N$ (347.5) Ber. C 76.00 H 10.73 Ber. $C \cdot CH_3$ 4.32
Gef. C 76.18 H 10.58 Gef. $C \cdot CH_3$ 4.46

Acetylierung von Dihydroveatchin: 450 mg Dihydroveatchin wurden in 5 ccm Pyridin mit 9 ccm Acetanhydrid 60 Stdn. bei Zimmertemperatur acetyliert. Dann wurde das Gemisch i. Vak. teilweise eingedampft und zwischen Chloroform und 7-proz. Schwefelsäure verteilt. Die wäßr. Schicht wurde dann alkalisch gemacht und von neuem mit Chloroform extrahiert. Nach Abdestillieren des Chloroforms blieben 624 mg eines dicken Öls zurück. Dieses gab keine krist. Derivate und wurde daher in Benzol gelöst, durch eine Säule von 24 g Aluminiumoxyd filtriert und das Filtrat in Fraktionen von 100 ccm aufgefangen.

Fraktion	1	2	3
Subst.-Gew. in mg . .	216	223	41

Die erste Fraktion wurde zur Analyse im Sublimierrohr bei 150° i. Hochvak. destilliert; sie ging als klares, dickflüssiges Öl über.

$C_{26}H_{39}O_4N$ (429.6) Ber. C 72.69 H 9.15 $CH_3 \cdot CO$ 20.0
Gef. C 72.62 H 9.28 $CH_3 \cdot CO$ 19.82

p_K (50-proz. Methylzelloolve) = 5.24

Benzoylierung von Garryin: 500 mg Garryin wurden in 3 ccm absol. Pyridin und 1 ccm Benzoylchlorid gelöst und 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das Gemisch wurde dann in Chloroform gelöst und mit verd. Schwefelsäure, Lauge und Wasser gewaschen. Nach Abdampfen des Chloroforms blieben 659 mg eines gelblichen Harzes zurück, das nicht kristallisierte und auch keine krist. Derivate gab. Die Substanz wurde in Benzol gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Hierbei wurden 500 mg eines farblosen Glases mit Benzol eluiert und vor der Analyse i. Hochvak. bei 180° sublimiert.

$C_{29}H_{37}O_3N$ (447.6) Ber. C 77.81, H 8.33 N 3.13
Gef. C 77.64, 77.30 H 8.07, 8.71 N 4.28, 2.78

p_K = 8.0.

Die in der üblichen Weise durchgeführte Reduktion von Benzoylgarryin mit Lithiumaluminiumhydrid ergab Dihydroveatchin (Schmp. 145°), das keine Schmelzpunkts-Erniedrigung mit authent. Dihydroveatchin gab.

$C_{22}H_{35}O_2N$ (345.5) Ber. C 76.47 H 10.21 Gef. C 76.38 H 10.26

Garryin aus Dihydroveatchin: 500 mg Dihydroveatchin wurden in 100 ccm Äther mit genau einem Mol. Osmiumtetroxyd 10 Tage stehengelassen. Es wurde dann in der üblichen Weise mit einer alkalischen, wäßrig-alkohol. Mannit-Lösung gekocht und das Reaktionsprodukt durch Abdampfen i. Vak., Verdünnen mit Wasser und Extraktion mit Chloroform, isoliert. Es wurde ein Schaum gewonnen, der aus Aceton + Wasser leicht kristallisierte. Nach fünfmaligem Umkristallisieren schmolz die Substanz unscharf unter vorheriger Wasserabgabe bei 80° und gab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung mit Garryin; Ausb. quantitativ. Zur Analyse wurde bei Zimmertemperatur i. Hochvak. getrocknet.

$C_{22}H_{35}O_2N \cdot H_2O$ (361.5) Ber. C 73.09 H 9.76 Gef. C 72.90 H 9.75

p_K (Garryin) = 8.70 p_K gef. = 8.53.

Eine andere Probe wurde i. Hochvak. bei 130° sublimiert. Die Substanz sublimierte als farbloses Öl.

$C_{22}H_{33}O_2N$ (343.5) Ber. C 76.92 H 9.68 Gef. C 76.93 H 9.80
 p_K = 8.58.

Pyrolyse von Veatchin mit Selen

Pyrolysebase A (VIII): 27.4 g Veatchin wurden mit 55 g Selen vermisch und 8 Stdn. auf 290–300° erhitzt. Der Kolben wurde dann zerbrochen, mit Inhalt gepulvert und in einem Soxhlet-Apparat mit Chloroform extrahiert. Aus dieser Lösung wur-

den dann die Basen durch Ausschütteln mit verd. Schwefelsäure abgetrennt, die wäßr. Schicht alkalisch gemacht und wieder mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Ausbeute an basischem Material betrug 14 g. Es wurde in Benzol gelöst und an 600 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Benzol und Äther eluierten 7.1 g eines farblosen Öls, das bald zu langen, nadelförmigen Kristallen erstarrte. Nach 8 Umkristallisationen aus Äther schmolz die Substanz bei 138° (Pyrolysebase A, VIII).

$C_{20}H_{29}ON$ (299.4) Ber. C 80.21 H 9.76 N 4.68 $N-CH_3$ 5.02
Gef. C 80.16, 80.15, 80.39 H 9.79, 9.32, 9.53 N 4.69 $N-CH_3$ 1.30

Das Pikrat schmolz nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol bei 260°.

$C_{20}H_{29}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$ (528.5) Ber. C 59.07 H 6.10 Gef. C 59.26 H 5.88

Das Jodmethylat schmolz nach Umlösen aus Alkohol-Äther bei 310°.

$C_{21}H_{32}ONJ$ (441.4) Ber. C 57.15 H 7.31 N 3.17 J 28.75
Gef. C 57.10 H 7.33 N 3.51 J 28.13

Pyrolysebase B (IX): In einem neuen Ansatz wurden 100 g Veatchin mit Selen in der gleichen Weise wie oben beschrieben dehydriert und dabei 46 g Basen erhalten, die an 2 kg Aluminiumoxyd aus Äther chromatographiert wurden. Es wurden 51 Fraktionen aufgefangen. Das Ergebnis der chromatographischen Trennung war das folgende:

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9
g Sbst.	4.07	15.56	5.58	1.53	0.77	1.28	3.03	1.58	0.70
Lösungsmittel	Äther					$\frac{1}{2}$ % Methanol in Äther			

Die Fraktionen 1–3 gaben nach Umlösen aus Äther die früher beschriebene Pyrolysebase A, die Fraktionen 5, 6 und 7 lieferten nach Umlösen aus Äther-Methanol 3.1 g der Pyrolysebase B vom Schmp. 178–180°. Nach mehrmaligem Umlösen aus Äther schmolz sie bei 184–185°; sie wurde zur Analyse i. Hochvak. sublimiert.

$C_{20}H_{29}ON$ (299.4) Ber. C 80.21 H 9.76 N 4.68 Gef. C 80.00 H 9.55 N 4.60

Versuche mit der Pyrolysebase A (VIII)

Dihydro-pyrolysebase A: 118 mg der Base $C_{20}H_{29}ON$ wurden 24 Stdn. in Eisessig mit 15 mg vorhydriertem Platinoxid geschüttelt; es wurde 1 Mol. Wasserstoff verbraucht. Nach der Aufarbeitung wurden in quantitativer Ausbeute Kristalle erhalten, die aus Äther bis zum konstanten Schmp. 150° umgelöst wurden.

$C_{20}H_{31}ON$ (301.4) Ber. C 79.67 H 10.37 N 4.65 Gef. C 79.74 H 10.33 N 4.74

Tetrahydro-pyrolysebase A: 310 mg der Base $C_{20}H_{29}ON$ wurden auf die übliche Weise mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Es wurde in quantitativer Ausbeute die Tetrahydro-pyrolysebase A gewonnen, die nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol bei 202° schmolz. Zur Analyse wurde bei 150° i. Hochvak. sublimiert.

$C_{20}H_{33}ON$ (303.4) Ber. C 79.16 H 10.96 Gef. C 79.19 H 10.96

Diacetyl-Derivat der Tetrahydro-pyrolysebase A: 211 mg der im vorstehenden Versuch erhaltenen Tetrahydro-Verbindung $C_{20}H_{33}ON$ wurden mit 4 ccm Acetanhydrid und 2.5 ccm Pyridin bei Zimmertemperatur 60 Stdn. acetyliert. Dann wurde in Äther gelöst und dreimal mit verd. Schwefelsäure, mit Natronlauge und mit Wasser gewaschen. Es wurde in quantitativer Ausbeute ein Öl erhalten, welches nach längerer Zeit kristallisierte. Der aus Äther umkristallisierte Stoff schmolz bei 155°. Aus dem UR-Spektrum (Abbild. 2) geht eindeutig hervor, daß eine *O,N*-Diacetyl-Verbindung vorlag. Dieses Ergebnis wird auch durch die nachfolgende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid bestätigt. Der Stoff wurde nicht analysiert.

Reduktion der Diacetyl-tetrahydro-pyrolysebase A mit Lithiumaluminiumhydrid: 80 mg der vorstehend beschriebenen Verbindung vom Schmp. 155° wurden mit Lithiumaluminiumhydrid auf die übliche Weise reduziert. Es wurde in quantitativer Ausbeute eine ölige Base erhalten, die als Pikrat charakterisiert wurde. Das Pikrat schmolz nach sechsmaligem Umlösen aus Methanol bei 192–193°.

$C_{22}H_{37}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$ (560.6) Ber. C 59.98 H 7.20 Gef. C 60.04 H 7.00

Umsetzung von Tetrahydro-pyrollysebase A mit Äthylenchlorhydrin: 858 mg Tetrahydro-pyrollysebase A wurden wie im nachstehenden Versuch mit Äthylenchlorhydrin umgesetzt. Die Ausbeute an krist. Reaktionsprodukt war quantitativ. Nach sechsmaligem Umlösen aus Aceton + Wasser Schmp. 170–171°. Zur Analyse wurde i. Hochvak. sublimiert.

$C_{22}H_{37}O_2N$ (347.5) Ber. C 76.00 H 10.73 N 4.03 Gef. C 75.85 H 10.49 N 4.35

Versuche mit Pyrollysebase B (IX)

Dihydro-pyrollysebase B: Die Reduktion von 0.87 g der Pyrollysebase B mit 2 g Lithiumaluminiumhydrid im Soxhlet-Apparat gab nach Aufarbeitung in der üblichen Weise 0.74 g eines krist. Stoffes, der nach 5maligem Umlösen aus Methanol + Äther bei 165° schmolz. Es wurde zur Analyse i. Hochvak. sublimiert.

$C_{20}H_{31}ON$ (301.4) Ber. C 79.67 H 10.37 N 4.65 Gef. C 79.78 H 10.15 N 4.68

Dihydroveatchin aus Dihydro-pyrollysebase B: 455 mg Dihydro-pyrollysebase B wurden in 40 ccm absol. Methanol gelöst und mit 1.5 g wasserfreiem Natriumcarbonat und 5 ccm Äthylenchlorhydrin versetzt. Nach 17 Stdn. Kochen unter Rückfluß wurden noch einmal dieselben Mengen beider Reagenzien zugesetzt und wieder 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es wurde dann i. Vak. eingeeengt, Wasser zugegeben und mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Die Ausbeute an öligem Reaktionsprodukt betrug 0.52 g; es wurde sechsmal aus Aceton + Wasser umgelöst. Der Schmelzpunkt lag dann bei 145° und es wurde keine Schmelzpunkts-Erniedrigung mit Dihydroveatchin beobachtet. Auch die UR-Spektren beider Verbindungen waren identisch. Zur Analyse wurde i. Hochvak. sublimiert.

$C_{22}H_{35}O_2N$ (345.5) Ber. C 76.47 H 10.21 N 4.06 Gef. C 76.51 H 10.13 N 4.13

Oxydation der Base $C_{16}H_{15}N$

3 g der Base $C_{16}H_{15}N$ wurden in das Jodmethylat umgewandelt und in 800 ccm Wasser gelöst. Es wurden dann 15 ccm 40-proz. Natronlauge und 38 g gepulvertes Kaliumpermanganat zugesetzt und 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde das Mangandioxyd abfiltriert, die Lösung mit Schwefelsäure stark angesäuert und 24 Stdn. ununterbrochen extrahiert. Der Ätherextrakt wurde dann eingeeengt und mit äther. Diazomethan-Lösung verestert. Es wurden 2.5 g eines Estergemischs erhalten, das in einem Kragenkolben bei 0.2 Torr fraktioniert wurde. Das bei 30–50° gesammelte Destillat wurde durch das UR-Spektrum als Dimethyloxalat identifiziert. Bei 120–130° destillierte eine kleine Menge Substanz, die kristallisierte, aber nicht in befriedigender Weise identifiziert werden konnte. Schließlich gingen zwischen 130° und etwa 200° 0.958 g eines gelben Öles über, das aus Äther unkristallisiert wurde. Nach mehrmaligem Umlösen lag der Schmelzpunkt bei 129–130° und es wurde keine Schmelzpunkts-Erniedrigung mit authent. Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetramethylester beobachtet. Auch die UV- und UR-Spektren beider Verbindungen waren identisch.

$C_{14}H_{14}O_8$ (310.1) Ber. C 54.19 H 4.55 Gef. C 53.98 H 4.79

Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Dr. R. Dietrich in Zürich gemacht. Die UR-Spektren wurden von Dr. R. Bohon in den Anderson Physical Laboratories, Champaign, Illinois, aufgenommen.