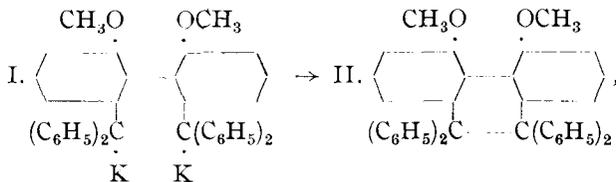


181. G. Wittig und O. Stichnoth: Über die Konfiguration 4.5-disubstituierter Phenanthren- und Phenazon-Abkömmlinge.

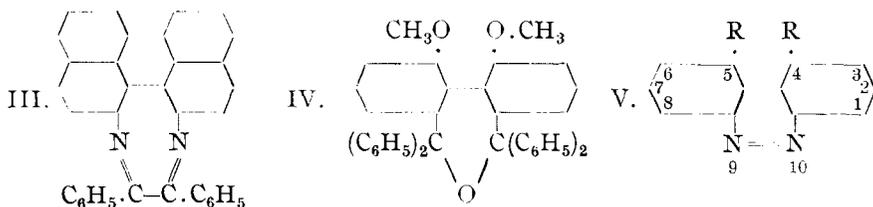
[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule, Braunschweig.]

(Eingegangen am 16. April 1935.)

Die von Wittig und Petri¹⁾ gemachte Feststellung, nach der die optisch aktive Dikaliumverbindung I bei der Herausnahme der Metallatome in das inaktive Dihydro-phenanthren-Derivat II übergeht:



kann darauf zurückgeführt werden, daß die gegeneinander verdrillten Benzol-scheiben des 4-fach *ortho*-substituierten Diphenyls I beim Ringschluß I \rightarrow II in eine Ebene hineingezwängt werden. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß eine Racemisation die Plansymmetrie vortäuscht. Tatsächlich gibt es vom Diphenyl abzuleitende Tricyclen, die uneben gebaut sind, wie das hohe Drehungsvermögen des Achtring-Gebildes III²⁾ und des Siebenringes IV³⁾ beweist.



Im „Dihydro-Sechsring“ der Verbindung II ist nach Modell-Betrachtungen die Beweglichkeit der Ringglieder, die eine Querstellung der beiden Benzol-Scheiben gestattet, allerdings nur noch gering, und es ist anzunehmen, daß beim Übergang zum aromatischen Phenanthren-System die beiden Ringatome 9 und 10 vollends mit den Benzol-Scheiben in eine Ebene zu liegen kommen, auch wenn die Orte 4 und 5 im Molekül mit Substituenten besetzt sind.

Um diese räumlichen Verhältnisse zu untersuchen, stellte man 4.5-disubstituierte Phenazon-Abkömmlinge vom Typus V dar, da sie leichter zugänglich sind als die entsprechenden Phenanthrene und wahrscheinlich diesen analog gebaut sind.

Das 4.5-Dimethyl-phenazon (V, R = CH₃) ließ sich glatt durch elektrolytische Reduktion des entsprechenden *o, o'*-Dinitro-ditolyls gewinnen, ohne daß beim Ringschluß eine sterische Behinderung durch die beiden Methylgruppen festzustellen war. Da die Verbindung, wie alle Phenazone, basischen Charakter besitzt, wurde sie mit optisch aktiven Säuren kombiniert, um möglicherweise über diastereomere Salze ein aktives Phenazon

¹⁾ A. 505, 27 [1933].

²⁾ Kuhn u. Goldfinger, A. 470, 183 [1929].

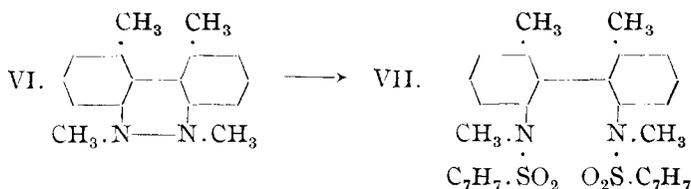
³⁾ Wittig u. Petri, l. c.

zu erhalten. Carbonsäuren, wie optisch aktive Mandelsäure, Äpfelsäure und Weinsäure, bilden aber nur instabile Salze, die beim Verdunsten des Lösungsmittels Methanol oder Chloroform das Dimethyl-phenazon wieder abgeben. Dagegen liefert die α -Brom-campher- π -sulfonsäure in Methanol ein wohlkristallisiertes Salz, das indes bei der fraktionierten Krystallisation keine Anzeichen einer Diastereomerie erkennen ließ. Die Fraktionen zeigen den gleichen Drehwert von $[\alpha]_D = +52.0^\circ$ und liefern beim Umsetzen mit Alkali die optisch inaktive Base.

Ein Beweis für oder gegen den ebenen Bau des Dimethyl-phenazons war mit diesen vergeblichen Spaltungs-Versuchen allerdings nicht erbracht. Es lag daher nahe, die Untersuchungen auf das 4.5-Dimethyl-9.10-dihydro-phenazon zu übertragen, da hier die Wahrscheinlichkeit einer Molekül-Asymmetrie größer war, und da weiterhin die Möglichkeit bestand, von hier aus auch zu einem optisch aktiven 4.5-Dimethyl-phenazon vorzudringen.

Die Reduktion zum 4.5-Dimethyl-dihydro-phenazon erfolgt entsprechend der des Stammkörpers⁴⁾ mit Zinkstaub in Mineralsäure, wobei die gelbe Farbe des Phenazon-Salzes verschwindet. (Bei weitergehender Behandlung mit Zink-Säure bildet sich unter Sprengung des Diazinrings das bereits bekannte⁵⁾ *o, o'*-Diamino-ditolyly.) Um nun die Dihydro-Base auf ihre optische Aktivierbarkeit hin zu untersuchen, setzte man deren Sulfat mit dem Bariumsalz der α -Brom-campher- π -sulfonsäure um. Dabei stellte sich heraus, daß das Dihydro-phenazon auch in saurer Lösung autoxydabel ist und in das 4.5-Dimethyl-phenazon übergeht⁶⁾.

Da anzunehmen war, daß diese Veränderlichkeit beim Ersatz der beiden beweglichen Wasserstoffatome durch Methylgruppen behoben wird, wurden die Versuche optischer Spaltung auf das 4.5.9.10-Tetramethyl-9.10-dihydro-phenazon (VI) übertragen. Zur Darstellung behandelte man die



ätherische Lösung des 4.5-Dimethyl-phenazons mit Alkalimetall. Während das konstitutionell verwandte Azobenzol nach Schlenk⁷⁾ nur ein Natriumatom pro Molekül addiert, lagern sich hier zwei Metallatome an die N:N-Doppelbindung an; die Umsetzung mit Lithium liefert eine blutrote Lösung, die mit Natrium eine olivfarbene Lösung und die mit Kalium einen schmutzigen Niederschlag. Die Alkoholyse, zu der laut Titration 2 Mol. Alkohol erforderlich sind, führte zum 4.5-Dimethyl-9.10-dihydro-phenazon.

Für die Methylierung erwies es sich vorteilhaft, das Lithium-Addukt mit Dimethylsulfat umzusetzen, wobei das gewünschte Tetramethyl-

⁴⁾ E. Täuber, B. **24**, 3086 [1891].

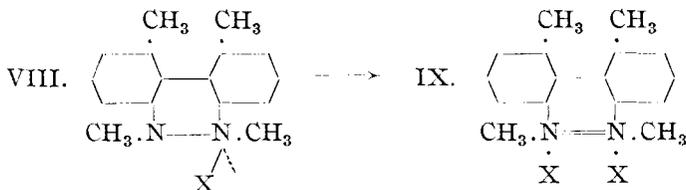
⁵⁾ Kenner u. Stubbings, l. c.¹²⁾.

⁶⁾ Ein empfindliches Reagens auf die Dihydro-Base ist eine Lösung von Metylenblau, dessen Entfärbung den Nachweis auch geringer Dihydro-phenazon-Mengen gestattete und so eine Kontrolle über den Oxydations-Verlauf ermöglichte.

⁷⁾ B. **47**, 485 [1914].

dihydro-phenazon entsteht. Entsprechend dem Konstitutionsbild VI liefert die Base bei der reduktiven Ringsprengung und nachfolgenden Behandlung mit Toluol-sulfochlorid das Disulfamid VII, das auch aus dem *o, o'*-Diamino-ditolyl durch Einwirkung von Toluol-sulfochlorid und anschließendes Methylieren zu gewinnen ist.

Wider Erwarten stießen aber auch hier die Aktivierungs-Versuche auf Schwierigkeiten, da die Lösungen der Tetramethyl-Base in Säuren, also auch das Salz der α -Brom-campher- π -sulfonsäure, zersetzlich sind, wie die langsam auftretende Blaufärbung ankündigt. Daß auch hier Oxydationsvorgänge (die Einwirkung von Luft-Sauerstoff) den Anlaß geben, beweist die Feststellung, daß bei Zugabe von anderen Oxydantien, wie Ferrichlorid, sofort eine tiefblaue Lösung entsteht, die über eine grüne Zwischenfarbe schließlich nach gelb unschlägt; die Aufarbeitung führt zum 4.5-Dimethyl-phenazon. Die vorübergehende Blaufärbung dürfte auf die Bildung des dem Wursterschen Rot entsprechenden Radikal-Ions VIII⁸⁾ (X = Säure-Rest) zurückzuführen sein, das nach Anlagerung eines zweiten Säure-Moleküls zu der Verbindung IX dehydriert wird und schließlich unter Abspaltung der beiden CH₃X-Moleküle in das Dimethyl-phenazon übergeht.



Da die optische Aktivierung der Phenazon-Derivate auf unerwartete Schwierigkeiten stieß, sollen die Untersuchungen über die Konfigurations-Verhältnisse dieser Tricyclen auf geeignete Phenanthren-Abkömmlinge ausgedehnt werden. Zu der vorzeitigen Veröffentlichung dieser Arbeit nötigte uns eine Publikation von Shin-ichi Sako⁹⁾, der sich — ebenfalls vergeblich — um die Darstellung des optisch aktiven 4.5-Dimethyl-phenazon-oxydes bemüht hat.

Beschreibung der Versuche.

1) Zur Darstellung des 4.5-Dimethyl-phenazons.

3-Nitro-2-jod-toluol: Zur Darstellung dieser Verbindung, die nach Willgerodt¹⁰⁾ durch Umsetzung des 1-Methyl-3-nitro-benzoldiazoniumchlorids mit Kaliumjodid gewonnen wird, ist zu bemerken, daß man die Ausbeute verbessert, wenn man nach dem Zugeben der Kaliumjodid-Lösung das Reaktionsgemisch nicht erwärmt, sondern mehrere Stunden bei 15—20° stehen läßt. Ausbeute 80% d. Th.

6.6'-Dinitro-2.2'-ditolyl: Die Arbeitsvorschrift von Ullmann¹¹⁾ wurde zur Erzielung besserer Ausbeuten, wie folgt, abgeändert: In eine Schmelze von 20 g 3-Nitro-2-jod-toluol, das sich in einem kurzen, dickwandigen Rohr befindet, trägt man bei 180—190° unter Rühren mit dem Thermometer im Verlauf von etwa 2 Stdn. 20 g Naturkupfer C ein, das

⁸⁾ vergl. Weitz, Elektrochem. Ztschr. **34**, 538 [1928].

⁹⁾ C. **1935**, I 1239—1242.

¹⁰⁾ B. **41**, 2077 [1908].

¹¹⁾ B. **38**, 727 [1905].

durch mehrstdg. Erhitzen auf 200° im Vakuum getrocknet ist. Nach dem Einrühren des Metalls wird das Reaktionsgut noch 1 Stde. auf 225—235° erhitzt und nach dem Abkühlen mit Benzol so oft ausgekocht, bis eine Probe des Extraktes keinen Rückstand mehr hinterläßt. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird das erhaltene Dinitro-ditoyl aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert; es schmilzt dann bei 107—108°. Ausbeute 81% d. Th.

4.5-Dimethyl-phenazon¹²⁾.

Man arbeitete im wesentlichen unter den Versuchs-Bedingungen, wie sie Ullmann¹³⁾ für die Darstellung des isomeren 2.7-Dimethyl-phenazons empfiehlt: 4 g 6.6'-Dinitro-2.2'-ditoyl und 1 g kryst. Natriumacetat werden in 100 ccm heißem Alkohol gelöst und noch warm in den Kathoden-Raum gegossen. Man arbeitet bei 4 Amp. Stromdichte auf 100 ccm und kühlt mit Wasser. Nach dem Einschalten des Stromes färbt sich die anfangs gelbe Lösung braunrot, und nach etwa 3 Ampère-Stunden beginnt eine schwache Wasserstoff-Entwicklung. Jetzt verringert man die Stromdichte und leitet die etwa 1 Ampère-Stunde entsprechende Elektrizitätsmenge durch die Flüssigkeit. Dann filtriert man heiß und versetzt das Filtrat bis zur Trübung mit Wasser. Beim Abkühlen fallen lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 112—113° aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 60—70°) konstant bei 113—114° schmelzen. Ausbeute 62% d. Th.

0.0355 g Sbst.: 0.1052 g CO₂, 0.0184 g H₂O. — 0.003269 g Sbst.: 0.382 ccm N (17°, 758 mm).

C₁₄H₁₂N₂. Ber. C 80.7, H 5.8, N 13.5. Gef. C 80.8, H 5.8, N 13.7.

Molgew.-Best. nach Rast: 0.0152 g Sbst. in 0.156 g Campher: Δ = 17.1°.

C₁₄H₁₂N₂. Ber. M 208. Gef. M 228.

2) Versuche zur optischen Spaltung des 4.5-Dimethyl-phenazons.

a) Mit Weinsäure: Beim Zusammengießen von äquimolekularen Lösungen des Dimethyl-phenazons (0.208 g) und der Weinsäure (0.150 g) in absol. Methanol tritt Farbvertiefung ein, was darauf hindeutet, daß eine Salzlösung entstanden ist. Beim Eindunsten im Vakuum scheiden sich jedoch die Nadeln des Phenazons vom Schmp. 112—113° größtenteils wieder ab.

b) Mit (+)-Mandelsäure: Äquimolekulare Mengen Dimethyl-phenazon (0.208 g) und (+)-Mandelsäure (0.152 g) in Chloroform werden vereinigt. Auf Zusatz von Petroläther fallen farblose Blättchen aus, die nach ihrer Löslichkeit in Natronlauge reine Mandelsäure darstellen. Demgemäß enthalten die Filtrate keine einheitlichen Salze und sind zur Diastereomeren-Trennung unbrauchbar.

c) Mit α-Brom-campher-π-sulfonsäure: Äquimolekulare Mengen Base (0.520 g) und optisch aktiver Säure (0.7775 g) werden in absol. Methanol

¹²⁾ Kenner u. Stubbings, Journ. chem. Soc. London **119**, 602 [1921], haben das *o,o'*-Dinitro-ditoyl mit Natrium-amalgam in Alkohol reduziert und das erhaltene Produkt vom Schmp. 96—97° ebenfalls als 4.5-Dimethyl-phenazon angesprochen. Abweichend davon schmilzt unser Präparat bei 113—114°. Da diesem auf Grund der beschriebenen Reaktionen die angenommene Konstitution zukommt, nehmen wir an, daß die Substanz vom Schmp. 96—97° unreines Dimethyl-phenazon ist, zumal wir bei der Reduktion mit Natrium-amalgam immer nur ein sehr unscharf um 95° schmelzendes Produkt erhielten, aus dem sich mit Petroläther das gewünschte Phenazon vom Schmp. 113—114° extrahieren ließ.

¹³⁾ B. **37** 6 [1904].

vereinigt und im Vakuum langsam eingedampft. Nach 1 Tage scheiden sich kompakte Krystalle ab, die abgesaugt werden. Schmp. 164—167°.

0.1677 g Sbst. verbrauch. 3.51 cem n_{10}^{NaOH} ; für $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}_2\text{BrS}$ ber. 3.23 cem n_{10}^{NaOH} .

Die Krystalle wurden wieder in Methanol gelöst und diese Lösung (I) auf ihre spezifische Drehung hin mit der des Filtrates (II) verglichen:

$$\text{I) } [\alpha]_{\text{D}}^{19} = +52.0^{\circ}. \quad \text{II) } [\alpha]_{\text{D}}^{19} = +51.9^{\circ}.$$

Umgerechnet auf die freie Brom-campher-sulfonsäure:

$$\text{I) } [\alpha]_{\text{D}}^{19} = +86.8^{\circ}. \quad \text{II) } [\alpha]_{\text{D}}^{19} = +86.8^{\circ}.$$

Freie α -Brom-campher- π -sulfonsäure nach Walden¹⁴⁾:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20.5} = +86.6^{\circ} \text{ (c in Wasser 0.5183)}.$$

Beide Lösungen werden durch Schütteln mit Natronlauge zersetzt, das ausfallende Dimethyl-phenazon wird abfiltriert und nach dem Auswaschen und Trocknen jeweils auf sein Drehungsvermögen in Methanol untersucht:

$$\text{I) } [\alpha]_{\text{D}} = 0.0^{\circ}. \quad \text{II) } [\alpha]_{\text{D}} = 0.0^{\circ}.$$

3) Darstellung des 4.5-Dimethyl-9.10-dihydro-phenazons.

Entsprechend der Vorschrift von Täuber¹⁵⁾ schüttelt man die heiße Lösung des Dimethyl-phenazons in 10-proz. Schwefelsäure mit Zinkstaub, bis die Lösung entfärbt ist. Nach dem Absaugen beseitigt man die Metallreste mit 20-proz. Schwefelsäure, wäscht die farblosen Nadeln mit wenig Wasser und trocknet im Vakuum-Exsiccator. Das schwefelsaure Salz des Dimethyl-dihydro-phenazons schmilzt um 134°; es ist in Alkohol leicht löslich.

0.2176 g Sbst.: 0.1002 g BaSO_4 . — $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}^{1/2}$. Ber. S 6.2. Gef. S 6.3.

Bei der Zersetzung des Sulfates mit Natronlauge bildet sich zuerst ein Öl, das nach einiger Zeit erstarrt und nach Schmp. (113—114°) und Mischprobe reines 4.5-Dimethyl-phenazon darstellt. Das Salz der Dihydro-Base entfärbt Lackmus und Methyleneblau und reduziert Silber Salze zu metallischem Silber.

4) Versuche zur optischen Spaltung der Dihydro-Base.

Barium- α -brom-campher- π -sulfonat: Statt das Bariumsalz nach Kipping¹⁶⁾ durch Umsetzung der freien Brom-campher-sulfonsäure mit Bariumcarbonat zu gewinnen, ging man von dem billigeren Ammoniumsalz der Brom-campher-sulfonsäure aus. Man versetzt 5 g des Salzes mit einem Überschuß von Barytwasser und kocht bis zur Vertreibung des Ammoniaks. Dann fällt man das überschüssige Bariumhydroxyd mit Kohlendioxyd aus und filtriert vom Bariumcarbonat ab. Beim Einengen fallen noch weitere Mengen Bariumcarbonat aus, das man abfiltriert; schließlich verbleibt ein Sirup, der zu einer butter-artigen Masse erstarrt. Man trocknet auf Ton und erhält so 2.7 g Bariumsalz. Der Drehwert stimmt mit $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +72.2^{\circ}$ (c in Wasser 2.228 g Salz mit $5\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser) mit dem von Kipping zu 72.5° gefundenen Wert überein.

0.1374 g Sbst.: 0.0413 g BaSO_4 . — $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Br}_2\text{S}_2\text{Ba}$. Ber. Ba 18.1. Gef. Ba 17.7. (Zur Analyse wurde das Bariumsalz bei 135° vom Krystallwasser befreit.)

¹⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. **15**, 199 [1894].

¹⁵⁾ B. **24**, 3086 [1891].

¹⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **63**, 590 [1895].

Umsetzung des schwefelsauren Dimethyl-dihydro-phenazons mit Barium- α -brom-campher- π -sulfonat: Äquimolekulare Mengen von schwefelsaurem Dimethyl-dihydro-phenazon (0.518 g) und Barium-brom-campher-sulfonat (0.758 g) werden in absol. Methanol gelöst und vereinigt. Nach dem Abfiltrieren von dem momentan ausfallenden Bariumsulfat scheiden sich gelbliche Blättchen vom Schmp. 260---264° ab (0.04 g), deren Konstitution nicht aufzuklären war.

3.818 mg Sbst.: 0.4116 ccm N (21°, 749 mm). Gef. N 12.3.

Das Filtrat wurde, ohne daß sich Krystalle abschieden, im Vakuum zu einem dunkelbraunen Sirup eingeeengt, der beim Anreiben erstarrte. Dieses Produkt hat nur noch schwach reduzierende Eigenschaften, ein Zeichen dafür, daß jetzt das Brom-campher-sulfonat des Dimethyl-phenazons vorliegt.

0.2595 g Sbst. verbraucht. 5.3 ccm n_{10} -NaOH; für $C_{24}H_{27}O_4N_2BrS$ ber. 5.0 ccm n_{10} -NaOH.

5) Darstellung des 4.5.9.10-Tetramethyl-9.10-dihydro-phenazons.

Dikalium-Addukt des 4.5-Dimethyl-phenazons: 0.5 g Dimethyl-phenazon in 50 ccm absol. Äther schüttelt man in einer Schlenk-Röhre unter Stickstoff mit 0.5 g Kalium-Stückchen 24 Stdn. lang. Das Metall wird sofort angegriffen, wobei ein braunrotes Pulver ausfällt.

Dinatrium-Addukt des 4.5-Dimethyl-phenazons: Beim Schütteln von 0.5 g Dimethyl-phenazon mit 0.3 g Natrium-Pulver unter den oben angegebenen Bedingungen entsteht eine rote Lösung, die schließlich olivfarben wird. Man filtriert durch Glaswolle im Stickstoffstrom und zersetzt zwecks Analyse das Filtrat mit einer n -Lösung von Methanol in absol. Äther bis zur Entfärbung.

0.5 g Dimethyl-phenazon, entspr. 0.6 g Dinatrium-Addukt, verbraucht. 5.0 ccm n -CH₃.OH; für $C_{14}H_{12}N_2Na_2$ ber. 4.8 ccm n -CH₃.OH.

Dilithium-Addukt des 4.5-Dimethyl-phenazons: Das Addukt entsteht unter denselben Bedingungen wie oben beim Schütteln von 0.5 g Dimethyl-phenazon mit 0.3 g Lithium-Spänen. Nach 24 Stdn. hat sich eine blutrote Lösung gebildet, aus der sich bei höheren Konzentrationen rote Krystallplatten abscheiden.

0.5 g Dimethyl-phenazon, entspr. 0.53 g Dilithium-Addukt, verbraucht. 5.0 ccm n -CH₃.OH; für $C_{14}H_{12}N_2Li_2$ ber. 4.8 ccm n -CH₃.OH.

Fügt man verd. Schwefelsäure zu dem Alkoholyrat, so läßt sich nach dem Verjagen des Lösungsmittels das schwefelsaure Salz des 4.5-Dimethyl-9.10-dihydro-phenazons isolieren.

0.1274 g Sbst.: 0.0576 g BaSO₄. — $C_{14}H_{12}O_2N_2S^{1/2}$. Ber. S 6.2. Gef. S 6.2.

4.5.9.10-Tetramethyl-9.10-dihydro-phenazon: Zu einer aus 3 g Dimethyl-phenazon und 1 g Lithium in 40 ccm absol. (über Phosphorperoxyd destillierten) Äther hergestellten Lösung des Dilithium-Adduktes fügt man unter Kühlung aus einer Pipette tropfenweise 25 ccm einer 20-proz. ätherischen Lösung von frisch destilliertem Dimethylsulfat hinzu, und zwar so, daß die Spitze der Pipette unter das oben schwimmende Metall taucht. Nach erfolgter Entfärbung wird der Röhren-Inhalt vom unangegriffenen Lithium und ausgefallenen Lithiumsulfat abgesaugt, der Nieder-

schlag mit Äther ausgewaschen und die Lösung zur Beseitigung des Dimethylsulfates wiederholt mit Ammoniak durchgeschüttelt. Man trocknet die Äther-Lösung über Ätzkali, verjagt das Solvens und nimmt den Rückstand in Petroläther auf, wobei ein brauner Schlamm zurückbleibt. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuum fällt ein weiterer Teil des braunen Schlammes aus, von dem man abfiltriert. Bevor das gesamte Lösungsmittel verdunstet ist, saugt man die grün gefärbten Krystalle ab und fällt aus 10-proz. Salzsäure mit Ammoniak um. Hierbei erhält man farblose Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus verd. Methanol bei 84—85° schmelzen. Ausbeute 1.5 g.

3.174 mg Sbst. : 0.3214 ccm N (20°, 763 mm). — $C_{16}H_{18}N_2$. Ber. N 11.8. Gef. N 11.8.

6) Versuche zur optischen Spaltung des 4.5.9.10-Tetramethyl-9.10-dihydro-phenazons.

Man vereinigt äquimolekulare Lösungen von α -Brom-campher- π -sulfonsäure und Tetramethyl-dihydro-phenazon in absol. Methanol und läßt im Vakuum eindunsten. Nach mehreren Tagen schieden sich Krystalle aus der zunächst blauen, dann schmutzigen Lösung ab, die bei 83—85° schmolzen und mit der Ausgangsbasis keine Schmelzpunkts-Depression gaben. Von einer Aufarbeitung des im Filtrat demnach vorliegenden Reaktionsgemisches wurde abgesehen. Als man die Salzbildung in trockenem Chloroform durchführte und das Lösungsmittel abdunsten ließ, verblieb eine dunkle, sirupöse Masse, die nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Daß bei der Verfärbung der Lösung eine Oxydation im Spiele ist, folgt aus dem nachstehenden Versuch: 20 mg Tetramethyl-dihydro-phenazon löst man in 5 ccm verd. Salzsäure auf und versetzt die Lösung tropfenweise mit Wasserstoffsperoxyd. Sofort tritt eine tiefe Blaufärbung auf, die nach einiger Zeit in eine weinrote Farbe übergeht. Von dem sich abscheidenden hellgelben Pulver gießt man ab, und die Lösung wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Die getrübe Flüssigkeit scheidet nach einigem Stehen hellgelbe Nadeln vom Schmp. 112—114° ab, die in Mischung mit 4.5-Dimethyl-phenazon keine Schmelzpunkts-Depression zeigen.

7) Versuche zur Identifizierung des 4.5.9.10-Tetramethyl-9.10-dihydro-phenazons.

6.6'-Diamino-ditolyl-(2.2'): Man kocht eine Lösung von 4.5-Dimethyl-9.10-dihydro-phenazon in verd. Schwefelsäure mit Zinkstaub etwa 10 Min., filtriert und fällt das Diamino-ditolyl mit Ammoniak aus. Aus Alkohol Blättchen vom Schmp. 133—134°, die identisch mit der nach Kenner und Stubbings¹⁷⁾ durch Reduktion des 6.6'-Dinitro-ditolyls-(2.2') erhaltenen Verbindung sind. Ausbeute 77% d. Th.

N, N'-Di-*p*-toluolsulfonyl-6.6'-diamino-ditolyl-(2.2'): 5 g Diamino-ditolyl werden in 40 ccm Wasser aufgeschwemmt und unter Erwärmen und Schütteln portionsweise mit 150 ccm 10-proz. Natronlauge und 50 g *p*-Toluol-sulfochlorid innerhalb von 5 Stdn. versetzt. Um die Reaktion zu Ende zu führen, schmilzt man das resultierende zähe Produkt mit 10 g Toluol-sulfochlorid zusammen und gießt dann unter Schütteln in 50 ccm einer heißen 10-proz. Natronlauge, wobei unter lebhafter Reaktion

¹⁷⁾ l. c.

ein weißer Niederschlag entsteht. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig verbleibt ein unlösliches Pulver, das laut Analyse das Trisulfamid des Diamino-ditolyls darstellt; Schmp. 260—261⁰.

7.226 mg Sbst.: 0.2646 ccm N (21⁰, 755 mm). — C₃₅H₃₄O₆N₂S₃. Ber. N 4.15. Gef. N 4.2.

Das Disulfamid, das überwiegend entstanden ist, bildet aus Eisessig Blättchen vom Schmp. 162—163⁰.

6.148 mg Sbst.: 0.2862 ccm N (18⁰, 757 mm). — C₂₈H₂₈O₄N₂S₂. Ber. N 5.4. Gef. N 5.4.

Das Trisulfamid läßt sich durch Erhitzen mit Natriumalkoholat in Alkohol zum Disulfamid verseifen. Gesamtausbeute an Disulfamid 9.5 g.

N, N'-Di-*p*-toluolsulfonyl-6.6'-di-[methyl-amino]-ditolyl-(2.2'): Man versetzt eine Lösung von 8.6 g Disulfamid in 100 ccm Aceton und 50 ccm Wasser im Verlaufe von 2 Stdn. mit 15 g Dimethylsulfat und etwa 100 ccm 10-proz. Natronlauge. Nach mehrstdg. Schütteln scheidet sich ein weißes Krystallpulver ab, das nach dem Umlösen aus Eisessig bei 233—234⁰ schmilzt. Ausbeute 9 g.

4.199 mg Sbst.: 0.1921 ccm N (20⁰, 749 mm). — C₃₀H₃₂O₄N₂S₂. Ber. N 5.1. Gef. N 5.3.

6.6'-Di-[methyl-amino]-ditolyl-(2.2'): Eine Lösung von 0.1 g 4.5.9.10-Tetramethyl-9.10-dihydro-phenazon in etwa 5 ccm 10-proz. Salzsäure kocht man 10 Min. mit Zinkstaub. Nach dem Filtrieren macht man ammoniakalisch, wobei ein krystalliner Niederschlag entsteht, der aus verd. Alkohol Nadeln vom Schmp. 104—105⁰ bildet. Zur Identifizierung des entstandenen Di-[methyl-amino]-ditolyls behandelte man die Base nach der soeben beschriebenen Methode mit *p*-Toluol-sulfochlorid. Das Reaktionsprodukt schmilzt nach dem Reinigen aus Eisessig bei 233—234⁰ und gibt mit dem oben dargestellten *N, N'*-Di-*p*-toluolsulfonyl-6.6'-di-[methyl-amino]-ditolyl-(2.2') keine Schmelzpunkts-Depression.

182. Ernst Späth, Fritz Kuffner und Norbert Platzer: Über Peganin (Vasicin) und seine Derivate.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 13. April 1935.)

Durch eine übersichtliche Synthese konnten wir kürzlich die Konstitution des Peganins in einwandfreier Weise endgültig feststellen¹⁾. Es ist nach diesem Befunde das optisch inaktive 3-Oxy-Derivat (I) des von uns sowohl aus Peganin als auch synthetisch²⁾ gewonnenen Pegens-(9) (II).

Das Peganin, dessen Struktur keine Ähnlichkeit mit anderen Naturstoffen aufweist, und das sich durch mannigfaltige Umsetzungen als interessantes und reaktions-fähiges Alkaloid erwiesen hat, kommt auch in *Adhatoda Vasica* Nees vor, wo es unter der Bezeichnung *Vasicin* von indischen Kollegen mehrfach, aber nicht abschließend, untersucht wurde. Einige ihrer Ergebnisse regten uns zur Prüfung, gelegentlich auch zur Richtigstellung an.

Die ältesten Formeln für *Vasicin* (III)³⁾ und *Peganin* (IV)⁴⁾ enthielten einen Chinazolin-Ring, der eine aliphatische Seitenkette aufwies. Ghose,

1) E. Späth, F. Kuffner u. N. Platzer, B. **68**, 699 [1935].

2) E. Späth, F. Kuffner u. N. Platzer, B. **68**, 497 [1935].

3) T. P. Ghose, Quart. Journ. Indian chem. Soc. **4**, 1 [1927]; C. **1927**, II 439.

4) E. Späth u. E. Nikawitz, B. **67**, 45 [1934].