

halten wird. Seine Lösungen zeigen auf Lakmus ein neutrales Verhalten.

Die Analyse stimmt auf einen Körper, der entstanden ist aus der Benzoyl- δ -amidocaprinsäure durch Austritt von Benzoësäure, indem das Carboxyl für die Benzoylgruppe das Hydroxyl hingiebt. Das so entstandene innere Anhydrid, ein Lactam, bildet einen sechsgliedrigen Ring mit einer Seitenkette und ist zu betrachten als α' -Oxy- α -pipercolin.

Zahlen der Analyse:

	Berechnet	Gefunden			pCt.
	für $C_8H_{11}NO$	I.	II.	III.	
C	63.72	64.39	63.77	—	
H	9.73	9.97	9.96	—	»
N	12.39	—	—	12.80	»
O	14.16	—	—	—	»

218. Gottfried Plath: Ueber β' -Aethyl- α -Stilbazol und einige seiner Derivate.

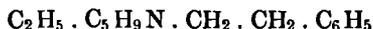
(Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 24. April.)

In der vor einiger Zeit¹⁾ von mir in diesen Berichten veröffentlichten Mittheilung habe ich über eine Base $C_{15}H_{15}N$, das β' -Aethyl- α -Stilbazol berichtet, die durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Aldehydcollidin entstanden war. Durch Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure konnte daraus eine Base $C_{15}H_{17}N$, und nach der bekannten Ladenburg'schen Reductionsmethode eine solche von der Formel $C_{15}H_{23}N$ erhalten werden.

Was die erste derselben betrifft, so kann ich noch hinzufügen, dass die aus Ligroïn erhaltenen, derben Krystalle dem monoklinen System angehören und die Symmetrieebene senkrecht zur Tafelfläche und parallel zur längeren Kante haben. Leider sind die Flächen der Krystalle etwas matt, so dass eine Messung der Winkel nicht ausgeführt werden konnte.

Ferner möchte ich über die dritte der oben genannten Basen, das β' -Aethyl- α -Stilbazolin, von der Zusammensetzung:



¹⁾ Diese Berichte XXI, 3086.

in Bezug auf Salze und physiologische Wirkung noch einige Ergänzungen folgen lassen.

Die Salze der Base neigen so wenig zur Krystallisation, dass es mir nicht gelungen ist, trotz der mannigfaltigsten Versuche, auch nur eines gut krystallisirt zu erhalten.

Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich, so dass es selbst aus ziemlich concentrirten Lösungen nicht abgeschieden wird. Beim Verdunsten im Exsiccator blieb es als zäher Syrup zurück, der auch nach wochenlangem Stehen nicht fest wurde. Auch konnte durch andere Lösungsmittel, wie Benzol oder Ligroin, kein besseres Resultat erzielt werden.

Das Platindoppelsalz fällt zwar fest aus, doch bildet es einen structurlosen, käsigen Niederschlag, der schon beim gelinden Erwärmen zur Verharzung neigt. Da das Goldsalz vollkommen ölig fiel, so wurde eine grössere Portion des unreinen Platinsalzes dargestellt, dasselbe mit Schwefelwasserstoff zerlegt, um so eine reinere Lösung des salzsauren Salzes zu erhalten. Nach dem Abfiltriren des Schwefelplatin konnte aus dem farblosen, eingedampften Filtrat das Platinsalz in zwar nicht unschöner, aber auch nicht krystallinischer Form erhalten werden. Es lässt sich nicht in üblicher Weise mit Aether-Alkohol waschen, da es hiemit sofort auf dem Filter zusammenschmilzt. Eine Platinbestimmung des mit kaltem Wasser gewaschenen Salzes ergab 22.99 pCt. Platin, während der Formel $(C_{15}H_{23}N.HCl)_2PtCl_4$ 23.04 pCt. Platin entsprechen.

Das Goldsalz konnte selbst aus der durch das Platinsalz gereinigten salzsauren Lösung nicht fest erhalten werden. Es fiel als Oel aus und erstarrte selbst nach wochenlangem Stehen unter dem Exsiccator nicht.

Was die physiologische Wirkung des β' -Aethyl- α -Stilbazolins betrifft, so konnte ein ähnliches Resultat erwartet werden, wie bei der nicht äthylirten Base¹⁾. Die Versuche, welche mit einer vollkommen neutralen Lösung der Base in Salzsäure vorgenommen wurden, sind von Herrn Prof. Dr. Falck gütigst ausgeführt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank dafür auszusprechen. Die Resultate der Untersuchung sind die folgenden:

»Das Aethylstilbazolinchlorhydrat steht in der Wirkungsintensität dem Stilbazolin sehr nahe; für letzteres stellte sich die minimste letale Gabe zu 96.14 mg (bezogen auf 1000 g Gewicht der weissen Maus), während von dem jetzt untersuchten Salze 100.4 mg schnell tödteten, 95.7 mg wohl heftige Vergiftung, nicht aber den Tod bewirkten. — Qualitativ unterscheidet sich das Aethylderivat durch die heftigen Krämpfe, welche theils tonisch, theils clonisch, schon bald nach der

¹⁾ Baurath, diese Berichte XXI, 824.

Einspritzung hervortraten, und mit Unterbrechungen, bis fast zum Tode andauern können. Auch nicht letale Gaben — selbst 70.4 mg für 1000 g Gewicht — bewirken sehr heftige Streck- und Zitterkrämpfe.«

Sprengung der doppelten Bindung durch Addition von Radikalen.

In der erwähnten Mittheilung habe ich bereits angegeben, dass es mir gelungen ist, durch Auflösen der doppelten Bindung und Addition von Brom einen Körper von der Formel



zu erhalten. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 127.5—128° im Roth'schen Apparat²⁾. Die Analysen bestätigen die obige Formel:

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NBr}_2$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	48.78	48.98	—	—	
H	4.07	4.28	—	—	»
Br	43.36	—	43.79	43.00	»

Das Dibromid krystallisirt aus Aether in weissen, nierenförmigen Krystallwarzen, aus Alkohol in rosettenförmigen, feinen Nadelchen, aus Chloroform und Schwefelkohlenstoff in Form eines äusserst zierlichen maschenförmigen Netzwerkes, aus Benzol in undeutlichen kleinen Krystallen.

Es wurde nun versucht, das Brom durch andere Radikale zu ersetzen, und deshalb zunächst die Acetylgruppe eingeführt.

Nach der Vorschrift von Forst und Zincke³⁾, welche in dem Stilbendibromid das Brom durch $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ersetzen, um daraus durch Verseifung das Hydro- und Isohydrobenzoïn zu gewinnen, wurden 5 g Bromproduct mit 4.5 g Silberacetat unter Zusatz von etwas Eisessig zu einem dünnen Brei angerührt, und das Ganze am Rückflusskühler 5 Stunden bei beginnendem Sieden des Eisessigs erhalten. Nach dieser Zeit vermehrt sich die Menge des ausgeschiedenen Bromsilbers nicht mehr. Es wird dann heiss filtrirt, der Niederschlag erst mit concentrirter heisser, dann mit verdünnter heisser Essigsäure gewaschen, und das Filtrat mit Wasser gefällt. Es scheidet sich dabei ein braunes Oel ab, das sich aber nicht von der übrigen Flüssigkeit trennt. Dasselbe wurde mit Aether extrahirt, und dieser Auszug so lange mit 6—8 procentiger Kaliumcarbonatlösung gewaschen, bis das Waschwasser alkalisch abläuft. Nach dem Trocknen

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3098.

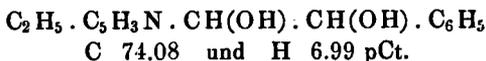
²⁾ Diese Berichte XIX, 1970.

³⁾ Ann. chem. Pharm. 182, 262.

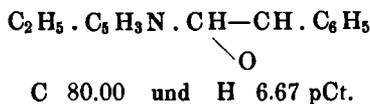
eine gelbe Farbe annimmt. In demselben lässt sich eine nicht unbedeutliche Menge Bromwasserstoff durch Silbernitrat nachweisen. Der Röhreninhalt wurde filtrirt, einige Male sauer mit Aether ausgeschüttelt, und darauf mit kohlen-saurem Kali alkalisch gemacht. Es fällt dabei ein halbfestes gelbes Pulver aus, das durch Ausschütteln mit Aether gesammelt und in dieser Lösung mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein braunes Oel, das ziemlich bald fest wurde, und dann vollkommen die Eigenschaften des β' -Aethyl- α -Stilbazols zeigte. Der Körper liess sich mit überhitztem Wasserdampf in derselben Weise übertreiben, wie die Ausgangsbasis, der Schmelzpunkt lag bei 58° , und eine Analyse bestätigte die Formel $C_{15}H_{15}N$.

	Ber. für $C_{15}H_{15}N$	Gefunden
C	86.14	85.78 pCt.
H	7.18	7.42 »

Dahingegen würde sich berechnen für $C_{15}H_{17}NO_2$, d. h.:



und für $C_{15}H_{15}NO$, d. h.:



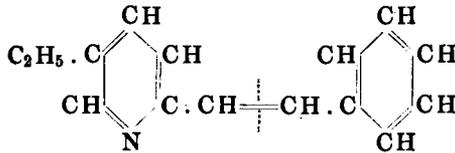
Die Bromatome sind also bei dieser Reaction wieder ausgetreten, und die doppelte Bindung ist wieder hergestellt. Die Bromwasserstoffreaction des Wassers ist in Folge dessen auf eine weitergehende Zersetzung zurückzuführen. Vielleicht lässt sie sich in der Weise erklären, dass ein Molekül Brom ein Molekül Wasser unter Bildung von 2 Molekülen Bromwasserstoff zerlegt hat, und dass der freiwerdende Sauerstoff zur Oxydation eines Theils der Verbindung verwandt worden ist. Nachweisen liess sich der Sauerstoff nicht, da nicht einmal Druck in den Röhren beim Oeffnen vorhanden war.

Ein Zusatz von Bleioxyd führte zu keinem besseren Resultat.

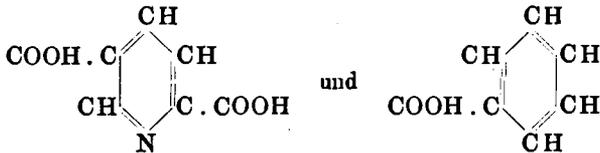
Schliesslich wurde auch ein Versuch gemacht, aus der Acetylverbindung durch Verseifen den hydroxyilirten Körper zu gewinnen. Leider war eine durch Destillation gereinigte Acetylverbindung nicht zugänglich, so musste sich der Versuch auf das unreine Product beschränken. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser und etwas Schwefelsäure löste sich zwar das braune Oel, doch konnte durch nachheriges Uebersättigen mit Kaliumcarbonat nur ein völlig unreiner Körper erhalten werden, der sich nicht umkrystallisiren liess und auch keine Salze gab.

Oxydation des β' -Aethyl- α -Stilbazols.

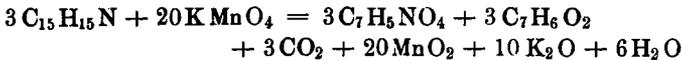
Um zu ermitteln, ob der Base wirklich die früher angegebene Constitutionsformel entspricht, wurde die Base mit Kaliumpermanganat oxydirt; es mussten sich dann als Oxydationsproducte sowohl Isocinchomeronsäure als auch Benzoësäure ergeben. Es war anzunehmen, dass eine Spaltung des Moleküls bei der doppelten Bindung stattfindet, so dass die genannten Säuren nach folgendem Schema entstehen:



giebt



Gemäss der Gleichung:



wurden zu 8 g Base 40 g Kaliumpermanganat gegeben, letzteres in 2procentiger Lösung. Die Reaction wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbad und durch häufiges Umschütteln unterstützt. Nach etwa 20 Stunden war Entfärbung eingetreten. Es wurde dann heiss vom Braunstein abfiltrirt, derselbe noch einige Male mit Wasser ausgekocht und dieses mit dem ersten Filtrat vereinigt. Dann wurde mit Schwefelsäure genau neutralisirt und unter möglichster Erhaltung der neutralen Reaction die Flüssigkeit bis auf ein kleines Volumen abgedampft. Durch Zusatz des gleichen Volumens Alkohol wurde dann das schwefelsaure Kalium gefällt und von dem Niederschlag abgesaugt. Nach Entfernung des Alkohols wurde die Benzoësäure durch überschüssige Schwefelsäure ausgefällt, wobei, wie sich später ergab, auch die Isocinchomeronsäure mit niedergeschlagen wird. Die Krystallmasse wurde daher einer mehrmaligen fraktionirten Krystallisation unterworfen, wodurch es gelingt, in der schwer löslichen Fraction reine Isocinchomeronsäure zu erhalten. Hr. Prof. Dr. Ladenburg hatte die Güte, mir von der durch Schlaugk¹⁾ aus Collidin erhaltenen Isocinchomeronsäure zur Verfügung zu stellen. Die beiden Säuren stimmten in allen Eigenschaften genau überein, namentlich im Schmelz-

¹⁾ Dürkopf und Schlaugk, diese Berichte XXI, 294.

punkt, der bei beiden im offenen Becherglas bei 236° , in Roth's Apparat bei 248° lag. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz bestätigten ferner die Formel $C_7H_5NO_4$:

	Berechnet für $C_7H_5NO_4$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	50.30	50.43	—	>
H	2.99	3.40	—	>
N	8.38	—	8.50	>

Die Benzoësäure konnte durch die fractionirte Krystallisation nicht völlig rein erhalten werden, sondern zeigte stets einen etwas zu hohen Schmelzpunkt, jedenfalls von geringen Mengen von Isocinchonmeronsäure herrührend. Die Krystallmasse wurde deshalb im Sandbade der Sublimation durch Fliesspapier unterworfen, wobei die Säure in glänzend weissen, langen, feinen Nadeln erhalten wurde. Dieselbe charakterisirte sich als Benzoësäure durch den eigenthümlichen, zum Husten reizenden Geruch, sowie durch den Schmelzpunkt von 123° (in Roth's Apparat). Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_7H_6O_2$.

	Berechnet für $C_7H_6O_2$	Gefunden
C	68.85	68.74 pCt.
H	4.92	5.10 >

Es sei für die Constitution der Stilbazolbase nach darauf hingewiesen, dass der Nachweis der mittleren doppelten Bindung durch die Addition von H, Br und $C_2H_3O_2$ erbracht ist.

Kiel, im Februar 1889. Neues chemisches Institut.

219. W. Pfitzinger und L. Gattermann: Zur Constitution des Primulins.

(Eingegangen am 17. April.)

In No. 65 der »Abstracts of the proceedings of the Chemical Society« p. 46, sowie in No. 13 der Chemiker-Zeitung vom 13. April finden wir eine Mittheilung des Hrn. A. G. Green über »Die Constitution von Primulin und verwandten Schwefelverbindungen«, welche uns veranlasst, schon jetzt unsere Versuche über den gleichen Gegenstand mitzutheilen. Es sei im Voraus bemerkt, dass dieselben uns zur Aufstellung einer anderen Constitutionsformel als der von genanntem Forscher geführt haben. Während nämlich Green annimmt, dass im sogenannten »Dehydrothiolutidin« (vergl. diese Berichte XXII, 330,