

zugreifen, 1. das Hydro-cinchonin, 2. das Hydro-cinchonidin, 3. ein stereoisomerer Alkohol vom Schmp. 126°, 4. ein stereoisomerer Alkohol vom Schmp. 106°.

Der Beweis für die Gleichheit der Struktur der beiden künstlichen Alkohole mit dem natürlichen Hydro-cinchonin und Hydro-cinchonidin wurde durch deren Rückverwandlung in das Hydro-cinchoninon, und zwar über das Hydro-cinchotoxin hinweg, erbracht¹⁾.

Diese Erörterungen über »Isomerie-Erscheinungen« fassen als eine allgemeine Einleitung das Theoretische einer Reihe von Experimentaluntersuchungen zusammen, deren erste die nachstehende bildet.

Diese Untersuchungen hätte ich nicht ohne die Unterstützung mit Ausgangsmaterial seitens der Vereinigten Chininfabriken vorm. Zimmer & Co. in Frankfurt a. M. durchführen können. Ich möchte daher auch an dieser Stelle den Vereinigten Chininfabriken, insbesondere Hrn. Direktor Dr. Albert Weller, herzlich danken.

66. Paul Rabe, Karl Kindler und Otto Wagner: Zur Kenntnis der China-Alkaloide, XXIV.: Über die Synthese vinylfreier Chinatoxine und Chinaketone.

[Mitteilung aus d. Chemischen Staatsinstitut d. Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 7. Januar 1922.)

In einer früheren Mitteilung²⁾ haben Rabe und Kindler den Aufbau der β -[4-Piperidyl]-propionsäure (I.), ausgehend vom 4-Methyl-pyridin des Steinkohlen-Teers, beschrieben und die Kondensation dieser Säure mit Cinchoninsäure und mit Chininsäure in Aussicht gestellt. Wir haben diese Kondensation durchgeführt und sind dabei zu Verbindungen gelangt, die mit den sog. Chinatoxinen sehr nahe verwandt sind und sich genau wie die Chinatoxine selbst in Derivate des Chinuclidins, des dem Chinin zugrunde liegenden bicyclischen Ringsystems, überführen lassen. Man kann demnach diese so synthetisierten Verbindungen als die einfachsten Vertreter der Chinatoxine und der Chinaketone auffassen. Wir bezeichnen sie unter Verwendung der in der voranstehenden Mitteilung gegebenen Nomenklatur und stellen die längeren, die Konstitution genau wiedergebenden Namen daneben.

¹⁾ Elisabeth Müller »Über Isomerie-Erscheinungen beim Hydro-cinchoninon«, Dissertat., Hamburg 1920.

²⁾ B. 52, 1842 [1919].

Bezeichnet man die Muttersubstanz des Chinins als Ruban und wählt die Bezifferung entsprechend dem Formelbilde II., so lassen sich die durchgeführten Reaktionen in folgender Weise ausdrücken.

Die Piperidyl-propionsäure muß für die Zwecke der Kondensation erst verestert und dann acyliert, am besten benzoiliert, werden. Der so gewonnene *N*-Benzoyl-piperidyl-propionsäure-ester (III.) vereinigt sich mit dem Cinchoninsäure-ester (IV.) zu dem β -Ketonsäure-ester (V.), in ähnlicher Weise, wie das früher bei der Kondensation des *N*-Benzoyl-homo-cincholoipon-esters mit dem Cinchoninsäure-ester beschrieben worden ist. Durch Entfernung des Carbäthoxyls und des Benzoyls entsteht ein Amino-keton (VI.), das sich von dem Chinotoxin (VII.), dem Umwandlungsprodukt des Chinins, nur durch den Mindergehalt der Vinyl- und der Methoxygruppe unterscheidet, demnach in weiterem Sinne zur Klasse der Chinatoxine gehört und der Synthese entsprechend als [β -(Piperidyl-4)-äthyl]-[chinonyl-4']-keton oder kürzer als Rubatoxanon zu bezeichnen ist. Gleich den Chinatoxinen zeigt es die Farbreaktionen mit Diazobenzol-sulfonsäure¹⁾ oder mit Nitro-thiophen-haltigem Nitro-benzol²⁾.

Das 9-Rubatoxanol-(9) liefert wie die bekannten Chinatoxine bei seiner Behandlung mit Brom in bromwasserstoffsaurer Lösung ein Brom-keton, nämlich 8-Brom-rubatoxanon-(9) (VIII.)³⁾.

Dieses bromierte Imino-keton läßt sich genau so wie die bekannten *C*-Brom-chinatoxine unter Herausnahme von Bromwasserstoff in ein Chinuclidin-Derivat, das Rubanon-(9) (IX.) verwandeln.

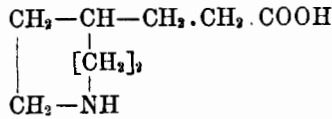
In entsprechender Weise erhält man aus *N*-Benzoyl-piperidyl-propionsäure-ester (I.) und Chininsäure-ester das 6'-Methoxy-rubatoxanon-(9) und daraus das 6'-Methoxy-rubanon-(9). Der Vergleich des so synthetisierten Methoxy-rubanon-(9) mit dem Chininon, einem Chinaketon, welches sowohl durch Oxydation des Chinins wie durch partielle Synthese aus dem Chinotoxin gewonnen werden kann, und das nach der neuen Nomenklatur als 6'-Methoxy-3-vinyl-rubanon-(9) zu bezeichnen ist, zeigt die volle Übereinstimmung dieser Ketone: beide Präparate sind schwach gefärbt; die Intensität

¹⁾ B. 27, 1280 [1894].

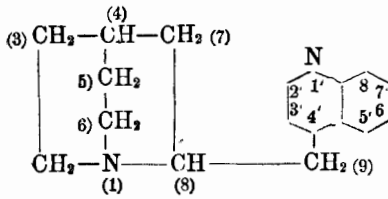
²⁾ B. 33, 3226 [1900].

³⁾ Für die Überführung der Chinatoxine in die Chinaketone stehen zwei Methoden zur Verfügung: Entweder über die *N*-Brom-toxine oder über die *C*-Brom-toxine hinweg. Der zweite Weg bietet in den früher studierten Fällen den Vorteil, daß man die *C*-Brom-toxine als gut krystallisierende Dibromhydrate erhält. In unserem Falle trifft das nicht zu. Es ist nachzuprüfen, ob der zweite Weg hier nicht bessere Resultate liefert.

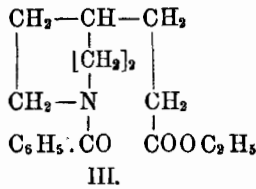
der Farbe nimmt zu beim Auflösen in Mineralsäuren oder beim Auflösen in wässrigen oder alkoholischen Laugen.



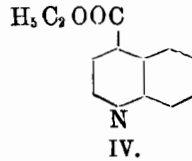
I.



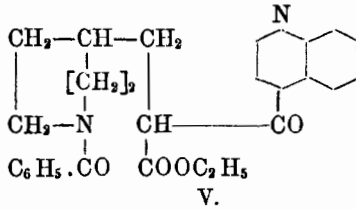
II.



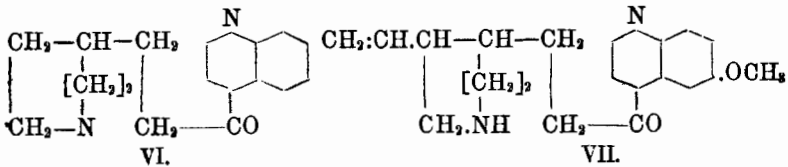
III.



IV.

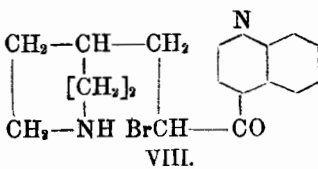


V.

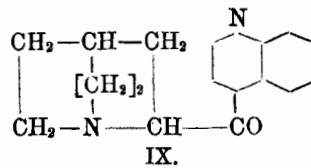


VI.

VII.



VIII.



IX.

Versuche.

Die Darstellung der β -[4-Piperidyl]-propionsäure aus 4-Picolin ist früher¹⁾ eingehend beschrieben worden. Indessen haben sich bei der Bereitung größerer Mengen Abweichungen von der Vorschrift als zweckmäßig erwiesen und zwar bei der Bereitung des 4-Chloral-picolins.

4-Chloral-picolin, $(C_5H_4N).CH_2.CH(OH).CCl_3$.

Für das Ausfraktionieren eines rohen Gemisches von Pyridinbasen ist das vorherige sorgfältige Trocknen über Ätzkali unbedingt notwendig, da sonst infolge des Wassergehaltes eine Siedepunktdepression eintritt. Verwandt wurde eine Fraktion vom Sdp. 140—148°. Man könnte daran denken, diese Fraktion in Unterfraktionen zu zerlegen. Aber bei den relativ kleinen Mengen und den uns zur Verfügung stehenden Apparaten zur fraktionierten Destillation brachte ein weiteres Zerlegen keinen Vorteil²⁾. Wir haben z. B. eine Fraktion von 140—150° durch zweimalige Destillation mit einem 10-Kugel-Aufsatz nach Le Bel-Henninger zerlegt in eine Fraktion vom Sdp. 140—143.5° und eine Fraktion vom Sdp. 143.5—146°. Aber beide gaben annähernd die gleichen Mengen an 4-Chloral-picolin. Die Einzelheiten wird die Dissertat. von O. Wagner bringen.

Es wurden schließlich auf einmal 360 g Picolin (Sdp. 140—148°), 320 g Chloral und 3 g Zinkchlorid verarbeitet. Die Kondensation wurde vorgenommen in einer etwa 1 l fassenden Bombe, bezogen von Dargatz, Hamburg, in der Form eines in allen Dimensionen stark vergrößerten Volhard-Rohres.

Die Aufarbeitung geschah im wesentlichen in der früher geschilderten Weise; nach der Entfernung des unverbrauchten Chlorals durch Einleiten von Wasserdampf in die salzsaure Lösung des Reaktionsproduktes und Entfernen der Tierkohle wurde das Filtrat in Eis gekühlt, mit Eisstücken (400 g) versetzt und unter starkem Durchschütteln und Äther-Zusatz³⁾ allmählich mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht⁴⁾. Durch Ausschütteln mit insgesamt 4 l Äther bekamen wir das ausgeschiedene schmierige Öl bis auf einen geringen Rest in Lösung — eine Operation, die Geduld verlangte, da sich schwer trennbare Emulsionen bildeten.

Bei der weiteren Verarbeitung wurden, nach dem Abtreiben des Äthers, auch noch die unveränderten Pyridin-Basen unter Anwendung von starkem Minderdruck und Benutzung eines Wasserbades größtenteils abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde in warmem Essigester

¹⁾ B. 52, 1846 [1919].

²⁾ Die Versuche sind in größerem Maßstabe mit gut wirkender Kolonne wieder aufgenommen.

³⁾ Vielleicht läßt sich mit Vorteil Essigester statt Äther verwenden.

⁴⁾ Besser wäre die Benutzung von kristallisierter Soda.

gelöst. Beim Erkalten schieden sich 70 g Rohprodukt vom Schmp. 160° (korr.) ab, die beim Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel 60 g analysenreines 4-Chloral-picolin vom angegebenen Schmp. 166° (korr.) lieferten.

In der ersten Essigester-Mutterlauge waren, wie es scheint, keine erheblichen Mengen dieses 4-Chloral-picolins enthalten; dagegen konnten noch Chloral-Kondensationsprodukte anderer Pyridin-Basen isoliert werden, nämlich das schon von Einhorn beschriebene 2-Chloral-picolin vom Schmp. 87—91°, ferner eine Chloral-Verbindung vom Schmp. 101.5° und endlich eine vom Schmp. 171°. Da die Untersuchung dieser beiden Chloral-Abkömmlinge noch aussteht, verweisen wir auf die später erscheinende Dissertation von O. Wagner.

β -[N-Benzoyl-piperidyl-4]-propionsäure-ester.

10 g Piperidyl-propionsäure-ester, in der 10—15-fachen Gewichtsmenge trocknen Äthers gelöst, und 16 g feingepulvertes Kaliumcarbonat wurden bei Feuchtigkeitsausschluß am Rührwerk auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. mit 8.6 g Benzoylchlorid, gelöst in der gleichen Menge Äther, tropfenweise versetzt. Nach 3-stündigem Turbinieren versetzten wir den Kolbeninhalt mit Eiswasser, trennten ab und befreiten die ätherische Lösung durch Schütteln mit verd. Natronlauge unter Zusatz von Eisstückchen von nicht umgesetztem Benzoylchlorid. Die mit Pottasche getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten des Äthers das verlangte Benzoylprodukt als dickes Öl in einer Ausbeute von 92%.

Der β -[N-Benzoyl-4-piperidyl]-propionsäure-ester, ein dickes, gelbes Öl, vom Sdp._s 240° ist geruchlos, von bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

0.2288 g Sbst.: 0.5903 g CO₂, 0.1656 g H₂O. — 0.1524 g Sbst.: 6.4 ccm N (15°, 748 mm).

C₁₇H₂₃NO₃ (289.28). Ber. C 70.55, H 8.01, N 4.84.

Gef. » 70.40, » 8.10, » 4.89.

Kondensation des β -[N-Benzoyl-piperidyl-4]-propionsäure-esters mit dem Cinchoninsäure-ester.

Je $\frac{1}{100}$ Mol. der beiden Ester, gelöst in wenig Benzol, wurden im Rundkolben mit etwas mehr (10%) als der äquimolekularen Menge in Benzol suspendierten Natriumäthylats $\frac{3}{2}$ Stdn. unter Turbinieren am Rückflußkühler auf 80—85° erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde der Kolbeninhalt mit Eiswasser versetzt, die alkalische Lösung bis zur Rötung von Lackmuspapier mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat hinterließ der

ätherische Auszug beim Eindunsten den β -Ketonsäure-ester (V.) als dickes, braunes, mit Krystallen durchsetztes Öl. Die benzolische Lösung kann man, nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat, im Vakuum einengen und noch einmal mit der entsprechenden Menge Natriumäthylat in Reaktion bringen. Die Gesamtausbeute belief sich auf 66% der Theorie.

Das hierbei verwendete Natriumäthylat war nach der Methode von Brühl und Biltz¹⁾ durch Einwirken von Alkohol auf zerstäubtes Natrium unter Turbinieren gewonnen worden.

Rubatoxonon-(9) ($[\beta$ -(Piperidyl-4)-äthyl]-
[chinolyl-4']-keton).

2 g β -Ketonsäure-ester wurden mit 20 g 17-proz. Salzsäure 4 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die gebildete Benzoesäure mit Äther entfernt, unter starkem Schütteln und tropfenweisem Zusatz von Natronlauge die Salzsäure bis zur schwach lackmus-sauren Reaktion abgestumpft, zur Entfernung unveränderter Ausgangsmaterialien und schmieriger Nebenprodukte ausgeäthert und schließlich das gebildete Rubatoxonon nach dem Übersättigen mit Alkali in Äther aufgenommen. Die mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Eindunsten 0.7 g des Chinatoxins, gleich einer Roh-Ausbeute von 56% d. Th.

Zur Reinigung wurde das Präparat in der für das monoacide Salz berechneten Menge *n*-Salzsäure gelöst, eine geringe Menge eines Öles, das infolge geringerer Basizität ungelöst blieb, durch Abfiltrieren beseitigt und das Rubatoxonon-(9) wie oben beschrieben wieder isoliert.

Das Rubatoxonon-(9) ist ein dickes, gelbes Öl von bitterem Geschmack. Es zeigt die Reaktionen der Cinchotoxine: 1. stark alkalische Reaktion; 2. kirschrote Färbung mit Diazobenzol-sulfonsäure; 3. Rotviolettfärbung mit Nitro-thiophen-haltigem Nitro-benzol.

Das Dichloroplatinat, bereitet aus 1 Mol. Base mit 1 Mol. H_2PtCl_6 , kommt aus Wasser in dunkelgelben Krystallen, die 2 Mol. Wasser enthalten. Das bei 100° im Vakuum getrocknete Salz zeigte bei 245° Schwärzung und schmolz bei 240–245° zusammen.

0.1008 g Sbst.: 0.0057 g H_2O . — 0.0909 g wasserfreie Sbst.: 0.0259 g Pt.
 $C_{17}H_{20}N_2O, H_2PtCl_6 + 2H_2O$ (744.30). Ber. H_2O 5.04. Gef. H_2O 5.65.
 $C_{17}H_{20}N_2O, H_2PtCl_6$ (678.27). Ber. Pt 28.78. Gef. Pt 28.49.

8-Brom-rubatoxonon-(9).

In eine Auflösung von 0.5 g Rubatoxonon in 1 g 48-proz. Bromwasserstoffsäure wurde bei der Siedetemperatur des Wassers die

¹⁾ B. 24, 649 [1891].

genau berechnete Menge Brom, gelöst in 48-proz. Bromwasserstoffsäure (nämlich 3.15 g einer Auflösung von 1 g Brom in 11 g der konz. Bromwasserstoffsäure), tropfenweise hinzugegeben. Ein dabei sich abscheidendes Öl ging beim Umrühren wieder in Lösung. Da das Dibromhydrat des Bromketons sehr schlecht krystallisierte und auch auf Zusatz von absol. Alkohol nicht ausfiel, wurde die Lösung im Vakuum-Exsiccator über Kali eingedunstet, wobei sich aus dem sirupösen Rückstand nach längerem Stehen gelbe Krystalle abschieden. Diese schmolzen bei 184° (korr.), lösten sich spielend leicht in Alkohol und zerflossen beim Liegen an der Luft. In ihnen dürfte das Dibromhydrat des 8-Brom-rubatoxanons-(9) vorliegen.

Rubanon-(9) ([Chinuclidyl-8]-[chinolyl-4']-keton).

Um den Chinuclidin-Ring zu schließen, wird das oben erhaltene sirupöse Dibromhydrat mit verd. Sodalösung versetzt und das gebildete Rubanon-(9) in Äther aufgenommen. Indessen erhält man gute Ausbeuten nur bei Innehaltung gewisser Versuchsbedingungen. Es muß nämlich das Chinaketon der weiteren Einwirkung der Sodalösung durch sofortiges Aufnehmen in Äther entzogen werden, anderenfalls tritt an Stelle des in Äther leicht löslichen Rubanons ein dickflüssiges Öl¹⁾.

Wir verfahren so, daß die Lösung des Dibromhydrates mit überschüssigem Äther durchgeschüttelt, die Sodalösung in kleinen Portionen hinzugesetzt und nach jedem Zusatz sofort wieder mit dem Äther durchgeschüttelt wurde. Die mit Pottasche getrocknete ätherische Lösung ergab bei dem Verdunsten ca. 0.4 g eines dicken, braunen Öles, welches noch schwach bromhaltig war. Zur Entbromierung wurde es in konz. Salzsäure gelöst, mit 0.5 g Zinnchlorür in wenig konz. Salzsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, durch carbonatfreie Lauge wieder in Freihit gesetzt und mittels Äthers wie oben isoliert. Roh-Ausbeute ca. 0.3 g = 50 %.

Das Rubanon-(9) bildete ein dickes, gelbes Öl von bitterem Geschmack. Es gab keine der für die Chinatoxine charakteristischen Reaktionen mehr — ein Zeichen, daß die Umwandlung eine vollständige war. Da es bisher nicht krystallisierte, so wurde es in Form seines Monopikrates zur Analyse gebracht.

Das Monopikrat, bereitet aus den alkoholischen Lösungen äquivalenter Mengen Base und Säure, krystallisiert aus Alkohol in gelben, drusenförmig angeordneten Nadelchen, die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, sondern von 170—180° sintern.

0.1004 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{23}H_{21}N_5O_8$ (495.33). Ber. N 14.14. Gef. N 14.26.

¹⁾ Die Ursache dieser Veränderung ist noch nicht aufgeklärt.

Kondensation des β -[N-Benzoyl-piperidyl-4]-propionsäure-esters mit dem Chininsäure-ester.

Für die Kondensation mit Chininsäure-ester diente im allgemeinen dieselbe Arbeitsmethode wie für die Versuche mit dem Cinchoninsäure-ester. Es stellte sich jedoch als vorteilhaft heraus, das Doppelte der theoretischen Menge an Natriumäthylat und einen geringen Überschuß an Chininsäure-ester zu verwenden. Um die Menge an Lösungsmitteln herabzudrücken, wurden die beiden Ester in der ausreichenden Menge warmen Benzols (etwa 1 Tl. Benzol auf 2 Tle. Estergemisch bei 50°) gelöst. Die Reaktionsdauer wurde auf 4 Stdn. verlängert, um eine bessere Umsetzung der etwas träger reagierenden Komponenten zu ermöglichen. Die Aufarbeitung war dieselbe wie früher. Ausbeute 50 % der Theorie.

Der so gewonnene β -Ketonsäure-ester ist ein dickes, gelbes Öl.

6-Methoxy-rubatoxanon-(9)

([β -(Piperidyl-4)-äthyl]-[6'-methoxy-chinoly-4']-keton).

Die Verwandlung des β -Ketonsäure-esters in das Chinatoxin geschah in genau der gleichen Weise wie bei der Darstellung des Rubatoxanons. Die Ausbeute betrug 50 % der Theorie.

Die 6'-Methoxy-Verbindung ist ein dickes, rötlich-gelbes Öl. Es weist die nämlichen Eigenschaften und Reaktionen auf wie das aus dem Chinin gewonnene Chinotoxin: 1. es löst sich gelb in Säuren; 2. auch die stark verdünnte, alkoholische Lösung bläut Lackmus¹⁾; 3. das Toxin löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, von kaltem Wasser wird es schwer, von heißem leicht aufgenommen; 4. das Toxin hat sehr bitteren Geschmack²⁾; 5. es gibt in stark verdünnter, alkoholischer Lösung mit Chlorwasser auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak prächtige, smaragdgrüne Färbung³⁾; 6. die Iminogruppe läßt sich durch Rotviolett-färbung mit Nitro-thiophen-haltigem Nitro-benzol nachweisen⁴⁾; 7. mit Diazobenzol-sulfonsäure tritt die typische Rotfärbung ein⁵⁾.

Das Dichlorplatinat des Methoxy-rubatoxanons krystallisiert aus heiß zusammengegebenen Lösungen berechneter Mengen der Komponenten in prächtigen Krystallen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

Das bei 100° im Vakuum getrocknete Salz sinterte bei 265° (korr.) und schmolz bei 278—285°.

¹⁾ A. 178, 247 [1875].

²⁾ A. 178, 249 [1875].

³⁾ Thalleiochin-Reaktion, A. 178, 247 [1875].

⁴⁾ B. 33, 3226 [1900].

⁵⁾ B. 27, 1280 [1894].

0.1368 g Sbst.: 0.0068 g H₂O. — 0.1154 g wasserfreie Sbst.: 0.0318 g Pt.
 C₁₈H₂₇N₂O₂, H₂PtCl₆ + 2 H₂O (744.32). Ber. H₂O 4.84. Gef. H₂O 4.99.

C₁₈H₂₇N₂O₂, H₂PtCl₆ (708.29). Ber. Pt 27.60. Gef. Pt 27.56.

Das Monopikrat fällt stets ölig aus und wird auch beim Verreiben mit Äther in der Kälte nicht krystallin.

Das Monopikrolonat scheidet sich zuerst ölig aus, wird jedoch beim Verreiben mit Äther krystallin. Schmp. 152° (korr.).

0.1768 g Sbst.: 22.4 ccm N (23°, 756 mm).

C₂₈H₃₀N₆O₇ (572.44). Ber. N 14.68. Gef. N 14.51.

6'-Methoxy-8-brom-rubatoxanon-(9).

1.3 g Methoxy-rubatoxanon wurden in 2.6 g 48-proz. Bromwasserstoffsäure gelöst und bei der Siedetemperatur des Wasserbades allmählich mit 8.5 g einer Auflösung von 1 g Brom in 11.1 g Bromwasserstoffsäure versetzt. Auch hier gelang es nicht, das Dibromhydrat des bromierten Toxins in fester Form zu isolieren.

6'-Methoxy-rubanon-(9)

([Chinolidyl-8]-[6'-methoxy-chinolyl-4']-keton).

Um die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem bromierten Methoxy-rubatoxanon herbeizuführen, bedienten wir uns derselben Arbeitsweise wie in der methoxy-freien Reihe. Dabei resultierten, ausgehend von 1.3 g Toxin über den Bromkörper hinweg, 0.55 g oder 40% der Theorie an Chinaketon. Das Methoxy-rubatoxanon bildete anfänglich ein dickes, gelbes Öl. Aus ihm schieden sich allmählich geringe Mengen von Krystallen ab, deren Isolierung bisher nicht gelang, da sie beim Aufstreichen der Masse auf eine Tonscherbe zugleich mit dem Öl verschwanden oder auf Zusatz von organischen Lösungsmitteln sich stets mit auflösten.

Das 6'-Methoxy-rubanon-(9) schmeckt bitter und verfärbt sich am Tageslicht selbst beim Stehen im Vakuum-Exsiccator. Es zeigt die den Chinatoxinen eigentümlichen Reaktionen nicht mehr, aber gleicht der entsprechenden Verbindung der Chinin-Reihe, nämlich dem Chininon (6'-Methoxy-3-vinyl-rubanon-(9)) in folgenden Reaktionen: Die Auflösungen in Mineralsäuren sind intensiv gelb gefärbt und die Auflösungen in Alkohol vertiefen ihre gelbe Farbe auf Zusatz von Natronlauge, aber stärker noch auf Zusatz von Natriumäthylat.

Das Monopikrat erscheint beim Zusammengeben konz., heißer Lösungen zuerst ölig, wird jedoch krystallin. Bei 168° sintert es, bei 173—174° schmilzt es.

0.1616 g Sbst.: 18.2 ccm N (19°, 762 mm).

C₂₄H₂₃N₅O₉ (525.35). Ber. N 13.34. Gef. N 13.21.

Das Monopikrolonat fällt auch zuerst ölig, wird jedoch nach dem Verreiben mit Äther krystallin. Schmp. 148—150° (korr.); bei 170° findet Aufschäumen statt.

0.1221 g Sbst.: 0.2691 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.1088 g Sbst.: 14.1 ccm N (23°, 758 mm).

C₂₈H₂₈N₆O₇ (560.42). Ber. C 60.12, H 5.03, N 15.00.
Gef. » 59.98, » 5.10, » 14.90.

Das Dichloroplatinat krystallisiert aus konz. Lösungen in kleinen, derben Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Schmelzpunkt: bei 260° Sintern, bis 300° geschmolzen.

0.0555 g Sbst.: 0.0029 g H₂O. — 0.0505 g wasserfreie Sbst.: 0.0135 g Pt.
C₁₈H₂₀N₂O₂, H₂PtCl₆ + 2 H₂O (742.30). Ber. H₂O 4.85. Gef. H₂O 5.22.

C₁₈H₂₀N₂O₂, H₂PtCl₆ (706.27). Ber. Pt 27.64. Gef. Pt 26.73.

67. Kurt Brass und Erwin Ferber: Amino- und Anilino-phenanthrenchinone.

[Aus d. Chem.-techn. Laboratorium d. Technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 9. Januar 1922.)

Im Anschluß an frühere Untersuchungen des einen von uns bot sich beim Eintritt in das Gebiet des Phenanthrenchinons zunächst die Aufgabe, Bis-phenanthrenchinonyl-diamine zu synthetisieren, die möglicherweise als Küpenfarbstoffe in Betracht kommen konnten.

Aus α -Naphthochinon bzw. 2.3-Dichlor- α -naphthochinon ließen sich ohne besondere Schwierigkeit Küpenfarbstoffe — die Bis- α -naphthochinonyl-diamine — herstellen, indem man *p*-Diamine (*p*-Phenylendiamin¹⁾, Benzidin, Di-*o*-anisidin, Äthoxy benzidin²⁾) darauf einwirken ließ, oder indem man Anilino- α -naphthochinone in schwefelsaurer Lösung mit Mangansuperoxyd oxydierte³⁾.

Küpenfarbstoffe verwandter Konstitution können in der Anthrachinon-Reihe auf ähnlichen Wegen dargestellt werden. Man läßt entweder *p*-Phenylendiamin oder Benzidin⁴⁾ auf Chlor-anthrachinon oder *p,p'*-Dichlor-diphenyl auf Amino-anthrachinon⁵⁾ einwirken. An-

¹⁾ R. Pummerer und K. Brass, B. 44, 1647 [1911].

²⁾ K. Brass und O. Papp, B. 53, 446 [1920].

³⁾ K. Brass, B. 45, 2529 [1912].

⁴⁾ D. R. P. (der Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikat.) 243 489 [1909]; Frdl. 10, 631.

⁵⁾ D. R. P. (der Elberfelder Farbenfabriken) 230 409 [1909], Frdl. 10, 626.