

Die zweite Hälfte versetzten wir mit der berechneten Menge Anilin und erhielten so unter lebhafter Reaktion β -Piperonyl-propionsäure-anilid, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Ligroin, heißem Wasser und Äther. Es krystallisiert in weißen, seidenglänzenden Nadelchen und schmilzt bei 122—123°.

0.1167 g Sbst.: 0.3066 g CO₂, 0.0593 g H₂O.

C₁₆H₁₅O₃N. Ber. C 71.35, H 5.62.

Gef. » 71.65, » 5.69.

215. A. Windaus und L. Hermanns: Untersuchungen über Emetin. I.

[Aus dem Institut für angewandte medizinische Chemie in Innsbruck.]

(Eingegangen am 25. April 1914.)

Die Alkaloide der Brechwurzel haben seit den glänzenden Erfolgen, die mit Emetin bei Amöben-Dysenterie erzielt worden sind, erneutes Interesse gewonnen¹⁾. Wir haben darum einige Versuche begonnen, um die Konstitution der Ipecacuanha-Alkaloide aufzuklären und uns zunächst mit dem Emetin, dem die Formel C₁₅H₂₁O₃N oder C₃₀H₄₂O₄N₂ zukommt, beschäftigt.

Bei energischer Oxydation des Emetins mit Kaliumpermanganat erhält man leicht zwei krystallisierte Abbauprodukte, die als *m*-Hemipinsäure (I) und *m*-Hemipin-imid (II) identifiziert wurden.



Dadurch ist das Vorhandensein eines disubstituierten Dimethoxy-benzol-Rings im Emetin nachgewiesen. Wenn man ferner in Betracht zieht, daß gerade bei der Oxydation von Isochinolin-Derivaten neben den entsprechenden Phthalsäuren auch deren Imide entstehen, wird man es für wahrscheinlich halten, daß das Emetin ebenso wie das Papyrin einen Dimethoxy-isochinolin-Ring enthält.

Das zu den Versuchen verwandte Emetin haben wir uns teils aus der Wurzel der Rio-Ipecacuanha, teils aus dem Emetinum purum der Firma E. Merck dargestellt. Zur Entfernung des Cephaelins aus dem Roh-Emetin haben wir die ätherische Lösung der Base mit 5-proz. Kalilauge ausgeschüttelt und nach dem Trocknen des Äthers das Emetin mit Salzsäuregas als Emetin-hydrochlorid ausgefällt.

¹⁾ S. Mercks Jahresbericht 1913, 230. Die vorliegende chemische Literatur soll in einer späteren Arbeit besprochen werden.

15 g des so erhaltenen Emetin-hydrochlorids wurden in Wasser gelöst und in eine auf dem Wasserbad erhitze 4-proz. Lösung von Kaliumpermanganat eintropfen gelassen; dann wurden noch so lange weitere Mengen Kaliumpermanganat-Lösung hinzugefügt, bis die violette Farbe auch nach 15 Minuten dauerndem Erhitzen bestehen blieb. Nach Zersetzung des in geringem Überschuß vorhandenen Kaliumpermanganats wurde der ausgeschiedene Braunstein abgesaugt, gründlich mit heißem Wasser ausgewaschen und die Lösung nebst der Waschlüssigkeit auf ein kleines Volum eingedampft; schließlich wurde mit Salzsäure angesäuert, und das organische Material durch häufiges Ausschütteln zunächst mit Äther und dann mit Essigester aus der wäßrigen Lösung extrahiert.

Der Äther-Extrakt hinterließ beim Eintrocknen eine krystallinische Masse, die aus wenig Wasser unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert wurde. Man erhält so farblose, kleine Nadeln, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 179—185° schmelzen. Ausbeute 3.5 g.

5.005 mg Sbst.: 9.685 mg CO₂, 1.97 mg H₂O. (Mikroanalyse nach Pregl.)
 C₁₀H₁₀O₆. Ber. C 53.08, H 4.46.
 Gef. » 52.79, » 4.40.

Die Säure aus Emetin zeigt also dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung wie die *m*-Hemipinsäure. Da indessen die Hemipinsäure der *m* Hemipinsäure sehr ähnlich ist, haben wir zur sicheren Identifizierung noch einige Derivate dargestellt.

Das Anhydrid wurde durch Sublimation der Säure bereitet; es bildet lange, farblose Nadeln, die sich nicht in Wasser lösen und wie *m*-Hemipinsäure-anhydrid bei 175° schmelzen; Hemipinsäure-anhydrid schmilzt schon bei 167°.

2.674 mg Sbst.: 5.675 mg CO₂, 0.93 mg H₂O. (Mikroanalyse nach Pregl.)
 C₁₀H₈O₅. Ber. C 57.67, H 3.88.
 Gef. » 57.88, » 3.89.

Sehr geeignet zur Unterscheidung der beiden Säuren sind die Äthylimide, von welchen das der Hemipinsäure bei 96—98°, dasjenige der *m*-Hemipinsäure bei 227—230° schmilzt.

Wir haben darum das Äthylimid unserer Säure nach der Angabe von Goldschmiedt¹⁾ dargestellt, und zur Reinigung im Vakuum sublimiert. Wir erhielten so kleine, weiße Nadeln vom Schmp. 227°.

5.986 mg Sbst.: 0.319 ccm N (18°, 717 mm). (Mikroanalyse nach Pregl.)
 C₁₂H₁₃O₄N. Ber. N 5.96. Gef. N 5.90.

Hierdurch ist die Identität der Säure aus Emetin mit der *m*-Hemipinsäure sicher gestellt. Aus Cephaelin haben wir keine *m*-Hemipinsäure erhalten.

¹⁾ M. 9, 775 [1883].

Der Essigester-Extrakt der Oxydationsprodukte wurde nach dem Eintrocknen der Sublimation unterworfen; bei 11 mm Druck gingen oberhalb 230° kleine Mengen feiner Nadelchen über, die in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich waren. Aus heißem Eisessig umkrystallisiert, schmolzen sie bei 318—320°. Durch Kochen mit Kalilauge wurden sie in Ammoniak und *m*-hemipinsaures Kalium zerlegt. Auch die Analyse bestätigte, daß es sich um *m*-Hemipinimid handelte, das mit dem sog. *Hemipin-isoimid* von Goldschmiedt¹⁾ identisch ist.

4.567 mg Sbst.: 0.279 ccm N (17°, 736 mm). — 5.092 mg Sbst.: 0.311 ccm N (17°, 737 mm).

$C_{10}H_9O_4N$. Ber. N 6.77. Gef. N 6.96, 6.97.

216. Rudolf Pummerer und Fritz Frankfurter: Über ein neues organisches Radikal²⁾.

I. Mitteilung über die Oxydation der Phenole.

[Aus dem Labor. der Kgl. Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. April 1914.)

Theoretischer Teil.

Einleitung.

Die Oxydation der einwertigen Phenole mit Mitteln wie Silberoxyd oder Ferricyankalium, sollte in erster Linie zu den noch unbekanntem, valenzchemisch sicher sehr interessanten aromatischen Peroxyden führen. Es ist erstaunlich, wie wenig man noch über die Vorgänge bei der Oxydation der Phenole weiß. Der einzige Reaktionsverlauf, der in einer größeren Zahl von Fällen festgestellt wurde, ist die Verknüpfung zweier Benzolkerne unter Bildung von Biphenyl- oder Binaphthyl-Derivaten, z. B. die Bildung von Coerulignon aus Pyrogallol-dimethyläther, von β -Binaphthol aus β -Naphthol, die Entstehung des blauen, indigoiden Produktes aus α -Naphtho-hydrochinon-monomethyläther und dergleichen. Gerade für die einfachsten Phenole ist aber der Verlauf der Oxydation unbekannt, ja es ist unwahr-

¹⁾ M. 8, 512 [1887] und 9, 359 [1888].

²⁾ Über dieses Thema wurde bereits in einem Vortrage auf der 58. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien berichtet. Vergl. Referat in der Ch. Z. 1913, Nr. 115, S. 1158. Inzwischen ist eine Arbeit von L. Kalb und J. Bayer über einen verwandten Gegenstand erschienen. B. 46, 3879 [1913].