

Unterschied in der Leichtigkeit der Umsetzung beim Natrium-Milchsäureester und Natrium-Malonester wird durch die Löslichkeit ersteren Derivates aufgehoben.

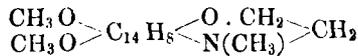
Tufts College, Mass., U. S. A.

**562. Martin Freund: Untersuchungen über das Thebaïn.**

[Dritte Abhandlung, aus dem chem. Laborat. des physikalischen Vereines zu Frankfurt a./M.]

(Eingegangen am 14. August 1905<sup>1)</sup>.)

Wie ich durch frühere Untersuchungen<sup>2)</sup> nachgewiesen habe, steht Thebaïn zu Morphin und Codeïn in naher Beziehung. Während Letztere von einem tetrahydrierten Phenanthren hergeleitet wurden, habe ich Thebaïn als Derivat eines dihydrierten Phenanthrens aufgefasst. Von den drei Sauerstoffatomen des Thebaïns,  $C_{19}H_{21}NO_3$ , sind zwei als » $OCH_3$ « vorhanden; von dem dritten habe ich auf Grund der Spaltung des Thebaïns in Thebaol und Methyloxäthylamin angenommen, dass es einem Oxazinring angehört und dementsprechend die Formel:



aufgestellt, welche sich an die von Knorr für Morphin und Codeïn eingeführte Betrachtungsweise anlehnte.

Nun sind in letzter Zeit durch Vongerichten<sup>3)</sup>, Pschorr<sup>4)</sup> und Knorr<sup>5)</sup> verschiedentlich Beobachtungen gemacht worden, welche Zweifel erwecken, ob die bisher vertretene Anschauung in Bezug auf die Bindungsweise des dritten Sauerstoffatoms richtig sei. Ich habe deshalb die Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Thebaïn studirt, in der Hoffnung, dabei auf Producte zu stossen, die vielleicht geeignet sein könnten, einen Beitrag zur Beantwortung dieser Frage zu liefern.

Thebaïn reagirt lebhaft mit magnesiummetallorganischen Verbindungen; mit einer aus Brombenzol und Magnesium bereiteten ätherischen Lösung zusammengebracht, verwandelt sich das Alkaloïd glatt in eine Base von der Zusammensetzung  $C_{23}H_{27}NO_3$ , welche also aus Thebaïn,  $C_{19}H_{21}NO_3$ , durch Aufnahme der Elemente von 1 Mol. Benzol entstanden ist und aus später zu erörternden Gründen »Phenyl-dihydrothebaïn« benannt werden soll. Dass bei dieser Addition das dritte

<sup>1)</sup> Die Abhandlung konnte durch eine versehentliche, bei der Correctur eingetretene Verzögerung im Ferienheft nicht mehr zum Abdruck gelangen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 168 [1899]; 30, 1357 [1897].

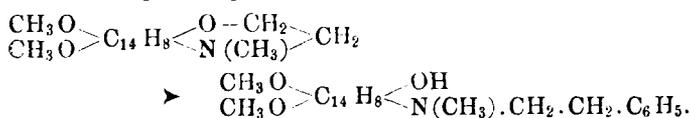
<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 355 [1900].      <sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 4381 [1902].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 37, 3503 [1904].

Sauerstoffatom eine Rolle spielt, ergibt sich aus den Eigenschaften der neuen Base. Dieselbe enthält nämlich, ausser zwei  $\cdot\text{OCH}_3$ - noch eine Hydroxyl-Gruppe, welche ihr sauren Charakter verleiht, sodass sie nicht nur mit Säuren, sondern auch mit Basen Salze bildet.

Die Fähigkeit, so überaus leicht und quantitativ mit Grignard-Lösungen zu reagiren, könnte zu der Vermuthung führen, dass jenes Sauerstoffatom in Form einer Carbonylgruppe vorhanden sei. Hiergegen ist aber zu bemerken, dass sich Thebaïn gegen Hydroxylamin sowohl wie gegen Phenylhydrazin indifferent verhält. Magnesium-metallorganische Verbindungen addiren sich aber nicht nur an Carbonylgruppen, sondern auch an Sauerstoff in ringförmiger Bindung, unter Sprengung derselben z. B. an Aethylenoxyd<sup>1)</sup>.

Enthielte Thebaïn thatsächlich einen Oxazinring, so könnte die Bildung einer Base mit sauren Eigenschaften nur unter Sprengung der Sauerstoffbindung in folgender Weise sich vollzogen haben:



Dass die Reaction aber nicht in dieser Weise verlaufen ist, ergibt sich aus dem Abbau der neuen Base durch erschöpfende Alkylierung. Sie ist tertiär und liefert ein Jodmethylat von der Zusammensetzung  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ , welches entsprechend der Formel:



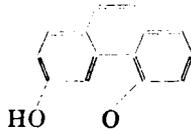
bei der Behandlung mit Alkali den Stickstoff in Form der Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  abspalten müsste. Es entsteht aber dabei glatt, ohne Aminentwicklung, eine neue tertiäre Base,  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{NO}_3$ , die ich »des-N-Methylphenyldihydrothebaïn«<sup>2)</sup> benenne, welche unter nochmaliger Aufnahme von Jodmethyl ein Methylat liefert,  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{J}$ , das nunmehr glatt in Trimethylamin und einen stickstofffreien Körper vom Schmp. 148° sich spalten lässt. Letzterer besitzt aber nicht, wie man erwarten sollte, die Zusammensetzung  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_3$ , sondern ist um » $\text{CH}_2$ « ärmer, hat also die Formel  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3$ .

Ehe ich auf die Constitution dieser Verbindungen und des stickstofffreien Körpers, den ich als »Phenyl-dihydrothebenol« bezeichne, zu sprechen komme, möchte ich zuvor darauf aufmerksam

<sup>1)</sup> Vergl. Grignard, Compt. rend. 136, 1260.

<sup>2)</sup> In Bezug auf das Präfixum »des« vergl. Willstätter, Ann. d. Chem. 317, 268.

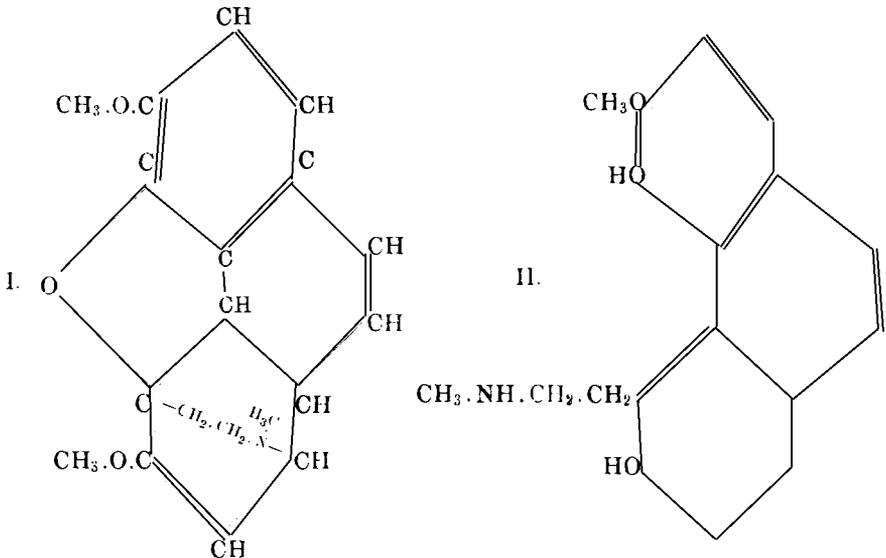
machen, dass Vongerichten<sup>1)</sup> durch eingehende Versuche für das Morphenol, ein Spaltungsproduct des Morphins, die Constitution:



erwiesen und damit die Discussion eröffnet hat, ob der Complex des Morphenols im Molekül des Morphins präexistirt oder ob seine Bildung erst beim Abbau des Alkaloïds eintritt.

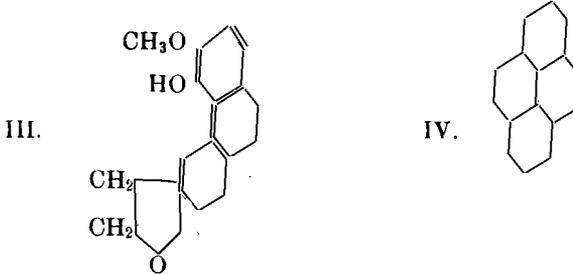
Die vorliegenden Versuche sprechen für die Richtigkeit der ersten Hypothese, und es wäre somit auch im Thebain ein derartiger Complex anzunehmen. Da von den drei Sauerstoffatomen dieses Alkaloïds zwei als Methoxygruppen vorhanden sind, so müsste also das dritte einem Ring angehören, wie er im Diphenylenoxyd sich vorfindet, und es würde somit nicht der Rest  $O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CH_3$ , sondern der Complex  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CH_3$  mit dem Phenanthrengerüst verbunden sein.

Ist man auf Grund des experimentellen Materials zur Zeit auch noch nicht im Stände, mit Sicherheit zu sagen, an welcher Stelle dieser Rest angegliedert ist, so möchte ich doch der Vermuthung Ausdruck geben, dass er als Brücke in einem reducirten Benzolkern vorhanden ist. Demzufolge möchte ich für das Thebain die Formel I



<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 355 [1900].

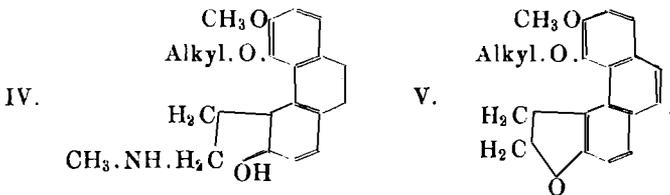
zur Discussion stellen<sup>1)</sup>, welche dem früher von mir durchgeführten Abbau des Alkaloïds über Thebenin (II) und Thebenol (III) zum Pyren (IV) Rechnung trägt. Die Thebeninbildung würde also nur



ein unter Wasseranlagerung und in anderer Richtung erfolgender Wiederabspaltung verlaufender Vorgang sein; die Thebenin-Formel weist zwei Phenolhydroxyle auf, wie dies nach den Beobachtungen von Pschorr und Massaciu<sup>2)</sup> auch erforderlich ist.

Beim Uebergang in Thebenol dient das von der Methoxylgruppe herstammende Hydroxyl zur Bildung eines hydrierten Furanringes, der also nicht — wie ich früher angenommen habe — schon im Thebenin vorhanden ist, sondern sich — wie Pschorr und Massaciu festgestellt haben — erst nachträglich schliesst.

Dementsprechend wäre den früher von mir in Gemeinschaft mit Holthoff beschriebenen Alkylthebeninen, wie Methebenin, Aethebenin etc., Formel IV, den bei der erschöpfenden Alkylierung daraus hervorgehenden Alkylthebenolen Formel V zuzuschreiben:

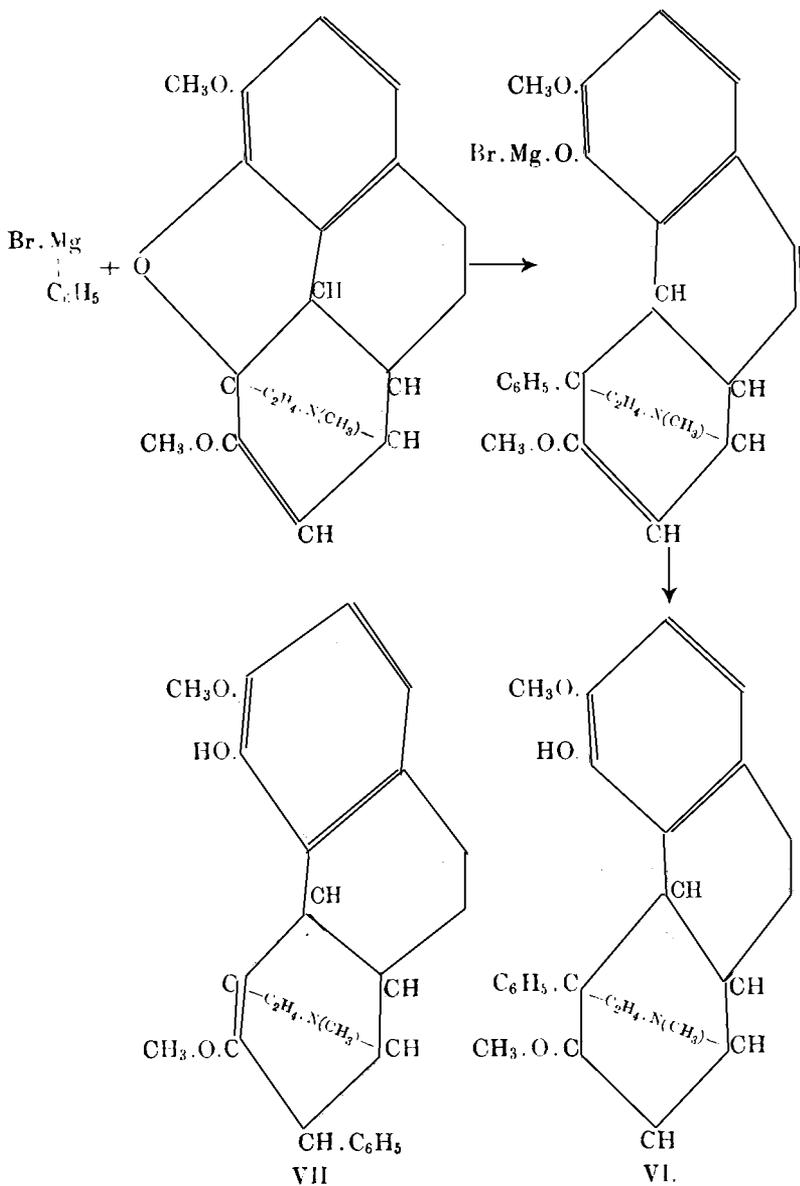


Dass in der That von den zwei im Thebenin vorhandenen Hydroxyleu das bei der Verseifung der Methoxylgruppe entstehende an dem Ringschluss sich betheiligte, geht aus dem weiter unten besprochenen Abbau des Phenylidihydrothebains mit Sicherheit hervor.

<sup>1)</sup> Dass das Kohlenstoffatom des reducirten Benzolkerns, an welchem die Methoxylgruppe haftet, mit einem der Nachbarkohlenstoffatome durch eine Doppelbindung verknüpft ist, hat Knorr (diese Berichte 36, 3074) durch Verwandlung des Codeïns in Codeïnon und Thebenin nachgewiesen.

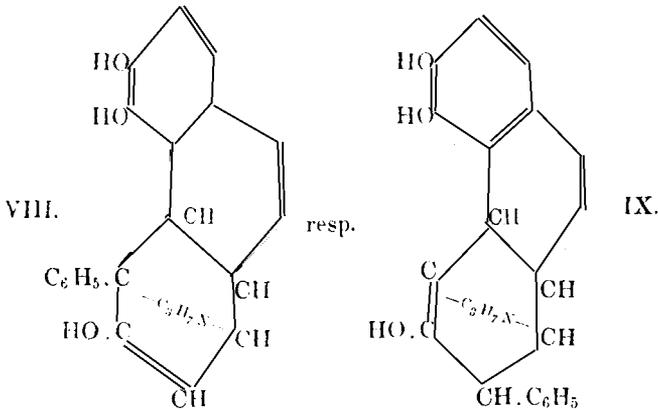
<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 2780 [1901].

Was zunächst die Entstehung dieser Base anbetrifft, so dürfte die bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Thebain sich vollziehende Reaction in folgender Weise zu interpretiren sein.



Die Reaction bestände also lediglich in der Sprengung des Diphenylenoxydringes; ausser Formel VI käme auch Formel VII in Betracht, derzufolge die Addition des Grignard-Reagens analog wie bei einem conjugirten System benachbarter Doppelbindungen in Stellung 1.4 unter Entstehung einer neuen Doppelbindung sich vollziehen würde<sup>1)</sup>.

Legt man eine dieser beiden Formeln zu Grunde, so entsteht zunächst die Frage, ob sich die grosse Beständigkeit, welche Phenyl-dihydrothebain im Gegensatz zum Thebain gegen Säuren aufweist, damit erklären lässt. Vielleicht lässt sich ein Grund dafür in dem Umstand erblicken, dass ein normales Benzolderivat — wie solche beim Uebergang von Thebain in Thebenin und Alkylthebenin gebildet werden — aus der Phenylbase durch einfache Hydrolyse nicht entstehen kann, und dass damit die Tendenz zur Sprengung des Ringes in Fortfall kommt. Selbst beim Erhitzen mit starker Salzsäure unter Druck, wobei Thebain in Morphothebain übergeht, erleidet das Phenyl-dihydrothebain keine weitere Veränderung als Abspaltung der beiden an Sauerstoff gebundenen Methylgruppen unter Bildung von »Norphenyl-dihydrothebain« (Formel VIII resp. IX).

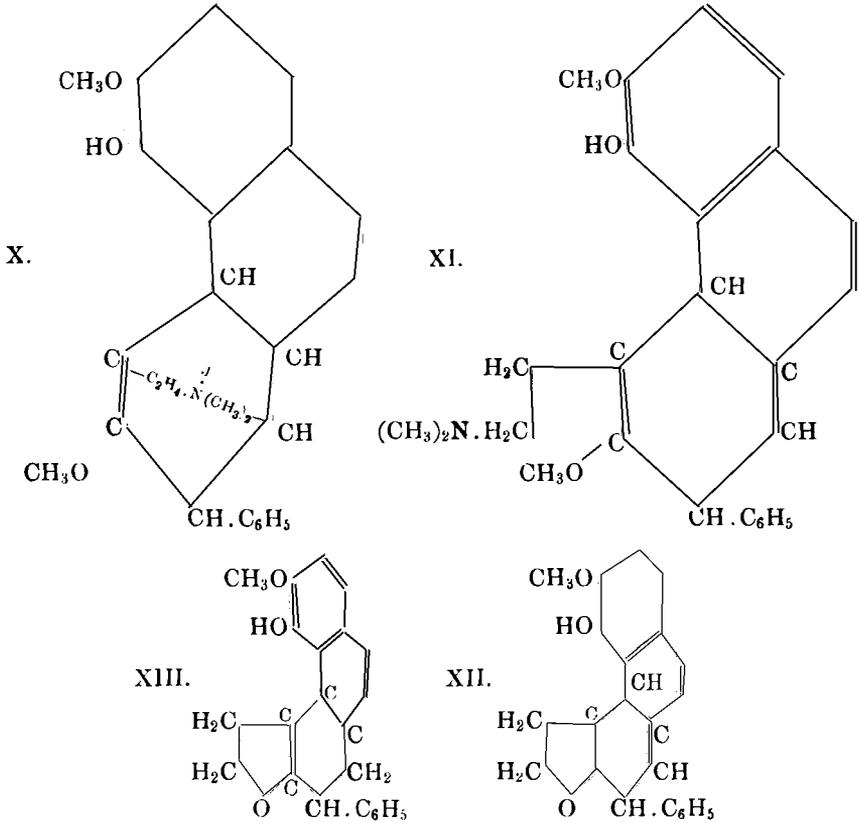


Auch gegen Essigsäureanhydrid ist Phenyl-dihydrothebain beständig; kocht man es damit, so wird nur der Hydroxylwasserstoff durch Acetyl substituirt.

Um die Vorgänge bei der erschöpfenden Alkylierung anschaulich zu machen, möchte ich von den beiden für die Phenylbase aufgestellten Formeln — ohne eine Entscheidung jetzt schon treffen zu können — die zweite (VII) wählen, weil sie besser geeignet scheint,

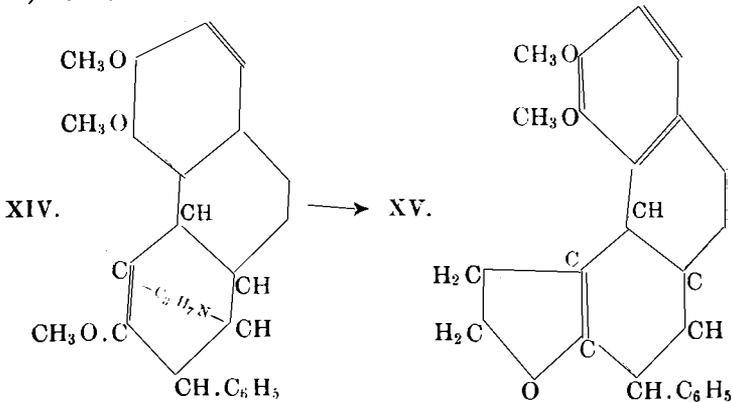
<sup>1)</sup> Vergl. Thiele, Ann. d. Chem. 306, 94 und Kohler, diese Berichte 38, 1203 [1905].

das beim weiteren Abbau öfters beobachtete Auftreten von Benzaldehyd zu erklären. Die erhaltenen Producte lassen sich alsdann in folgender Weise formuliren:

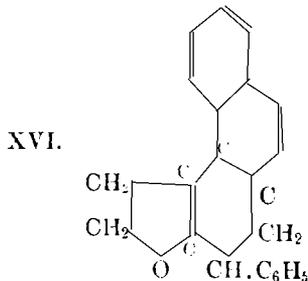


Das Phenyldihydrothebainjodmethylat (X) geht also in eine neue, tertiäre Base (XI), das »*des-N*-Methyl-phenyldihydrothebain« über, deren Jodmethylat unter Abspaltung von Trimethylamin einen stickstofffreien Körper (VII oder VIII), das »Phenyl-dihydrothebenol«, liefert. Letzterer hat die Zusammensetzung  $C_{23}H_{20}O_3$  und enthält somit, wie schon oben erwähnt, » $CH_2$ « weniger als man erwarten sollte, wenn nur Abspaltung von Trimethylamin stattgefunden hätte. Der Mindergehalt erklärt sich durch Verdrängung der Methylgruppe des Methoxyls unter Entstehung eines Hydrofuranringes. Dieser Ringschluss tritt ausserordentlich leicht ein; er erfolgt selbst dann, wenn man die Spaltung des Jodmethylats durch Erwärmen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung durchführt. Weitere Versuche haben die Richtigkeit jener Auffassung

bestätigt. Wird in der Phenylbase (VII) das freie Hydroxyl methyliert, so entsteht der »Phenyl-dihydrothebain-methyläther« (XIV), welcher keine sauren Eigenschaften mehr besitzt, durch erschöpfende Alkylierung in ganz analoger Weise sich abbauen lässt und ein stickstofffreies Product von der Zusammensetzung  $C_{24}H_{22}O_3$  liefert. Letzteres kann auch durch Methylieren von Phenyl-dihydrothebenol (XII) gewonnen werden und ist als  $\alpha$ -»Phenyl-dihydrothebenol-methyläther« (XV) bezeichnet worden.

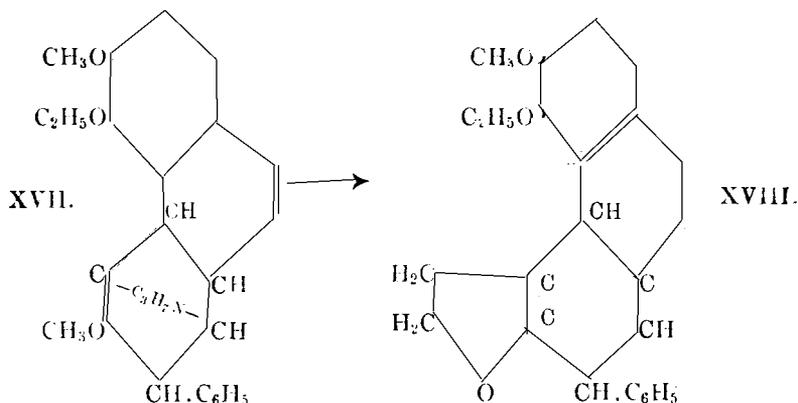


Diese Substanz geht durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt ( $114-115^\circ$ ) oder durch Kochen mit Amylalkohol oder Essigsäureanhydrid in ein Isomeres vom Schmp.  $123-124^\circ$ , den » $\beta$ -Phenyl-dihydrothebenol-methyläther« über. Direct wird diese Substanz erhalten, wenn man den Abbau der Base XIV in irgend einer Phase — sei es bei der Umlagerung ihres Jodmethylates in die »des«-Base oder bei der Spaltung des Jodmethylates der »des«-Base — durch Kochen mit stark concentrirtem Alkali bewirkt. Die Isomerie beruht anscheinend auf verschiedener Stellung der Doppelbindung, und man könnte der  $\beta$ -Verbindung die Formel XVI zuschreiben.



Wird »Aethyl« anstelle von »Methyl« in die Hydroxylgruppe der Phenylbase (VII) eingeführt, so entsteht eine Verbindung (XVII), bei

deren Abbau sich das eingeführte Aethylradical im stickstofffreien Product  $C_{25}H_{24}O_3$ , dem »Phenyl-dihydrothebenol-äthyläther« (XVIII), wieder vorfindet:



und hierdurch ist bewiesen, welches von den beiden in Frage kommenden Sauerstoffatomen an der bei der Entstehung der Thebenole sich vollziehenden Ringbildung theilhaftig ist.

Die Phenylbase erscheint als Substitutionsproduct einer Verbindung, die aus Thebaïn durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen unter Sprengung des Sauerstoffringsystems entstanden zu denken ist, und ich habe sie daher als »Phenyl-dihydrothebaïn« bezeichnet.

Ein Dihydrothebaïn ist früher von mir und Holthoff<sup>1)</sup> durch Reduction von Thebaïn mit Alkohol und Natrium hergestellt worden. Der Abbau desselben bot Schwierigkeiten dar, und es gelang damals nur der Nachweis, dass eine tertiäre Basis vorlag, welche bei der erschöpfenden Alkylierung Trimethylamin abspaltete; ein stickstofffreier Körper konnte nicht gefasst werden. Ich habe dieses Dihydrothebaïn jetzt nochmals untersucht, um zu ermitteln, ob es als Stammsubstanz der Phenylbase betrachtet werden kann. Hierauf deutete die schon damals beobachtete Alkalilöslichkeit des Dihydrothebaïns. In der That enthält Letzteres, ebenso wie die Phenylbase, ein Phenolhydroxyl, welches der Methylierung zugänglich ist, sodass die Formel  $C_{16}H_{13}NO_3$  aufgelöst werden kann in:

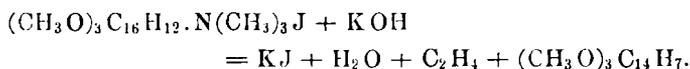


<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 175 [1899].

Das Jodmethylat dieses Dihydrothebainmethyläthers liefert, mit Alkali behandelt, eine tertiäre Base, welche sich wiederum mit Jodmethyl vereinigt:



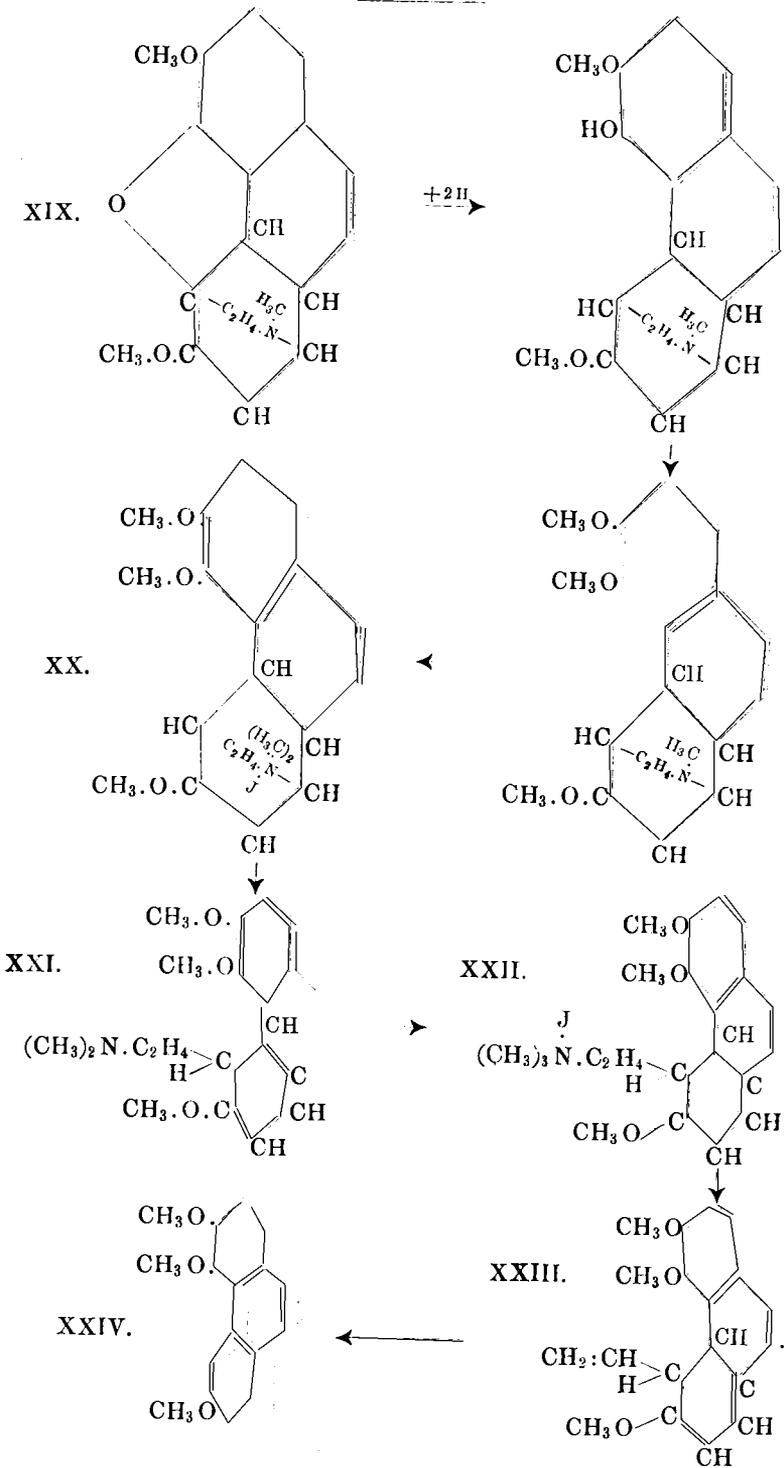
und dieses Jodmethylat zerfällt in Trimethylamin und einen Körper, der als Methylthebaol,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_{14}\text{H}_7$ , erkannt wurde. Die beiden Kohlenstoffatome, durch deren Vermittelung bei dem stickstofffreien Spaltungsproduct der Phenylbase (Verbindung XII resp. XIII) die Furanringbildung zu Stande kommt, werden hier also, vermutlich als Aethylen, abgespalten:



Dieser Abbau beweist, dass die Erwartung, in welcher ich seiner Zeit die Reduction des Thebains unternahm, sich nicht erfüllt hat. Ich hatte vermuthet, dass dabei Absättigung einer Kohlenstoffdoppelbindung eintreten würde unter Entstehung einer in die Reihe des Morphins resp. Codeins gehörenden Verbindung. Thatsächlich findet aber die Addition des Wasserstoffs am dritten Sauerstoffatom statt, unter Aufspaltung des Ringes, welchem dieses Atom als Glied angehört. Mit der früheren Annahme eines Oxazinringes im Thebain würde sich das Verhalten des Dihydroderivates beim Abbau nicht deuten lassen. Legt man dagegen die neue Thebainformel zu Grunde, so bietet sich der Erklärung keine Schwierigkeit dar.

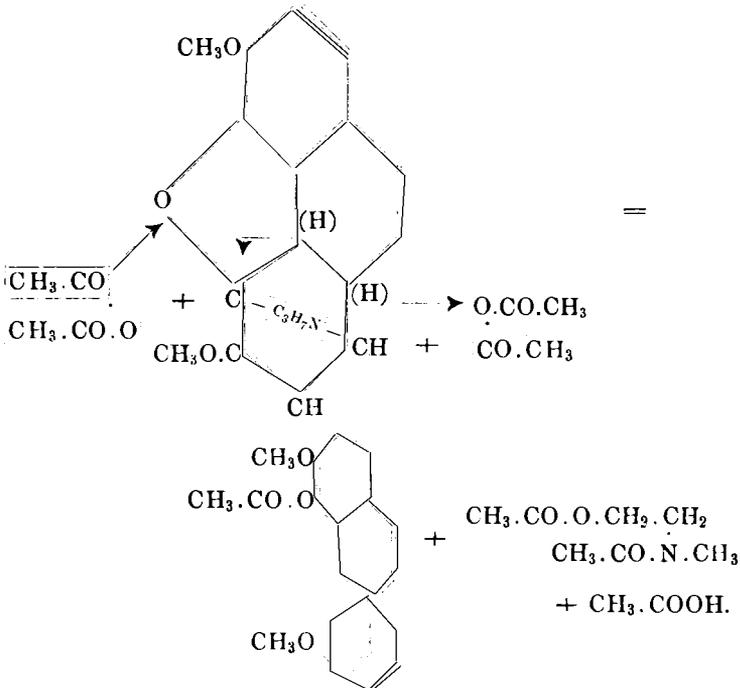
Das Jodmethylat (XXII) zerfällt jedenfalls zunächst in Jodwasserstoff, Trimethylamin und ein Derivat eines Dihydrophenanthrens (XXIII). Derartige partiell hydrirte Systeme haben eine grosse Tendenz, in normale Derivate überzugehen, und es sind Fälle bekannt<sup>1)</sup>, in welchen, um dies zu ermöglichen, Kohlenstoffseitenketten abgespalten werden. Ein solcher Fall liegt wohl auch hier vor, und das Bestreben ist anscheinend so gross, dass das hypothetische Zwischenproduct (XXIII) unmittelbar nach seiner Bildung in Aethylen und Methylthebaol (XXIV) zerfällt.

<sup>1)</sup> Vergl. Guareschi und Grande, Chem. Centralblatt 1898, II, 544 und Knoevenagel, diese Berichte 36, 2814 [1903].



Der Abbau des Dihydrothebainmethylesters verläuft also ganz ebenso wie derjenige der Phenylbase, bis auf die letzte Phase, wo Abspaltung der Kohlenstoffseitenkette stattfindet. Dass diese in der Phenylbase dem Abbauprodukt erhalten bleibt, beruht möglicherweise auf einer anderen Lagerung der Doppelbindungen in den *des*-Basen, oder es ist vielleicht das verschiedene Verhalten dadurch bedingt, dass ein leicht bewegliches Wasserstoffatom durch die Phenylgruppe substituiert worden ist.

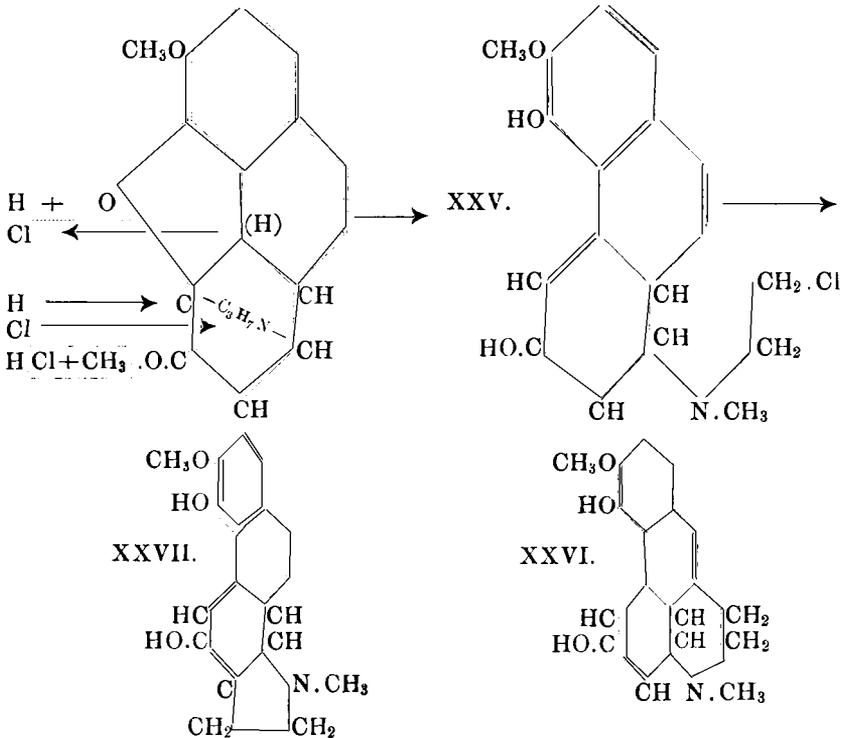
Eine Ablösung, ähnlich derjenigen wie sie beim Abbau des Dihydrothebainmethyläthers zum Methylthebaol vor sich geht, muss nunmehr auch bei der früher von mir beobachteten Spaltung des Thebains mittels Essigsäureanhydrid in Methyloxäthylamin und Acetylthebaol angenommen werden<sup>1)</sup>:



Wenn eine derartige totale Ablösung der Brücke erfolgen kann, so wird man auch mit der Möglichkeit zu rechnen haben, dass unter gewissen Bedingungen nur am Kohlenstoffende die Brücke

<sup>1)</sup> Die Stellung der Substituenten im Acetylthebaol, welche durch den von mir durchgeführten Abbau zum Acetylthebaolchinon und zur Methoxyphthalsäure nur unvollkommen bestimmt war, ist durch Pschorr's schöne Synthese des Chinons [diese Berichte 35, 4407 (1902)] mit Sicherheit festgelegt worden.

sich öffnet, ohne dass die Stickstoffbindung sich löst. Wahrscheinlich liegt dieser Fall bei der Entstehung des Morphothebains vor.



Es würde sich also zunächst ein Zwischenproduct bilden, und es ist anzunehmen, dass die Verbindung, welche bei der Morphothebaindarstellung zuerst entsteht, und welche Howard für ein saures Salz ansprach, das Chlorhydrat einer solchen chlorhaltigen Substanz (XXV) ist, die leicht Chlorwasserstoff verliert, wobei ein neues Ringsystem (XXVI resp. XXVII) entstehen kann.

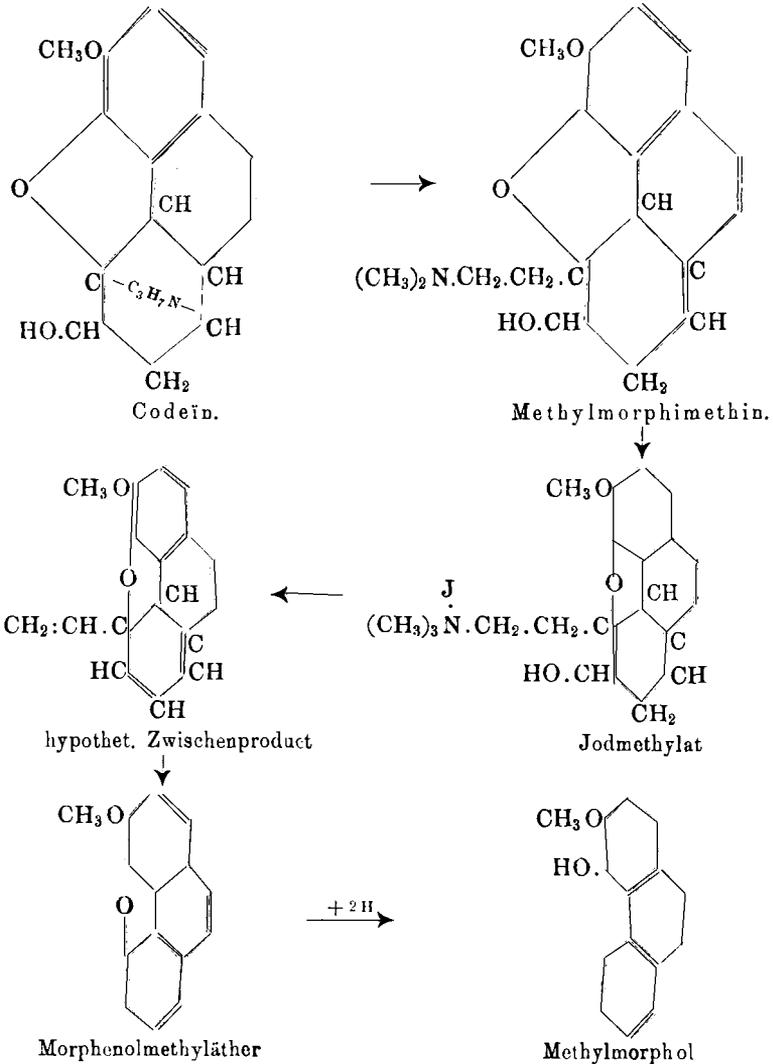
Die neue, für das Thebain aufgestellte Formel lässt dieses nicht mehr als Derivat eines dihydrierten, sondern als Abkömmling eines tetrahydrierten Phenanthrens erscheinen, und es wären demzufolge Morphin und Codein von einem Hexahydrophenanthren herzuleiten.

Die grössere Beständigkeit, welche Morphin und Codein im Vergleich mit Thebain gegen saure und alkalische Agentien aufweisen, documentirt sich auch im Verhalten gegen Grignard-Lösungen, denn erstere werden dadurch nicht angegriffen. Diese Differenz beruht jedenfalls nur auf dem verschiedenen Grade der Hydrirung, da die drei Alkaloide sonst — wie aus Knorr's<sup>1)</sup> Verwandlung des Codeins

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3074 [1903].

über das Codeinon in Thebenin und Morphothebenin hervorgeht — gleiche Construction besitzen.

Für die nahen Beziehungen derselben liefert der eben beschriebene Abbau des Dihydrothebains einen weiteren Beweis, denn er entspricht vollkommen dem durch Vongerichten<sup>1)</sup> ausgeführten Abbau des Codeins über den Morphenolmethyläther zum Methylmorphol, welcher sich in folgender Weise zur Anschauung bringen liesse:



<sup>1)</sup> Vergl. Vongerichten, diese Berichte 33, 352 1900; 32, 15 21 [1899]; 31, 51, 2924, 3198 [1898]; 30, 2439 [1897].

Es ist also einerlei, ob man die beiden Wasserstoffatome, wie es beim Thebain geschehen ist, gleich zuerst addirt und dann den Abbau vornimmt oder diesen, wie beim Codein, zuerst bewerkstelligt und zum Schluss die Anlagerung des Wasserstoffs herbeiführt. In beiden Fällen werden analoge Producte erhalten, deren Unterschied nur darauf beruht, dass in der Codeinreihe, auf Grund der höheren Hydrirungsstufe das vorhandene Hydroxyl in Form von Wasser abgeworfen werden kann.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. E. Speyer, der mich bei diesen Versuchen mit grossem Eifer unterstützt hat, sowie der Firma E. Merck - Darmstadt, welche mir in gewohnter Liberalität das kostbare Ausgangsmaterial überlassen hat, möchte ich auch an dieser Stelle bestens danken.

#### Experimenteller Theil.

##### Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Thebain.

50 g Brombenzol wurden mit 8 g Magnesium und 400 ccm absolutem Aether zur Reaction gebracht und in die erhaltene Lösung 50 g gepulvertes Thebain portionsweise unter Schütteln und Kühlung eingetragen. Die Hauptmenge des neuen Productes ist in dem halbfesten Bodensatz enthalten, von welchem die ätherische Lösung abgegossen wird. Letztere schüttelt man mit verdünnter Essigsäure durch und fügt die abgetrennte, essigsäure Lösung zum Bodensatz, den man zuvor mit Wasser zersetzt hat. Man fügt eventuell noch etwas verdünnte Essigsäure und Wasser hinzu, bis eine klare Lösung entstanden ist, welche mit concentrirter Jodkaliumlösung im Ueberschuss versetzt wird. Das gewöhnlich ölig ausfallende Jodhydrat wird krystallinisch, wenn man die überstehende Flüssigkeit abgiesst und das Salz mit etwas Alkohol verreibt. Ausbeute ca. 68—70 g. Aus viel kochendem Wasser erhält man Krystalle vom Schmp. 230—232°.

0.204 g Sbst. (getr. bei 110°): 0.4334 g CO<sub>2</sub>, 0.1015 g H<sub>2</sub>O. — 0.193 g Sbst.: 0.1737 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>.HJ. Ber. C 58.02, H 5.40, OCH<sub>3</sub> 12.2.

Gef. » 57.86, » 6.09, » 11.4.

Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in sechsseitigen Säulen, welche bei 182—184° schmelzen und 1 Mol. Alkohol enthalten.

0.2162 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.4543 g CO<sub>2</sub>, 0.1173 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>.HJ + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. Ber. C 57.54, H 6.03.

Gef. » 57.30, » 6.02.

##### Phenyl-dihydrothebain.

50 g umkrystallisirtes Jodhydrat wurden mit 25 ccm Alkohol übergossen und unter Erwärmen verdünnte Natronlauge bis zur Lösung

zugefügt. Durch Zusatz von überschüssigem Chlorammonium fällt die Base amorph in weissen Flocken aus, die beim Erwärmen zusammenbacken. Beim Erkalten erhält man eine spröde Masse, welche nach dem Auswaschen und Trocknen im Vacuum genügend rein ist (Analyse I). In fast allen organischen Solventien leicht löslich; aus sehr wenig Alkohol erhält man beim Stehen Säulen, die zwischen 60–65° zu einem durchsichtigen Firniss zusammenschmelzen (Analyse II).

0.1905 g Sbst.: 0.538 g CO<sub>2</sub>, 0.1195 g H<sub>2</sub>O. — 0.1516 g Sbst.: 0.4385 g CO<sub>2</sub>, 0.0988 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 77.12, H 6.94.  
Gef. » 77.04, 77.35, » 6.97, 7.1.

Fügt man zur alkoholischen Lösung starke Natronlauge, so krystallisirt bald das Natriumsalz in filzigen Nadeln aus. Die Base ist gegen Alkali sehr beständig und kann ohne Zersetzung kurze Zeit damit bis zum Schmelzen erhitzt werden. Durch Behandlung mit Natrium und Alkohol wird sie nicht verändert.

Das Chlorhydrat, aus der alkoholischen Lösung der Base durch Zusatz von alkoholischer Salzsäure erhalten, bildet Prismen, welche bei 145–147° aufschäumen und Krystallalkohol enthalten, der ziemlich fest gebunden ist.

0.1803 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.4537 g CO<sub>2</sub>, 0.1179 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>.HCl + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O. Ber. C 68.72, H 7.20.  
Gef. » 68.64, » 7.26.

Aus Wasser krystallisirt, schmilzt das Salz bei 165°. Eine 4-procentige, wässrige Lösung drehte 1.57° nach links.

Das Bromhydrat, aus Wasser krystallisirt, bildet Tafeln, die bei 190–195° aufschäumen.

0.1873 g Sbst. (bei 130° getr.): 0.4368 g CO<sub>2</sub>, 0.1004 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>.HBr. Ber. C 63.83, H 5.97.  
Gef. » 63.59, » 5.95.

Phenyl-dihydrothebaïn-jodmethylat. Wird die Base, in etwa der gleichen Gewichtsmenge Alkohol gelöst, mit Jodmethyl digerirt, so scheidet sich quantitativ das Methylat ab, welches zur weiteren Verarbeitung rein genug ist. Aus 50-procentigem Alkohol krystallisirt es in Stäbchen vom Schmp. 230–231°.

0.1821 g Sbst.: 0.3926 g CO<sub>2</sub>, 0.0987 g H<sub>2</sub>O. — 0.2053 g Sbst.: 0.4447 g CO<sub>2</sub>, 0.1072 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>3</sub>J. Ber. C 58.75, H 5.70.  
Gef. » 58.76, 59.08, » 6.02, 5.8.

#### *des-N*-Methyl-phenyldihydrothebaïn.

Wird das Jodmethylat mit 30-procentiger Kalilauge gekocht, so verwandelt es sich bald in ein öliges Liquidum, das allmählich zähflüssig wird. Man giesst die Kalilauge davon ab, löst in Wasser,

versetzt die filtrirte Lösung mit Salmiak und erwärmt, wobei die in Flocken ausgefallene Base zusammenschmilzt, um beim Erkalten krystallinisches Gefüge anzunehmen. Sie löst sich klar in verdünnter Essigsäure, desgleichen leicht in den meisten Solventien. Die Substanz beginnt gegen  $55^{\circ}$  zu sintern und ist erst gegen  $90^{\circ}$  durchgeschmolzen. Ausbeute fast quantitativ.

0.2452 g Sbst. (getr. im Vacuum): 0.685 g  $\text{CO}_2$ , 0.1637 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2716 g Sbst.: 0.3002 g AgJ (nach Zeisel).

$\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{NO}_3$ . Ber. C 77.42, H 7.19,  $\text{OCH}_3$  15.38.

Gef. » 76.20, » 7.55, » 14.58.

Die Umsetzung des Jodmethylates lässt sich besser noch durch Kochen mit ca. der zehnfachen Menge von heiss gesättigter Natriumäthylatlösung bewirken. Wenn alles gelöst ist, wird Chlorammoniumlösung zugefügt, die Base mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand reagirt lebhaft mit Jodmethyl und liefert direct das

#### *des-N-Methyl-phenyldihydrothebain-jodmethylat.*

Dieses Reactionsproduct dient, nach dem Verjagen des überschüssigen Jodmethyls, zur Darstellung des stickstofffreien Körpers. Rein lässt es sich erhalten durch Verreiben mit Aether und Lösen in sehr verdünntem Alkohol, wobei sich allmählich verfilzte Nadeln abscheiden. Getrocknet sintern dieselben bei  $145-155^{\circ}$  zu einer trüben Masse zusammen.

0.1733 g Sbst. (bei  $110^{\circ}$  getr.): 0.3735 g  $\text{CO}_2$ , 0.0961 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.4578 g Sbst.: 0.3781 g AgJ (nach Zeisel).

$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{J}$ . Ber. C 59.44, H 5.90,  $\text{OCH}_3$  11.37.

Gef. » 58.76, » 6.16, » 10.90.

#### Phenyl-dihydrothebenol.

Das eben beschriebene, nicht weiter gereinigte Jodmethylat lässt sich sowohl durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wie auch mit Natriumäthylatlösung spalten. 20 g wurden mit ca. 150 ccm einer ziemlich gesättigten Auflösung von Natrium in absolutem Alkohol etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade digerirt, wobei reichliche Mengen einer Base entwichen, welche durch das Goldsalz als Trimethylamin charakterisirt wurde. Nach Zusatz von Wasser und Chlorammonium verjagt man den Alkohol zum grössten Theil und schüttelt das in fast quantitativer Menge ausgeschiedene stickstofffreie Product mit Aether aus. Beim Verdunsten erhält man es krystallisirt; in heissem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in langgestreckten, rechtwinkligen, flachen Tafeln vom Schmp.  $148-149^{\circ}$ . Ausbeute ca. 10 g. Auch aus Eisessig lässt sich der Körper gut kry-

stallisiren. In Chloroform löst er sich leicht; auf Zusatz einer Lösung von Brom in Chloroform tritt Addition ein. Das entstehende Product wurde noch nicht näher untersucht.

0.1918 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.5633 g CO<sub>2</sub>, 0.1093 g H<sub>2</sub>O. — 0.2812 g Sbst.: 0.1862 g AgJ (nach Zeisel). — 0.2626 g Sbst.: 0.1842 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.02, H 5.8, OCH<sub>3</sub> 9.01.

Gef. » 80.08, » 6.3, » 8.73, 9.25.

Verreibt man die Substanz mit Natronlauge, so geht sie in ihr Natriumsalz über, welches durch Wasser dissociirt wird.

#### Phenyl-dihydrothebain-methyläther.

Versetzt man Phenyl-dihydrothebain (1 Mol.), in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge (1 Mol.) Natriumäthylatlösung und fügt dann *p*-Toluolsulfosäuremethylester (1 Mol.) hinzu, so ist die Reaction nach kurzer Digestion beendet. Man filtrirt dann vom ausgeschiedenen *p*-toluolsulfosauren Natrium ab, dampft etwas vom Alkohol fort und versetzt mit Wasser, wobei sich die Base in Flocken abscheidet, welche durch Erwärmen sich zusammenballen und dann krystallinisch werden. Zur Reinigung kann man sie in Essigsäure lösen und mit Natronlauge, worin sie im Gegensatz zum Ausgangsmaterial unlöslich ist, wieder fällen. Die Substanz beginnt bei 60° zu sintern und ist gegen 70° zu einer zähflüssigen Masse zusammengeschnolzen.

0.1540 g Sbst. (getr. im Vacuum): 0.4367 g CO<sub>2</sub>, 0.1008 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 77.4, H 7.19.

Gef. » 77.3, » 7.27.

#### Phenyl-dihydrothebain-methyläther-Jodmethylat.

Die eben beschriebene Base vereinigt sich lebhaft mit Jodmethyl zum Methylat. Letzteres stellt man bequemer direct, von der Phenyl-dihydrothebainbase ausgehend, dar, indem man 25 g derselben in ca. 15 ccm Alkohol löst, 62 ccm einer Lösung von 2.3 g Natrium in 100 ccm Alkohol und Jodmethyl im Ueberschuss (ca. 30 g) hinzufügt und dann erwärmt. Das Jodmethylat scheidet sich nahezu quantitativ (Ausbeute 35 g) in Krystallen aus. Langgestreckte Tafeln, die bei 209—210° schmelzen.

0.1827 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3985 g CO<sub>2</sub>, 0.0987 g H<sub>2</sub>O. — 0.3202 g Sbst.: 0.3832 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>J. Ber. C 59.45, H 5.87, OCH<sub>3</sub> 17.06.

Gef. » 59.45, » 6.00, » 15.78.

#### *des-N*-Methyl-phenyl-dihydrothebain-methyläther.

5 g des Jodmethylates wurden mit einer Lösung von 2.5 g Natrium in ca. 40 ccm Alkohol so lange (ca. 1/2 Stunde) auf dem Wasserbade

digerirt, bis klare Lösung eingetreten war. Dann wurde der Alkohol zum grössten Theil verdampft, Wasser und Chlorammonium zugefügt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der mit Stangenkali getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb die Base als hellgelbes, dickflüssiges Oel. Zur Identificirung wurde das Platindoppelsalz dargestellt, welches amorph ausfällt. Schmp. 125—135°.

0.3292 g Sbst. (getr. im Vacuum): 0.0502 g Pt.

(C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 15.6. Gef. Pt 15.25.

α Phenyl-dihydrothebenol-methyläther.

Die Base vereinigt sich stürmisch mit Jodmethyl zu einem Methylat, welches nach Verdunsten des überschüssigen Jodmethyls als halb feste, aufgeblähte Masse zurückbleibt. Sie wurde ohne Reinigung mit Natriumäthylatlösung etwa 1 Stunde lang erwärmt, dann Chlorammoniumlösung hinzugegeben, mit Aether ausgeschüttelt und der Verdunstungsrückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Sechsseitige, säulenförmige Krystalle, oft zu Büscheln oder Bündeln zusammenge lagert; Schmp. 114—115°. Ausbeute gut. Eine 1 procentige Lösung in Chloroform erwies sich optisch inactiv.

0.1781 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.5281 g CO<sub>2</sub>, 0.1054 g H<sub>2</sub>O. — 0.1481 g Sbst.: 0.1563 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.14, H 6.14, OCH<sub>3</sub> 17.3.

Gef. » 80.73, » 6.56, » 13.9.

Der Körper lässt sich auch aus dem Phenyl-dihydrothebenol durch Behandeln mit Natriumäthylatlösung und Jodmethyl erhalten.

β-Phenyl-dihydrothebenol-methyläther.

Wird die α-Verbindung kurze Zeit etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so erhält man beim Umkrystallisiren aus Alkohol unregelmässig ausgebildete, rhomboëdrische Täfelchen, welche bei 123—124° schmelzen. Dieselbe Substanz entsteht, wenn die α-Verbindung ca. ¼ Stunde mit Amylalkohol gekocht oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Druckrohr auf 100° erhitzt wird. Beide Isomere liefern, wenn ihre alkoholischen Lösungen mit Natriumäthylatlösungen versetzt werden, lose Additionsproducte, die sich gut krystallisirt ausscheiden. Auf Thon über Natronkalk getrocknet, bilden sie mit Wasser die Ausgangsmaterialien zurück. Das Filtrat enthält Alkali und Alkohol. Die β-Verbindung ist optisch inactiv.

0.1538 g Sbst.: 0.1559 g CO<sub>2</sub>, 0.0922 g H<sub>2</sub>O. — 0.1866 g Sbst.: 0.5493 g CO<sub>2</sub>, 0.1154 g H<sub>2</sub>O. — 0.2288 g Sbst.: 0.297 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.44, H 6.14, OCH<sub>3</sub> 17.3.

Gef. » 80.84, 80.58, » 6.66, 6.8, » 17.1.

## Phenyl-dihydrothebain-äthyläther-Jodmethylat.

14 g trocknes Phenylidihydrothebain wurden in 20 ccm Alkohol warm gelöst, 35 ccm einer Lösung, bereitet durch Eintragen von 2.3 g Natrium in 100 ccm Alkohol, und dann ca. 15 g Jodäthyl zugegeben. Dieser grosse Ueberschuss von Jodäthyl wurde genommen, um gleich zu dem Jodäthylat der am Sauerstoff äthylirten Base zu gelangen. Beim Digeriren auf dem Wasserbade tritt aber nur Verätherung ein. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich die Base ölig ab; sie wurde in Aether aufgenommen, mit festem Kali getrocknet und der Verdunstungsrückstand mit wenig Alkohol und Jodmethyl eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht, wobei das Jodmethylat gut krystallisirt ausfiel. Aus verdünntem Alkohol wird es in langgestreckten, am einen Ende durch ein Doma abgeschlossenen Säulen vom Schmp. 209 – 210° erhalten.

0.1848 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.4083 g CO<sub>2</sub>, 0.1069 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>3</sub>J. Ber. C 60.11, H 6.08.

Gef. » 60.26, » 6.43.

*des-N*-Methyl-phenylidihydrothebain-äthyläther-Jodmethylat.

5 g dieses Jodmethylates wurden mit circa 50 ccm concentrirter Natriumäthylatlösung etwa eine halbe Stunde gekocht, die klare Lösung mit einer reichlichen Menge von Salmiaklösung versetzt und die ölig sich ausscheidende Base mit Aether aufgenommen, welcher, nach dem Trocknen, ein dickflüssiges, bläulich fluorescirendes Oel hinterliess. Letzteres löst sich in verdünnten Säuren und wird durch Alkali wieder gefällt. Die Base wurde nicht analysirt, sondern sofort mit wenig Alkohol und überschüssigem Jodmethyl ca. ½ Stunde digerirt; beim Erkalten krystallisirte das Jodmethylat aus; nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bildete es weisse Tafeln vom Schmp. 247—248°.

0.1838 g Sbst.: 0.4115 g CO<sub>2</sub>, 0.1096 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>NO<sub>3</sub>J. Ber. C 60.07, H 6.2.

Gef. » 61.06, » 6.6.

## Phenyl-dihydrothebenol-äthyläther.

Wird dieses Jodmethylat mit Natriumäthylatlösung digerirt, so tritt sofort starke Aminentwicklung auf. Nach kurzem Kochen ist die Spaltung beendet; man fügt dann Chlorammoniumlösung hinzu, schüttelt mit Aether aus und krystallisirt den Verdunstungsrückstand aus Alkohol um. Lange, platte Säulen, die bei 97—98° schmelzen.

0.1683 g Sbst. (getrocknet im Vacuum): 0.4962 g CO<sub>2</sub>, 0.1075 g H<sub>2</sub>O. —  
0.1864 g Sbst.: 0.5502 g CO<sub>2</sub>, 0.1116 g H<sub>2</sub>O.

$C_{25}H_{24}O_3$ . Ber. C 80.64, H 6.45.  
Gef. » 80.39, 80.49, » 7.10, 6.65.

Erwärmt man das Phenyl-dihydrothebaïn (Schmp. 148°) in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat und Jodäthyl, so geht es in den Aethyläther über, der sich mit dem obigen Product identisch erwies.

#### Acetyl-dihydrophenylthebaïn.

2 g trocknes Phenyl-dihydrothebaïn wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat 5 Min. gekocht, wobei Lösung eintrat. Das überschüssige Anhydrid wurde dann mit Wasser zersetzt und die verdünnt essigsäure Lösung nach eventl. Filtriren mit Natronlauge gefällt. Die abgeschiedene, im Ueberschuss von Natronlauge unlösliche Acetylbase wurde abfiltrirt, ausgewaschen und dann mit Wasser kurze Zeit mässig erwärmt. Hierbei schmilzt die Base zusammen und erstarrt beim Erkalten zu einer körnigen Masse. Zwischen 65—70° sinterte sie zu einer firnissartigen Masse zusammen, die dann bei 92° zusammenschmolz.

0.1651 g Subst. (im Vacuum getrocknet): 0.454 g  $CO_2$ , 0.1025 g  $H_2O$ .  
 $C_{27}H_{29}NO_4$ . Ber. C 75.17, H 6.72.  
Gef. » 75.10, » 6.89.

#### Jodmethylat.

Mit Jodmethyl erwärmt, löst sich die Base auf, und beim Erkalten krystallisirt das Jodmethylat aus. Aus Alkohol wurden schöne, stäbchenförmige Krystalle vom Schmp. 202—203° erhalten, die in Wasser sehr schwer löslich waren.

0.1819 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.3893 g  $CO_2$ , 0.0947 g  $H_2O$ .  
 $C_{28}H_{32}NO_4J$ . Ber. C 58.64, H 5.58.  
Gef. » 58.37, » 5.78.

#### Nor-phenyl-dihydrothebaïn.

Wird Phenyl-dihydrothebaïn-jodhydrat (3 g) mit Jodwasserstoffsäure, spec. Gewicht 1.7 (10 ccm), einige Zeit zum Kochen erhitzt, so entweicht Jodmethyl, und beim Erkalten erstarrt der Gefässinhalt zu einer Krystallmasse, welche auf Thon getrocknet wurde. Aus wenig Wasser erhält man verfilzte Nadelchen, die unscharf zwischen 185—190° zu einer firnissartigen Masse zusammenschmelzen. Die Substanz ist das Jodhydrat einer Base, welche bequemer in Form ihres Chlorhydrats in folgender Weise dargestellt werden kann. 3 g Phenyl-dihydrothebaïn wurden mit 10 ccm Salzsäure, spec. Gewicht 1.19, im geschlossenen Rohr 1½ Stunden auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen entweicht Chlormethyl, und die wasserhelle Lösung erstarrt bald zu einem Krystallbrei. Nochmals aus heissem Wasser umkry-

stallisirt, bildet das Chlorhydrat weisse, verfilzte Nadeln, welche zwischen 190—200° sintern und bei 200—220° sich unter Aufblähen zersetzen.

0.104 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2652 g CO<sub>2</sub>, 0.0615 g H<sub>2</sub>O. — 0.1658 g Sbst.: 0.4227 g CO<sub>2</sub>, 0.0952 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>.HCl. Ber. C 69.43, H 6.03.  
Gef. » 69.54, 69.32, » 6.59, 6.3.

Die mit Soda abgeschiedene, freie Base ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in verfilzten Nadelchen, welche bei 120—125° zusammensintern. Mit Schwefelsäure und Essigsäure bildet sie krystallisirende Salze. In Natronlauge löst sie sich auf, indem gleichzeitig der Geruch nach Benzaldehyd auftritt.

#### Dihydrothebaïn-methyläther-Jodmethylat.

Wird das nach Vorschrift von Freund und Holthoff<sup>1)</sup> dargestellte Dihydrothebaïnjodmethylat (1 Mol.) mit der molekularen Menge einer alkoholischen Natriumäthylatlösung übergossen, so löst es sich sofort auf. Nach kurzem Digeriren mit überschüssigem Jodmethyl ist die Reaction beendet, und auf Zusatz von Aether krystallisirt das neue Jodmethylat, welches aus wenig absolutem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 192° erhalten wird. Zum Unterschied vom Ausgangsmaterial ist es in Alkali unlöslich.

0.223 g Sbst. (bei 130° getr.): 0.4393 g CO<sub>2</sub>, 0.1251 g H<sub>2</sub>O. — 0.191 g Sbst.: 0.2838 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>J. Ber. C 53.73, H 5.97, OCH<sub>3</sub> 19.8.  
Gef. » 53.73, » 6.23, » 19.6.

#### Methyl-thebaol.

Wird das eben beschriebene Jodmethylat mit 30-procentiger Kalilauge in lebhaftem Kochen erhalten, so verwandelt es sich in eine ölige Masse, die beim Erkalten halbfest wird. Die Umwandlung ist beendet, wenn die Gesamtmenge dieser Masse sich klar in Aether löst. Die abgehobene, mit Stangenkali getrocknete, ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein Oel, in welchem *des-N*-Methyldihydrothebaïn vorliegt. Dasselbe wurde nicht weiter untersucht, sondern sofort mit wenig Aether verdünnt und mit Jodmethyl kurze Zeit digerirt, wobei sich das Jodmethylat sehr bald krystallinisch abschied. Auch dieses wurde nicht näher untersucht, sondern, nach Verjagen von Aether und überschüssigem Jodmethyl, mit 30-procentiger Kalilauge stark eingekocht. Es dauert längere Zeit, bis die Aminentwicklung beendet ist, und es empfiehlt sich, noch bevor dies

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 193 [1899].

erreicht ist, den Process zu unterbrechen, damit durch das sehr concentrirte, geschmolzene Alkali keine Zerstörung des stickstofffreien Productes hervorgerufen wird. Letzteres scheidet sich als gelbliches Oel während der Schmelze ab. Man nimmt es in Aether auf, der es als hellgelbe, zähe Flüssigkeit zurücklässt. Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung lieferte es ein Pikrat, das sich aus wenig Alkohol in prachtvollen, rothbraunen Nadeln abschied, die sich durch Schmp. 110—112°, sonstige Eigenschaften und Analyse mit dem Pikrat des Methylthebaols<sup>1)</sup> identisch erwiesen.

0.1846 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3783 g CO<sub>2</sub>, 0.0673 g H<sub>2</sub>O. — 0.3322 g Sbst.: 0.46 g AgJ (nach Zeisel).

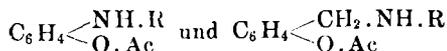
C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 55.53, H 3.82, OCH<sub>3</sub> 18.70.  
Gef. » 55.91, » 4.05, » 18.26.

Die Ausbeute ist gut; auch beim Digeriren mit alkoholischer Natriumäthylatlösung entweicht Trimethylamin, und es lässt sich Methylthebaol isoliren.

### 563. K. Auwers: Ueber die Benzoylderivate des Salicylamids.

(Eingegangen am 2. October 1905.)

In einer grösseren Arbeit<sup>2)</sup> habe ich nachgewiesen, dass ortho-substituirte Phenolester von der Form



in der Regel sofort durch intramolekulare Umlagerung in die isomeren Stickstoffester übergehen.

Bei den Untersuchungen hierüber wurde u. a. auch geprüft, ob durch Abschwächung des basischen Charakters der Gruppe .NH.R diese Wanderung des Säurerestes erschwert oder verhindert werden könne. Es wurden zu diesem Zwecke derartige Verbindungen mit negativen Substituenten untersucht, doch konnte kein Unterschied gegenüber dem Verhalten der Stammsubstanzen beobachtet werden.

Eine sehr willkommene und interessante Ergänzung haben diese Versuche durch die vor kurzem erschienene Arbeit von Titherley und Hicks<sup>3)</sup> über die Benzoylderivate des Salicylamids erfahren.

<sup>1)</sup> Vergl. Pschorr, Seydel und Stöhrer, diese Berichte 35, 4406 [1902]; Vongerichten, diese Berichte 35, 4410 [1902].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 332, 159 [1904].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. 87, 1207 [1905].