

## Über Kakteenalkaloide \*

## X. Die Konstitution des Pellotins und des Anhalonidins

Von

ERNST SPATH

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

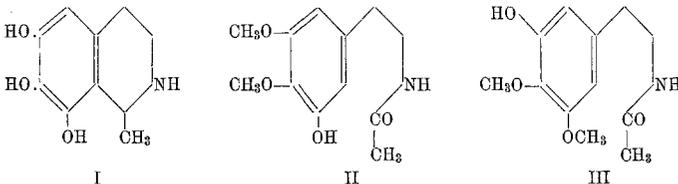
und

FRIEDRICH BOSCHAN

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1933)

In einer vor längerer Zeit erschienenen Abhandlung konnte E. SPATH<sup>1</sup> zeigen, daß das in der Kaktee *Echinocactus Lewinii* Schumann enthaltene Anhalonidin und das in *Anhalonium Williamsii* vorkommende Pellotin ähnlichen Aufbau besitzen, da die beiden vollkommen methylierten Alkaloide in Form ihrer quartären Jodide identisch befunden wurden. Die Synthese dieses quartären Jodids aus *N*-Azetyl-mezkalin erwies das Vorliegen des Ringsystems I für diese beiden Pflanzenbasen.

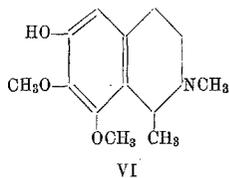
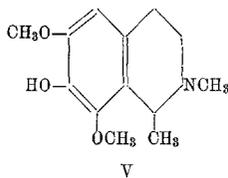
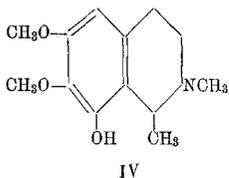


Pellotin war *N*-Methyl-anhalonidin, da beide Alkaloide bei Bedingungen, unter welchen die phenolische Hydroxylgruppe nicht methyliert wird, dasselbe Jodmethylat liefern und ferner Anhalonidin eine sekundäre, dagegen Pellotin eine tertiäre Base vorstellt. Damit war auch festgelegt, daß in beiden Basen die

\* IX. Mitteilung: Ber. D. ch. G. 65, 1932, S. 1778; VIII. Mitteilung: Ber. D. ch. Ges. 62, 1929, S. 2242; VII. Mitteilung: Ber. D. ch. Ges. 62, 1929, S. 1021; VI. Mitteilung: Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 103, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 132, 1923, 103.

<sup>1</sup> SPATH, Monatsh. Chem. 42, 1921, S. 97; 43, 1922, S. 477, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 130, 1921, S. 97; 131, 1922, 477.

Verteilung der Methoxyl- und Hydroxylgruppen die gleiche sein muß. Für das Pellotin waren demnach nur die folgenden drei Formeln IV, V und VI möglich:



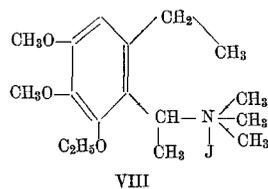
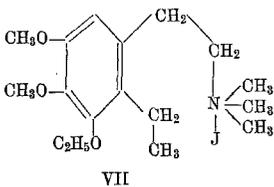
Anschließend an diese Arbeiten hat Späth die Synthese des Anhalonidins und des Pellotins durch Ringschluß des *N*-Azetyl-3, 4-dimethoxy-5-oxy-phenyl-äthylamins (Formeln II und III) und weitere Operationen vorgenommen und damit gezeigt, daß dem Pellotin die Konstitution V nicht zukommen kann. Da aber der durchgeführte Ringschluß nach zwei Seiten (II und III) möglich ist, war ein strenger Beweis für die richtige Formel des Pellotins trotz der vorgenommenen Synthese nicht erbracht und nicht festgestellt, ob die Formel IV oder VI dem Pellotin zukomme. Mit Rücksicht auf die vielfach beobachtete Erscheinung, daß Kondensationen mit Phenolen im allgemeinen leichter in *p*-Stellung zur freien Hydroxylgruppe eingreifen als in *o*-Stellung, konnte man vermutungsweise annehmen, daß die Formel VI die Konstitution des Pellotins vorstelle.

Vor etwa Jahresfrist hat SPÄTH<sup>2</sup> bei der Oxydation eines Monoäthyl-tetramethyl-äthers des 1, 2, 3, 5, 6, 7-Hexa-oxy-anthraquinons eine Säure erhalten, die mit großer Wahrscheinlichkeit als 3-Äthoxy-4, 5-dimethoxy-phthalsäure angesprochen werden mußte. Da nun dieselbe Dikarbonsäure bei der Oxydation des Äthyläthers des Pellotins auftrat, war ziemlich eindeutig festgestellt, daß dem Pellotin die Formel IV zukommen müsse.

In der vorliegenden Arbeit wird nun eine noch strengere Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln erbracht und damit gezeigt, daß die letzthin<sup>2</sup> wahrscheinlich gemachten Formeln des Anhalonidins und des Pellotins zu Recht bestehen. Hierbei wurde angestrebt, das Pellotin durch EMDESCHEN und HORMANNSCHEN Abbau in eine Verbindung zu überführen, die durch Synthese zugänglich war und eine Unterscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten erlaubte.

<sup>2</sup> E. SPÄTH, Ber. D. ch. G. 65, 1932, S. 1778.

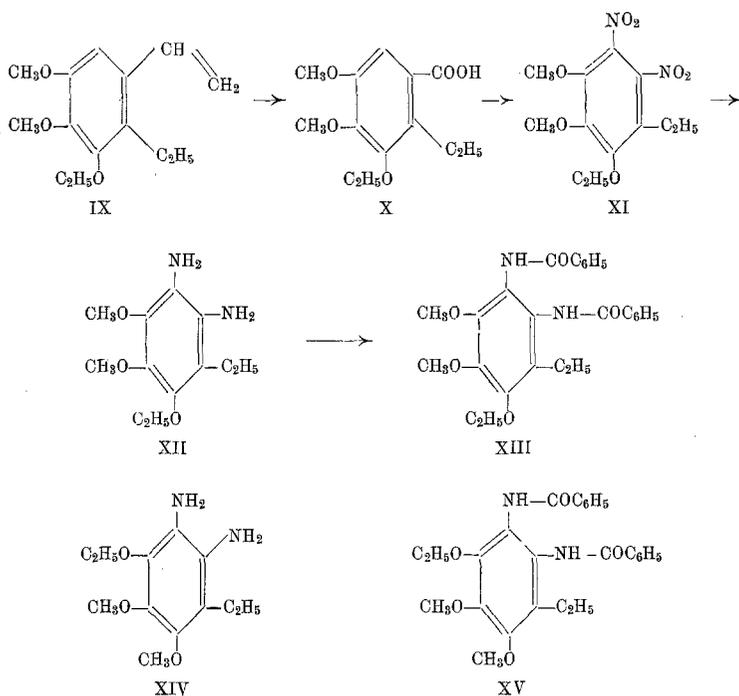
Zunächst wurde die freie Hydroxylgruppe des Pellotins durch einen vom Methyl verschiedenen Rest geschützt und gekennzeichnet. Anfangs verwendeten wir hierfür die Benzylgruppe, die durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Pellotinjodmethylat in alkalischer Lösung leicht eingeführt werden konnte. So entstand das gut kristallisierende Jodmethylat des *O*-Benzyl-pellotins, das aber für den HOFMANNSCHEEN Abbau wegen der leichten Abspaltbarkeit der Benzylgruppe nicht gut verwendbar war. Brauchbarer erwies sich die Äthylgruppe, die sich durch Umsetzung von Jodäthyl mit Pellotinjodmethylat in alkalischer Lösung glatt einführen ließ. Das so erhaltene Jodmethylat des *O*-Äthyl-pellotins war ein gut kristallisierendes Salz vom Schmelzpunkt 185 bis 186°. Der HOFMANNSCHEE Abbau dieses quartären Salzes mit wässriger Kalilauge verlief unter Schwierigkeiten. Besser war der EMDESCHEN Abbau, bei dem 4%iges Natriumamalgam auf die wässrige Lösung des Chlormethylats des *O*-Äthyl-pellotins zur Einwirkung gebracht wurde. Es entstand in fast quantitativer Ausbeute ein basisches Öl, welches aber zum Teil ungesättigt war und bei der katalytischen Hydrierung Wasserstoff aufnahm. Dieses Hydrierungsprodukt gab bei der Einwirkung von Jodmethyl zwei Jodmethylate, von denen das eine in Wasser schwer löslich und sehr beständig war und dem Dimethylmezkalinjodmethylat in vielen seiner Eigenschaften glich, während die zweite Verbindung in Wasser leicht löslich war und beim Erhitzen unter Abspaltung von Trimethylaminchlorhydrat in einen stickstofffreien Körper überging. Wir nahmen an, daß die schwer lösliche Verbindung unter Zugrundelegung der Pellotinformel IV die Konstitution VII besitze und dem leicht löslichen Jodmethylat die



Formel VIII zukommen müsse. Diese Vermutung wurde durch die weiteren Abbaupoperationen vollkommen bestätigt.

Das in Wasser schwer lösliche Jodmethylat aus dem hydrierten Basengemisch des EMDESCHEN Abbaues des Äthyl-pellotin-jodmethylates wurde nun durch Kochen mit starker Kalilauge zersetzt. Unter Entwicklung von Trimethylamin destillierte mit

dem Wasser ein stickstoffreies Produkt, dem unter Annahme von VII die Formel IX zuzusprechen war. Durch Oxydation der Verbindung IX mit Kaliumpermanganat entstand die Mono-karbonsäure X, die bei der Nitrierung neben anderen Stoffen unter Abspaltung der Carboxylgruppe das Dinitroderivat XI lieferte, das durch Reduktion in das bei 80·5—81° schmelzende Diamin XII und durch Behandlung mit Benzoylchlorid in das bei 229—230° schmelzende Dibenzoylprodukt XIII überging.



Besitzt aber das Pellotin die zweite noch mögliche Formel VI und stellt das schwer lösliche Jodmethylat der Abbau-basen das  $\alpha$ -[2-Äthyl-3,4-dimethoxy-5-äthoxyphenyl]- $\beta$ -[trimethylammoniumjodid]-äthan vor, so mußte das beim Abbau auftretende Diamin die Formel XIV und das Dibenzoylprodukt die Formel XV aufweisen.

Zur Entscheidung dieser Fragen haben wir die Verbindungen XII und XIII synthetisch dargestellt und mit den Stoffen, die beim Abbau erhalten worden waren, verglichen.

Hiezu wurde zunächst das 1-Äthyl-2-äthoxy-3,4-dimethoxybenzol in der folgenden Weise dargestellt: Gallacetophenon wurde

nach den Angaben von PERKIN<sup>3</sup>, ferner DAVID und v. KOSTANECKI<sup>4</sup> mit Dimethylsulfat und Ätzkali in einen bei 77—78° schmelzenden Dimethyläther überführt, für den diese Autoren ohne strengen Beweis das Vorhandensein von 3,4-Dimethyläther-gallazetophenon annehmen. Obwohl diese Struktur sehr wahrscheinlich ist, waren wir bestrebt, dieselbe durch weitere Versuchsergebnisse zu erhärten. Der erhaltene Dimethyläther des Gallazetophenons wurde mit Benzaldehyd zum entsprechenden Chalkon kondensiert und das gewonnene Reaktionsprodukt mit Kaliumpermanganat oxydiert. Hierbei entstand die schon von HERZIG und POLLAK<sup>5</sup> beschriebene 3,4-Dimethyläther-pyrogallol-karbonsäure vom Schmelzpunkt 169—170°. Da aber auch diese Säure in ihrer Konstitution nicht völlig sicher bestimmt ist, haben wir noch weitere Versuche unternommen. Zu diesem Behufe wurde Pyrogallol-aldehyd durch Methylieren in den 3,4-Dimethyläther-pyrogallol-aldehyd<sup>6</sup> überführt. Daß in dieser Verbindung die freie phenolische Hydroxylgruppe benachbart zur Aldehydgruppe steht, wurde durch die Bildung von 7,8-Dimethoxy-kumarin<sup>7</sup> sicher erkannt. Diäthylsulfat und Lauge verwandelten den untersuchten Dimethyläther in den [3,4-Dimethyl-2-äthyl]-äther-pyrogallol-aldehyd, der durch Oxydation in die bei 78—79° schmelzende 2-Äthoxy-3,4-dimethoxy-benzoesäure überging. Dieselbe Säure entstand auch bei der Oxydation des Äthyläthers der als 3,4-Dimethyläther-gallazetophenon angesprochenen Verbindung. Damit ist also festgestellt, daß dem bearbeiteten Dimethyläther des Gallazetophenons die erwartete Konstitution zukommt und daß die Annahme von HERZIG und POLLAK vollkommen richtig ist. Der 3,4-Dimethyläther des Gallazetophenons wurde nun nach der Methode von CLEMMENSEN reduziert und das hierbei gebildete 1-Äthyl-2-oxy-3,4-dimethoxybenzol an der freien phenolischen Hydroxylgruppe äthyliert. Behandeln mit Salpetersäure lieferte eine Dinitroverbindung, die durch Reduktion in 1-Äthyl-2-äthoxy-3,4-dimethoxy-5,6-diaminobenzol überging. Dieser in seiner Konstitution einwandfreie Stoff schmolz ebenso wie das Abbaudiamin aus Pellotin bei 80·5—81° und zeigte im Gemisch keine Erniedri-

<sup>3</sup> A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 67, 1895, S. 997.

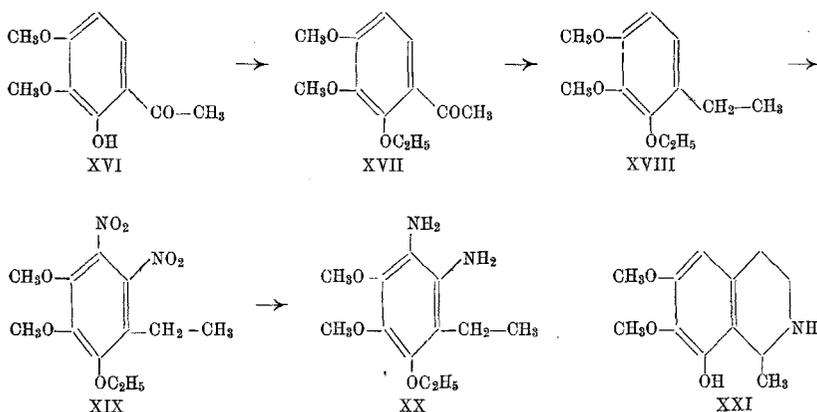
<sup>4</sup> E. DAVID und St. v. KOSTANECKI, Ber. D. ch. G. 36, 1903, S. 127.

<sup>5</sup> J. HERZIG und J. POLLAK, Monatsh. Chem. 25, 1904, S. 518, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 113, 1904, S. 518.

<sup>6</sup> W. BAKER und H. A. SMITH, Journ. Chem. Soc. London 1931, S. 2542.

<sup>7</sup> G. BARGELLINI, Gazz. chim. 46 (I), 1916, S. 254.

gung des Schmelzpunktes. Da auch die Dibenzoylverbindungen dieser beiden Diamine den gleichen Schmelz- und Mischschmelzpunkt (229—230°) zeigten, ist die Identität dieser beiden Stoffe sichergestellt. Den Reaktionsverlauf geben die folgenden Formelbilder wieder:



Aus diesen Ergebnissen darf man schließen, daß das beim Abbau des *O*-Äthylpeltotins erhaltene Diamin die Formel XII und nicht die Struktur XIV besitzt, daß also das Kohlenstoffatom 1 des Isochinolinringes, das mit der daran haftenden Methylgruppe wegen der Struktur des Gerüsts der beiden untersuchten Alkaloide dem Äthylrest des erhaltenen Diamins entspricht, in direkter Nachbarschaft zur Äthoxygruppe des *O*-Äthylpeltotins stehen muß, daß also dem Peltotin die Formel IV zukommt und die Struktur VI für diese Pflanzenbase auszuschließen ist. Diesem Resultat entsprechend ist für das Anhalonidin die Konstitution XXI gesichert.

Diese Ergebnisse zeigen ferner, daß dem abgebauten Jodmethylat tatsächlich die Formel VII und nicht die Konstitution VIII zukommt und daß somit die an dieser Verbindung durchgeführte Reaktionsfolge IX bis XIII zu Recht besteht.

### Experimenteller Teil.

#### *O*-Benzylpeltotin-jodmethylat.

Eine Lösung von 0,5 g Peltotin-jodmethylat, 0,17 g NaOH und 0,5 cm<sup>3</sup> Benzylchlorid in 5 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol wurde eine Stunde am Rückfußkühler erhitzt, dann wurde nochmals die gleiche Menge Ätznatron und Benzylchlorid hinzugefügt und wie-

der eine Stunde gekocht. Nun wurde der Alkohol im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit Äther gewaschen. Die Lösung des Salzes in heißem Wasser gab beim Versetzen mit Jodkalium Kristalle, die bei 193—195° schmolzen und im Gemisch mit Pelletinjodmethylat starke Depression des Schmelzpunktes zeigten. Die Analyse stimmt nicht sehr gut auf die erwartete Verbindung, was nicht auffällig ist, weil schon beim Erwärmen der wässrigen Lösung deutlicher Geruch von Benzyljodid auftritt.

Analyse:

0·0962 g Substanz gaben bei der Jodbestimmung 0·0470 g AgJ.

$C_{21}H_{28}O_3NJ$ . Ber.: J 27·06%.

Gef.: J 26·41%.

#### Abbau des *O*-Äthyl-pellotinjodmethylats.

Zunächst wurde Pellotinjodmethylat dargestellt: 8·4 g Pelletin wurden in 30 cm<sup>3</sup> Methylalkohol gelöst und 5 cm<sup>3</sup> Jodmethyl hinzugefügt. Bald schied sich ein kristallinischer Niederschlag aus. Nach zweitägigem Stehen wurde der Methylalkohol im Vakuum eingedampft, wobei das Pellotinjodmethylat in quantitativer Ausbeute zurückblieb.

Nun wurde diese Verbindung an der phenolischen Hydroxylgruppe äthyliert: Das erhaltene Jodmethylat des Pellotins wurde mit 5 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol übergossen, 4·2 g Ätzkali und 12 g Jodäthyl hinzugegeben und öfter geschüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Nach mehrstündigem Stehen wurde noch 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Hierauf wurde im Vakuum zur Trockene gebracht, der Rückstand in Wasser gelöst und eine wässrige Lösung von Ätzkali und Jodkalium hinzugegeben, wobei eine kristallinische Fällung in einer Ausbeute von 12·5 g auftrat, die bei 185—186° schmolz und nach dem Umlösen aus wenig Wasser keine Änderung des Schmelzpunktes zeigte. Die Analyse stimmt auf *O*-Äthyl-pellotin-jodmethylat.

Analyse:

0·1060 g Substanz gaben bei der Jodbestimmung 0·0611 g AgJ.

$C_{16}H_{26}O_3NJ$ . Ber.: J 31·17%.

Gef.: J 31·16%.

Die erhaltene Verbindung bildet weiße Kristalle, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich sind.

Das gewonnene Jodmethylat wurde jetzt in das Chlormethylat verwandelt und dem Abbau nach EMDE unterworfen: Eine

wässrige Lösung von 3.16 g des Jodmethylates des *O*-Äthylpellotins wurde mit frisch gefälltem überschüssigem Silberchlorid versetzt und öfter umgeschüttelt. Nachdem die Jodionen aus der Lösung verschwunden waren, wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf dem Wasserbade eingeeengt. Hierbei schieden sich Kristalle aus, welche das quartäre Chlorid darstellten, aber nicht näher untersucht wurden. Das Salz wurde in 20  $cm^3$  Wasser gelöst, 100 g 4%iges Natriumamalgam hinzugegeben und auf dem lebhaft siedenden Wasserbade bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung erwärmt. Hierauf wurden noch 100 g Natriumamalgam und 20  $cm^3$  Wasser hinzugefügt und weiter erhitzt. Nach dem Ablauf der Reaktion hatte sich ein Öl abgeschieden, das mit Äther gesammelt wurde und nach dem Vertreiben des Äthers in einer Ausbeute von 2.17 g zurückblieb. Diese ölige Base wurde in verdünnt essigsaurer Lösung mit Palladium-Tierkohle hydriert, wobei 60  $cm^3$  Wasserstoff (15°, 750 mm) aufgenommen wurden, also weit weniger als einer Doppelbindung entspricht. Das aus dem Hydrierungsgemisch erhaltene Amin stellte eine farblose, aber nicht einheitliche Flüssigkeit vor. Sie bestand aus zwei Verbindungen, wie die Darstellung der Jodmethylate bewies.

Das Gemisch der erhaltenen Amine wurde in 5  $cm^3$  Methylalkohol gelöst und 2  $cm^3$  Jodmethyl hinzugegeben. Bald schieden sich schneeweiße Kristalle aus, die nach 24stündigem Stehen abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen wurden. In der Mutterlauge blieb eine in Wasser und Methylalkohol leicht lösliche Verbindung zurück, welche das Jodid VIII vorstellte. Die schwer löslichen Kristalle (Verbindung VII) schmolzen bei 238 bis 239° und lagen in einer Ausbeute von 1.55 g vor.

#### Analyse:

0.1026 g Substanz (bei 100° im Vakuum getrocknet) gaben bei der Jodbestimmung 0.0568 g AgJ.

$C_{17}H_{30}O_3NJ$ . Ber.: J 29.99%.

Gef.: J 29.92%.

Beim Verkochen dieses Jodmethylates mit Ätzkali entstand unter Bildung von Trimethylamin in glatter Reaktion die entsprechende stickstofffreie Verbindung (Formel IX).

1.46 g des Jodmethylates und 25 g Ätzkali in 100  $cm^3$  Wasser wurden am absteigenden Kühler gekocht und das übergehende Wasser durch ständiges Zutropfenlassen wieder ersetzt. Es ging ein Öl über, das 0.92 g wog (Formel IX).

Es wurde sogleich weiter oxydiert. Der Stoff IX wurde in 25  $cm^3$  wasserfreiem, reinem Azeton gelöst und fein gepulvertes  $KMnO_4$  in kleinen Portionen eingetragen. Die hierbei auftretende Erwärmung wurde durch Kühlen an der Wasserleitung gedämpft. Insgesamt wurden 3.2 g  $KMnO_4$  zur Oxydation verwendet, während die berechnete Menge 2.07 g beträgt. Gegen Schluß der Reaktion blieb die  $KMnO_4$ -Färbung längere Zeit bestehen. Nun wurde mit Wasser verdünnt,  $SO_2$  bis zum Auflösen des Braunsteins eingeleitet und mit Äther extrahiert. Nachdem aus dem ätherischen Auszug durch Behandeln mit Kalilauge die sauren Bestandteile ausgezogen waren, blieben beim Verdampfen des Äthers 0.146 g harziger Stoffe zurück, die nicht weiter untersucht wurden. Der alkalische Auszug wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Beim Vertreiben des Äthers blieben 0.809 g Rohsäure zurück, die durch Destillation im Hochvakuum gereinigt wurde. Bei 1 mm und 170 bis 180° Luftbadtemperatur ging ein Öl über, das sogleich kristallisierte und 0.554 g wog. Die Säure wurde in Azeton gelöst und mit Wasser gefällt. Wir erhielten Kristalle, die bei 102 bis 103° schmolzen. Der Verbindung kommt die Konstitution X zu.

## Analyse:

0.1003 g Substanz gaben 0.2244  $CO_2$  und 0.0657 g  $H_2O$

0.0521 g „ „ nach ZEISEL 0.1431 g AgJ.

$C_{13}H_{18}O_5 = C_9H_7O_3(OCH_3)_2(OC_2H_5)$ . Ber.: C 61.39, H 7.14%, AgJ 0.1444 g.

Gef.: C 61.02, H 7.33%, AgJ 0.1431 g.

Zur Nitrierung dieser Säure wurden 0.40 g derselben in ein auf  $-14^\circ$  abgekühltes Gemisch von 4  $cm^3$  Salpetersäure der Dichte 1.4 und 2  $cm^3$  roter, rauchender Salpetersäure eingetragen, eine halbe Stunde bei dieser Temperatur und die gleiche Zeit bei Zimmertemperatur belassen. Das in Eiswasser gegossene Nitrierungsgemisch wurde mit Äther ausgeschüttelt, der ätherische Auszug durch Ausschütteln mit Soda von sauren Bestandteilen befreit und der Äther vertrieben. Hierbei blieben 0.05 g der rohen Dinitroverbindung (Formel XI) zurück. Durch Ausschütteln des angesäuerten Sodauszuges mit Äther und Nitrieren des Ätherrückstandes wurden weitere Mengen der Dinitroverbindung gewonnen.

0.048 g des Dinitroproduktes wurden mit 15  $cm^3$  20%iger wässriger Salzsäure und überschüssigem gefällttem Zinn auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Öltröpfchen erwärmt, dann noch 2 Stunden bei 50° belassen. Das mit Wasser verdünnte Reaktionsprodukt wurde stark alkalisiert und mit Äther

vollkommen erschöpft. Der Auszug ging bei 0·03 mm und 130 bis 140° Luftbad als farbloses Öl über, das sogleich kristallinisch erstarrte. Der Schmelzpunkt lag bei 80·5—81°. Ausbeute 0·024 g.

Analyse:

4·425 mg Substanz gaben 9·740 mg CO<sub>2</sub> und 3·275 mg (PREGL)

2·675 mg „ „ 7·630 mg AgJ (ZEISEL-PREGL)

3·030 mg „ „ 0·30cm<sup>3</sup> N (749 mm, 20°) (PREGL).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber.: C 59·95, H 8·39%, AgJ 7·851 mg, N 11·66%.

Gef.: C 60·03, H 8·28, N 11·37%.

Zur weiteren Charakterisierung des erhaltenen Diamins wurde das Dibenzoylprodukt dargestellt. Eine kleine Menge des Diamins wurde mit einem Überschuß von Benzoylchlorid und Kalilauge einige Stunden geschüttelt und das kristallin erstarrte Reaktionsprodukt aus Methylalkohol umgelöst. Schmelzpunkt 229 bis 230°.

Analyse:

2·540 mg Substanz gaben 4·120 mg AgJ (ZEISEL-PREGL).

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber.: AgJ 3·992 mg.

### Synthese des 1-Äthyl-2-äthoxy-3,4-dimethoxy-5,6-diaminobenzols.

Zunächst wurde Gallacetophenon nach den Angaben von NENCKI und SIEBER<sup>8</sup> dargestellt. Diese Verbindung wurde nach DAVID und KOSTANECKI<sup>4</sup> in den bei 77—78° schmelzenden Dimethyläther überführt. Die Stellung der Methylgruppen in diesem Keton, die bei 3 und 4 angenommen werden, wurde durch Darstellung eines Kondensationsproduktes mit Benzaldehyd und Oxydation desselben zu der bereits bekannten 3,4-Dimethyläther-pyrogallol-karbonsäure bestimmt. Das aus dem Dimethyläther des Gallacetophenons und Benzaldehyd dargestellte Chalkon schmolz entsprechend den Angaben von WOKER, KOSTANECKI und TAMBOR<sup>9</sup> bei 98° und bildete goldgelbe Nadeln.

0·43 g des Chalkons wurden mit 2 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure eine Stunde bei Zimmertemperatur stehengelassen. Hierauf wurde mit 50 cm<sup>3</sup> reinem Eisessig verdünnt und portionenweise 50 cm<sup>3</sup> 1%ige wässrige Kaliumpermanganatlösung zufließen gelassen. Nach einstündigem Stehen wurde mit schwefeliger Säure bis zum Aufhellen der

<sup>8</sup> M. NENCKI und N. SIEBER, J. prakt. Chem. [2] 23, 1881, S. 151, 538.

<sup>9</sup> G. WOKER, ST. V. KOSTANECKI und J. TAMBOR, Ber. D. ch. Ges. 36, 1903, S. 4238.

Flüssigkeit versetzt und dann im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Diese ätherische Lösung gab beim Ausziehen mit Soda, Ansäuern und neuerlichen Ausschütteln mit Äther ein Säuregemisch, aus dem durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade die Benzoesäure absublimiert werden konnte. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus wenig heißem Wasser erhielten wir Kristalle, die bei 169—170° schmolzen und nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit der von HERZIG und POLLAK (l. c.) dargestellten 3, 4-Dimethyläther-pyrogallol-karbonsäure ident waren. Durch Äthylieren mit überschüssigem Diazoäthan und Verseifen des gebildeten Äthylesters erhält man unschwer die bei 78—79° schmelzende 2-Äthoxy-3, 4-dimethoxy-benzoesäure, die nach einer für die angenommene Konstitution einwandfreien Weise erhalten werden konnte. Hiezu wurde Pyrogallolaldehyd mit Dimethylsulfat und Ätzkali in den bei 73—74° schmelzenden Dimethyläther übergeführt. Diese Verbindung enthält die Methylgruppen unbedingt bei 3 und 4, da mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat leicht das bei 119—120° schmelzende 7, 8-Dimethoxykumarin<sup>7</sup> dargestellt werden konnte.

0.25 g des 3, 4-Dimethyläther-pyrogallol-aldehyds wurden mit einer ätherischen Diazo-äthanlösung aus 4 cm<sup>3</sup> Nitrosoäthylurethan einige Stunden stehengelassen. Die ätherische Lösung wurde nun mit 10%iger Kalilauge ausgeschüttelt und der nach dem Vertreiben des Äthers verbleibende Rückstand bei 0.2 mm und 120—130° Luftbad übergetrieben. Öl in einer Ausbeute von 0.21 g.

Analyse:

3.050 mg Substanz gaben 10.312 mg AgJ (ZEISEL-PREGL).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber.: AgJ 10.226 mg.

Zur Oxydation des 2-Äthoxy-3, 4-dimethoxy-benzaldehyds wurden 0.33 g desselben bei Zimmertemperatur in wässriger Suspension mit kleineren Portionen wäss. 1%igem KMnO<sub>4</sub> geschüttelt, bis die rote Färbung zirka eine halbe Stunde bestehen blieb. Hiezu waren 30 cm<sup>3</sup> der KMnO<sub>4</sub>-Lösung erforderlich. Nun wurde der Braunstein durch Einleiten von SO<sub>2</sub> in Lösung gebracht, mit Salzsäure versetzt und mit Äther extrahiert. Nach dem Vertreiben des Äthers blieb ein farbloses Öl, das sogleich kristallisierte und nach dem Umlösen aus Methylalkohol + Wasser bei 78—79° schmolz.

## Analyse:

2·240 mg Substanz gaben 6·710 mg AgJ (ZEISEL-PREGL).

$C_{11}H_{14}O_5$ . Ber.: AgJ 6·979 mg.

Diese Verbindung war identisch mit dem Äthyläther der 3, 4-Dimethyläther-pyrogallol-karbonsäure von HERZIG und POLLAK und mit der Säure, die wir beim Abbau des 3, 4-Dimethyläther-gallazetophenons erhalten hatten. Demnach kommt in allen diesen Verbindungen die angenommene Stellung der Methoxygruppen bei 3 und 4 vor.

Das 3, 4-Dimethyläther-gallazetophenon ließ sich leicht nach CLEMMENSEN reduzieren.

2 g des Ketons wurden mit 150 g technischem Zink, das mit Quecksilberchlorid angeätzt worden war, und 100 cm<sup>3</sup> Salzsäure, die aus 50 cm<sup>3</sup> technischer konzentrierter Salzsäure und 50 cm<sup>3</sup> Wasser erhalten worden war, eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde das Reaktionsprodukt am absteigenden Kühler destilliert, bis keine Öltröpfchen mehr übergingen, wobei das destillierende Wasser durch Zutropfenlassen ständig ersetzt wurde. Im Kolben blieb eine harzige Masse zurück. Das Destillat wurde mit Äther aufgenommen und das erhaltene Produkt im Vakuum destilliert. Bei 10 mm und 124° (Thermometer bis 50° im Dampf) ging eine farblose Flüssigkeit von eigenartigem, juchtenähnlichem Geruch über. Ausbeute 1·51 g.

## Analyse:

0·1833 g Substanz gaben 0·4411 g CO<sub>2</sub> und 0·1261 g H<sub>2</sub>O.

$C_{10}H_{14}O_3$ . Ber.: C 65·90, H 7·75%.

Gef.: C 65·63, H 7·70%.

Durch Behandeln dieses Stoffes mit Jodäthyl und Natriumäthylat entstand das 1-Äthyl-2-äthoxy-3, 4-dimethoxy-benzol.

2·5 g des 1-Äthyl-2-oxy-3, 4-dimethoxy-benzols wurden mit einer Lösung von 0·62 g Natrium in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Äthylalkohol und 2 cm<sup>3</sup> Jodäthyl vier Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf übergetrieben. Durch Ausschütteln mit Äther und Waschen der ätherischen Lösung mit Natronlauge erhielten wir eine Flüssigkeit, die bei 10 mm und 122—123° (Thermometer bis 20° im Dampf) destillierte.

## Analyse:

0·0573 g Substanz gaben nach ZEISEL 0·1914 g AgJ.

$C_{12}H_{18}O_3 = C_9H_7(OCH_3)_2(OC_2H_5)$ . Ber.: AgJ 0·1921 g.

Zur Nitrierung dieser Verbindung wurden 0.36 g in ein Gemisch von 4 cm<sup>3</sup> Salpetersäure ( $d = 1.40$ ) und 2 cm<sup>3</sup> roter, rauhender Salpetersäure, das vorher auf  $-14^{\circ}$  abgekühlt worden war, eingetragen. Zuerst wurde eine halbe Stunde bei Eis-Kochsalz-Kühlung und dann dieselbe Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde auf Eis gegossen, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Soda von sauren Bestandteilen befreit. Der beim Vertreiben des Äthers verbleibende Rückstand wog 0.215 g. Dieses Produkt wurde mit gefällttem Zinn und 20%iger Salzsäure bei  $50^{\circ}$  reduziert, bis alle Öltröpfchen verschwunden waren und dann noch eine Stunde bei dieser Temperatur belassen. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, mit überschüssiger Lauge versetzt und mit Äther im Extraktor ausgezogen. Das erhaltene ölige Produkt wurde im Hochvakuum (0.02 mm und  $130-140^{\circ}$  Luftbadtemperatur) übergetrieben, wobei 0.136 g des rasch kristallinisch erstarrenden Diamins erhalten wurden. Durch Lösen in wenig Äther und Versetzen mit Petroläther gewannen wir Kristalle, die bei  $80.5-81^{\circ}$  schmolzen.

Analyse:

2.120 mg Substanz gaben 6.270 mg AgJ (ZEISEL-PREGL)  
 2.575 mg „ „ 0.260 ccm N (752 mm,  $19^{\circ}$ ) (PREGL).  
 $C_{13}H_{20}O_3N_2$ . Ber.: AgJ 6.222 mg, N 11.66%.  
 Gef.: N 11.68%.

Dieses Diamin war identisch mit der Verbindung, die beim Abbau des Äthylpeltotins erhalten worden war. Beide Stoffe und auch ihr Gemisch schmolzen bei  $80.5-81^{\circ}$ .

Die Benzoylierung des synthetisch erhaltenen Diamins wurde in der gleichen Weise wie früher vorgenommen und lieferte das bei  $229-230^{\circ}$  schmelzende Dibenzoyl-derivat.

Analyse:

2.261 mg Substanz gaben 3.420 mg AgJ (ZEISEL-PREGL).  
 $C_{26}H_{28}O_5N_2$ . Ber.: AgJ 3.550 mg.

Auch diese Verbindung war nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt identisch mit dem Dibenzoylprodukt des Abbau-diamins.