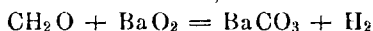


Versuche, die den Zweck hatten, die Reaction



zu einer allgemeinen Darstellungsweise für Kohlenwasserstoffe der Methanreihe auszudehnen, schlugen fehl.

Sowohl reiner, aus Aldehydammoniak gewonnener, wie auch roher Acetaldehyd wurden mit Baryumsuperoxyd in ungefähr den berechneten Mengen auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Das sich entwickelnde Gas wurde in einem Gasometer aufgefangen. Die qualitative Untersuchung ergab aber nur Kohlensäure. — Da Baryumsuperoxyd auch noch wie ein Alkali wirkt, bildete sich in grosser Menge Aldehydharz.

Zwecks Feststellung, ob auch Dioxyde im Stande seien, den Formaldehyd direct zur Kohlensäure zu oxydiren, wurde Formalinlösung mit einem Ueberschuss von Braunstein und Bleidioxyd 8—10 Stunden am Rückflusskühler auf einem Wasserbade gekocht. Die filtrirte Lösung zeigte stark saure Reaction. Ausserdem war Mangan- resp. Blei-Salz in Lösung gegangen. Die Abscheidung des Metalls durch Schwefelammonium wird durch die Anwesenheit von noch nicht oxydirtem Formaldehyd, der das Schwefelammonium sofort unter Schwefelabscheidung zerstört, sehr erschwert. Deshalb wurde die filtrirte Lösung mit Alkohol und Aether in der Kälte stehen gelassen, wobei sich bald eine reichliche Menge kleiner Krystalle abschied, die sich durch alle typischen Reactionen (wie trocknes Erhitzen, Abspaltung von Kohlenoxyd mit Schwefelsäure) als die Formiate von Mangan und Blei erwiesen. Kohlensäure konnte nicht nachgewiesen werden.

79. H. Decker und Oskar Klausner: Ueber Papaveriniumbasen.

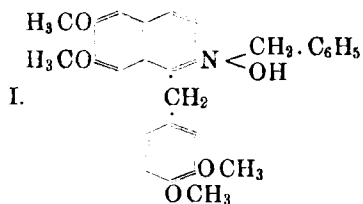
(Eingegangen am 25. Januar 1904.)

Die Basen aus den Papaverinhalogenalkylaten sind mehrfach untersucht worden¹⁾, doch gehen die Angaben hinsichtlich ihrer Structur und empirischen Zusammensetzung auseinander.

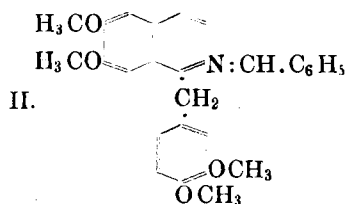
Stransky nahm an, es liessen sich hierbei die wahren quartären Papaveriniumbasen (Formel I) resp. deren Anhydride, aus zwei Molekülen durch Wasseraustritt entstanden, isoliren. Claus und Kassner

¹⁾ Claus und Huetlin, diese Berichte 18, 1579 [1885]; Stransky, Monatsb. für Chem. 9, 751 [1888]; Huetlin, Diss. Freiburg 1886; G. Goldschmiedt, Monatsb. für Chem. 10, 673 [1889], 6, 692 [1885]; Kassner, Diss. Freiburg 1895; Weiske, Diss. Freiburg 1898; Claus und Edinger, Journ. für prakt. Chem. 38, 491 [1895]; Claus und Kassner, Journ. für prakt. Chem. 56, 321; H. Decker, diese Berichte 35, 2591 [1902].

gaben an, Basen erhalten zu haben, die um ein Molekül Wasser ärmer sind, und denen sie die Formel II und den Namen Alkyliden-Papaverine ertheilten.



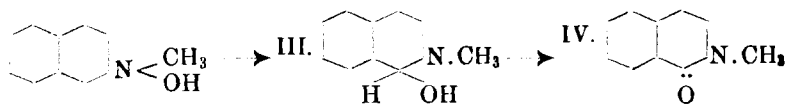
N-Benzylpapaveriniumhydroxyd.



Benzylidenpapaverin von Claus.

Die beiden Formeln stehen mit den beim Studium der cyclischen Ammoniumbasen gewonnenen Resultaten nicht im Einklang. Schon 1894¹⁾ stimmten alle auf diesem Gebiete thätigen Forscher in dem Punkte mit Claus überein, dass zuerst wahre, quartäre Ammoniumhydroxyde entstehen, dass aber die ätherlöslichen, isolirbaren Basen deren Umwandlungsproducte sind. Jetzt ist die damals für Letztere von dem Einen von uns aufgestellte Formel der isomeren Oxydihydrobasen (z. B. Formel III) allgemein angenommen.

Was speciell das Isochinolin, nach der grundlegenden Arbeit von Goldschmiedt, die Muttersubstanz des Papaverins, anbetrifft, so liegen bereits die Untersuchungen²⁾ der Base aus dessen Jodmethylat vor. Durch Ueberführung derselben in das Methylisochinolon (IV) ist für sie ebenfalls die Formel (III) eines 1-Oxydihydro-2-methylisochinolins (Carbinolbase) bewiesen, da das synthetisch gewonnene



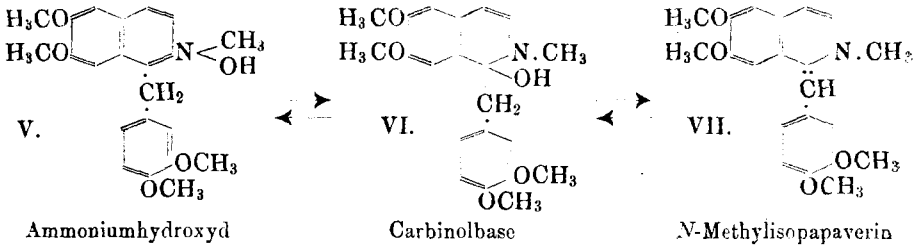
2-Methyl-1-Isochinolon (IV) von Bamberger und Frew³⁾ sich mit unserem als identisch erwiesen hat.

¹⁾ Roser, Ann. d. Chem. 182, 369 [1894]: »Die Annahme, dass die primär aus den Alkylhalogenderivaten der Chinolinreihe u. s. f. durch Alkali frei gemachte Basen wirkliche Ammoniumbasen seien, d. h. Verbindungen mit sogen. fünfwerthigem Stickstoff, der ein Hydroxyl trägt, dass es also Ammoniumbasen giebt, die — im Gegensatz zu den einfachen mit nur aliphatischen Radicalen — schon durch Alkali aus ihren Salzen verdrängt werden, geschieht jetzt wohl ohne Widerspruch. Das Eigenthümliche der Ammoniumbasen der Chinolin-Pyridin-Reihe u. s. w. liegt in ihrer Veränderlichkeit . . .«

²⁾ H. Decker, Journ. für prakt. Chem. 47, 38 [1893].

³⁾ Diese Berichte 27, 206 [1894].

Es war demnach zu erwarten, dass beim Papaverin ebenfalls die zuerst entstehenden Ammoniumbasen (V) sich in die Oxyhydrobasen (VI) umwandeln würden. Diese wären nun nicht secundäre Carbinole, wie die Base aus Isochinolinjodmethylat (III), sondern tertiäre (VI) und könnten als solche keine weitere Oxydation zu einem Isochinolinderivat erleiden. Sie sollten leicht zu isolirende und verhältnissmässig beständige Körper sein, analog dem von dem Einen von uns aus Phenylacridinijodmethylat früher¹⁾ erhaltenen Oxydihydro-*N*-methylphenylacridin:



Es schien, als hätte Stransky eben diese Carbinole unter den Händen gehabt.

Es war also einigermaassen unerwartet, als die Untersuchung die Ansicht von Claus und Mitarbeitern durchaus bestätigte und es gelang, nicht nur aus dem Papaverinbenzylchlorid, sondern auch aus dem Jodmethylat, in der Kälte gut krystallisirte, ätherlösliche Basen zu erhalten, die Benzyl- resp. Methyl-Papaveriniumsalze zurückbilden und ein Molekül Wasser weniger enthalten als die entsprechenden Carbinolbasen. Die Molekulargewichtsbestimmung bestätigte auch die einfache Formel dieser Basen.

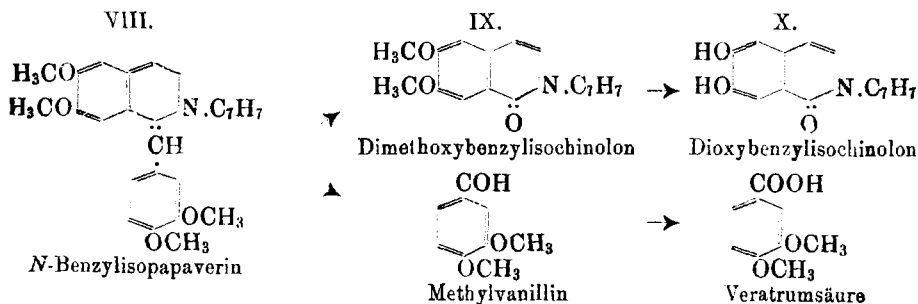
Ist nun beim Papaverin die Existenz der Claus'schen »Alkyliidenbasen« festgestellt, so liegt es nahe, ihnen eine andere Structur, die durch die isomere Formel VII ausgedrückt wird, zu geben.

Wir nehmen an, dass sich zuerst normal Carbinol bildet (V→VI) und dann die Hydroxylgruppe sich mit dem Wasserstoffatom der benachbarten Methylene-Gruppe absplattet (VI→VII). Die so entstehenden tertiären, ungesättigten Basen kann man sich von einer hypothetischen, dem Papaverin isomeren, ungesättigten und secundären Base, von der nebenstehenden Formel, die wir zur Vereinfachung der Nomenclatur »Isopapaverin

¹⁾ Diese Berichte 35, 3058 [1902]. Vergleiche auch bezüglich der Aethylidenbase Ann. d. Chem. 282, 363 und Journ. für prakt. Chem. 47, 228.

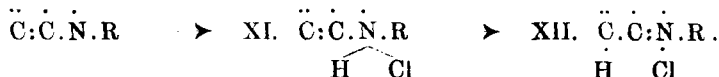
verin« nennen wollen, abgeleitet denken. Wir werden diese Basen daher auch als *N*-Alkylisopapaverine (z. B. VII und VIII) bezeichnen.

Einen directen Beweis der neuen Formel liefert die Oxydation der Basen, welche sie nach folgendem Schema spaltet:



Das in theoretischer Ausbeute entstehende Isochinolonderivat (IX) lässt sich in den Dioxykörper (X) überführen.

Die Rückbildung der normalen, quartären Papaveriniumsalze aus den Alkylisopapaverinen und Säuren ist in der Weise aufzufassen, dass primär sich das Salz der tertiären Base mit der Gruppe XI bildet, um sich sofort in den isomeren, quartären Atomcomplex XII umzulagern:



Man kann sich auch so ausdrücken: Die doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen und die additiven Valenzen des nur 3-fach gebundenen Stickstoffs bilden ein conjugirtes System von Restvalenzen.

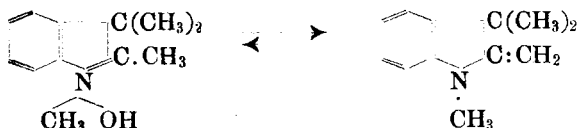
Ein ganz besonderes Interesse beansprucht, vom Standpunkt dieser Formel, die Beobachtung von Claus und Mitarbeitern, die wir durchaus bestätigen können, dass die Alkylisopapaverinbasen sich in Wasser zu den stark alkalischen, farblosen Alkylpapaverinhydroxyden lösen (VII \rightarrow V). Beim Einengen der Lösung scheiden sich wiederum die Isopapaverinbasen aus (V \rightarrow VII). Der Mechanismus dieser Reaction, die also umkehrbar ist, kann entweder in derselben Weise, wie die soeben besprochene Salzbildung (XI \rightarrow XII) aufgefasst werden, oder aber als Anlagerung von Wasser an die doppelte Bindung unter Entstehung der Carbinolbasen (VIII \rightarrow VI) und Uebergang der Letzteren in die Ammoniumbase¹⁾ (VI \rightarrow V).

¹⁾ Vergl. diese Berichte 33, 2273 [1900].

Jedenfalls liegt hier eine neue Bildungsweise von quartären Ammoniumhydroxyden aus einer ungesättigten, tertiären Base durch Anlagerung von Wasser vor, die um so bemerkenswerther ist, als bis jetzt die einzige bekannte Bildungsweise diejenige aus ihren Salzen ist, welche A. W. Hofmann zur Entdeckung dieser Körperklasse geführt hat.

Mit der neuen Formel steht auch die gelbe Farbe der Basen in Uebereinstimmung, denn das Isopapaverin ist als chinoide Form des Papaverins aufzufassen.

Ganz ähnliche Verhältnisse hat K. Brunner¹⁾ bei seinen Indoliniumbasen beobachtet. Das quartäre Ammoniumhydroxyd geht ebenfalls in eine tertiäre, ungesättigte Base unter Wasserabspaltung über, und diese bildet mit Säuren wieder die quartären Salze zurück.



1.2.3.3-Tetramethylindoliumhydroxyd. 1.3.3-Trimethyl-2-Methylenhydroindol
(E. Fischer'sche Base).

Die alkalische Reaction der Fischer'schen Base lässt sich am besten, ebenso wie in unserem Falle, durch die Annahme erklären, die durch die Formeln ausgedrückte Reaction ist umkehrbar, und in der wässrigen Lösung besteht ein Gleichgewicht zwischen der Ammoniumbase und der Methylenbase, wahrscheinlich unter Vermittelung von Zwischengliedern.

Dass die Vorgänge in der Isochinolin- und in der Indolin-Reihe eine so weitgehende Analogie zeigen, lässt den Schluss gerechtfertigt erscheinen, es handle sich hier um eine allgemeine Reaction der in α -Stellung durch Alkyle oder Benzyl substituirten Cyclamoniumbasen. Zur Prüfung dieser Frage, die mit der Entstehung der Cyanine in naher Beziehung steht, ist die Untersuchung α -substituirtter Pyridine und Chinoline, sowie *ms*-substituirtter Acridine in Angriff genommen.

Experimenteller Theil.

Das verwendete Papaverin wurde von Knoll & Cie. in Ludwigshafen bezogen. Es erweicht bei 145^o und schmilzt bei 147^o. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit hellweinrother Farbe, die beim Erwärmen an Intensität zunimmt.

¹⁾ Monatshefte für Chem. 21, 156 ff. [1899].

Jodmethyl wird schon bei Zimmertemperatur im Verlauf von einigen Tagen in nicht unerheblichen Mengen addirt; Erwärmen der Componenten auf 100° während ca. 6 Stunden führt die Reaction zu Ende (frühere Angabe 18–20° Stunden), in Uebereinstimmung mit dem Satze, dass Jodmethyl schneller addirt als Bromäthyl. Durch Krystallisation aus Wasser erhält man leicht 80 pCt. der Theorie an Jodmethylat.

N-Methyl-isopapaverin (Formel VII).

Wird eine verdünnte Lösung (0.6-proc.) des Jodmethylats mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt, so lässt sich bereits, ehe eine für das Auge erkennbare Gelbfärbung eingetreten ist, durch Benzol¹⁾ der alkalischen Flüssigkeit eine gelbe Base entziehen.

Setzt man noch mehr Alkali hinzu, so färbt sich auch die wässrige Flüssigkeit gelb, lässt sich aber wieder durch Ausschütteln mit Benzol entfärben. Bei der Concentration der Natronlauge von 10 pCt. entsteht eine schwache Trübung; bei 15–18 pCt. fällt die Base als dicker, gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der durch Verdünnen mit Wasser wiederum in Lösung gebracht werden kann. Durch noch mehr Wasser tritt Entfärbung ein.

3 g Jodmethylat werden in 500 ccm Wasser gelöst und mit 30-procentiger Natronlauge versetzt, bis keine weitere Fällung mehr entsteht. Der Niederschlag, der noch unverändertes Jodmethylat enthält, wird abgesogen, nochmals in Wasser gelöst und nochmals in gleicher Weise gefällt²⁾, dann auf einer porösen Thonplatte in den Exsiccator über Aetzkali gebracht. Nach ca. einer halben Stunde ist er zu einer gelben Masse erhärtet, die sich in heissem, absolutem Alkohol mit gleicher Farbe löst. Nach einiger Zeit scheiden sich daraus hübsche, gelbe Krystalle ab, die in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich sind, aber sich doch theilweise daraus umkrystallisiren lassen, während 96-procentiger Alkohol und die gewöhnlichen kohlenstoffhaltigen Solventien den Körper leicht lösen, aber nur in Form eines zähen, gelben Oeles abscheiden. Die Krystalle ziehen an der Luft Wasser und Kohlensäure an und zerfließen.

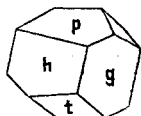
¹⁾ Aether wurde vermieden, siehe diese Berichte 36, 1211 [1903].

²⁾ Wir lassen es vorläufig dahingestellt, ob dieser Niederschlag nicht neben der Isopapaverinbase die Carbinolbase enthält. Diese Frage, die mit dem merkwürdigen Zurückgehen der alkalischen Reaction in wässrig-alkoholischer Lösung der Basen (Claus und Kassner) und der bei Papaverinjodpropylat beobachteten Bildung von Alkoholaten in Beziehung steht, wird weiter verfolgt.

Wir erhielten auch schöne Krystalle der Base, als wir eine wässrig-alkoholische Lösung derselben mit Alkali bis zur Trübung versetzten und mehrere Stunden stehen liessen.

Hr. Jerschoff hatte die Güte, die auf erstere Weise erhaltenen Krystalle zu untersuchen:

Gelbe, durchsichtige, sehr hygroskopische Krystalle mit schwachem Reflexionsvermögen.



Beobachtete Flächen: Basis p (001)
Orthopinakoïd h (100)
Monoklin: Hintere Pyramide t (111)
Klinopinakoïd g (010)

$$\angle \beta = \angle ZX = 96^{\circ} 15'$$

$$a : b : c = 0.8841 : 1 : 0.8188.$$

Die Base schmilzt bei 129—131°. Erwärmt man langsam unter Luftzutritt, so tritt vorher Braunfärbung ein, und der Schmelzpunkt fällt bedeutend niedriger aus.

Zur Analyse wurde die Base im Wasserstoffstrom bei ca. 90° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0.1493 g Sbst.: 0.3896 g CO₂, 0.0886 g H₂O. — 0.2218 g Sbst.: 0.5799 g CO₂, 0.1254 g H₂O.

C ₂₁ H ₂₅ NO ₅ (Carbinol).	Ber. C 67.7,	H 6.8.
C ₂₃ H ₂₉ NO ₅ (Alkoholat).	» » 69.1,	» 7.3.
C ₂₁ H ₂₃ NO ₄ (N-Methylisopapaverin).	» » 71.3,	» 6.5.
	Gef. » 71.15, 71.32,	» 6.64, 6.32.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult:

Benzol	Substanz	Gefrierp.-Ern.	K	Mol.Gew. gef.	Mol.-Gew. Ber.
7.246	0.176	0.326°	49	366	für C ₂₁ H ₂₃ NO ₄
6.413	0.101	0.225°	49	351	353

In Wasser löst sich die Substanz zu einer farblosen, deutlich kaustischen Flüssigkeit an, die Lakmus bläut und Kupferhydroxyd aus Kupfersulfat fällt und Ammoniak aus dessen Salzen austreibt. Es ist also Rückbildung des quaternären Papaverinhydroxyds erfolgt (VII→V).

Natronlauge fällt aus der Lösung wieder die gelbe Base, auch beim Eindunsten der wässrigen Lösung tritt bei einer gewissen Concentration Gelbfärbung ein, und es hinterbleibt die Isobase als gelbes, zähes Oel.

Mit Säure entsteht wieder quantitativ das quartäre Salz des Methylpapaverins.

0.100 g, in Wasser gelöst, wurde mit n_{10}^{\prime} -HCl bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction titirt.

Verbraucht 2.64 ccm n_{10}^{\prime} -HCl.

C₂₁H₂₃NO₄.HCl. Ber. HCl 9.38. Gef. HCl 9.64.

Das Pikrat des *N*-Methylisopapaverins, in Alkohol gefällt, erwies sich als mit dem aus dem Jodmethylat erhaltenen *N*-Methylpapaveriniumpikrat identisch. Es krystallisirt aus Alkohol in kurzen Wärczchen, die bei 129–130° schmelzen.

0.1780 g Sbst.: 16.1 ccm N (23°, 733 mm).

$C_{27}H_{26}O_4N_{11}$. Ber. N 9.63. Gef. N 9.86.

N-Aethyl-isopapaverin.

Das Papaverinbromäthylat verhält sich Alkalien gegenüber ähnlich dem Jodmethylat.

Der Niederschlag wird in Alkohol leicht aufgenommen; das sich ausscheidende Aethylisopapaverin besitzt aber eine geringere Krystallisationsfähigkeit und ist noch unbeständiger und luftempfindlicher als das Methylderivat. Wir haben es infolgedessen nicht analysenrein erhalten können. Unter dem Mikroskop sieht man deutliche, gut ausgebildete Prismen, die von einer farblosen Flüssigkeitsschicht umhüllt sind.

Der Schmelzpunkt liegt um 101°.

Die Base wurde in das Pikrat verwandelt, und dasselbe wurde als mit dem direct aus Papaverinbromäthylat bereiteten identisch befunden. Es krystallisirt aus Alkohol in Form dicker Nadelchen vom Schmp. 154–155°.

0.1956 g Sbst.: 16.1 ccm N (24°, 736 mm).

$C_{28}H_{28}N_4O_{11}$. Ber. N 9.39. Gef. N 8.96.

Selbst mit wenig Wasser bildet das Aethylisopapaverin eine farblose Lösung des kaustischen Aethylpapaveriniumhydroxyds, aus dem Alkali oder Concentration wiederum die benzollösliche Base ausscheidet. Aus der benzolischen Lösung lässt sich mit Wasser die Ammoniumbase ausschütteln; die Erscheinungen sind von Claus und Mitarbeitern eingehend beschrieben worden, und können wir alles Diesbezügliche bestätigen. Wir haben eine Anzahl quantitativer titrimetrischer Versuche über die Vertheilung der Basen zwischen Benzol und Wasser bei verschiedenen Concentrationen angestellt. Ueber dieselben soll im Zusammenhang mit den Erscheinungen, die der Eine von uns beim Nitroisochinolin¹⁾ beobachtet hat, die ebenfalls auf der Rückbildung der Ammoniumbasen in wässriger Lösung beruhen, berichtet werden.

Hier sei nur bemerkt, dass in verdünnten wässrigen Lösungen das Verhältniss der Concentrationen sehr zu Gunsten des Wassers wächst. Es ist dies auch leicht verständlich, da das Wasser (durch

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 41 [1893]

Ionen- oder Hydrat-Bildung) einen Theil der im Wasser befindlichen Basen bindet, und es nur der Rest ist, der sich mit der in Benzol befindlichen Isobase (mit Bezug auf Concentration) im Gleichgewichtszustande befinden kann. Dementsprechend üben fixe Alkalien, die sowohl Ionen- als Hydrat-Bildung in der wässrigen Lösung zurückdrängen, eine Verschiebung zu Gunsten des Benzols aus. Ausserdem ist ja der Uebergang aus dem Benzol in das Wasser mit einer Wasseraufnahme der Substanz verbunden, sodass hier die Massenwirkung des Wassers in Betracht käme.

Für eine eingehende theoretische und experimentelle Behandlung dieser Gleichgewichtsverhältnisse ist der Fall der Alkylisopapaverine nicht einfach genug, da die An- oder Abwesenheit des hypothetischen Zwischengliedes (des Carbinols) bei diesen Reactionen noch nicht nachgewiesen ist. Es wäre richtiger, zuerst die umkehrbare Reaction zwischen einer Cyclammoniumbase und einem tertiären Carbinol zu untersuchen.

N-Benzyl-isopapaverin (Formel VIII).

Diese Base ist bei weitem leichter darzustellen als die vorher beschriebenen Isopapaverinderivate, und Claus und dessen Mitarbeiter hatten sie bereits isolirt. Schon 2½-procentige Natronlauge fällt die Base krystallinisch aus den Lösungen des Papaverinchlorbenzylats. Sie lässt sich ohne grosse Verluste aus heissem Alkohol krystallisiren, aus dem sie sich beim Erkalten als goldgelbe Schüppchen abscheidet, die bei 139—140° schmelzen. Mit Wasser bildet sie, im Gegensatz zu den beiden vorher beschriebenen Basen nur sehr langsam das Ammoniumhydroxyd zurück, das nur in sehr verdünnten Lösungen beständig ist. Mit wachsendem Molekül des *N*-Substituenten scheint das Gleichgewicht zwischen den Isopapaverinen und den Papaveriniumbasen sich also zu Gunsten der Iso-Form zu verschieben¹⁾.

Die Analysen gaben uns die Formel von Claus bestätigende Zahlen:

0.0952 g Sbst.: 0.2618 g CO₂, 0.0539 g H₂O. — 0.2068 g Sbst.: 0.5728 g CO₂, 0.1160 g H₂O.

C₂₇H₂₇NO₄. Ber. C 75.50, H 6.34.
Gef. » 75.00, 75.53, » 6.33, 6.29.

¹⁾ Brunner (l. c.) hat beobachtet, dass die E. Fischer'sche Base (*N*-Methylderivat) noch Lakmus bläut (Phenolphthaleïn nicht mehr), während die entsprechende *N*-Phenylbase neutral reagirt. Ein ähnlicher Einfluss des *N*-Substituenten liegt auch hier vor: Das Methyloisopapaverin röthet noch Phenolphthaleïn, das Benzylderivat nur noch Lakmus in wässriger Lösung.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult.

Benzol	Substanz	Erniedrigung	K	M gef.	M ber.
7.03 g	0.1015 g	0.160°	49	441	429

Das aus der Base dargestellte Pikrat wurde mit dem direct aus der Chlorbenzylat-Lösung erhaltenen identisch befunden. Es krystallisirt aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in gelben Nadelchen vom Schmp. 192°.

0.1124 g Subst.: 9.0 ccm N (18.5°, 724 mm).

$C_{33}H_{30}N_4O_{11}$. Ber. N 8.51. Gef. N 8.79.

Spaltung des *N*-Benzylisopapaverins durch Oxydation.

Claus und Kassner haben die Entstehung eines Oxydationsproductes bei Einwirkung von Luft auf das *N*-Benzylisopapaverin beobachtet, ohne jedoch die Natur desselben erkannt¹⁾ zu haben.

Die Oxydation mit Luft beruht auf der von Engler Autoxydation genannten Erscheinung der Bildung von Superoxyden als Sauerstoffüberträger. Einmal eingeleitet, geht die Oxydation energisch vor sich; es können aber 24 Stunden vergehen, ohne dass die ersten Oxydationserscheinungen auftreten — es lässt sich dann die Reaction durch Einimpfen einer bereits in Gang befindlichen Parthie einleiten. Bei Zusatz von Säuren lässt sich leicht Superoxyd nachweisen.

Wir leiteten durch eine 1-procentige Lösung von Papaverinbenzylchlorid, der soviel Natronlauge zugesetzt war, dass eben eine schwache Trübung entstand, Luft, wobei sich nach einiger Zeit ein weisser, krystallinischer Niederschlag bildete und zugleich ein intensiver Geruch nach Methylvanillin entwickelte. Nach einigen Tagen ist die Reaction zu Ende. Das krystallinische Product wird abfiltrirt, mit saurem Wasser gewaschen, bei 120° getrocknet und gewogen.

Auf Dimethoxybenzylisochinolon (Formel IX) berechnet, ergiebt sich eine Ausbeute von über 90 pCt. Die Mutterlaugen werden etwas eingedampft, wobei sich immer noch der Geruch nach Methylvanillin bemerkbar macht, dann von den sich ausscheidenden Harzen befreit und mit Salzsäure versetzt. Es scheidet sich allmählich an Boden und Wänden des Gefässes ein körnig krystallinischer Niederschlag aus, der die Eigenschaften der Veratrumsäure zeigt, und der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 179—180° besitzt. Das Präparat wurde mit einer Veratrumsäure, die aus Protocatechusäure erhalten worden war, verglichen und als identisch befunden (Mischprobe).

¹⁾ Weiske hat über die Structur des Oxydationsproductes schon die richtige Vermuthung ausgesprochen und bereits die Entstehung der Veratrumsäure erwähnt, doch noch keine stimmenden Verbrennungen des Dimethoxybenzylisochinolons erhalten können.

Die Ausbeute an Veratrumsäure ist stets eine geringe. Es ist anzunehmen, dass diese Säure erst secundär aus dem Methyläther des Vanillins, der das eigentliche Spaltungsproduct ist, entsteht.

6.7-Dimethoxy-*N*-Benzyl-1-Isochinolon (Formel IX).

Das Oxydationsproduct wird durch Krystallisation aus Alkohol als seidenglänzende, sehr feine Nadeln mit dem Schmelzpunkt 167° erhalten. In Benzol ist es leicht, in kochendem Wasser etwas löslich. Es löst sich auch in concentrirten Säuren und wird durch Wasser wieder gefällt.

0.2011 g Sbst.: 0.5370 g CO₂, 0.1051 g H₂O. — 0.1729 g Sbst.: 0.4605 g CO₂, 0.0890 g H₂O. — 0.2260 g Sbst.: 9.9 ccm N (16°, 730 mm).

C₁₈H₁₇NO₃. Ber. C 73.18, H 5.80, N 4.74.
Gef. » 72.83, 72.66, » 5.85, 5.79, » 4.90.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult.

Benzol	Sbst.	Gefrp.-Ern.	K	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber. für C ₁₈ H ₁₇ NO ₃
4.428	0.0643	0.27 ⁰	49	263	293
6.649	0.0410	0.107 ⁰	49	288	293

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0.1770 g Sbst.: 0.2741 g AgJ.

C₁₆H₁₁NO(OCH₃)₂. Ber. (OCH₃) 21.07. Gef. (OCH₃) 20.58.

Die Pikrinsäureverbindung des Dimethoxybenzylisochinolons entsteht, wenn man krystallisirtes Chinolon mit in warmem Alkohol gelöster Pikrinsäure übergießt. Es schieden sich langsam orangerothe Nadeln aus, während die weissen Chinolonnadeln allmählich verschwanden. Beim Umkrystallisiren zerfällt die Verbindung wieder in ihre Componenten, indem sie die alkoholische Lösung gelb färbt. Sie scheint darin nur dissociirt zu bestehen. Die Krystalle schmelzen bei 133°.

Annähernd wurde die Base im Pikrat auf die Weise bestimmt, dass man die Verbindung mit Ammoniak digerirte und das Ammoniumpikrat mit Wasser entfernte.

0.1945 g Sbst.: Gewichtsverlust 0.0863 g.

C₂₄H₂₀N₄O₄. Ber. C₁₈H₁₇NO₃ 57.1. Gef. C₁₈H₁₇NO₃ 55.7.

0.1560 g Sbst.: 14.5 ccm N (15.5°, 734 mm).

C₂₄H₂₀N₄O₄. Ber. N 10.49. Gef. N 10.48.

Das Verhalten und die Farbe dieses Pikrates lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass es nicht das pikrinsaure Salz der tertiären Base ist, sondern dass die Pikrinsäure sich an den Benzolkern des Benzylrestes anlagert (sogenannte Molekularverbindung).

6.7-Dioxy-2-Benzyl-1-Isochinolon (Formel X)

wird als salzsaures Salz bei der Abspaltung der Methoxylgruppen aus (X) gewonnen. Die freie Base erhält man aus ihrer alkalischen Lösung durch Fällung mit Kohlensäure in Form weisser Krystalle, die in Alkohol sehr leicht, in Benzol sehr schwer, in Wasser ziemlich löslich sind. Durch Krystallisation aus Xylol erhält man es als silberglänzende Schuppen vom Schmp. 225°.

Mit concentrirter Schwefelsäure, sowie mit salzsaurer Eisenchloridlösung geben sie keine Farbenreaction. Concentrirte Alkalien erzeugen in alkalischer Lösung die Fällung der Alkalisalze.

0.1195 g Subst.: 0.3155 g CO₂, 0.0521 g H₂O.

C₁₆H₁₃NO₃. Ber. C 71.88, H 4.89.

Gef. » 71.99, » 4.88.

Mit Phosphorpentachlorid reagirt das Dimethoxybenzylisochinolon unter Abspaltung von Benzylchlorid und Bildung eines Chlorisochinolin-derivates, das für synthetische Versuche Interesse besitzt.

Das Methyl- und Aethyl-Isopapaverin unterliegen der gleichen Autoxydation; es tritt der Geruch des Methyläthers des Vanillins auf, und in der angesäuerten Lösung lassen sich Superoxyd und Veratrumsäure nachweisen. Mit der Untersuchung der basischen Oxydationsproducte sind wir beschäftigt.

Was die Zersetzung der Papaverinhalogenalkylate in der Wärme durch längere Einwirkung von Alkalien (Bedingungen, unter denen Stransky arbeitete) anbetrifft, so überzeugten uns einige Versuche, dass die zuerst sich ausscheidenden Isopapaverinbasen bald durch eine Anzahl von weiteren Umwandelungsproducten verunreinigt sind, wie bereits Goldschmidt nachgewiesen hat. Aus dem schliesslichen Reactionsproduct lassen sich die Basen theilweise wieder, mit einem grösseren oder geringeren Grade von Reinheit, isoliren.

Genf, Universitätslaboratorium.