

erhitzt. (Das pH darf bei dieser Operation 9 bis 10 nicht übersteigen.) Nach Abkühlung wird das überschüssige Bariumhydroxyd durch einen Kohlendioxidstrom gefällt und der Niederschlag von Bariumphosphat und -carbonat abfiltriert. Die Lösung wird durch Eindampfen im Vakuum auf 40 cm<sup>3</sup> eingeeengt, und bei einer Temperatur von 60° werden 3,2 g Bariumnitrat hinzugefügt. Am folgenden Tag wurden 1,42 g sehr reines Doppelsalz erhalten, wie folgende Analyse zeigt:

(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>PBa)<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (875) Ber. P 7,07 Ba 46,97% Gef. P 7,07 Ba 47,22%

Die freie β-Säure erhält man nach der schon von *Karrer & Salomon* beschriebenen Methode<sup>1)</sup>.

### Zusammenfassung.

Es wird die Synthese der β-Glycerophosphorsäure durch Phosphorylieren von Diacetin mit Phosphoroxchlorid beschrieben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 86. Über die Konstitution des Eleutherols.

(Inhaltsstoffe aus *Eleutherine bulbosa* (*Mill.*) *Urb.* I)

von **H. Schmid, Th. M. Meijer** und **A. Ebnöther.**

(13. VII. 49.)<sup>2)</sup>

### Einleitung.

*Eleutherine bulbosa* (*Mill.*) *Urb.*<sup>3)</sup> (Iridaceae), die aus dem tropischen Amerika stammt, wird in Java in Gärten kultiviert. In Höhenlagen von 600 bis 1500 m ü. M. kommt die Pflanze auch wild vor und wird vornehmlich in Tee-, Chinin- und Gummipflanzungen manchmal in grösseren Mengen angetroffen.

*Eleutherine bulbosa* ist in Java unter den Namen „bawang kapal, bawang beureum, bawang sabrang, bawang sijem, loeloewan sapi und teki sabrang“ bekannt. Ihre unterirdischen Teile, die aus länglichen, roten Knollen bestehen, werden von den Eingeborenen als Diureticum, Purgativum und Emeticum gebraucht. Der Preßsaft oder die gerösteten Knollen sollen ferner zur Behandlung von Gelbsucht, Blutdiarrhoea und von Venenerkrankungen dienen. Die Knollen erwiesen sich, wie Prof. *V. G. Bijlsma* feststellte, bei Verfütterung an Ratten als ungiftig.

*Eleutherine bulbosa* hat unseres Wissens bisher noch keine chemische Bearbeitung erfahren. Wir haben deshalb ihre Knollen<sup>4)</sup> näher untersucht und dabei einige neue Verbindungen in reinem Zustand isolieren können. In der vorliegenden Abhandlung berichten wir über die Konstitutionsaufklärung des Eleutherols, das sich aus dem Ätherextrakt der getrockneten Knollen durch Behandeln mit Eisessig und Benzol abtrennen liess.

<sup>1)</sup> *P. Karrer & H. Salomon*, *Helv.* **9**, 3 (1926).

<sup>2)</sup> Datum der Hinterlegung als versiegeltes Schreiben; von der Redaktion auf Wunsch des Hinterlegers, Prof. *H. Schmid*, am 18. III. 1950 geöffnet.

<sup>3)</sup> Als Synonym ist auch *Eleutherine americana* in Gebrauch.

<sup>4)</sup> Für die Beschaffung des Pflanzenmaterials danken wir Herrn *C. L. L. H. van Woerden*, 's Lands Plantentuin, Buitenzorg, Java, bestens.

Eleutherol kristallisiert aus Benzol in schönen, farblosen Nadeln vom Smp. 202—203°, die sich im Hochvakuum bei 170—180° unzersetzt sublimieren lassen. Der Naturstoff ist sehr schwer löslich in Wasser und Petroläther, löslich in Eisessig und Chloroform und wenig löslich in den anderen organischen Lösungsmitteln. Seine Eisessig- oder Alkohollösung zeigt am Tageslicht blaue Fluoreszenz.

Eleutherol besitzt die Molekularformel  $C_{14}H_{12}O_4$  und ist optisch aktiv:  $[\alpha]_D = +90^\circ$  ( $CHCl_3$ ). Die Verbindung selbst sowie ihre einfacheren Derivate halten hartnäckig Kristalllösungsmittel fest, so dass die Analysenproben im Hochvakuum destilliert werden mussten. Als weitere Eigenschaften des Naturstoffes seien seine reduzierende Wirkung auf warme ammoniakalische Silbernitratlösung und sein charakteristisches UV.-Absorptionsspektrum (Fig. 1) angeführt, in dem die unsymmetrischen, einander sehr ähnlichen Banden bei 364  $m\mu$  und 315  $m\mu$  auffallen.

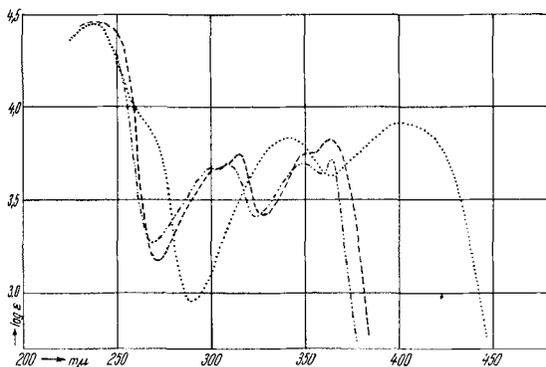


Fig. 1.

- Eleutherol (in Alkohol)
- - - Eleutherolsäure (in Alkohol)
- ..... Aminoeleutherol (in Alkohol)

Eleutherol (I) enthält eine Methoxyl- und eine C-Methylgruppe neben einem nach *Zerewitinoff* bestimmbareren aktiven H-Atom. Da der Pflanzenstoff keine Säure-Reaktionen gibt, liegt letzteres als schwach saures Phenolhydroxyl vor, denn Eleutherol bildet mit ätherischer Diazomethanlösung bei Gegenwart von Methanol einen Methyläther (II; Smp. 123°  $[\alpha]_D = +37^\circ$  ( $CHCl_3$ )), mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetat (III; Smp. 181,5—182,5°) und gibt mit dem *Gibbs'schen* Reagens<sup>1)</sup> eine intensive, blauviolette Farbreaktion. Mit Eisen(III)-chlorid hingegen wird keine Reaktion beobachtet.

Die geringe Basizität der phenolischen Hydroxylgruppe folgt aus der Unlöslichkeit des Eleutherols in kalter Sodalösung; auch von kalter 1-n. Lauge wird die Verbindung nur langsam gelöst. Verantwort-

<sup>1)</sup> *H. D. Gibbs*, *J. Biol. Chem.* **72**, 649 (1927).

lich dafür ist aber eine gleichzeitig anwesende Lactongruppierung. Sättigt man nämlich eine solche Lösung mit Kohlensäure, so tritt keine Fällung auf; erst Mineralsäure bringt das Eleutherol zur Ausscheidung, wobei sich der Lactonring sofort wieder schliesst. Ganz analog verhält sich der Eleutherol-methyläther (II). Die vier O-Atome im Eleutherol sind demnach auf eine Methoxyl-, eine kryptophenolische Hydroxylgruppe und auf einen Lactonring verteilt.

Einen wichtigen Einblick in die Struktur des Eleutherols vermittelte seine Alkalisplaltung. Bei der mit 2—5-proz. siedender Kalilauge unter Durchleiten von Stickstoff ausgeführten Reaktion bildeten sich als ausschliessliche Reaktionsprodukte Acetaldehyd — als p-Nitrophenylhydrazon gefasst — und eine optisch inaktive Säure  $C_{12}H_{10}O_4$  („Eleutherolsäure“). Da aus 1 Mol Eleutherol 0,85 Mol Acetaldehyd und 0,9 Mol  $C_{12}$ -Säure entstanden, ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



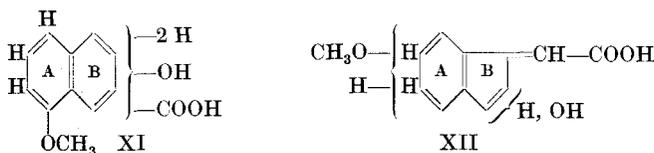
Eleutherolsäure (IV) löst sich spielend in Natriumhydrogencarbonat und bildet ein Silbersalz. Letzteres gab mit Methyljodid den Methylester V vom Smp. 127—129°. Die gleiche Verbindung entstand auch aus der Säure mit Diazomethan, wobei selbst bei langdauernder Einwirkung das Phenolhydroxyl der Eleutherolsäure (IV) nicht angegriffen wurde. Seine Anwesenheit folgt aus der Bildung der Acetyeleutherolsäure (VI) (Smp. 257°), des Acetyeleutherolsäure-methyl-esters (VII) (Smp. 131—133°) und des Eleutherolsäure-methyl- und äthyläthers (VIII: Smp. 209,5°; IX: Smp. 214—215°). Die beiden letztgenannten Stoffe gewannen wir durch Alkylierung der in verdünnter Kalilauge gelösten Säure mit den entsprechenden Dialkylsulfaten bei 60°. Im übrigen sind viele Eigenschaften des Eleutherols in seiner Abbausäure erhalten geblieben (Fluoreszenz, Reduktionswirkung, Farbreaktionen). Auch die Absorptionsspektren beider Stoffe lassen nur geringe Unterschiede erkennen (Fig. 1).

Eleutherolsäure liess sich durch Ozon in geringer Ausbeute zu einer sublimierbaren, blau fluoreszierenden Verbindung  $C_8H_3O_3 \cdot OCH_3$  vom Smp. 156° abbauen, die bei der Titration zwei Äquivalente Lauge verbrauchte. Diese Eigenschaften machten das Vorliegen des 3-Methoxyphthalsäure-anhydrids<sup>1)</sup> (X) wahrscheinlich. Die gelungene Mischprobe bestätigte diese Annahme.

Für die Eleutherolsäure steht im Hinblick auf die Formel  $C_{12}H_{10}O_4$ , in der die vier O-Atome als —COOH, —OCH<sub>3</sub> und —OH-Gruppen vorliegen und unter Berücksichtigung des Fehlens eines C-Methylrestes, eines optisch aktiven C-Atomes und einer leicht hydrierbaren Doppelbindung nurmehr die Auswahl zwischen den Partialformeln XI und XII offen.

<sup>1)</sup> W. H. Bentley, R. Robinson & Ch. Weizmann, Soc. 91, 104 (1907). Die Herstellung dieses Anhydrids aus 3-Oxyphthalsäure wird im experimentellen Teil beschrieben.

Wir haben zunächst versucht, durch Hydrierungen einen Entscheid zwischen XI und XII zu treffen, doch lieferten die Versuche mit Eleutherolsäure keine analytisch brauchbaren Resultate: in Eisessig mit Platinoxid als Katalysator wurden ohne erkennbare Stufen etwa 7 Mol  $H_2$  absorbiert, während in alkoholischer Lösung nichts aufgenommen wurde. Günstiger verhielt sich der Eleutherolsäuremethylether (VIII); in Eisessig bei Anwesenheit von Platinoxid blieb



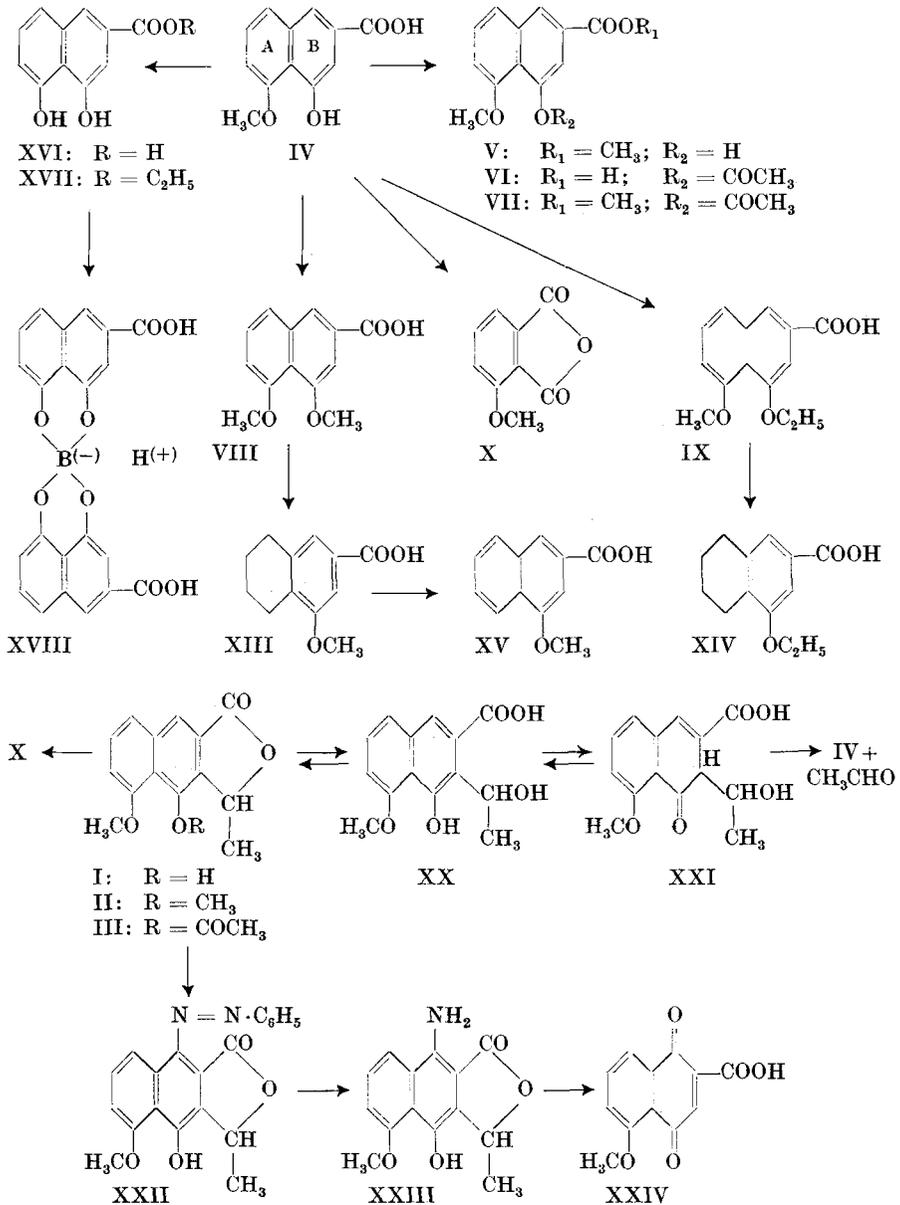
die Hydrierung nach der Aufnahme von 3 Mol  $H_2$  fast stehen, und man isolierte eine Desmethoxy-tetrahydroeleutherolsäure  $C_{11}H_{11}O_2 \cdot OCH_3$  (XIII) vom Smp. 184—185°. Es hat demnach hydrierende Abspaltung einer Methoxylgruppe unter gleichzeitiger Reduktion des mit ihr verbundenen ungesättigten Ringes stattgefunden<sup>1)</sup> (Ring A oder B in XI oder XII). Um eine Entscheidung fällen zu können, welche Methoxylgruppe in VIII eliminiert und damit welcher Ring hydriert wurde, haben wir den Eleutherolsäure-äthyläther (IX) unter gleichen Bedingungen katalytisch reduziert. Die Reaktion verlief ganz analog. Es entstand der Desmethoxy-tetrahydro-eleutherolsäure-äthyläther (XIV)  $C_{11}H_{11}O_2 \cdot OC_2H_5$  vom Smp. 201—203°, womit bewiesen ist, dass in den Eleutherolsäureäthern stets der Ring A hydriert wird. Dieser Befund schliesst Formel XII aus, da in einer solchen Verbindung der nichtaromatische Ring B auf jeden Fall vor dem Benzolring A reduziert werden müsste. Die Stellung der —OH- und —COOH-Gruppe in der jetzt als Naphtalinabkömmling erkannten Eleutherolsäure liess sich durch Dehydrierung von XIII mittels Palladium-Tierkohle festlegen, wobei die von *J. Cason & L. F. Fieser*<sup>2)</sup> beschriebene 4-Methoxy-2-naphtoesäure (XV; Smp. 201°) entstand. Die m-Stellung der —COOH- und OH-Gruppe lässt auch das Ausbleiben einer Eisen(III)-chlorid-Farbreaktion verstehen.

Zur Abklärung der Lage der (ursprünglichen) Methoxylgruppe in der Eleutherolsäure (IV) ( $C_5$  oder  $C_8$  im Ring A) haben wir letztere durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entmethyliert. Mischte man nun annähernd neutrale Lösungen des Natrium-Salzes der entstandenen Dioxysäure XVI mit Borsäure, so konnte eine ausgeprägte pH-Verschiebung der Mischung gegen das saure Gebiet festgestellt werden. Eleutherolsäure selbst zeigte diese Reaktion nicht. Die Säure

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. *R. B. Woodward & W. E. Doering*, *Am. Soc.* **67**, 865 (1945); *W. Hückel*, *A.* **441**, 16 (1925); *A. Butenandt & U. Westphal*, *Z. physiol. Ch.* **223**, 149 (1934); *R. H. Martin & R. Robinson*, *Soc.* **1943**, 492; *L. Long & A. Burger*, *J. org. Chem.* **6**, 852 (1941).

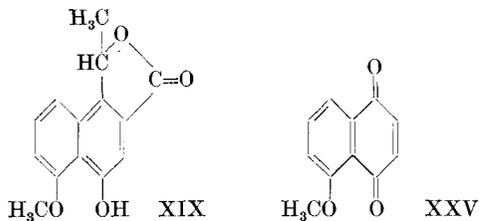
<sup>2)</sup> *Am. Soc.* **63**, 828, 1256 (1941).

XVI reiht sich daher in der Fähigkeit zur Bildung komplexer Bor-säuren (wie XVIII) dem diesbezüglich von *J. Bösesken*<sup>1)</sup> studierten 1,8-Dioxynaphtalin an. Versuche, den Äthylester XVII mit Phosgen in ein cyclisches Carbonat zu verwandeln, verliefen nicht befriedigend.



<sup>1)</sup> R. 58, 3 (1939).

Trotzdem kann an der peri-Stellung der Hydroxylgruppen in XVI nicht gezweifelt werden. Die Struktur IV für die Eleutherolsäure ist damit bewiesen.



Aus Gleichung (1) folgt, dass Eleutherol ein Kondensationsprodukt aus Eleutherolsäure und Acetaldehyd darstellt. Da auch Eleutherol bei der Ozonisierung 3-Methoxyphtalsäure (X) lieferte, haftet der Rest des Acetaldehyds am Ring B der Eleutherolsäure. Im Hinblick auf die mitgeteilten Befunde namentlich des im Eleutherol nachgewiesenen Lactonringes kann dieser Stoff nur die Formel I oder XIX besitzen.

Formel I lässt die Umsetzung des Eleutherols mit siedendem Alkali gut verstehen. Man muss sich vorstellen, dass hierbei zunächst Lösung unter Aufspaltung des Lactonringes eintritt. Das Naphtolderivat XX kann tautomer im Sinne der Formel XXI reagieren. In XXI ist jetzt eine Aldolgruppierung ausgebildet, und da die Aldolkondensation bekanntlich eine reversible Reaktion darstellt, ist die Zerlegung von XXI in Eleutherolsäure (IV) und Acetaldehyd gut verständlich, vor allem, weil durch den entweichenden Acetaldehyd das Gleichgewicht ständig gestört wird. Die Beständigkeit des Eleutherol-methyläthers (II) gegenüber heissen Alkalien spricht für diese Auffassung. Infolge des verschlossenen Phenolhydroxyls ist die Bildung einer intermediären Ketoform XXI nicht mehr möglich. Auch aus der alternativen Strukturformel XIX kann sich kein Aldolabkömmling, sondern nur ein Vinyloges desselben bilden.

Wir haben ferner versucht, durch die nachfolgend beschriebenen Reaktionen einen Entscheid zwischen I und XIX zu fällen. Beim Kuppeln von Eleutherol mit Phenyldiazoniumchlorid entstand der in roten Nadeln kristallisierende Azofarbstoff XXII, der sich zum Aminoeleutherol (XXIII, Smp. 207°, Spektrum Fig. 1) reduzieren liess. Durch Oxydation mit Eisen(III)-chlorid bildete sich daraus ein Chinon, das sich mit Essigester der wässrigen Phase entziehen liess. Die Verbindung war aber so unbeständig, dass sie nicht isoliert werden konnte. Das Absorptionsmaximum der frischen Essigesterlösung ist in Tabelle 1 angeführt. Schliesslich verkochten wir das Amin XXIII unter Luftausschluss mit verdünntem Alkali (Abspaltung von Acetaldehyd) und oxydierten das rohe Reaktionsprodukt unmittelbar darauf mit Eisen(III)-chlorid. Man konnte in einer Ausbeute von etwa

1,5 mg ein festes Chinon isolieren, dem auf Grund seiner optischen Eigenschaften (Tabelle 1 und Fig. 2) und seiner Löslichkeit in Natriumhydrogencarbonat die Struktur XXIV zukommen dürfte.

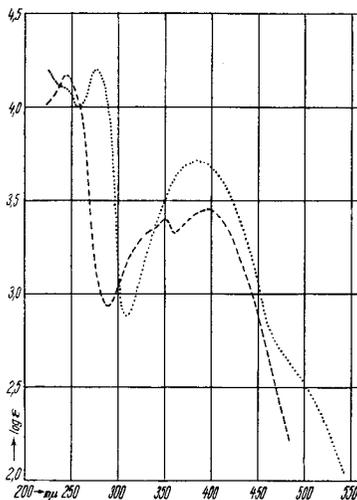


Fig. 2.

+----- Juglonmethyläther (in Alkohol)  
 ..... 2-Carboxy-5-methoxy-1,4-Naphtochinon (in Alkohol)

Tabelle 1.

	(m $\mu$ )	lg $\epsilon$	Farbreaktion mit konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Juglonmethyläther (in Essigester) . . .	max. 391	—	intensiv rot
Chinon aus Amino-eleutherol (in Essigester) . . . . .	max. 388	—	intensiv rot
Juglonmethyläther (in Alkohol) . . . . .	max. 395	3,45	intensiv rot
	min. 288	2,93	
2-Carboxy-5-methoxy-1,4-Naphtochinon (XXIV) (in Alkohol) . . . . .	max. 384	3,71	intensiv rot
	min. 308	2,88	

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, weisen die aus Eleutherol gewonnenen chinoiden Stoffe Absorptionsmaxima auf, die weitgehend demjenigen des Juglonmethyläthers (XXV) entsprechen. Da erfahrungsgemäss beim Übergang p-Chinon  $\rightarrow$  o-Chinon eine beträchtliche Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen stattfindet — im Falle der Naphtochinonderivate,  $\alpha$ -Lapachon  $\rightarrow$   $\beta$ -Lapachon,  $\beta$ -Methylpyrano-1,4-naphtochinon  $\rightarrow$   $\beta$ -Methylpyrano-1,2-naphtochinon, beträgt die Rotverschiebung der langwelligsten Bande 60 bzw. 56 m $\mu$ <sup>1)</sup> — sind die erwähnten chinoiden Abbauprodukte sicher als

<sup>1)</sup> R. G. Cooke, A. K. Macbeth & F. L. Winzor, Soc. 1939, 878.

1,4-Naphtochinonabkömmlinge aufzufassen. Auf dem geschilderten Weg können sich aus Eleutherol p-Chinone nur dann bilden, wenn ihm die Konstitution I mit linearer Verknüpfung des Lactonringes zukommt, während aus einer Verbindung mit der Struktur XIX Derivate des 1,2-Naphtochinons zu erwarten gewesen wären. Es ist beabsichtigt, nach Beschaffung von neuem Ausgangsmaterial diese Frage einer neuerlichen Prüfung zu unterziehen.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* unterstützt.

### Experimenteller Teil.

#### Isolierung von Eleutherol aus Knollen von *Eleutherine bulbosa* (Mill.) Urb.

2 kg getrocknete, fein gemahlene Knollen von *Eleutherine bulbosa* wurden mit reinem Äther erschöpfend extrahiert. Den nach dem Abdampfen des Äthers verbleibenden Rückstand (64 g) nahm man in 500 cm<sup>3</sup> heissem Eisessig auf und saugte das nach dem Abkühlen ausgefallene, amorphe Produkt ab (2 g; Fraktion A). Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand in 300 cm<sup>3</sup> siedendem Methanol aufgenommen. Beim Abkühlen schied sich 15,7 g eines noch klebrigen Kristallgemenges aus (B). Die Mutterlauge wurde eingedampft, der Rückstand in Petroläther gelöst und diese Lösung mehrmals mit 90-proz. Methanol ausgeschüttelt. Aus den wässrigen Methanolauszügen erhielt man noch 2,7 g feste Substanz, die mit der Fraktion B vereinigt wurden. Diese 18,5 g hat man aus Benzol umkristallisiert, woraus sich das Eleutherol in schönen Nadeln abschied. Die Mutterlauge hat man in Äther aufgenommen und erschöpfend mit 5-proz. wässriger Kalilauge ausgeschüttelt. Die Alkaliauszüge schied nach dem Ansäuern ein braunes Produkt aus, aus dem sich durch Hochvakuumdestillation und durch Umlösen aus Benzol noch etwa 0,8 g Eleutherol isolieren liessen. Gesamtausbeute an Eleutherol etwa 4 g.

Zur Reinigung wurde der Naturstoff aus Benzol umgelöst und bei 170—180° (Luftbadtemperatur) unter 0,02 mm sublimiert. Zur Analyse gelangte eine sublimierte Probe; andernfalls erhielt man stets zu hohe Kohlenstoffwerte, da sich das Lösungsmittel selbst bei längerem Trocknen bei 100°/0,01 mm nicht restlos entfernen liess. Dasselbe gilt für die nachstehend beschriebenen Eleutherolderivate.

		$C_{14}H_{12}O_4$ (244,10)							
Ber. C	68,82	H	4,96	1 OCH <sub>3</sub>	12,71	1 akt. H	0,41	1 CH <sub>3</sub> (an C geb.)	6,15%
Gef. „	68,76	„	4,89	„	12,86	„	0,42	„	7,65%
				„	12,88	„	0,38%		

Das Eleutherol stellt schöne, farblose Nadeln vom Smp. 202—203° dar. Es ist optisch aktiv.

$$[\alpha]_D^{20} = +90^\circ \pm 2^\circ \quad (c = 1,01; \text{Chloroform})$$

$$[\alpha]_D^{19} = +90^\circ \pm 2^\circ \quad (c = 1,015; \text{Chloroform})$$

Der Naturstoff ist leicht löslich in Eisessig und Chloroform, mässig löslich in Alkohol, Methanol, Äther, Benzol, sehr schwer löslich in Petroläther und Wasser. Die alkoholische Lösung fluoresziert am Tageslicht blau. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Eisen(III)-chlorid gibt keine Farbreaktion.

Die Verbindung löst sich, besonders in alkoholischem Alkali, rasch auf. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird beim Erwärmen reduziert.

#### Eleutherolacetat.

65 mg Eleutherol, 112 mg wasserfreies Natriumacetat und 2,5 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid wurden 1 1/2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzte man mit Eiswasser und saugte nach einigem Stehen das feste Produkt ab. Das Eleutherolacetat

schmolz nach zweimaligem Umlösen aus Benzol-Petroläther bei 181,5—182,5°. Zur Analyse musste im Hochvakuum sublimiert werden.

$C_{18}H_{14}O_5$	Ber. C 67,11	H 4,93	1 $OCH_3$	10,84%
(286,11)	Gef. „ 67,16	„ 5,21	„	10,69; 10,86%

#### Eleutherol-methyläther.

100 mg fein zerriebenes Eleutherol wurden in 10 cm<sup>3</sup> Methanol aufgeschlemmt und mit überschüssiger, ätherischer Diazomethanolösung versetzt. Man liess 22 Stunden bei –5° stehen, zerstörte dann überschüssiges Diazomethan mit einigen Tropfen Essigsäure und schüttelte die Lösung mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung aus. Den Äther-Rückstand kristallisierte man aus Äther-Petroläther und aus Benzol-Petroläther um. Smp. 123°. Zur Analyse wurde eine Probe im Hochvakuum sublimiert.

$C_{15}H_{14}O_4$	Ber. C 69,74	H 5,47	2 $OCH_3$	24,04%
(258,11)	Gef. „ 69,64	„ 5,47	„	24,09%

$$[\alpha]_D^{16} = +37^\circ \pm 2^\circ \quad (c = 0,938; \text{Chloroform})$$

112 mg Eleutherol-methyläther wurden mit 20 cm<sup>3</sup> 2-proz. Kalilauge unter Durchleiten von Stickstoff zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Das Destillat gab mit p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid keine Fällung. Nach dem Abkühlen säuerte man den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure an und saugte die ausgeschiedenen Flocken nach längerem Stehen ab. Schmelzpunkt nach dem Umlösen aus Benzol-Petroläther 121—122°. Keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem Ausgangsmaterial. Auch in der Drehung zeigte sich kein Unterschied:

$$[\alpha]_D^{18} = +38^\circ \pm 3^\circ \quad (c = 0,304; \text{Chloroform})$$

Zur Prüfung auf Anwesenheit einer Phenol- bzw. Carboxylgruppe löste man eine Probe des Eleutherol-methyläthers in warmer 5-proz. Kalilauge und leitete in die erkaltete, klare Lösung Kohlensäure ein. Die Lösung blieb klar, erst nach dem Ansäuern mit Mineralsäure fiel der Eleutherol-methyläther wieder aus.

#### Ozonabbau von Eleutherol.

Man löste 122 mg Eleutherol in 10 cm<sup>3</sup> trockenem Chloroform und leitete durch diese Lösung einen 1,8% Ozon enthaltenden Sauerstoffstrom. Nach dem Durchleiten der etwa 5 Mol Ozon entsprechenden Gasmenge wurde bei 20° im Vakuum eingedampft und das Ozonid unter Durchleiten von Stickstoff mit Wasser verköcht. Das Destillat gab mit p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid keine Fällung. Den Destillationsrückstand sättigten wir mit Kochsalz und extrahierten mit Äther. Der Ätherrückstand lieferte bei der Destillation unter 0,02 mm bei 110—125° (Luftbadtemperatur) schwach gelb gefärbte Kristalle, die mit wenig Äther gewaschen, aus Aceton-Petroläther umkristallisiert und nochmals im Hochvakuum sublimiert wurden. Smp. 156—158°. Die Lösung der Substanz zeigt besonders im Ultraviolett-Licht eine schöne blaue Fluoreszenz.

$C_9H_6O_4$	Ber. C 60,66	H 3,40	1 $OCH_3$	17,42%	Äquiv. Gewicht 89
(178,05)	Gef. „ 60,29	„ 3,80	„	17,47%	Äquiv. Gewicht 91

Es handelt sich um 3-Methoxy-phtalsäureanhydrid. Der Mischschmelzpunkt mit synthetisiertem, bei 159—160° schmelzendem 3-Methoxy-phtalsäureanhydrid lag bei 157—159°.

Das Vergleichspräparat wurde wie folgt gewonnen: aus 3-Aminophthalsäure nach *J. Kenner & A. M. Mathews*<sup>1)</sup> stellte man nach *A. Bernthsen & A. Semper*<sup>2)</sup> die 3-Oxyphthalsäure dar. Die rohe Oxysäure wurde dann mit überschüssiger ätherischer Diazomethanolösung umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man durch Destillation bei 170—180° (Luftbad) unter 12 mm den 3-Methoxyphthalsäure-dimethylester als gelbliches Öl, das alsbald kristallisierte. Schmelzpunkt nach einmaligem Umlösen aus Äther-Petroläther 76—77°.

$C_{11}H_{12}O_5$	(224,10)	Ber. 3 $OCH_3$	41,55%	Gef. $OCH_3$	42,33%
-------------------	----------	----------------	--------	--------------	--------

<sup>1)</sup> Soc. **105**, 2471 (1914).

<sup>2)</sup> B. **20**, 934 (1887).

Der Ester wurde durch 4stündiges Stehen mit 8-proz. wässrig-alkoholischer Kalilauge verseift. Die Säure wurde durch Hochvakuumsublimation in das Anhydrid übergeführt, das nach dem Umkristallisieren bei 159—160° schmolz. *W. H. Bentley, R. Robinson & Ch. Weizmann*<sup>1)</sup> finden für das auf einem anderen Weg gewonnene 3-Methoxy-phtalsäureanhydrid den Smp. 160—161°.

3-Methoxy-phtalsäureanhydrid bildete sich auch, als man Eleutherol mit Kaliumpermanganat oder mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung oxydierte.

#### Abbau des Eleutherols mit Lauge.

In einer Schlifffapparat, die aus einem Kolben mit Gaseinleitrohr und absteigendem *Liebig*-Kühler bestand, löste man 500 mg Eleutherol in 20 cm<sup>3</sup> 5-proz. Kalilauge, setzte 5 cm<sup>3</sup> Wasser zu und destillierte nun langsam unter Durchleiten von Stickstoff ab. Das Destillat gab mit p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid alsbald eine starke Fällung. Die Destillation wurde nun so lange fortgesetzt, bis das Destillat mit dem erwähnten Reagens keinen Niederschlag mehr gab, was etwa eine Stunde benötigte. Das p-Nitrophenylhydrazon (310 mg) schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol-Wasser bei 126—127° und gab mit authentischem Acetaldehyd-p-nitrophenylhydrazon keine Schmelzpunktserniedrigung.

Der alkalische Destillationsrückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach längerem Stehen die Eleutherolsäure abgesaugt (400 mg). Schmelzpunkt nach dem Umlösen aus Alkohol und nach der Sublimation bei 180° (Luftbadtemperatur) und 0,01 mm: 247—248° (unkorr.).

$C_{12}H_{10}O_4$	Ber. C 66,03	H 4,62	1 OCH <sub>3</sub> 14,22	2 akt. H 0,92%
(218,08)	Gef. „ 66,07	„ 4,60	„ 14,37	„ „ 0,78%

Eleutherolsäure ist optisch inaktiv und enthält keine C-Methylgruppe. Die alkoholische Lösung lässt eine starke violette Fluoreszenz erkennen. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird in der Wärme reduziert. Keine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid.

33,485 mg Eleutherolsäure nahmen in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig mit PtO<sub>2</sub> und Wasserstoff geschüttelt, bei 732 mm und 21,5° 25,6 cm<sup>3</sup> Wasserstoff auf, was 6,65 Mol. entspricht.

Das in üblicher Weise aufgearbeitete Hydrierungsprodukt gab bei der Hochvakuumdestillation bei etwa 100° ein nicht kristallisierendes Öl, neben wenig Kristallen (120—130° Luftbadtemperatur).

Eleutherolsäure nahm in alkoholischer Lösung mit Palladium-Tierkohle oder *Raney*-Nickel als Katalysator keinen Wasserstoff auf.

#### Eleutherolsäure-methylester.

a) Man löste 124,5 mg reinste Eleutherolsäure in 10,00 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH und titrierte die überschüssige Lauge mit 0,1-n. Schwefelsäure zurück. Da mit Phenolphthalein als Indikator nur ein sehr unscharfer Umschlagspunkt zu beobachten war, liess man die Schwefelsäure so lange zutropfen, bis die ausgeschiedene Säure nach kräftigem Umschütteln eben nicht mehr in Lösung ging. Verbrauch an 0,1-n. Lauge: 5,63 cm<sup>3</sup>; berechnet für 1 COOH-Gruppe: 5,71 cm<sup>3</sup>. Die Lösung wurde hierauf mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt, das farblose Silbersalz abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 173 mg (92% der Theorie).

Zur Überführung in den Methylester wurden 170 mg Silbersalz in 15 cm<sup>3</sup> Aceton und 1 cm<sup>3</sup> Methanol aufgeschlemmt und mit 1 cm<sup>3</sup> Methyljodid drei Stunden gekocht. Man setzte nochmals 1 cm<sup>3</sup> Methyljodid zu und kochte weitere sieben Stunden. Darauf wurde abgesaugt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand bei 0,01 mm destilliert.

Fraktion 1: 100—140° (Luftbadtemperatur) Smp. 124—127°

Fraktion 2: 150—180° (Luftbadtemperatur) Smp. 245—247° (Eleutherolsäure)

Fraktion 1 gab nach dem Umlösen aus Aceton-Petroläther 78 mg Eleutherolsäure-methylester vom Smp. 127,5—128,5°. Mischschmelzpunkt mit dem nach b) bereiteten Präparat 127—129°.

$C_{13}H_{12}O_4$ (232,10)	Ber. 2 OCH <sub>3</sub> 26,73%	Gef. OCH <sub>3</sub> 26,74%
----------------------------	--------------------------------	------------------------------

<sup>1)</sup> Soc. **91**, 104 (1907).

b) 125 mg Eleutherolsäure wurden in wenig Methanol aufgeschlemmt und mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Unter stürmischer Stickstoffentwicklung trat klare Lösung ein. Nach einer Stunde wurde mit verdünnter Essigsäure, Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Der Eleutherolsäure-methylester schmolz nach dem Umlösen aus Benzol-Petroläther bei 127–128°.

$C_{13}H_{12}O_4$  (232,10) Ber. C 67,21 H 5,21% Gef. C 67,59 H 5,24%

Auch bei lang dauernder Einwirkung (14 Stunden bei 18°) von ätherischer Diazomethanlösung auf Eleutherolsäure trat nur Veresterung der Carboxylgruppe unter Bildung des Methylesters ein (Schmelz- und Mischschmelzpunkt).

#### Eleutherolsäureacetat.

Diese Substanz konnte durch Behandeln der Eleutherolsäure mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat in der üblichen Weise gewonnen werden. Schmelzpunkt nach der Sublimation im Hochvakuum 257°.

$C_{14}H_{13}O_5$  Ber. C 64,61 H 4,62 1  $CH_3CO$  16,54%  
(260,10) Gef. ,, 64,19; 64,20 ,, 4,68; 4,75 ,, 15,0 %

#### Acetyl-eleutherolsäure-methylester.

105 mg Eleutherolsäure-methylester wurden mit 300 mg Natriumacetat und 2 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid drei Stunden gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 117 mg farblose Kristalle, die nach zweimaligem Umlösen aus Aceton-Petroläther bei 131–133° schmolzen.

$C_{15}H_{14}O_5$  Ber. C 65,67 H 5,15 2  $OCH_3$  22,64%  
(274,11) Gef. ,, 65,94 ,, 5,11 ,, 22,20%

#### Eleutherolsäure-methyläther.

Zu einer turbinierten, auf 60° erwärmten Lösung von 235 mg Eleutherolsäure in 5 cm<sup>3</sup> 2-n. KOH liess man in Abständen von 10 Minuten 15mal je 3,3 cm<sup>3</sup> 2-n. KOH und 0,6 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat zutropfen. Nach beendeter Reaktion wurde mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt, ausgeäthert und die Ätherlösung gründlich mit Wasser gewaschen. Den nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand (240 mg) hat man aus Benzol umkristallisiert, bei 145–155° (Luftbadtemperatur) und 0,02 mm destilliert und nochmals aus Benzol umgelöst. Schmelzpunkt des Eleutherolsäure-methyläthers 209,5°.

$C_{13}H_{12}O_4$  Ber. C 67,21 H 5,21 2  $OCH_3$  26,72%  
(232,10) Gef. ,, 66,79 ,, 5,21 ,, 26,57%

#### Eleutherolsäure-äthyläther.

Eine Lösung von 120 mg Eleutherolsäure in 4 cm<sup>3</sup> 1-n. KOH wurde bei 60° mit 15mal je 2 cm<sup>3</sup> 2-n. KOH und 0,4 cm<sup>3</sup> Diäthylsulfat wie vorgehend beschrieben äthylirt. Der rohe Äthyläther wurde durch Hochvakuumdestillation (165–175° Luftbadtemperatur; 0,04 mm) und durch Umlösen aus Aceton-Petroläther gereinigt (54 mg). Smp. 214–215°.

$C_{14}H_{14}O_4$  Ber. C 68,26 H 5,73%  
(246,11) Gef. ,, 67,89; 68,55 ,, 5,50; 5,67%

#### Ozonisation der Eleutherolsäure.

156 mg Eleutherolsäure gelöst in 75 cm<sup>3</sup> trockenem Chloroform wurden mit einem 1,8-proz. Ozon-Sauerstoffgemisch behandelt. Nach dem Durchleiten von 8 Mol. Ozon arbeitete man, wie beim Eleutherol beschrieben, auf. Durch Destillation bei 100–120° (Luftbadtemperatur) und 0,01 mm konnten schliesslich 23 mg 3-Methoxy-phtalsäureanhydrid abgetrennt werden. Schmelzpunkt nach dem Umlösen aus Aceton-Petroläther

und Äther unter Druck 154—156°. Mischschmelzpunkt mit 3-Methoxy-phthalsäureanhydrid: 156—158°. Zwischen 160—190° (Badtemperatur) sublimierten ferner noch wenig farblose Kristalle, die aber wegen ihrer geringen Menge nicht identifiziert werden konnten (Gef. C 57,4 H 4,18%).

#### Reduktion des Eleutherolsäure-methyläthers mit Natriumamalgam.

35 mg des im Titel genannten Äthers hat man in 15 cm<sup>3</sup> 5-proz. wässriger Kalilauge gelöst und unter Rühren bei 70° während sieben Stunden 10 g 3-proz. Natriumamalgam zugesetzt. Nach dem Stehen über Nacht wurde vom Quecksilber abgessogen, angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand schmolz nach dem Umlösen aus Benzol-Petroläther bei 156—165°. Man sublimierte im Hochvakuum, wobei eine Fraktion bei 120—130° (Badtemperatur) überging (Smp. 170—220°). Die Fraktion II sublimierte bei 140—160° (Badtemperatur). Zur Analyse wurde nochmals sublimiert. Smp. 180—182°. Es handelt sich vermutlich um eine Dihydro-4-oxy-5-methoxy-naphtalin-carbonsäure-(2).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (220,10) Ber. C 65,42 H 5,50% Gef. C 65,36 H 5,49%

#### Katalytische Hydrierung des Eleutherolsäure-methyläthers.

a) mit Platinoxid in Alkohol als Lösungsmittel wurde kein Wasserstoff aufgenommen.

b) 27,50 mg Methyläther gelöst in 5 cm<sup>3</sup> Essigsäure wurden bei Zimmertemperatur mit Platinoxid und Wasserstoff geschüttelt. Nach der Aufnahme von rund 2<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Mol. Wasserstoff ging die Hydrierung nurmehr sehr schleppend weiter. Nach der Aufnahme von 3 Mol. H<sub>2</sub> wurde die Hydrierung abgebrochen, vom Katalysator abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Durch Destillation bei 120—130° (Luftbad) unter 0,01 mm erhielt man farblose Kristalle, die nach dem Umlösen aus Benzol-Petroläther und Alkohol-Wasser bei 184—185° (nach vorgängigem Sintern) schmolzen.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 69,86 H 6,85 1 OCH<sub>3</sub> 15,05%  
(206,11) Gef. „ 69,76 „ 7,08 „ 15,14%; kein C-Methyl

Es handelt sich um die 4-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-naphtalin-carbonsäure-(2).

#### Katalytische Hydrierung des Eleutherolsäure-äthyläthers.

44,4 mg Äthyläther wurden in 5 cm<sup>3</sup> Essigsäure mit 20 mg Platinoxid hydriert. Der Verlauf der Wasserstoffaufnahme entsprach vollkommen demjenigen des Methyläthers: Die Aufnahme von H<sub>2</sub> kam nach drei Mol. fast zum Stillstand. Man arbeitete in der üblichen Weise auf. Durch Destillation unter 0,01 mm gingen bei 130—140° (Luftbadtemperatur) farblose Kristalle über, die mit Äther-Petroläther 1:2 gewaschen und aus Aceton-Petroläther und Alkohol-Wasser umkristallisiert wurden. Smp. 201—203°. Mischschmelzpunkt mit dem entsprechenden Hydrierungsprodukt des Methyläthers 174—177°.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 70,87 H 7,33 1 OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 20,46%  
(220,13) Gef. „ 70,44 „ 7,23 „ 20,86%

Es handelt sich um die 4-Äthoxy-5,6,7,8-tetrahydro-naphtalin-carbonsäure-(2).

#### 4-Methoxy-2-naphtoesäure.

36 mg 4-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-naphtalin-carbonsäure-(2) (Smp. 183—184°) wurden mit 35 mg Palladium-Tierkohle (etwa 30% Pd enthaltend) gut verrieben in einem kleinen Kugelrohr eingeschmolzen und zwei Stunden auf 200° erhitzt. Darauf hat man im Hochvakuum sublimiert, das Sublimat aus Aceton-Petroläther umkristallisiert und nochmals im Hochvakuum sublimiert, Smp. 200—201°. Der Mischschmelzpunkt mit authentischer, nach *J. Cason & L. F. Fieser*<sup>1)</sup> bereiteter 4-Methoxy-2-naphtoesäure (Smp. 200—201°) lag bei 200—201°.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (202,08) Ber. C 71,26 H 4,99% Gef. C 71,20 H 5,07%

<sup>1)</sup> Am. Soc. 63, 828, 1256 (1941).

## Entmethylierung der Eleutherolsäure.

200 mg Eleutherolsäure hat man mit 5 cm<sup>3</sup> Jodwasserstoffsäure (d = 1,96) vier Stunden verkocht. Man goss hierauf auf sehr verdünnte, eiskalte Natriumhydrogensulfid-Lösung und saugte das ausgeschiedene Produkt ab (175 mg). Zur Reinigung wurde bei 0,01 mm und 180–210° (Luftbadtemperatur) sublimiert und aus Alkohol umkristallisiert. Beim Erhitzen allmähliche Zersetzung von 250° an. Eisen(III)-chlorid gibt in wässrig-alkoholischer Lösung eine wenig intensive, schmutziggüne Farbe, die schnell verblasst.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (204,06) Ber. C 64,69 H 3,95% Gef. C 64,92; 64,72 H 4,41; 4,12%

Es handelt sich um die 4,5-Dioxy-2-naphtoesäure.

## 4,5-Dioxy-2-naphtoesäure-äthylester.

175 mg entmethylierte Eleutherolsäure wurden mit 12 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol und 0,5 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure drei Stunden erwärmt. Man setzte 0,8 g Natriumhydrogencarbonat zu, dampfte im Vakuum weitgehend ein, versetzte mit Wasser und schüttelte mit Äther aus. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wurde aus Äther-Petroläther umgelöst (163 mg), bei 150–160° (Luftbadtemperatur) und 0,04 mm destilliert und nochmals aus dem angeführten Lösungsmittelgemisch umkristallisiert. Smp. 153–154,5°.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (232,10) Ber. C 67,21 H 5,21% Gef. C 67,49 H 5,13%

## Entmethylierte Eleutherolsäure und Borsäure.

Man bereitete sich eine gegenüber Lackmus neutrale Lösung von 14,18 mg entmethylierter Eleutherolsäure in 0,04-n. Kalilauge und eine 3,5 × 10<sup>-2</sup> molare wässrige Borsäurelösung. Aliquote Teile beider Lösungen wurden mit drei Tropfen Bromkresolpurpur-Lösung (Umschlagsgebiet: pH 5,2–6,8) versetzt und dann sehr verdünnte Kalilauge so lange zugefügt, bis der Indikator gerade noch blau umgeschlagen war. Beim Zusammen-giessen beider Lösungen trat unter Bildung des Borsäurekomplexes sofort Farbumschlag nach gelb (pH < 5,2) ein. Eleutherolsäure zeigte mit Borsäure keine Komplexbildung.

## Azofarbstoff aus Eleutherol.

Man löste in der Kälte 60 mg Eleutherol in 4 cm<sup>3</sup> 2-n. Kalilauge und versetzte unter Eiskühlung und gutem Umschwenken tropfenweise mit einem 10–20-proz. Überschuss von frisch bereiteter Benzoldiazoniumchlorid-Lösung. Nach 20minütigem Stehen wurde unter Kühlung angesäuert, der ausgeschiedene Farbstoff abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und 2mal aus Alkohol umkristallisiert. Rotviolette Nadeln vom Smp. 165–167° (Zersetzung, langsam erhitzt). Konz. Schwefelsäure löst blautichig grün. Zur Analyse wurden zwei Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 68,94 H 4,63 N 8,04%  
(348,12) Gef. „ 68,89 „ 4,49 „ 7,66%

Der Farbstoff bildete selbst bei mehrstündigem Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit Kupferacetat und einigen Tropfen Essigsäure keinen Cu-Komplex.

In qualitativer Weise haben wir noch die Azofarbstoffe aus Eleutherolsäure und 4-Oxy-2-naphtoesäure mit diazotiertem Anilin sowie diejenigen aus Eleutherol und den Säuren mit diazotiertem o-Nitranilin hergestellt. Die Absorptionsmaxima wurden mit den rohen, mit Wasser gewaschenen Farbstoffen in alkoholischer Lösung gemessen.

Tabelle 2.

	gekuppelt mit C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	gekuppelt mit (o)—NO <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · N <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Eleutherol . . . . .	531 mμ	509 mμ
Eleutherolsäure . . . . .	529 mμ	512 mμ
4-Oxy-2-naphtoesäure .	523 mμ	472 mμ

## Aminoelutherol.

Eine Aufschlemmung von 55,8 mg kristallisiertem Azofarbstoff in 15 cm<sup>3</sup> Eisessig wurde mit Wasserstoff bei Gegenwart eines Palladium-Tierkohle-Katalysators geschüttelt. Unter Entfärbung wurden sehr rasch 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Man filtrierte vom Katalysator ab, engte im Vakuum bei 30° ein, versetzte mit Wasser und unter guter Kühlung mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion. Das rohe Aminoelutherol (37 mg) bildete nach dem zweimaligen Umlösen aus Alkohol gelbgrün gefärbte Nadeln vom Smp. 207° (Zersetzung; langsam erhitzt). Seine Lösung in Alkohol fluoresziert intensiv grün. Konz. Schwefelsäure löst braungelb.

$C_{14}H_{13}O_4N$	Ber. C 64,84	H 5,06	N 5,40%
(259,10)	Gef. „ 64,73	„ 4,77	„ 5,31%

## Oxydationsversuche mit Aminoelutherol.

a) 40 mg Aminoelutherol wurden durch Erhitzen in 30 cm<sup>3</sup> 1-n. HCl und 120 cm<sup>3</sup> Wasser zum grössten Teil gelöst. Zu der noch warmen Lösung fügte man 100 mg frisch sublimiertes Eisen(III)-chlorid in 1 cm<sup>3</sup> verdünnter HCl zu, wobei sofort eine intensive Gelbfärbung auftrat. Man schüttelte mit Essigester aus und wusch diese Lösung neutral. Die Essigester-Lösung zeigte ein  $\lambda$  max bei 388 m $\mu$ ; sie wurde mit Natriumdithionit sofort entfärbt und gab nach dem Eindampfen auf Zusatz von konz. Schwefelsäure eine intensive Rotfärbung. Schon nach wenigen Stunden trat Verfärbung ein, und es gelang nicht, aus dem dunkeln Eindampfrückstand einen definierten Körper zu isolieren.

b) 70 mg Aminoelutherol hat man durch Kochen mit 15 cm<sup>3</sup> 1-proz. Kalilauge unter Durchleiten von Stickstoff gespalten, wobei das abdestillierende Wasser stets ergänzt wurde. Nach einstündigem Sieden liess sich im Destillat mit p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid kein Acetaldehyd mehr nachweisen. Die dunkel gefärbte alkalische Lösung wurde dann mit Natriumacetat versetzt, mit Essigsäure angesäuert und mit Essigester ausgeschüttelt. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende dunkle Rückstand wurde durch Kochen mit 6 cm<sup>3</sup> 2-n.HCl und 50cm<sup>3</sup> Wasser weitgehend in Lösung gebracht. Man fügte Essigester und 175 mg Eisen(III)-chlorid, gelöst in 1 cm<sup>3</sup> verdünnter Salzsäure, zu und schüttelte 10 Minuten. Die gelbe Essigesterlösung hat man mit Kochsalzlösung neutral gewaschen, getrocknet, eingedampft und den Rückstand bei 0,01 mm destilliert. Die bis 150° übergehende Fraktion gab schliesslich nach zweimaliger Sublimation bei 115—125° (Luftbadtemperatur) und 0,01 mm etwa 1,5 mg gelbe Kristalle, die sich beim Erhitzen über 170° zersetzten. Sie waren leicht löslich mit gelber Farbe in Natriumhydrogencarbonat-Lösung; Natriumdithionit entfärbte die Lösung momentan. Die Verbindung gab mit konz. Schwefelsäure eine intensive rote Farbreaktion.

Es handelt sich bei dieser Verbindung wahrscheinlich um die 5-Methoxy-1,4-naphtochinon-2-carbonsäure.

$C_{12}H_8O_5$ (232,06)	Ber. 1 OCH <sub>3</sub> 13,4%	Gef. OCH <sub>3</sub> 15,8%	(Einwaage 1,0 mg!)
-------------------------	-------------------------------	-----------------------------	--------------------

## Zusammenfassung.

Aus den Knollen von *Eleutherine bulbosa* (Mill.) Urb. wurde ein neuer Pflanzenstoff, das Eleutherol, isoliert. Auf Grund von Abbaureaktionen, deren wichtigste die Alkalisplaltung des Naturstoffes in Eleutherolsäure (4-Oxy-5-methoxy-2-naphtoesäure, IV) und Acetaldehyd darstellte, folgt für Eleutherol die Konstitution I. Eleutherol stellt den ersten in der Natur angetroffenen Naphtalidabkömmling dar.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Buitenzorg (Java), Laboratorium voor Scheikundig Onderzoek.