

Neben dem Tetraphenyl-butin entstanden bei der Oxydation noch Diphenyl-essigsäure und Benzophenon.

2. Elektrochemische Reduktion des 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-dichlor-butens.

Die Reduktion wurde an einer Bleikathode in dem bei der Reduktion des Tetraphenyl-tetrachlor-butans beschriebenen Apparate¹⁾ vorgenommen. Die Kathodenflüssigkeit bestand aus einer heißen Lösung von 4.2 g Tetraphenyl dichlor-buten in 120—130 ccm Alkohol und 5 ccm konz. Schwefelsäure, die Anodenflüssigkeit aus verd. Schwefelsäure. Bei einer Spannung von 8 Volt und einer Stromstärke von 1.5 Amp. wurden dem Katholyten statt 32 Amp. Minuten 300 Amp.-Minuten zugeführt. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der noch heiße Katholyt filtriert, etwas Alkohol abdestilliert und abgekühlt. Es schieden sich farblose Nadeln vom Schmp. 106—110° ab, die sich als unverändertes Tetraphenyl-dichlor-buten (Gemisch beider Stereoisomeren) erwiesen. Beim Kochen mit alkoholischem Natriumhydroxyd lieferten sie Tetraphenyl-butatrien und Kochsalz. Auch die von den ausgeschiedenen Krystallen abgesaugte Mutterlauge enthält nur unverändertes Tetraphenyl-dichlor-buten. Eine Reduktion war also nicht eingetreten.

Gießen, Chem. Laboratorium der Landes-Universität.

225. Wilhelm Schneider und Otto Böger: Reduktion des Coralyns zu Dihydro-coralyn und α -Coralynin.

[Mitteilung aus d. I. Chemischen Anstalt d. Universität Jena.]

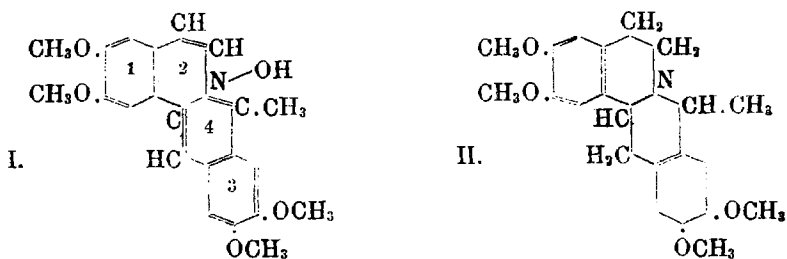
(Eingegangen am 24. Mai 1921.)

Das Coralyn, jene quartäre Base, die man in Form ihres Sulfoacetats als Kondensationsprodukt aus Papaverin und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Sulfo-essigsäure erhält, ist, wie vor kurzem gezeigt wurde, als ein Hexadehydro-coralynin (I) anzusehen²⁾. Trifft diese Auffassung zu, so war zu erwarten, daß man durch Reduktion des Coralyns zum Coralynin von Pictet (II.)³⁾, sei es zur α - oder β -Form, sei es zu einem Gemisch der beiden stereoisomeren Formen dieser tertiären Base, gelangen würde.

¹⁾ s. S. 1999 dieses Heftes.

²⁾ Vergl. Schneider und Schröter, B. 53, 1459 [1920].

³⁾ B. 46, 2688 [1913].



Das ist in der Tat der Fall und zwar liefert merkwürdigerweise die Reduktion des Coralyns mit Zink und Schwefelsäure in der essigsauren Lösung des Sulfo-acetats nur α -Coralydin als Endprodukt der Reaktion. Die Eigenschaften und Schmelzpunkte der freien Base, die durch Aufnahme von 6 Wasserstoffatomen aus dem Coralyn entsteht, ebenso wie die mehrerer ihrer Salze stimmten mit den Angaben von Pictet für sein α -Coralydin¹⁾ sehr gut überein; dagegen zeigten sich gewisse Abweichungen in den Schmelzpunkten einiger anderer Salze. Trotzdem kann die Identität beider Verbindungen als sicher gelten, zumal das Reduktionsprodukt aus Coralyn beim Erhitzen mit Jod in alkoholischer Lösung ein Jodid lieferte, das den gleichen Schmelzpunkt besaß wie das Jodid des von Pictet aus dem Coralyn auf gleichem Wege gewonnenen Dehydro-coralydins (III.). Damit dürfte ein weiterer wünschenswerter Beweis für die Konstitution des Coralyns beigebracht sein.

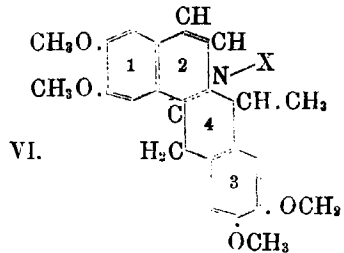
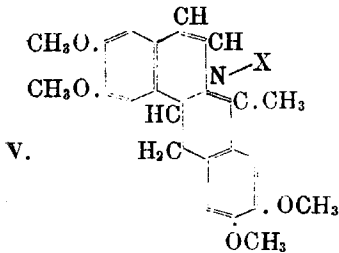
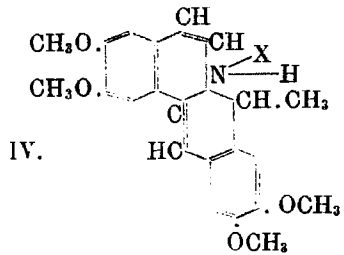
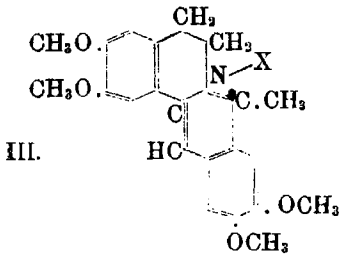
Die Reduktion des Coralyns führt jedoch nicht in direkter Reaktion zum α -Coralydin, sondern über eine als Zwischenprodukt zunächst auftretende Dihydroverbindung hinweg. Je nach den Reaktionsbedingungen, insbesondere je nachdem, ob das Zink in gröberer oder feinerer Verteilung angewandt wird, erhält man Gemische von beiden Reduktionsprodukten, in denen entweder die dihydrierte oder die hexahydrierte Verbindung an Menge vorwiegt. Trotzdem die Reduktion stets bis zum fast völligen Verschwinden der gelben Farbe der Coralynsalz-Lösung fortgeführt wurde, war darin keine Gewähr für die Vollständigkeit der Hydrierung zu sehen, da nicht nur das α -Coralydin, sondern auch die Salze des Dihydro-coralyns in ganz reinem Zustande farblos sind.

Fällt man die Reduktionsflüssigkeiten verschiedener Versuche durch Zusatz von Jodkalium, so erhält man nahezu farblose Jodide von je nach dem Reaktionsverlauf wechselnden Schmelzpunkten, die sich durch Umkrystallisieren nicht in die beiden Bestandteile zerlegen

¹⁾ B. 46, 2693 [1913].

lassen. Erst durch Überführung in die Chloride ist es möglich geworden, die Reduktionsprodukte von einander zu trennen. Ein Trennungsprozeß, der durch dabei stattfindende Nebenreaktionen erschwert wird, welche es zugleich bedingen, daß das Dihydro-coralynchlorid ebenso wie das aus ihm regenerierte zugehörige Jodid gelblich gefärbt erscheinen. Diese dann den Dihydro-coralynsalzen hartnäckig anhaftende Färbung ist auf sehr geringe Beimengungen von Oxydationsprodukten, die durch Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die wäßrige Chloridlösung entstehen, zurückzuführen und durch nachfolgende Behandlung mit Reduktionsmitteln nicht wieder zu beseitigen.

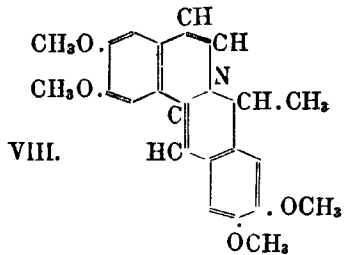
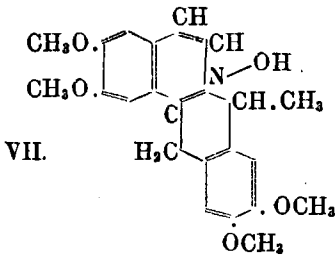
Alkalien, ja auch Ammoniak zersetzen die Dihydro-coralynsalze unter Abscheidung der freien Base. Sie ist auffallenderweise intensiv gelb gefärbt, liefert aber nach sofortiger Reinigung durch Krystallisation wieder ein fast reinweißes Jodid. Demnach dürfte dem freien Dihydro-coralyn eine andere Konstitution zukommen als seinen Salzen. Für die Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff durch das Coralyn-Molekül kommen vier Möglichkeiten in Frage, die durch die nachstehenden Formeln III.—VI. wiederzugeben sind:



Von diesen Formeln scheidet III. aus, da sie den Salzen des Dehydro-coralydins entspricht, mit welchen die Dihydro-coralynsalze isomer sind. Die Formeln IV. und V. sind unwahrscheinlich; denn es ist kaum anzunehmen, daß ihnen entsprechende Verbindungen, die stark ungesättigten Charakter aufweisen müßten, bei der ziemlich lange dauernden Reduktion der weiteren Hydrierung entgehen sollten.

Sie würden beide keine zwanglose Erklärung für die Beziehung der ungefärbten Salze zur stark gelben freien Dihydro base ermöglichen. Am besten wird wohl die Konstitution der Dihydro-coralynsalze durch die Formel VI. wiedergegeben. Sie geht durch 1.4-Addition der beiden Wasserstoffe im Ring 4 aus der Formel I. hervor, wobei eine Aufhebung des als Chromophor wirkenden, chinoidartigen Systems von Doppelbindungen in den Ringen 2 und 4 des Coralyn-Moleküls erfolgt. Danach sind die Dihydro-coralynhalogenide als eine Art (innerer) Papaverin-halogenalkylate anzusehen, von denen von vornherein zu erwarten ist, daß ihre aus ihnen freigemachte Base sich in eine gefärbte Pseudobase vom Typus der *N* Alkyl-isopapaverinbasen¹⁾ umlagert.

Während die hypothetische, den Dihydro-coralynsalzen zugrunde liegende quartäre Base nach VII. zu formulieren wäre, ist für das freie, gelbe Dihydro-coralyn die Konstitution VIII. anzunehmen.



Mit dieser Auffassung des freien Dihydro-coralyns als einer Base vom Typus der Isopapaverinbasen stimmt einerseits überein, daß sie mit Säuren die ursprünglichen, fast farblosen Salze von der Konstitution VI. zurückbildet, andererseits ihre außerordentliche Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff. Hierbei verwandelt sie sich in ein orange gefärbtes Oxydationsprodukt, dessen Natur bisher noch nicht restlos aufgeklärt werden konnte.

Versuche.

Kocht man das Coralyn-sulfoacetat mit Zink und Schwefelsäure in Gegenwart von Eisessig, so erfolgt nach einigen Stunden nahezu völlige Entfärbung der zuvor intensiv gelben, grün fluoreszierenden Lösung. Die entfärbte Reduktionsflüssigkeit enthält im allgemeinen ein Gemenge von dihydriertem und hexahydriertem Coralyn, von denen je nach dem Verteilungsgrade des angewandten Zinks und je nach der Dauer, welche die Reaktion bis zur Entfärbung

¹⁾ B. 37, 520, 3401, 3809 [1904]; 38, 1739 [1905].

der Lösung beanspruchte, das eine oder das andere der Reduktionsprodukte vorherrscht. Durch Zusatz von Jodkalium-Lösung wird ein entsprechendes Gemenge von schwerlöslichen, farblosen Jodiden krystallisiert abgeschieden, dessen Schmelzpunkt je nach dem Verlauf der Reduktion zwischen 226° und 242° schwankend gefunden wurde. Eine Trennung der beiden Jodide aus dem Rohjodid mittels Krystallisation aus heißem Wasser erwies sich als unmöglich; der Schmelzpunkt des betreffenden Rohjodids änderte sich dabei nicht. Erst nach Ersatz des Jods durch Chlor durch Behandlung des Rohjodids mit geschlämmtem Chlorsilber in salzsaurer Lösung ließ sich die Zerlegung des Gemisches in die Chloride der beiden Reduktionsprodukte durchführen.

Nachdem eine Reihe orientierender Vorversuche über die Natur des Reduktionsgemisches und über den einzuschlagenden Weg zur Reindarstellung der entstandenen Verbindungen Klarheit gebracht hatte¹⁾, wurden die nachstehend beschriebenen Reduktionsverfahren ausgearbeitet. Zur Darstellung eines Rohproduktes, das im wesentlichen nur das dihydrierte Jodid enthält; empfiehlt sich die Verwendung gröberer granulierten Zinks und kurze Reduktionsdauer. Ein Jodid, das reich an hexahydrirtem Produkt ist, erhält man bei Reduktion mit feinsten Zinkspänen (nicht Zinkstaub) und bei längerem, etwa 24 Stdn. fortgesetztem Kochen.

I. Reduktion des Coralyns zum Hexahydro-coralyn (α -Coralysin).

Hydrochlorid, $C_{22}H_{28}O_4NCl + 6H_2O$: 13.5 g Coralyn-sulfacetat (erhalten aus 10 g Papaverin) werden in 700 ccm Schwefelsäure von 10 % unter Zugabe von 280 ccm Eisessig heiß gelöst, feinste Zinkspäne (Feilspäne) hinzugefügt und die Mischung am Rückflußkühler unter öfterem Zugeben neuen Zinks und neuer Schwefelsäure etwa 24 Stdn. gekocht. Hiernach ist die Lösung absolut farblos geworden. Sie wird abgekühlt, die Säure mit verd. Lauge nahezu neutralisiert, filtriert und mit einer heißen Auflösung von 10 g Jodkalium in 300 ccm Wasser versetzt. Die beim Erkalten sich abscheidende, sehr helle Krystallisation des Rohjodids wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zusammen mit 10 g gefälltem Chlorsilber in 300 ccm Wasser, dem 20 ccm 20-proz. Salzsäure zugesetzt sind, in einem Kolben unter Einleiten eines Stromes von Kohlendioxyd mehrere Stunden gekocht. Jetzt wird vom Jodsilber abfiltriert und dieses heiß nachgewaschen. Aus dem Filtrat krystallisiert beim Er-

¹⁾ Eine ausführlichere Beschreibung der ziemlich mühevollen Vorarbeiten findet sich in der Dissertation von O. Böger: Über die Reduktion des Coralyns, (Jena 1920).

kalten ein Teil des Chlorids aus, von dem zwei weitere Krystallisationen durch Einengen der Mutterlauge erhalten werden. Das Salz wird im Vakuum getrocknet, durch zweimaliges Auskochen mit starkem Alkohol von beigemengtem Dihydro-coralynchlorid befreit und darauf in heißem Wasser gelöst. Zu der filtrierten Lösung wird etwas Salzsäure gegeben, wonach das α -Coralysin-hydrochlorid in rein weißen, radial zu Büscheln angeordneten, sehr feinen, langen Stäbchen auskrystallisiert. Ausbeute 9.1 g neben 1.7 g Dihydro-coralynchlorid (Isolierung des letzteren siehe später). Das Salz schmilzt bei 255° (nach Pictet 254°).

Es enthält lufttrocken 21.7 % Krystallwasser entsprechend 6 Mol. H_2O (ber. H_2O 21.0 %). Im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt, halten die Krystalle davon 8.2 %, d. h. genau entsprechend 2 Mol. Wasser fest. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1919 g Sbst.: 0.4595 g CO_2 , 0.1217 g H_2O . — 0.1962 g Sbst.: 0.4670 g CO_2 , 0.1215 g H_2O . — 0.2081 g Sbst.: 0.4935 g CO_2 , 0.1285 g H_2O . — 0.2712 g Sbst.: 0.0963 g AgCl.

$C_{22}H_{28}O_4.NCl$. Ber. C 65.07, H 6.69, Cl 8.74.
Gef. > 65.31, 64.92, 64.68, > 7.10, 6.93, 6.92, > 8.78.

Ein dem β -Coralysin-Hydrochlorid entsprechendes isomeres Salz konnte unter den Reduktionsprodukten nicht aufgefunden werden.

Das α -Coralysin-Hydrojodid (von Pictet nicht beschrieben) wird aus dem Hydrochlorid mit Jodkalium in reinem Zustande gewonnen und bildet aus heißem Wasser voluminöse, farblose Flocken, die aus feinsten, beiderseits zugespitzten Nadelchen bestehen. Es schmilzt bei 242—243°.

Zum Vergleich mit den Angaben von Pictet wurden noch die nachstehenden Salze aus dem Hydrochlorid bereitet und dabei in den Schmelzpunkten einige Abweichungen festgestellt.

Nitrat: Aus der kalten Chloridlösung mit stark verdünnter Salpetersäure, feine farblose, beiderseits zugespitzte Nadelchen. Im Exsiccator oder bei 100° getrocknet, sintert das Salz von 125° an, gibt bei etwa 150° Gasblasen ab und schmilzt unscharf unter Zersetzung bei 240—245°. (Pictet: 242°).

Chlorplatinat: Gelbes Pulver aus verd. Salzsäure oder Methylalkohol. Zersetzt sich bei 230° (Pictet: 246—247°).

Chloraurat: Rotes Krystallpulver aus Salzsäure oder Methylalkohol. Schmilzt bei 139° (Pictet: 154°).

Pikrat: Große gelbe Nadeln aus verd. Alkohol. Schmp. 139—140°. (Pictet: 134°).

Hexahydro-coralyn (α -Coralysin), $C_{22}H_{27}O_4.N$.

Eine heiße Lösung des Chlorids wird mit Ammoniak gefällt und die farblos und krystallinisch abgeschiedene Base aus Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet schöne, große, glänzende Blättchen

von achteckigem Umriß entsprechend Rhomben, deren spitzwinklige Ecken durch parallel zur kurzen Diagonale laufende kurze Kanten abgeschnitten erscheinen. Der Schmelzpunkt wurde in vollkommener Übereinstimmung mit Pictet zu 148° gefunden. Auch die Grünfärbung beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entspricht den Angaben von Pictet. In Äther und Chloroform löst sich die Verbindung leicht.

0.2474 g Sbst.: 0.6469 g CO_2 , 0.1646 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 71.50, H 7.37.

Gef. » 71.31, » 7.45.

Dehydro-coralydin aus Hexahydro-coralyn (α -Coralydin).

0.4 g der Base wurden mit 20 ccm Alkohol und 0.8 g Jod im Einschlußrohr 3 Stdn. im Dampfbade erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit, mit Natriumbicarbonat und schwefliger Säure behandelt, lieferte ein gelbes Salz, das bei 264.5° (Pictet: 264°) schmolz und alle Eigenschaften des Dehydro-coralydinjodids von Pictet besaß.

II. Reduktion des Coralyns zum Dihydro-coralyn.

5 g Coralyn-sulfoacetat werden in 250 ccm Schwefelsäure von 10 % und 100 ccm Eisessig kochend gelöst und unter Zugabe von granuliertem Zink am Rückflußkühler gekocht, bis der Schaum über der Flüssigkeit farblos geworden ist, was nach etwa 3 Stdn. eintritt. Die Fluorescenz der Flüssigkeit ist dann verschwunden, und sie selbst ist nur noch sehr schwach gelblich bis grünlich gefärbt. Sie wird rasch abgekühlt und unter Kühlung ihre Säure mit verd. Natronlauge nahezu abgestumpft. Darauf wird filtriert und das Filtrat mit einer heißen Lösung von 3 g Jodkalium in 200 ccm Wasser versetzt. Die beim Erkalten abgeschiedenen, fast weißen Flocken werden isoliert, gewaschen und aus 600 ccm heißem, mit etwas Jodkalium und Salzsäure versetztem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute etwa 4 g. Das so gewonnene Rohjodid schmilzt bei 236° und wird zur weiteren Reinigung in das Chlorid umgewandelt.

Dihydro-coralynchlorid, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NCl} + 6\text{H}_2\text{O}$.

4 g des Rohjodids werden mit 3 g gefällten Chlorsilbers in 100 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm 20-proz. Salzsäure im Kohlensäure-Strome eben bis zum Sieden erhitzt. Nach 2 Stdn. wird heiß filtriert und das Jodsilber mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser nachgewaschen. Eine geringe, manchmal mit durchlaufende Trübung ist unbeachtlich, da ohnedies etwas Halogensilber in der Salzsäure gelöst bleibt und beim Umkrystallisieren später entfernt wird. Nach Abkühlung des Filtrats und Anreiben erfolgt Krystallisation. Aus

der Mutterlauge erhält man nach Einengen eine zweite. Das Rohprodukt wird in wenig heißem Wasser gelöst, die Lösung zum Absitzen von ungelöst bleibendem Halogensilber in der Wärme digeriert, dann filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Beim Erkalten scheidet sich das Dihydro-coralynchlorid in schönen, seidglänzenden, in frischem Zustande nur hellgelb gefärbten Krystallaggregaten aus. Diese zeigen unter dem Mikroskop sehr charakteristische Formen: Vierzackige Sterne, deren Zacken sich aus vielen kleinen, nach den Spitzen zu immer kleiner werdenden, senkrecht zur Mittellinie der Zacken angeordneten Lanzetten zusammensetzen. Die Krystalle sind frisch wachsartig weich, so daß es schwer ist, sie zu zerreiben, backen aber beim Stehen an der Luft zu einem harten Kuchen zusammen. Die Ausbeute beträgt 4 g. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, beginnt das Salz bei 85° zu sintern, erweicht dann und schmilzt im Krystallwasser unscharf bei 95°; oberhalb 100° wird Wasserdampf abgegeben. Wasserfrei erhält man das Salz durch Lösen in etwas salzsäure-haltigem Alkohol und Fällen mit Äther. Es bildet dann ein feinkrystallinisches Pulver vom Schmp. 194°.

Das aus salzsäure-haltigem Wasser frisch abgeschiedene, eben lufttrockne Salz enthält nahezu 6 Mol. Krystallwasser, von dem es an der Luft leicht einen Teil unter Verwitterung abgibt. Das entwässerte Chlorid nimmt an der Luft allmählich wieder $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser auf.

0.2932 g Subst. gaben bei 100° im Vakuum 0.0592 g H₂O ab. — 0.2678 g Subst.: 0.0542 g H₂O. — 0.2614 g Subst.: 0.0534 g H₂O.

C₂₂H₂₄O₄NCl + 6H₂O. Ber. H₂O 21.2. Gef. H₂O 20.2, 20.2, 20.4.

0.2314 g entwässerte Subst. hatten an der Luft nach 24 Stdn. 0.0236 g, nach mehreren Wochen, nach erreichter Gewichtskonstanz insgesamt 0.0262 g Wasser wieder aufgenommen.

C₇₉H₂₄O₄NCl + 2½H₂O. Ber. H₂O 10.1. Gef. H₂O 10.2.

0.2006 g wasserfreie Subst.: 0.4806 g CO₂, 0.1032 g H₂O. — 0.2340 g Subst.: 0.5653 g CO₂, 0.1278 g H₂O. — 0.2136 g Subst.: 0.5150 g CO₂, 0.1192 g H₂O. — 0.2080 g Subst.: 0.4988 g CO₂, 0.1110 g H₂O. — 0.2822 g Subst.: 0.0974 g AgCl. — 0.2480 g Subst.: 0.0874 g AgCl.

C₇₉H₂₄O₄NCl.

Ber. C 65.74,

H 6.04,

Cl 8.83.

Gef. > 63.36, 65.90, 65.77, 65.40, > 5.76, 6.11, 6.25, 5.97, > 8.54, 8.72.

Wird das Chlorid aus säurefreiem Wasser umkrystallisiert, so erleidet es teilweise Hydrolyse, und man erhält ein Salz, das stets zu wenig Chlor und entsprechend einen höheren Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff aufweist. Diese hydrolytische Spaltung ist auch die Ursache dafür, daß bei längerem Kochen des Chlorids mit reinem Wasser es zum Teil unter starker Erhöhung seines Schmelzpunktes verändert wird, wobei, wie es scheint, Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs auf den hydrolytisch in Freiheit gesetzten Basenanteil eine Rolle spielt. (Siehe weiter unten bei der freien Base).

Aus dem vorstehend beschriebenen Chlorid wurden durch die üblichen Umsetzungsreaktionen die folgenden Salze des Dihydro coralyns zwecks Charakterisierung dargestellt.

Jodid: Hellgelbe (direkt aus der Reduktionslösung dargestellt, fast farblose), seideglänzende, zu weiten Büscheln verfilzte, feine, prismatische Stäbchen. Größere Einzelkrystalle haben rhombenförmigen Umriß. Schmp. 234°. Frei von Krystallwasser.

0.1546 g Sbst.: 0.0744 g AgJ.

$C_{22}H_{24}O_4N_2$. Ber. J 25.74. Gef. J 26.00.

Saures Sulfat: Aus verd. Schwefelsäure, mit Alkohol gewaschen, sehr feine, schwach gelbliche Krystalle. Enthalten 1 Mol. Krystallwasser. Schmp. 277°.

0.2500 g Sbst.: 0.0104 g H_2O (bei 100°) und 0.1290 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{24}O_6NS + H_2O$. Ber. H_2O 3.7, S 6.91.

Gef. » 4.2, » 7.39.

Nitrat: Aus Wasser rhombenförmige Blättchen, schmilzt oberhalb 85° im Krystallwasser und schwärzt sich bei höherem Erhitzen nach Abgabe des Wassers, um dann ohne Schmelzen zu verkohlen.

Chlorplatinat: Gelbes Pulver. Schwärzt sich oberhalb 150° und zersetzt sich bei 263°.

Chloraurat: Fahl braungelbes Pulver, schmilzt zwischen 110° und 115° unter Gasentbindung, erstarrt bei weiterem Erhitzen, schwärzt sich bei etwa 170° und zersetzt sich oberhalb 260°.

Pikrat: Derbe, gelbe, baumartig verzweigte Krystalle aus verd. Alkohol. Schmp. gegen 237°.

Dihydro-coralyn, $C_{22}H_{24}O_4N_2$.)

2 g Coralyn-sulfoacetat werden mit 100 ccm 10-proz. Schwefelsäure und 40 ccm Eisessig kochend gelöst und durch Zinkspäne reduziert, bis der Schaum nach 1—1½ Stdn. rein weiß geworden ist. Die nur einen schwachen gelblich-grünen Farbton anweisende Lösung wird dann abgekühlt, filtriert und mit verd. Natronlauge nahezu neutralisiert. Auf Zusatz von Ammoniak im Überschuß wird die intensiv gelb gefärbte Base gefällt, die rasch und scharf abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und sofort in schon vorher zum Sieden gebrachttem absol. Alkohol gelöst wird. Längeres Kochen ist dabei zu vermeiden. Beim Erkalten krystallisiert das Dihydro-coralyn in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 200° aus.

Die Base ist, frisch gefällt, in Äther löslich, beginnt aber nach kurzer Zeit aus dieser Lösung sich abzuscheiden. Die krystallisierte Substanz ist in

1) Die Darstellung und Untersuchung der freien Base ist von Hrn. Arnold Köhler ausgeführt und in seiner Dissertation: Zur Kenntnis des Coralyns (Jena 1920) ausführlicher behandelt.

Äther schwer löslich, löst sich aber leicht in heißem Alkohol und heißem Benzol.

0.2109 g Subst.: 0.5580 g CO₂, 0.1223 g H₂O.

C₂₂H₂₃O₄N. Ber. C 72.32, H 6.35.

Gef. » 72.15, » 6.48.

Fügt man zu Dihydro-coralyn etwas konz. Schwefelsäure, so löst sich die Base zunächst mit schwach blaugrüner Fluorescenz. Nach kurzer Zeit wird die Farbe der Lösung in der Kälte schwach rosa, beim Erwärmen rot.

Das aus der Base durch Erwärmen mit verd. Salzsäure dargestellte Chlorid war nur schwach grünstichig, im übrigen identisch mit dem zuvor beschriebenen, desgleichen das fast farblose, aus der Base gewonnene Jodid vom Schmp. 234°.

Die Fähigkeit des Dihydro-coralyns, d. h. also der Isobase, zur Wasseraufnahme und Umwandlung in die Ammoniumhydroxyd-Form ließ sich bei längerem Kochen der Base mit kohlen säure-freiem Wasser in Gegenwart von Phenol-phthalein an der auftretenden Rotfärbung erkennen. Beim Erkalten der Lösung verschwindet die rote Farbe ganz langsam wieder, d. h. die Ammoniumform lagert sich wieder in die Isobase um.

Das aus der Reduktionslösung mit Ammoniak frisch gefällte, feuchte Dihydro-coralyn ist gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich. Streicht man die gelbe Base, ehe man sie aus Alkohol krystallisiert, auf Tonteller, so verfärbt sie sich, von der Oberfläche beginnend, immer mehr und nimmt schließlich in der ganzen Masse eine fast rote Farbe an. Löst man die Substanz nach etwa 12 Stdn. in heißem Alkohol, so erhält man beim Erkalten feine, orange gefärbte, nadelförmige Krystalle einer Base vom Schmp. 241°. Das gleiche Produkt erhält man, wenn man die Ätherlösung des frisch gefällten Dihydro-coralyns stehen läßt, bis sich alle Base wieder als rotgelbes krystallinisches Pulver abgeschieden hat, und diese Abscheidung aus Alkohol umkrystallisiert. Die Analysen weisen für die Substanz vom Schmp. 241° auf ein Oxydationsprodukt des Dihydro-coralyns hin, dessen genauere Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist¹⁾.

Oxydation des Dihydro-coralyns durch alkoholische Jodlösung.

Im Anschluß an die Angaben von Pietet²⁾ wurden 0.5 g Dihydro-coralynchlorid mit 0.4 g Jod (entspr. nur 2 wegzuoxydierenden Wasserstoff-

¹⁾ Eingehendere Angaben über die bisher dabei erzielten Ergebnisse, die jedoch noch zu keiner vollen Aufklärung über die Natur des Oxydationsproduktes geführt haben, finden sich in der erwähnten Dissertation von Arnold Köhler.

²⁾ z. u. O.

atomen) und 20 cem Alkohol im Einschmelzrohr 3 Stdn. im Dampfbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit 2 g Jodkalium und überschüssiger Natriumbicarbonat-Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich schweflige Säure hinzugegeben. Der entstandene gelbe, flockige Niederschlag bestand, wie der hohe Schmp. 278° und der Schmeltpunkt der Mischprobe zeigte, aus Coralyn-jodid.

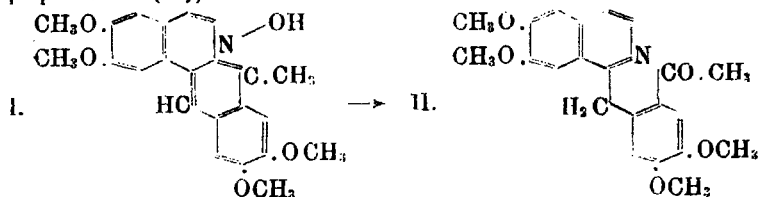
226. Wilhelm Schneider und Arnold Köhler:

N-Methyl-aceto-isopapaverin.

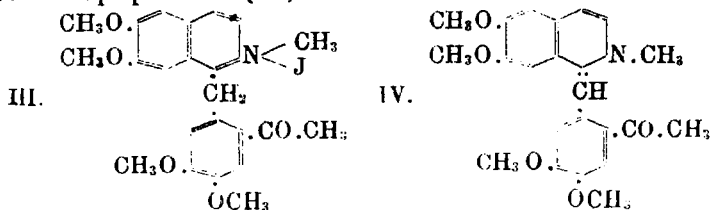
[Mitteilung aus d. I. Chemisch. Anstalt d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 24. Mai 1921.)

Die den Coralynsalzen zugrunde liegende quartäre Ammoniumbase (I.) lagert sich, wie Schneider und Schröter¹⁾ vor kurzem zeigten, beim Erhitzen ihrer alkalihaltigen, wäßrigen Lösung in eine Pseudobase von Keton-Charakter, in das Acetopapaverin (II.), um:



Nach dieser Auffassung des ψ -Coralyns als eines wahren Papaverin-Abkömmlings muß es möglich sein, aus seinem Jodmethylat (III.) durch Behandlung mit Alkalien eine Verbindung vom Typus der Deckerschen *N*-Alkyl-isopapaverinbasen²⁾ zu erhalten. Diese Erwartung trifft in der Tat zu: Aus der stark verdünnten wäßrigen Lösung des Jodmethylats scheidet Natronlauge eine im ersten Augenblick rote Fällung ab, deren Farbe aber sofort in Gelb umschlägt. Die gelbe Substanz krystallisiert leicht aus Alkohol, liefert ein Phenyl-hydrizon und gibt mit Jodwasserstoffsäure glatt das Jodmethylat zurück. Sie stellt das gesuchte *N*-Methyl-aceto-isopapaverin (IV.) dar.



¹⁾ B. 53, 1459 [1920]. ²⁾ B. 37, 520, 3401, 3809 [1904]; 38, 1739 [1905].
Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. LIV. 131