

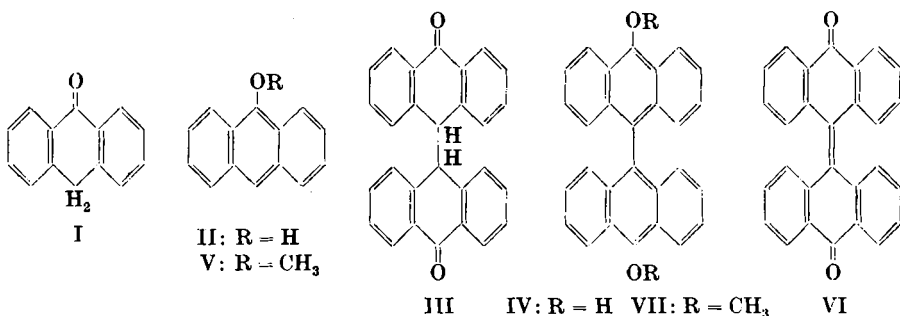
213. Fritz Arndt*) und James M. Schlatter**): Diazomethan als Oxydationsmittel und sein Verhalten gegen stabile Tautomere der Anthron-Reihe***)

[Aus dem Chemistry Department der Indiana Universität, Bloomington, Ind. USA]
(Eingegangen am 11. Juli 1954)

Anthron und Anthranol werden von Diazomethan im wesentlichen zu Dianthron oxidiert, daneben entsteht 9-Methoxy-anthracen. Dianthron und Dehydrodianthron reagieren nicht, Dianthranol wird in normaler Reaktion zu Dimethoxy-dianthracen methyliert.

Alle bisherigen Untersuchungen des einen von uns¹⁾ über das Verhalten tautomerer Substanzen gegen Diazomethan betrafen Tautomerie-Gleichgewichte in neutraler oder schwach saurer Lösung: hier reagiert jede tautomere Form zwar unabhängig von der anderen, aber über das schrittweise sich einstellende Gleichgewicht hinweg. Die vorliegende kleine Untersuchung, die in einigen Monaten durchgeführt werden mußte, bezweckte festzustellen, ob Molekeln, die zwar konstitutionell „tautomer“ sind, sich aber unter den Bedingungen der Diazomethan-Reaktion nur sehr langsam oder garnicht ineinander umlagern, dementsprechend sich gegen Diazomethan als vollständig verschiedene Stoffe verhalten. Solche Feststellung schien erwünscht, um zu bestätigen, daß eine tautomere „Form“ von Diazomethan nicht zu einem Derivat einer anderen tautomeren Form methyliert wird.

Als Objekte dienten die „Tautomeren-Paare“ Anthron (I) und Anthranol (II) sowie Dianthron (III) und Dianthranol (IV). Für III und IV hat sich die Erwartung bestätigt. Es ist bekannt, daß III sich in neutraler oder saurer Lösung nicht in IV umlagert, IV wird aus III nur mittels Alkalien oder Pyridin



gewonnen und ist dann einige Zeit beständig²⁾). III in Benzol, Äthanol oder Dioxan wurde nach längerer Einwirkung von ätherischem Diazomethan unverändert zurückerhalten. IV gab in äthanolischer Lösung mit ätherischem

*) Als Gastprofessor der Indiana Universität im Frühjahrssemester 1954.

***) Research Assistant, Indiana University. Dem Board of Trustees sei auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

****) Zur Nomenklatur vergl. Chem. Ber. 86, 294, Fußn.*) [1953].

¹⁾ Zusammenfassung siehe „Diazomethane for the determination of active hydrogen“ in Organic Analysis, Vol. I, 197–241; Interscience Publishers New York 1953.

²⁾ E. de Barry Barnett u. M. A. Matthews, J. chem. Soc. [London] 123, 387 [1923].

Diazomethan glatt sein *O,O*-Dimethyl-Derivat (VII); in ätherischer Lösung dagegen wurden dunkelrote, amorphe Produkte erhalten, die etwas Methoxyl, also wohl eingeschlossenes Dimethoxy-Derivat, enthielten. Die Vermutung, daß dieser Verlauf auf einer teilweisen Oxydation von IV zu Dehydrodianthron (VI) beruhe, das dann mit Diazomethan derartige farbige Additionsprodukte bilden könnte, wurde nicht bestätigt, denn VI wurde nach längerer Einwirkung von Diazomethan unverändert zurückerhalten.

Anthron (I) soll nach Angaben des Schrifttums³⁾ etwas zu Anthranol (II) enolisieren, und zwar in Alkohol mehr als in Benzol, wie für ein nicht-chelatisierbares Enol zu erwarten. Es wurde daher vermutet, daß Anthron in Benzol oder Äther entweder sehr langsam als Enol reagieren würde, oder als Keton unter Bildung von Epoxyd. In Wirklichkeit wurde innerhalb von 1–2 Std. fast ausschließlich Dianthron (III) erhalten, und zwar auch bei sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff und Licht. Es ist bekannt, daß Anthron durch Oxydationsmittel wie Eisen(III)-chlorid oder Kalium-eisen(III)-cyanid zu III oxydiert wird, aber Oxydation durch Luftsauerstoff verläuft sehr langsam und war bei unseren Versuchen in einigen Tagen nicht bemerkbar. Andererseits ist bekannt, daß aliphatische Diazoverbindungen durch Reduktionsmittel wie Schwefelwasserstoff zu Hydrazonen reduzierbar sind. Aber solche Wirkung von Diazomethan als glattes Oxydationsmittel ist unseres Wissens bisher nicht bekannt geworden, und es erscheint nützlich, auf diese Möglichkeit hinzuweisen, die vielleicht auch bei anderen Umsetzungen mit Diazomethan in Betracht zu ziehen ist.

Frühere Autoren haben vermutet^{3,4)}, daß die Oxydation von I zu III über II verlaufe. Damit steht in Einklang, daß fertiges Anthranol (II) in Benzol bereits nach 10 Min. langer Einwirkung von Diazomethan Kristalle von III auszuscheiden beginnt, während etwa die Hälfte *O*-Methylierung erfährt. Eine Lösung von Anthron in Äthanol wird aber, trotz höherem Enolgehalt, nicht schneller oxydiert als eine solche in Benzol oder Äther und zwar, wie zu erwarten, unter teilweiser *O*-Methylierung. In beiden Fällen wurde die Bildung von *O*-Methyl-Derivat V nur durch Methoxyl-Bestimmung nachgewiesen, V konnte aus dem öligen Rückstand, der ja auch die Reduktionsprodukte des Diazomethans enthält (Umwandlungsprodukte von Formhydrazon?) nicht isoliert werden. Jedenfalls ist das anthracenartige Bindungssystem von II als solches nicht für die Oxydation verantwortlich, denn reines Methoxyanthracen (V) wurde unter den gleichen Bedingungen nicht zu VII oxydiert.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung von Anthron erfolgte nach Org. Syntheses VIII, 8; Schmp. 152–154°.

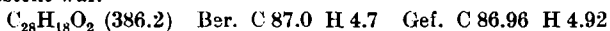
Verhalten gegen Diazomethan

a) in Benzol-Äther: 1 g Anthron wurde unter Durchleiten von Stickstoff in 30 ccm trockenem Benzol gelöst, eine unter Stickstoff bereitete Lösung von 1.1 g Diazomethan in 50 ccm Äther zugegeben und das Gemisch in schwachem Stickstoffstrom in der Kälte

³⁾ K. H. Meyer, Liebigs Ann. Chem. **379**, 37 [1911].

⁴⁾ I. Heilbronn u. J. S. Seaton, J. chem. Soc. [London] **123**, 175 [1923]; E. de Barry Barnett, J. Cook u. M. A. Matthews, ebenda **123**, 1996 [1923].

stehen gelassen. Nach etwa 1 Stde. schieden sich Kristalle von Dianthron (III) an den Gefäßwänden ab. Nach 12 Stdn. wurde das scharf gekühlte Gemisch abgeseugt; Ausb. 0.9 g Dianthron vom Zersp. 240–270°, nach Umkristallisieren aus Dioxan Schmp. 275° (Zers.), ebenso nach Vermischen mit authent. Dianthron, das nach Barnett und Matthews⁵⁾ dargestellt war.



b) in Äther: 1 g Anthron wurde unter Stickstoff in 75 ccm absol. Äther gelöst und in diese Lösung äther. Diazomethan aus 4 g Nitrosomethylharnstoff in einem langsamen Stickstoff-Strom eindestilliert. Nach 8 Stdn. im Dunkeln bei sehr schwachem Stickstoffstrom wurde scharf gekühlt und abgeseugt: 0.78 g Dianthron (III).

c) in Äthanol: 1 g Anthron wurde in 100 ccm absol. Alkohol gelöst und diese Lösung zur Einstellung des Gleichgewichts 18 Stdn. stehen gelassen, dann 50 ccm äther. Diazomethan aus 5 g Nitrosomethylharnstoff zugesetzt. Nach 1 Stde. waren Kristalle von Dianthron, etwas orange gefärbt, ausgeschieden. Nach 12 Stdn. wurden 0.5 g unreines Dianthron isoliert vom Zersp. 230–265°. Das Filtrat wurde i.Vak. eingedampft und das zurückgebliebene Öl mit 40 ccm Äther aufgenommen, auf 10 ccm eingeeengt und 0.1 g unreines Dianthron abfiltriert; das Filtrat wurde im Vak.-Exsiccator eingedampft, mit Äther aufgenommen und abermals im Vak.-Exsiccator belassen, um alle Spuren von Alkohol zu entfernen. Dies Öl enthielt 6.30% Methoxyl, ber. für V 14.9.

Anthranol (II): Die Darstellung wurde nach H. C. Backström und H. A. Beatty⁵⁾ vorgenommen; aus 3 g Anthron wurden 1.7 g orangefarbene Nadeln von Anthranol erhalten. 1 g davon wurde sofort in 30 ccm Benzol suspendiert und 30 ccm äther. Diazomethan-Lösung aus 4 g Nitrosomethylharnstoff zugesetzt. Es trat sofortige, aber nur schwache Stickstoff-Entwicklung ein. Nach 10 Min. begann die Ausscheidung von Dianthron (III), nach 2 Stdn. wurden 0.556 g davon erhalten; Zersp. 255–265°, nach Umkristallisieren aus Dioxan 270°, ebenso nach Vermischen mit einem authent. Vergleichspräparat. Das Filtrat wurde wie oben aufgearbeitet und gab noch 0.125 g unreines Dianthron, und zuletzt ein Öl, das nach Behandeln im Vak.-Exsiccator wie oben 5.1% Methoxyl enthielt.

O-Methoxy-anthracen (V): Die Darstellung erfolgte nach K. H. Meyer und H. Schlösser⁶⁾, Schmp. 94–95° (aus Petroläther). 0.6 g davon wurden in 40 ccm Äther gelöst und mit äther. Diazomethan-Lösung aus 4 g Nitrosomethylharnstoff 12 Stdn. stehen gelassen, dann trocken gedampft. Rückstand: 0.5 g von Schmp. und Misch-Schmp. 92–94°.

Dianthron und Diazomethan: 0.5 g Dianthron wurden in 10 ccm Dioxan gelöst, 30 ccm äther. Diazomethan-Lösung aus 4 g Nitrosomethylharnstoff zugegeben und 5 Tage stehengelassen. Nach Abdampfen des Äthers i.Vak. wurde die Dioxan-Lösung eingeeengt: 0.45 g Kristalle vom Zersp. 215–265°, nach Auskochen mit Ligroin 0.4 g vom Zersp. 261–275°, ebenso in Mischung mit einem authentischen Präparat von Dianthron. Der Ligroin-Auszug gab einen geringen amorphen Rückstand. Das Dioxan-Filtrat hinterließ nach völligem Eindampfen 0.05 g Substanz; aus Benzol Zersp. 240–250°, in Mischung mit dem Dimethyläther VII viel niedriger. Es hatte also keine O-Methylierung stattgefunden.

Dianthranol (IV) und Diazomethan: Dianthranol wurde aus Dianthron (III) nach Barnett und Matthews⁵⁾ durch 2½stdg. Kochen mit Pyridin in Stickstoff, Verdampfen des Pyridins im Stickstoffstrom und Trocknen i.Vak. über konz. Schwefelsäure erhalten. Dieses Produkt, hellgelbe Nadeln, enthält zwei Moll. Pyridin (ber. N 5.12, gef. N 4.92). Es wurde in heißer 5-proz. Natronlauge gelöst, unter Stickstoff filtriert, und in ein Gemisch von 1.5 g konz. Schwefelsäure, 50 ccm Wasser und 25 g Eis einlaufen gelassen. Die gelbe Fällung wurde dreimal mit Wasser gewaschen und i.Vak. getrocknet. Aus 1.5 g Dianthron wurden so 1.4 g reines Dianthranol erhalten.

⁵⁾ J. physic. Chem. **35**, 2549 [1931].

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. **420**, 126 [1920].

1.5 g Dianthranol wurden in 50 ccm absol. Alkohol größtenteils gelöst und das Gemisch mit äther. Diazomethan aus 4 g Nitrosomethylharnstoff behandelt, wobei unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung schnell alles in Lösung ging. Nach Stehenlassen über Nacht wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit etwas Methanol behandelt und i. Vak. bei 100° 3 Stdn. getrocknet: Rückstand 1.2 g Dimethoxydianthracen. Nach Umkristallisieren aus Alkohol und Dioxan und dann aus Ligroin gelbe Nadeln; in Lösung starke Fluorescenz. Schmp. 245–247°, ebenso in Mischung mit authent. Dimethoxydianthracen, das nach Barnett und Matthews²⁾ aus Dianthron mit Alkali und Toluolsulfonsäuremethylester dargestellt war.



1.2 g Dianthranol wurden in 40 ccm Äther suspendiert und mit äther. Diazomethan aus 4 g Nitrosomethylharnstoff behandelt. Unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung schieden sich 0.4 g eines dunkelrotbraunen Produktes aus, welches nach Isolierung und Trocknung 5.0% Methoxyl enthielt. Das äther. Filtrat davon hinterließ nach Trockendampfen ein braunes Öl, aus dem keine Kristalle gewonnen werden konnten.

Dehydrodianthron (VI) wurde nach E. de Barry Barnett, J. Cook und M. A. Matthews⁷⁾ durch Oxydation von Dianthranol in Pyridin mit Quecksilber(II)-acetat dargestellt. Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 310° (Zers.). Eine Probe davon wurde in Äther suspendiert und mit äther. Diazomethan 4 Stdn. behandelt. Es trat keine Reaktion ein, und nach Abfiltrieren war der Zersp. unverändert.

214. Hans-G. Boit: Die Alkaloide der *Haemanthus-Hybride* „König Albert“ (IV. Mitteil. über *Amaryllidaceen-Alkaloide*^{*)})

[Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]
(Eingegangen am 12. Juli 1954)

Aus der *Haemanthus-Hybride* „König Albert“ werden Lycorin und zwei bisher nicht beschriebene Alkaloide Haemanthidin, $C_{17}H_{19}O_5N$, und Haemanthamin, $C_{17}H_{19}O_4N$, isoliert.

Von den Arten der *Amaryllidaceen*-Gattung *Haemanthus* ist bisher nur *H. toxicarius* (syn. *Buphane disticha*) chemisch untersucht worden. F. Tutin¹⁾ entdeckte in den Zwiebeln dieser südafrikanischen Giftpflanze an basischen Inhaltsstoffen Lycorin (= Narcissin) und das amorphe, durch sein Hydrolyseprodukt Buphanitin, $C_{23}H_{24}O_6N_2$, charakterisierte Buphanin, während L. Lewin²⁾ ein gleichfalls amorphes Alkaloid Haemanthin der Zusammensetzung $C_{18}H_{21}O_5N^3)$ isolierte.

Für die vorliegende Untersuchung stand die als Zierpflanze geschätzte *Haemanthus-Hybride* „König Albert“, eine Kreuzung von *H. Catherinae* Baker mit *H. puniceus* L., zur Verfügung. Die in einer hiesigen Gärtnerei gezogenen und im Mai ausgegrabenen frischen Pflanzen enthielten 0.065% Alkaloide, von denen 92% in kristallisierter Form isoliert wurden. Das Hauptalkaloid, welches 73% der Gesamtalkaloide ausmachte, bildete eine links-

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 123, 2003 [1923].

^{*)} III. Mitteil.: Chem. Ber. 87, 724 [1954].

¹⁾ J. chem. Soc. [London] 99, 1240 [1911]; Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 69, 314 [1912].

²⁾ Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 68, 333 [1912]; 70, 302 [1912]. ³⁾ J. K. Cooke u. F. L. Warren, J. South African chem. Inst. 6, 2 [1953].