

atomen) und 20 cem Alkohol im Einsmelzrohr 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 Schmelzpunkt der Mischprobe zeigte, aus Coralyn-jodid.

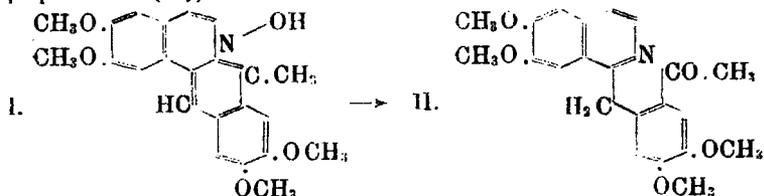
226. Wilhelm Schneider und Arnold Köhler:

N-Methyl-aceto-isopapaverin.

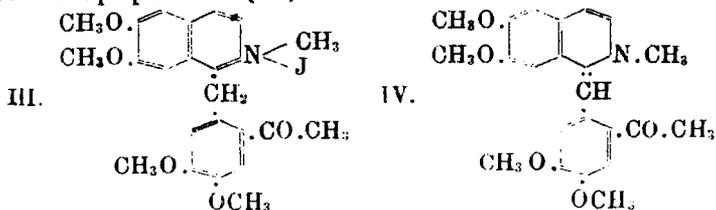
[Mitteilung aus d. I. Chemisch. Anstalt d. Universität Jena.]

(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

Die erwähnte, zuerst sich bildende rote Verbindung ist etwas haltbarer, wenn man die Fällung bei erhöhter Temperatur vornimmt; edoch ist sie auch dann noch sehr unbeständig und verwandelt sich beim Trocknen alsbald in die gelbe Base, so daß sie nicht in unverändertem Zustande zur Analyse zu bringen war. Vielleicht handelt es sich hier auch um ein chinhydron-artiges, den Pyranhydronen¹⁾ analog zusammengesetztes Additionsprodukt aus echter Ammoniumbase und Isopapaverinbase, das als unbeständiges Zwischenprodukt auftritt.

Versuche.

N-Methyl-aceto-isopapaverin, $C_{23}H_{25}O_5N$.

1 g Aceto-papaverin-Jodmethylat²⁾ werden in 160 ccm Wasser aufgelöst und mit Natronlauge (1:3) versetzt, bis keine weitere Fällung mehr erfolgt. Der zuerst, sofort nach Zugabe der Lauge erzeugte rote Niederschlag verwandelt sich beim Umschütteln rasch in eine gelbe Substanz. Sie wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Isopapaverinbase wird so in feinen, langen, radial bezw. büschelartig angeordneten Nadeln vom Schmp. 191° und in einer Ausbeute von 0.7 g erhalten. Sie ist schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform und kaltem Alkohol.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.2141 g Subst.: 0.5500 g CO₂, 0.1235 g H₂O. — 0.2257 g Subst.: 6.8 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{23}H_{25}O_5N$. Ber. C 69.87, H 6.37, N 3.54.

Gef. » 70.06, » 6.45, » 3.65.

Um das rote Zwischenprodukt zu isolieren, erhitzt man die erwähnte Jodmethylat-Lösung zuvor auf 60—70°, fällt mit Natronlauge, saugt rasch ab und wäscht mit heißem Wasser nach. Die so erhaltene rote Substanz färbt sich jedoch beim Trocknen auf dem Teller sehr bald schmutzig gelb und liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol dann wieder die Krystalle vom Schmp. 191°. Zur Rückverwandlung in das Jodmethylat löst man die Isobase in etwas überschwüssiger Salzsäure unter gelindem Erwärmen und versetzt mit Jodkalium. Nach kurzer Zeit scheidet sich in fast quantitativer Ausbeute das nur schwach gelblich gefärbte Aceto-papaverin-Jodmethylat vom Schmp. 219—220° aus.

¹⁾ Vergl. Wilhelm Schneider und Heinrich F. W. Meyer, B. 54, 1484 [1921].

²⁾ Schneider und Schröter, a. a. O.

Die Isobase besitzt nur in außerordentlich geringem Grade die Fähigkeit zur Umlagerung in die Ammoniumform. Erhitzt man eine Probe der in Wasser sehr schwer löslichen Verbindung mit kohlenstoffreiem Wasser in Gegenwart von Phenol-phthalein, so beobachtet man eine deutliche Rotfärbung, die beim Erkalten allmählich wieder verschwindet. Versuche, das *N*-Methyl-aceto-isopapaverin oxydativ aufzuspalten, verliefen ergebnislos, da die Verbindung im Gegensatz zu den von Decker untersuchten Alkyl-isopapaverinen gegen Luftsauerstoff in ihrer alkalischen Suspension sehr widerstandsfähig ist.

Zur Bereitung des Phenyl-hydrasons werden 0.5 g Isobase mit wenig Phenyl-hydrazin unter Erhitzen und Verreiben in Lösung gebracht. Auf Zusatz von etwas alkoholischer Natriumacetat-Lösung scheidet sich ein gelblicher krystallinischer Körper ab, der abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Er läßt sich aus Chloroform in langen, feinen Nadeln krystallisieren, die bei 236.5° schmelzen.

0.1383 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 733 mm).

$C_{29}H_{31}O_4N_2$. Ber. N 8.65. Gef. N 8.80.

227. Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche: Über die Beeinflussung der Wirksamkeit von Katalysatoren, IV. Mitteilung¹⁾: Fritz Zetzsche: Oxydative katalytische Dehydrierung von Alkoholen (II).

(Eingegangen am 26. Mai 1921.)

Als nach Auffindung des Nitrokörper Aminpaares eine bei Gegenwart von Kupfer und Sauerstoff geeignete Kombination gefunden war, mit der, wie berichtet, Benzylalkohol in Benzaldehyd verwandelt werden konnte, durfte die Verallgemeinerung der Reaktion angestrebt werden. Es war zu untersuchen, wie sich andere primäre, vor allem aliphatische sowie sekundäre und tertiäre Alkohole verhalten würden.

Als Beispiel eines sekundären Alkohols wurde das Benzhydrol, einer tertiären das Triphenyl-carbinol gewählt. Nach der Sabatierschen Dehydrierungsmethode²⁾ geht das Benzhydrol über Kupfer bei 350° in Benzophenon über, während es einer Angabe von Knövenagel und Heckel³⁾ zufolge bei 210° durch Kupfer zu 75 % in Dibenzhydriläther übergeführt wird. Nach dem von uns beschriebenen Verfahren erhielt man mittelst des Cu-Chinolin-Nitrokörperpaares bereits bei 165° fast quantitativ Benzophenon.

¹⁾ B. 54, 425, 638, 1092 [1921].

²⁾ Sabatier, La catalyse en chimie organique, 2. Aufl., 255/256.

³⁾ B. 36, 2816 [1903].