

Da die Resultate gut mit einander übereinstimmten, so wurde in derselben Weise der eigentliche Versuch gemacht.

In den Tropftrichter I kamen wieder 2 g inaktives Äthylpiperidin und 15 g Wasser; in den Tropftrichter II dagegen 1.8 g inaktives und 0.2 g *l*-Äthylpiperidin und 15 g Wasser. Die Temperatur im Thermostaten betrug 24.95°.

I. Inaktive Base. 14.498 g Lösung brauchten 10.27 ccm Salzsäure und 0.15 ccm Barytlösung; es lösten sich mithin in 100 Teilen 5.102 Teile Äthylpiperidin.

II. Inaktive und aktive Base. 14.500 g Lösung brauchten 10.28 ccm Salzsäure und 0.1 ccm Barytlösung; danach waren in 100 Teilen 5.108 Teile Base gelöst.

Es wurde noch ein Versuch wie der letzte mit denselben Mengenverhältnissen angestellt, nur mit dem Unterschiede, daß das Wasser zuerst mit den 1.8 g inaktiver Base geschüttelt wurde und nach einiger Zeit erst die aktive Base zugesetzt wurde. Die Temperatur im Thermostaten betrug 21.95°. Das Resultat blieb dasselbe.

I. Inaktive Base. 14.975 g Lösung brauchten 11.66 ccm Salzsäure und 0.05 ccm Barytlauge; es waren demnach in 100 Teilen 5.617 Teile Base gelöst.

II. Inaktive und aktive Base. 14.500 g Lösung brauchten 11.33 ccm Salzsäure und 0.15 ccm Barytlauge; es waren also in 100 Teilen 5.627 Teile Base gelöst.

Aus diesen Versuchen folgt, daß sich die Gesamtlöslichkeit nicht ändert, wenn zu der gesättigten Lösung des inaktiven Äthylpiperidins eine aktive Komponente zugefügt wird. Interessant war es zu sehen, ob die in Lösung gegangene Base optisch aktiv sei. Es wurde sowohl der ungelöste Anteil als auch der in Lösung gegangene polarimetrisch untersucht und dabei gefunden, daß beide in demselben Betrage, etwa dem Mischungsverhältnis von inaktiver und aktiver Base entsprechend, nämlich -0.8° drehten, daß sich also beide Basen in Lösung gegenseitig ergänzen können, d. h. wir fanden hier dasselbe Resultat wie beim Dipenten.

379. E. Börnstein: Eine Umlagerung in der Chinongruppe.

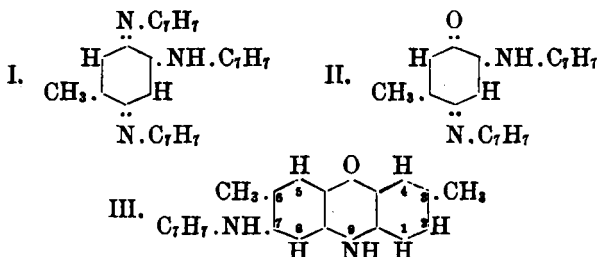
(Eingegangen am 4. August 1910.)

Vor längerer Zeit ¹⁾ erwähnte ich bei der Beschreibung der »Perkinschen Base« aus *p*-Toluidin, des *p*-Tolylamido-ditolyl-*p*-toluchinondiimids (oder 4-Toluidino-toluchinondi-*p*-tolils nach der Bezeichnung,

¹⁾ Diese Berichte **34**, 1283 [1901].

die es in Beilsteins Handbuch führt) der Formel I und des daraus durch verdünnte alkoholische Schwefelsäure entstehenden *p*-Tolylamidotolyl-*p*-toluchinon-monimids (4-Toluidino-toluchinon-mono-*p*-tolils) der Formel II, daß das letztere in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe in Lösung gehe, die sehr bald verblaßt, mehr und mehr rötlich wird, und daß dann auf Zusatz von Wasser eine tief orange-gelbe Flüssigkeit entstehe, welche das Sulfat einer neuen, gut krystallisierenden Base enthält.

Diese Base habe ich nun näher untersucht. Dabei ergab sich, daß keine Änderung in der Zusammensetzung eingetreten war, die analytischen Zahlen für die Base sowohl wie für eine Anzahl ihrer Salze und Derivate vielmehr genau mit den für das Ausgangsmaterial der Schwefelsäure-Behandlung geforderten übereinstimmen. Dieser Umstand, in Verbindung mit der Tatsache, daß ein zweites Produkt der Reaktion sich nicht auffinden ließ, weist darauf hin, daß die Wirkung der Schwefelsäure sich hier in der Richtung einer isomeren Umlagerung, einer Atomverschiebung oder Bindungsänderung, bewegen dürfte. Und wenn man nach der Stelle sucht, an welcher ein Eingriff in die Molekel der Substanz stattgefunden haben könnte, so fällt der Blick gewissermaßen von selbst auf die Doppelbindungen, die den Körper als Chinonderivat charakterisieren, als den einer Umwandlungsreaktion am leichtesten zugänglichen Teil. Hier aber ergibt sich als die nächstliegende Annahme, daß das Sauerstoffatom unter Aufhebung der Doppelbindung in den benachbarten Benzolring hinübergreift, während gleichzeitig das dadurch verdrängte Wasserstoffatom an den Stickstoff der Imidgruppe wandert; es würde sich also unter Beseitigung des Chinon-Charakters zwischen den beiden Benzolkernen ein sie verknüpfender, sauerstoff- und stickstoffhaltiger dritter Sechsring ausbilden. Das führt für die neue Base zu einer Konstitution, die der Formel III entspräche.



Demnach wäre ein Abkömmling des seinerzeit von Bernthsen¹⁾ aus *o*-Aminophenol und Brenzcatechin dargestellten Phenoxazins ent-

¹⁾ Diese Berichte 20, 942 [1887].

standen, das seinem vollen Namen nach als 3.6-Dimethyl-7-*p*-toluidino-phenoxazin zu bezeichnen wäre.

Mit der vorgeschlagenen Konstitutionsformel steht das Verhalten des Körpers, soweit sich darüber Beobachtungen machen ließen, in keinem Widerspruch. Sowohl seine schwere Reduzierbarkeit, als auch die Indifferenz gegenüber Hydroxylamin, mit dem die Ausgangssubstanz, ihrer zweifellosen Chinonnatur entsprechend, leicht, wenn auch in etwas ungewöhnlicher Weise reagiert¹⁾, lassen sich sehr wohl damit in Einklang bringen.

Bei den Versuchen, analoge Verbindungen darzustellen, gelang es bisher nicht, die Schwierigkeiten zu überwinden, die sich der Beschaffung geeigneter Ausgangskörper entgegenstellen.

Versuche.

Für die Darstellung des Ausgangsmaterials, der Perkinschen Base, führt der a. a. O. S. 1279 angegebene Weg, das Gemisch der aus dem Benzol-Extrakt erhaltenen Oxydationsprodukte von *p*-Toluidin durch Kaliumbichromat mit der 20-fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols auszukochen, nicht immer ganz zum Ziele. Wenn dabei nicht die in konzentrierter Schwefelsäure violett lösliche Base völlig rein erhalten wird, löst man nochmals in möglichst wenig Benzol und gießt in einen Überschuß von absolutem Alkohol, wodurch eine Fällung der völlig reinen Base entsteht, die sich nun in der vorgeschriebenen Weise durch alkoholische Schwefelsäure leicht in das reine Chinonmonimid vom Schmp. 181° überführen läßt.

Zur Umwandlung in die Phenoxazinbase wird dieses fein gepulvert in etwa das 10-fache Gewicht konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Um raschere Benetzung zu erzielen, empfiehlt es sich, das bronzefarbige Pulver mit wenig absolutem Alkohol anzureiben. Man verwendet vorteilhaft für die einzelne Operation kleinere Mengen von ca. 5 g, trägt diese in kleinen Portionen ein, sorgt durch Schütteln und Rühren, daß sie sich bald lösen, und vermeidet stärkere Erwärmung des Reaktionsgemisches. Nach wenigen Minuten ist die zunächst grüne Farbe der Lösung verschwunden und eine mehr oder weniger intensive orangegelbe an ihre Stelle getreten; dann wird sofort in einen Überschuß von kaltem Wasser gegossen, wodurch das Sulfat der Base teilweise gelöst, teilweise amorph und hochgelb gefärbt ausgeschieden wird. Durch Übersättigen mit Ammoniak wird die Base frei gemacht, abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Das wäßrige Filtrat ist meist schwach gelb gefärbt, enthält aber nur wenig Base; hat man die Einwirkung der Schwefelsäure durch längeres

¹⁾ Diese Berichte 34, 4348 [1901].

Stehen des sauren Gemisches oder Erwärmung infolge von zu raschem Eintragen des Monimids zu stark werden lassen, so finden sich beträchtliche Mengen schwefelhaltiger Verbindungen im Filtrat gelöst.

Zur Reinigung löst man die Base nochmals in verdünnter Schwefelsäure, wobei oft verharzte Teile zurückbleiben, und fällt sie wieder mit Ammoniak aus. Dann krystallisiert man am besten ein- oder zweimal aus Äthyl- oder Methylalkohol, löst in heißem Aceton und spritzt mit — am besten warmem — Wasser aus. So wird die Verbindung ganz rein in glitzernden Nadelchen oder Blättchen von bräunlich-orangegelber Farbe und dem Schmelzpunkt 173° ausgeschieden, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1896 g Sbst.: 0.5553 g CO_2 , 0.1129 g H_2O . — 0.1690 g Sbst.: 13.8 ccm N (19.8° , 754.2 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 79.75, H 6.33, N 8.86.

Gef. > 79.87, > 6.61, > 9.20.

Das Chlorhydrat der Base wird erhalten, wenn man dieselbe in Salzsäure und Alkohol löst und die tiefrote Lösung unter zeitweiligem Zusatz neuer Salzsäure einengt; es bildet kleine Krystalle von rhomboederähnlicher Form mit grünlich-metallischem Oberflächenschimmer, die im durchfallenden Lichte tiefrot sind.

0.2472 g Sbst. (mit Kalk zersetzt): 0.0995 g AgCl

$\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}, \text{HCl}$. Ber. HCl 10.35. Gef. HCl 10.23.

Das Chloroplatinat fällt aus verdünnter wässrig-salzsaurer Lösung auf Zusatz von Platinchlorid in Form von lebhaft roten Flocken aus, die durch Krystallisation aus einem Gemisch von 96-prozentigem Alkohol und Aceton (2:1) in schöne, flimmernde, rhombusförmige Blättchen von gelbroter Farbe und gelbem Flächenschimmer sich verwandeln.

0.2034 g Sbst.: 0.0382 g Pt.

$(\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 18.71. Gef. Pt 18.78.

Das Sulfat scheidet sich bei langem Stehen einer Lösung der Base in überschüssiger wässriger Schwefelsäure im Exsiccator in Form tiefroter Kryställchen ab, die in trockenem Zustande ihrem Aussehen nach an Nitroprussidnatrium erinnern. Aus Alkohol krystallisiert das Salz bei rascher Ausscheidung in roten Wärcchen, bei langsamer in hochroten, kompakten, würfel- bis prismenähnlichen Krystallen.

0.2189 g Sbst. (aus wässriger Lösung gefällt): 0.1229 g BaSO_4 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}, \text{SO}_4\text{H}_2$. Ber. SO_4H_2 23.67. Gef. SO_4H_2 23.62.

Ein Pikrat der Base fällt in feinen, hochroten Krystallaggregaten beim Vermischen kalt gesättigter alkoholischer Lösungen der Base und von Pikrinsäure. Aus 96-prozentigem Alkohol krystallisiert es in gelbroten, mikroskopischen Prismen, aus siedendem Toluol, von dem es in der Kälte kaum gelöst wird, in hochroten Nadeln, Schmp. 227° .

0.1586 g Sbst.: 0.3377 g CO_2 , 0.0636 g H_2O . — 0.1060 g Sbst.: 12.0 ccm N (15° , 752.9 mm).

$C_{21}H_{20}N_2O \cdot C_6H_5N_3O_7$. Ber. C 59.45, H 4.22, N 12.84.

Gef. » 59.96, » 4.60, » 12.91.

Auch mit 1 Mol. Phenyl-*iso*-cyanat gibt die Base eine Verbindung, wenn man ihre benzolische Lösung mit einer ebensolchen des gleichen Gewichts (also eines großen Überschusses) von Isocyanat vermischt. Dann entsteht eine sich rasch vermehrende Ausscheidung von blaßgelblichen Aggregaten feiner Nadelchen, die abgesaugt und einmal aus Äthyl-, einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert, weiße Rosetten und Krusten bildet, die bei 188° unter Zersetzung schmelzen.

0.1881 g Sbst.: 0.5310 g CO₂, 0.1083 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 12.77 ccm N (23°, 762.3 mm).

$C_{21}H_{20}N_2O, C_7H_5NO$. Ber. C 77.24, H 5.75, N 9.65.

Gef. » 77.08, » 6.34, » 9.27.

Versuche, die Base zu acetylieren oder zu methylieren, schlugen fehl; ebenso blieb Hydroxylamin ohne jede Einwirkung.

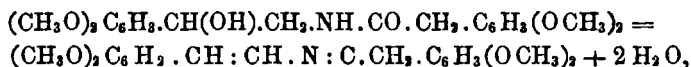
Während das isomere Chinononimid durch Einwirkung von nascentem Wasserstoff leicht entfärbt, dann aber durch den Sauerstoff der Luft alsbald wieder regeneriert wird, verschwindet die gelbe Farbe einer alkoholischen Lösung der Phenoxazinbase erst nach längerem Kochen mit Zink oder Zinn und Säure, ist dann aber durch Oxydation nicht wieder herstellbar. Es tritt also völlige Zersetzung der Base ein, als deren Endprodukt in allen Fällen *p*-Toluidin auftrat, während es trotz zahlreicher Versuche nicht gelang, ein Zwischenprodukt der Reduktion in wesentlicher Menge zu fassen.

Charlottenburg, Laboratorium für organische Chemie der Königl. Technischen Hochschule.

380. Amé Pictet und Alfons Gams: Über eine neue Methode zur synthetischen Darstellung der Isochinolinbasen.

(Eingegangen am 30. Juli 1910.)

Im Anschluß an unsere Synthese des Papaverins¹⁾, welche, der Hauptreaktion nach, auf dem Anhydrieren des Homoveratryl-homoveratrylamins (tetramethoxylierten Phenacetyl-amino-methyl-phenylcarbinols) mittels Phosphorpentoxyd gemäß folgender Gleichung beruht:



¹⁾ Diese Berichte 42, 2943 [1909].