

während der Destillation zersetzt; der Siedepunkt liegt unter 20 mm Druck bei ca. 100—120°; das Destillat ist aber nicht ganz rein, da es jetzt wiederum indifferente Producte enthält, herrührend von der Zersetzung unveränderten Pulegon Hydroxylamins. Um die basischen Producte davon zu befreien, wurde das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und ausgeäthert. Die saure Lösung wurde abermals alkalisch gemacht und ausgeäthert. Dieser Aether hinterlässt nunmehr ein basisches Product, welches aber aus mehreren Basen besteht; denn versucht man, im Vacuum zu fractioniren, so geht unter 10 mm Druck zuerst ein fester Bestandtheil bei ca. 70° über, alsdann steigt das Thermometer, bis es bei 93° stehen bleibt, und dann alles übergeht. Bei weiterer Trennung erwies sich nach vielen mühsamen Versuchen das Pikrat als das beste Trennungsmittel. Die gesammte Basenmenge, welche aus der schwefelsauren Lösung gewonnen wurde, löst man abermals in Aether und setzt auf etwa 5 g Basengemenge ca. 7 g Pikrinsäure, gelöst in 90 g Aether, hinzu; alsbald entsteht ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag, welcher das Pikrat einer Base $C_{10}H_{17}NO$ darstellt. Dieses Pikrat wurde in der üblichen Weise mit Alkalien oder Ammoniak versetzt, die Base mit Aether ausgezogen, Letzterer abdestillirt, und nunmehr im Vacuum der Rückstand destillirt. Sdp. s bei 91°; die Base destillirt bei dieser Temperatur vom ersten bis zum letzten Tropfen als fast farbloses Oel über von eigenthümlichem, an die Nicotinbasen und Salbei erinnerndem Geruch. $d_{20} = 0.9731$; $n_D = 1.4757$.

0.1153 g Sbst.: 0.3047 g CO_2 , 0.1073 g H_2O . — 0.1890 g Sbst.: 13.4 ccm N (14°, 760 mm).

$C_{10}H_{17}NO$. Ber. C 71.86, H 10.18, N 8.38.
Gef. » 71.98, » 10.35, » 8.34.

Aus den Beobachtungen für d und n_D berechnet sich das Molekularbrechungsvermögen von 48.38; ein Keto-Imin $C_{10}H_{17}NO$ ohne doppelte Bindung würde verlangen 47.86, dagegen ein Keto-Amin $C_{10}H_{17}NO$ mit einer doppelten Bindung 49.41; hiernach würde also unzweifelhaft ein bicyclisches System vorliegen. Hiermit würde auch der niedrige Siedepunkt übereinstimmen. Vor allen Dingen kam es zunächst darauf an, die chemische Natur der Base nachzuweisen, ob ein Keton, Alkohol oder Oxyd vorliegt, ebenso ob eine primäre, secundäre oder tertiäre Base vorhanden ist.

Die Verbindung $C_{10}H_{17}NO$ ist zunächst eine schwache Base; sie löst sich nicht ganz leicht in Wasser; auffallend ist die bedeutend grössere Löslichkeit in kaltem Wasser als in wärmerem. Schon die Handwärme genügt, um eine kalt gesättigte Lösung sofort zu trüben; diese Eigenschaft hat sie mit dem Coniin und anderen cyclischen Basen gemeinsam. Fügt man Salzsäure zur Base, so reagirt die Lösung schon bedeutend früher sauer, als die berechnete Menge HCl hinzugefügt ist.

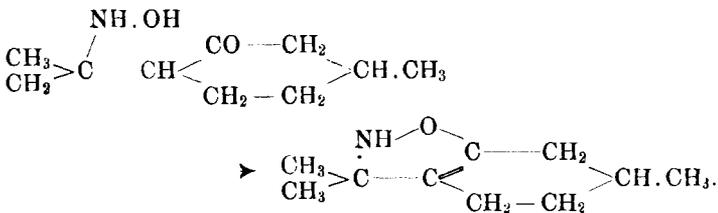
Mit dieser schwach basischen Eigenschaft des Körpers $C_{10}H_{17}NO$ stimmt auch überein, dass beim Einleiten von Salzsäuregas in die absolut-ätherische Lösung sofort ein schöner Niederschlag entsteht, welcher, an die Luft gebracht, sich aber sofort zersetzt, sodass es bisher nicht gelungen ist, von dem salzsauren Salz einen gut übereinstimmenden Schmelzpunkt zu erhalten. Mit der schwach basischen Natur stimmt ferner überein, dass die Base in absolutem Aether kein Carbat giebt. Im übrigen giebt die Base fast sämtliche Alkaloidreactionen; besonders geben Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure, ebenso Jodkalium und Quecksilberkaliumjodid mit den geringsten Mengen schwer lösliche Niederschläge. Fehling'sche Lösung wird selbst beim Kochen nur wenig reducirt, dagegen giebt Silberlösung, genau wie beim Tropinon und Nor-Tropinon, besonders beim Erwärmen einen sehr schönen Silberspiegel.

Gegen Alkalien sowohl als auch gegen Säuren erweist sich die Base als ziemlich beständig; Kaliumpermanganat wirkt erst ganz allmählich ein, ebenso wie auf das Nor-Tropinon.

Die Base ist optisch-activ; sie dreht bei 100 mm Säulenlänge $37^{\circ}10'$ rechts, während das Pulegon-Hydroxylamin in 20-procentiger, alkoholischer Lösung 7° links dreht; und das Pulegon selbst ca. 23° rechts dreht.

Oxim, $C_{10}H_{17}N:N.OH$.

A priori konnte die Wasserabspaltung aus dem Hydroxylamin-derivat, wie oben dargelegt, verschiedentlich vor sich gehen; unter anderem konnte auch die Ketogruppe daran theilnehmen und ein Oxazol¹⁾ entstehen:



Deshalb nahm ich vor allen Dingen darauf Bedacht, die Ketogruppe festzulegen; nach den verschiedensten mühevollsten Versuchen gelang es auf folgende Weise am besten, zum Oxim zu gelangen.

3 g Base werden mit etwas Wasser geschüttelt, dann ein geringer Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin + Natriumbicarbonat in Wasser gelöst zugesetzt; um alle Base in Lösung zu bringen, fügt man etwas Alkohol hin-

¹⁾ Vergl. Wieland, Ann. d. Chem. 329, 243.

zu. Am besten lässt man nunmehr 48 Stunden bei ca. 50° stehen, verjagt den Alkohol durch etwas Eindampfen und setzt nunmehr calcinirte Soda hinzu, bis die ersten Krystalle des Oxims sich auszuscheiden beginnen. Hört man jetzt mit dem weiteren Zusatz von Soda sofort auf und lässt in der Kälte stehen, so hat sich nach ca. 3–4 Stunden fast das ganze Oxim ausgeschieden. Man saugt ab, streicht auf Thonteller und krystallisirt aus Benzol um.

0.1593 g Sbst.: 23 ccm N (20°, 750 mm). — 0.0647 g Sbst.: 0.1571 g CO₂, 0.0584 g H₂O.

C₁₀H₁₇N:N.N.OH. Ber. C 65.94, H 9.89, N 15.38.
Gef. » 66.22, » 10.03, » 16.24.

Das Oxim schmilzt bei 181°, löst sich in Säuren wie Alkalien, in Letzteren allerdings schwerer.

Semicarbazon, C₁₀H₁₇N:N.NH.CO.NH₂.

Zur weiteren Stütze der Ketonnatur der Base wurde die Reactionsfähigkeit mit Semicarbazid versucht; auch hier führten erst viele vergebliche Versuche zum Ziel. Das Semicarbazon, dessen Gewinnung nachstehend beschrieben ist, schmilzt bei 153–154°.

ca. 3 g Base werden mit der gleichen Menge Wasser gut durchgeschüttelt, dann etwas mehr als die berechnete Menge salzsaures Semicarbazid + Natriumacetat, ebenfalls in Wasser gelöst, hinzugesetzt; um die Base in Lösung zu bringen, fügt man etwas Alkohol hinzu und lässt ca. 48 Stunden wiederum bei ca. 50° stehen; nunmehr verjagt man den Alkohol auf dem Wasserbade und dampft etwa auf die Hälfte ein. Lässt man alsdann ruhig in der Kälte stehen, so krystallisirt das Semicarbazon in prachtvollen Blättchen aus, sodass die ganze Flüssigkeit damit durchsetzt ist. Man saugt ab, streicht auf Thonteller und krystallisirt aus Benzol, in welchem das Semicarbazon sehr schwer löslich ist, um. Aus der Mutterlauge lässt sich noch Semicarbazon gewinnen.

0.0342 g Sbst.: 18.0 ccm N (19°, 752 mm).

C₁₁H₂₀N₄O. Ber. N 25.00. Gef. N 24.31.

Nachdem nunmehr zweifellos die Ketonnatur der Base C₁₀H₁₇NO nachgewiesen ist durch Darstellung des normalen Oxims und Semicarbazons, ging ich zunächst an die Festlegung der Natur des Körpers als Amin- oder Imin-Base

Benzolsulfonyl-Base, C₆H₅SO₂.C₁₀H₁₆NO.

Lässt man auf die in Wasser gelöste Base, zu welcher überschüssige Kalilauge gesetzt ist, Benzolsulfochlorid gleichfalls im Ueberschuss einwirken, so erwärmt sich das Ganze, und fast momentan findet Ausscheidung eines alsbald hart krystallinisch erstarrenden Derivates statt; man schüttelte jedoch gut durch, bis der Geruch nach Benzolsulfochlorid vollkommen verschwunden ist. Man saugt ab, wäscht

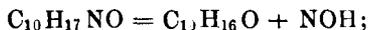
nach, streicht auf Thonteller und krystallisirt aus Aether um. Schmp. 120°.

0.1408 g Sbst.: 0.1078 g BaSO₄.

C₁₆H₂₁NSO₃. Ber. S 10.42. Gef. S 10.51.

Diese Benzolsulfo-Verbindung löst sich nicht in Alkalien; auch konnte bisher Löslichkeit in concentrirten Alkalien nicht beobachtet werden; daraus kann man folgern, dass ursprünglich eine Imidbase vorliegt, um so mehr, als von Hause aus die fragliche Base schwach ist, also die Bedenken, welche man nach Duden¹⁾ gegen die Verwendbarkeit des Benzolsulfochlorids als Reagens haben könnte, wegfällen; wäre nämlich die schwache Base primär, so müsste sich die entstehende Benzolsulfo-Verbindung leicht in Alkali lösen, was aber nicht beobachtet werden konnte.

Eine Nitroso-Verbindung darzustellen, gelang bisher nicht, da es äusserst schwierig ist, genaue Mengen Salzsäure hinzuzufügen, da ein salzsaures Salz sich, wie oben angegeben wurde, in reinem Zustande nicht gewinnen lässt. Ein Ueberschuss von Salzsäure spaltet sofort einen Ring auf, und es entsteht ein Körper C₁₀H₁₆O nach der Gleichung:



es entweicht N₂O. Wie leicht aber der eine Ring aufgeht, werden wir auch bei der Reduction erkennen.

Methyl-Base, C₁₀H₁₆(CH₃)NO.

Methyljodid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur erst allmählich ein; das Gemenge erwärmt sich nach einiger Zeit, und plötzlich tritt stürmische Einwirkung ein unter Sieden des überschüssigen Methyljodids. Die Reaction lässt sich mildern durch Verdünnen der Lösung mit Methylalkohol. Giesst man das Ganze in Wasser, äthert aus und macht die wässrige Lösung alkalisch, so erhält man nunmehr eine Base von folgenden Eigenschaften.

Sdp.₉ 102–104°; D₂₀ = 0.938; n_D = 1.480.

0.2375 g Sbst.: 0.6385 g CO₂, 0.2285 g H₂O.

C₁₁H₁₉NO. Ber. C 72.93, H 10.49.

Gef. » 73.23, » 10.69.

Diese Base giebt ein Pikrinsalz, welches bei 170° schmilzt. Weiteres Jodmethyl konnte mit der methylirten Base bisher nicht in Reaction gebracht werden; es entsteht ein schlecht rein zu erhaltendes Jodmethylat.

¹⁾ Diese Berichte 33, 478 [1900]; vergl. dagegen Marckwald, diese Berichte 32, 3512 [1899], sowie Willstätter: »Ueber Benzolsulfamide primärer Basen« diese Berichte 33, 557 [1900].

Alle Reactionen scheinen mir dafür zu sprechen, dass wir in der Base eine gesättigte Keto-Iminbase haben, welche vermöge des eventuell vorhandenen Pyrrolidon- oder Drei Ringes eigenthümliche Reactionen zeigt, die besonders bei der Reduction zu Tage treten. Die Reduction wurde zunächst mit Alkohol und Natrium ausgeführt.

Tetrahydro-Base, $C_{10}H_{21}NO$.

10 g Base $C_{10}H_{17}NO$ wurden in ca. 200 ccm Alkohol gelöst und hierzu allmählich 25 g metallisches Natrium gesetzt; eventuell fügt man zum Schluss der Reaction noch Alkohol hinzu, um ausgeschiedenes Alkoholat wiederum zu lösen. Danach treibt man den Alkohol mit Wasserdämpfen ab; den Rückstand äthert man aus.

Sdp.₁₈ 134–135°; $d = 0.9646$; $n_D = 1.4815$.

Molekular-Refr. $C_{10}H_{21}NO$. Ber. 51.0. Gef. 50.61.

0.1032 g Sbst.: 0.266 g CO_2 , 0.1127 g H_2O .

$C_{10}H_{21}NO$. Ber. C 70.18, H 12.28, N 8.18.

$C_{10}H_{19}NO$. » » 71.11, » 11.24.

Gef. » 70.31, » 12.14.

Danach scheint die Base $C_{10}H_{17}NO$ glatt 4 Wasserstoffatome aufgenommen zu haben und das Reactionsproduct nur wenig Base $C_{10}H_{19}NO$ zu enthalten. Dieses merkwürdige Verhalten deutet eigentlich darauf hin, dass man in $C_{10}H_{17}NO$, also in der ursprünglichen Base eventuell eine doppelte Bindung benachbart der Carbonylgruppe hätte, aber dagegen sprechen Iminreaction, Molekularrefraction und der niedrige Siedepunkt; wir werden nachher sehen, dass die dem eigentlichen Aminomethanon zugehörige Base unter 9 mm Druck bei 98–100° siedet, also ca. 8° niedriger als die α -Base, was gegen jede Erfahrung spricht.

Die Base $C_{10}H_{21}NO$, ein Alkamin, giebt nun kein schwer lösliches Pikrat, dagegen giebt sie ein Carbat, erhalten durch Einleiten von trockener Kohlensäure in die absolut-ätherische Lösung des Alkamins.

Es wurde versucht, nach Willstätter (diese Berichte 33, 1170 [1900]) mit Jodwasserstoff und Zinkstaub zu reduciren; 6 g Base $C_{10}H_{17}NO$ wurden mit Jodwasserstoff und Zinkstaub bei 50° behandelt. Es resultirt eine Base, welche unter 11 mm Druck bei 106° siedet.

$d_{20} = 0.952$; $n_D = 41^{\circ}30' = 1.4727$.

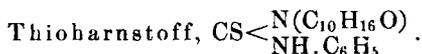
$C_{10}H_{19}NO$. Ber. C 71.04, H 11.24.

Gef. » 71.31, » 11.42.

Der Analyse nach sind nur 2 Atome Wasserstoff aufgenommen; der Körper kann aber ein Keto-Amin und braucht kein Alkohol-Imin zu sein; er polarisirt 5° links; wir haben demnach eine Umkehr der Drehung.

Der Thiobarnstoff schmilzt bei 201°, also sehr ähnlich wie der Thioharnstoff des Pulegonamins¹⁾, welcher bei 198° schmilzt. Die Untersuchung wird fortgesetzt über diese Reduction und eine eventuelle Identität.

Von weiteren Derivaten der Base C₁₀H₁₇NO wurden folgende dargestellt.



1.5 g Base C₁₀H₁₇NO wurden mit 1.2 g Phenylsenföl in Benzol gelöst; man lässt 2 Tage im Eisschrank stehen; das Ganze erstarrt zum Krystallbrei; man krystallisiert aus Benzol um; Schmp. 134°.

0.1180 g Sbst.: 0.0916 g BaSO₄.

C₁₇H₂₂N₂OS. Ber. S 10.59. Gef. S 10.64.

α-Anhydro-Pulegonhydroxylamin-Pikrat.

Das Pikrat bereitet man am besten, indem man Base und Pikrinsäure in Aether löst; es fällt beim Zusammengiessen sofort aus; Schmp. 152°.

Aus den vorhergehend angegebenen Reactionen geht hervor, dass sich aus dem Hydroxylaminproduct²⁾ eines Ketons Wasser abspalten lässt; es entsteht dabei, neben verschiedenen anderen Basen, eine Base, welche ein bicyclisches System zu enthalten scheint. Weitere Untersuchungen werden zeigen, wie weit diese Basen natürlich vorkommenden ähnlich sind oder nicht, und werden ferner zeigen, dass bei der Abspaltung von Wasser ganz verschiedene Systeme nebeneinander entstehen, von welchen das soeben beschriebene α-Anhydro-Pulegonhydroxylamin C₁₀H₁₇NO nur einen Typus darstellt.

Greifswald im Februar 1904.

147. St. v. Kostanecki und A. Ottmann: Synthese des 2.3'-Dioxy-flavonols.

(Eingegangen am 29. Februar 1904.)

Im Anschluss an die vor kurzem³⁾ eingesandte Mittheilung von Kostanecki und Stoppani haben wir die Darstellung des 2.3'-Dioxyflavonols unternommen, um seine tinctoriellen Eigenschaften mit denjenigen des 2.2'- und des 2.4'-Dioxyflavonols zu vergleichen. Es

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 262, 00.

²⁾ Für die Reaction ist der Patentschutz nachgesucht worden.

³⁾ vgl. S. 781 dieses Heftes.