

## Zur Konstitution des Calycanthins.

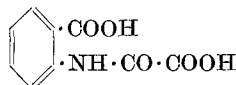
III. Mitteilung: Die Oxydation der Abbaubase  $C_{12}H_{10}N_2$ .

Von  
K. Eiter.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 24. Jan. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 20. Febr. 1947.)

Daß am Aufbau des Moleküls der Abbaubase des Calycanthins  $C_{12}H_{10}N_2$  vom Schmp. 115 bis 116<sup>o1</sup> das Chinolinringsystem beteiligt ist, konnte wahrscheinlich gemacht werden, nachdem eine größere Substanzmenge in alkalischem Medium der Oxydation mit 5%iger  $KMnO_4$ -Lösung unterworfen worden war. Beim Abbau der Verbindung wurden zwei Spaltstücke des Moleküls gefaßt und durch Analyse und Schmelz- und Mischschmelzpunkt als N-Oxalylanthranilsäure (I) und Ammoniak erkannt.



Die Reaktion wurde so durchgeführt, daß die Base in heißem Wasser suspendiert und unter Durchleiten von gereinigtem Stickstoff mit 5%iger Kaliumpermanganatlösung versetzt wurde. Die für 8 O-Atome berechnete Menge  $KMnO_4$  wurde rasch aufgenommen. Insgesamt wurde die 14 O-Atomen äquivalente Menge  $KMnO_4$  zugesetzt. In der Vorlage, in der sich eine wäßrige Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure befand, schied sich alsbald ein zitronengelb gefärbtes Kristallinat aus, das auf Grund der Platinbestimmung das Chloroplatinat des Ammoniaks darstellt.

Die Oxydationsflüssigkeit wurde durch Einleiten von gasförmigem  $SO_2$  vollkommen geklärt. Beim Abkühlen schied sich eine weiße voluminöse Verbindung aus, die bei 100° im Vakuum getrocknet wurde. Die

<sup>1</sup> Siehe die beiden vorhergehenden Mitteilungen.

Einheitlichkeit dieser Verbindung, deren Schmp. bei 206 bis 208° (unter Zersetzung) lag, war durch folgende Befunde in Frage gestellt:

N-Oxalylanthranilsäure schmilzt nach Literaturangaben schwankend von 180 bis 210° (unter Zersetzung). Die vorliegende Abbausäure vom Zersetzungspunkt 206 bis 208° gab im Gemisch mit synthetischer N-Oxalylanthranilsäure vom Zersetzungspunkt 201 bis 202° keine Depression. Die Abbausäure fluoreszierte beim Umlösen aus Wasser lebhaft blau, während dieses Verhalten bei dem synthetischen Präparat nicht beobachtet werden konnte.

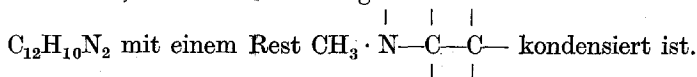
Zur besseren Identifizierung der Abbausäure als N-Oxalylanthranilsäure wurde sie durch Behandeln mit einer ätherischen Diazomethanolösung in ihren Dimethylester überführt; es verblieb dabei ein in Äther unlöslicher Rückstand, von dem abfiltriert wurde. Dieser geringe Rückstand hatte nach Umlösen aus Wasser oder Methanol, in welchen Lösungsmitteln er eine lebhaft blaue Fluoreszenz zeigte, den konstanten Schmp. 271 bis 272° unter Zersetzung. Die stickstoffhaltige Substanz ist in der Kälte in 10%iger KOH unlöslich, löst sich beim Erwärmen momentan auf und ergibt beim kurzen Erhitzen auf 100° ein in der Kalilauge unlösliches blaugrünes Öl, das beim Erkalten unter Luftabschluß zu weißen Kristallen erstarrt, die nach Ausäthern und Vakuumdestillation einen Schmp. 137° besitzen.

Die nach der Behandlung mit Diazomethan erhaltene filtrierte ätherische Lösung zeigte beim Eindampfen einen Geruch nach Anthranilsäuremethylester. Nach Umlösen aus Methanol kristallisierte eine weiße Verbindung in prächtigen Nadeln vom Schmp. 150°. Die Methoxylbestimmung stimmt auf den Dimethylester der N-Oxalylanthranilsäure, den bereits *E. Späth* und *H. Bretschneider*<sup>2</sup> bei der Permanganatoxydation des Strychnins durch Veresterung der dort erhaltenen N-Oxalylanthranilsäure mit Diazomethan erhalten und mit dem Schmp. 151,5° beschrieben haben. Die aus der Abbaubase  $C_{12}H_{10}N_2$  erhaltene, veresterte Verbindung zeigte im Gemisch mit synthetischem N-Oxalylanthranilsäuredimethylester keine Schmelzpunktsdepression.

Durch diese analytischen Befunde sowie das bereits in der 1. Mitteilung gezeigte Vorhandensein einer N-Methylgruppe und das Fehlen einer C-Methylgruppe sind 9 C-Atome und 1 N-Atom im Molekül der Abbaubase  $C_{12}H_{10}N_2$  in ihrer Lage bestimmt worden. Daß dieser Rest einem Indolringsystem entstammt, ist unwahrscheinlich, da nach der Bruttoformel und den analytischen Ergebnissen der Pyrrolstickstoff dieses Systems eine Methylgruppe besitzen müßte. Bei der guten Ausbeute, mit der N-Oxalylanthranilsäure im obigen Oxydationsversuch entstand, und den bekannten Gesetzmäßigkeiten bei der Permanganat-

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 2997 (1930).

oxydation von Chinolinderivaten in alkalischem Medium, ist nicht anzunehmen, daß der Benzolring des Chinolins in der Abbaubindung



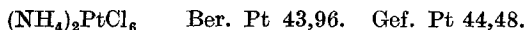
Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### Experimenteller Teil.

Oxydation der Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$  mit  $\text{KMnO}_4$ .

1,138 g der Abbaubindung wurden in einem dreifach tubulierten Rundkolben in 50 ccm Wasser suspendiert und unter Einleiten von Stickstoff, welcher zwei Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure und 5%iger  $\text{KMnO}_4$ -Lösung passierte, mit 5%iger  $\text{KMnO}_4$ -Lösung am heftig siedenden Wasserbade portionenweise versetzt. Die ersten 8 O-Atome wurden innerhalb von 2 Stunden aufgenommen. Bis zur endgültigen Stabilität wurden im Verlaufe weiterer 8 Stunden die 6 O-Atomen äquivalente Menge  $\text{KMnO}_4$  zugefügt.

In der Vorlage begann sich nach zirka einer Stunde im Innern des Einleitungsrohres ein zitronengelbes Chloroplatinat abzuschneiden, das sich am Boden des Gefäßes noch bedeutend vermehrte. Nach dem Versetzen mit abs. Äthylalkohol wurde vom grobkristallinen Niederschlag dekantiert, mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umgelöst.



Der zirka 500 ccm betragende Kolbeninhalt wurde durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  geklärt, bis sämtlicher Braunstein in Lösung gegangen war und die Flüssigkeit stark nach  $\text{SO}_2$  roch. Beim Abkühlen schied sich voluminös-kristallin eine weiße Verbindung aus, die über Nacht eisgekühlt stehengelassen wurde. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser verblieb auf dem Filter ein schwach gelblich gefärbtes Produkt, das nach dem Trocknen im Vakuum bei  $100^\circ$  0,391 g wog. Schmp.  $206$  bis  $208^\circ$  (unter Zersetzung). Der Mischschmelzpunkt mit synthetischer N-Oxalyl-anthranilsäure vom Zersetzungspunkt  $201$  bis  $202^\circ$  lag bei  $205$  bis  $207^\circ$  (unter Zersetzung).

*Veresterung der rohen Abbausäure mit Diazomethan.* 0,1 g der Abbausäure wurde mit ätherischer Diazomethanlösung übergossen und über Nacht stehengelassen. Die noch stark gelb gefärbte Ätherlösung wurde filtriert und der geringe feste Rückstand mehrmals mit Äther gewaschen. Nach zweimaligem Umlösen aus heißem Wasser, in dem die Verbindung prachtvoll blau fluoreszierte, wurden feine weiße Nadeln vom Schmp.  $271$  bis  $272^\circ$  unter Zersetzung erhalten.

5 mg dieser Verbindung wurden mit 5 ccm 10%iger KOH versetzt. In der Kälte trat keine Lösung ein. Beim vorsichtigen Erwärmen im

Wasserbade ging die Verbindung momentan in Lösung; nachdem 2 Minuten gekocht wurde, schied sich ein blaugrünes Öl ab, das beim Abkühlen zu farblosen Kristallen erstarrte. Nach dem Ausschütteln mit Äther wurde der Abdampfrückstand bei 1 Torr destilliert. Bei 180° Luftbadtemperatur ging ein farbloses Öl über, das sofort kristallisierte. Schmp. der nicht weiter gereinigten Verbindung 137°. Infolge Substanzmangels konnte keine Analyse durchgeführt werden.

Die durch Veresterung der rohen Abbausäure erhaltene filtrierte Lösung hinterließ beim Abdunsten des Äthers eine kristallisierende Verbindung, welche mit Spuren eines gelben Öles vermenget war; der Geruch von Anthranilsäuremethylester war deutlich wahrnehmbar. Nach zweimaligem Umlösen aus Methanol kristallisierte N-Oxalylanthranilsäuredimethylester vom Schmp. 150°; Mischprobe mit der durch Verschmelzen von Anthranilsäure mit wasserfreier Oxalsäure und darauf folgende Veresterung mit ätherischer Diazomethanlösung erhaltenen Vergleichssubstanz war 149 bis 150°.

$C_{11}H_{11}O_5N$	Ber. C 55,69, H 4,67, $OCH_3$ 26,17.
	Gef. C 55,78, H 4,57, $OCH_3$ 26,06.