

Gefundene Linien bei $MgNH_4PO_4$ aus Bienengift.

Mg	Intensität	Ca	Intensität	Cu	Intensität
2776.7 Å	schwach				
2778.3 Å	schwach				
2779.9 Å	stark				
2781.4 Å	schwach				
2783.0 Å	schwach				
2795.5 Å	sehr stark				
2798.2 Å	sehr stark				
2802.8 Å	sehr stark				
2852.1 Å	sehr stark				
2928.7 Å	stark				
2936.5 Å	stark				
		2995.0 Å	schwach		
		3158.9 Å	stark		
		3179.3 Å	stark		

Aschenbestandteile von 100 mg Roh-Bienengift.

Mg	Intensität	Ca	Intensität	Cu	Intensität
2779.9 Å	stark				
2781.4 Å	schwach				
2783.0 Å	stark				
2795.5 Å	sehr stark				
2798.2 Å	sehr stark				
2802.7 Å	sehr stark				
2852.1 Å	sehr stark				
2928.7 Å	stark				
2936.5 Å	stark				
		3158.9 Å	stark		
		3179.3 Å	stark		
				3247.5 Å	stark
				3274.0 Å	stark

**492. C. Schöpf, A. Hartmann und K. Koch:
Notiz über Molekülverbindungen mit Natriumpikrat.**

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 13. November 1936.)

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Synthese von Alkaloiden unter physiologischen Bedingungen haben wir Beobachtungen gemacht, die die von F. Krollpfeiffer und E. Braun¹⁾ gefundene Regel, nach der zahlreiche quartäre Pyridiniumpikrate mit Natriumpikrat Molekülverbindungen geben, für den Fall des *N*-Phenyl-pyridiniumpikrats bestätigen. Das *N*-Phenyl-pyridiniumsalz wurde aus dem Natriumsalz des Glutacondialdehyds²⁾, das im übrigen in reinem Zustand nicht gelbbraun sondern hell citronengelb

¹⁾ B. 69, 2523 [1936].

²⁾ P. Baumgarten, B. 57, 1622 [1924].

ist, mit einer Lösung von Anilin in Salzsäure neben einem Isomeren des von Th. Zincke beschriebenen³⁾ Dianilid-Chlorhydrats erhalten. Beim Fällen einer wäßrigen Lösung des Salzes, die Natrium-Ionen enthielt, wurde nicht das bei 118—120° schmelzende *N*-Phenyl-pyridiniumpikrat, das aus den gleichfalls von Zincke beschriebenen *N*-Phenyl-pyridiniumsalzen⁴⁾ durch Fällen mit Pikrinsäure erhältlich ist, sondern eine bei 191—193° schmelzende Molekülverbindung mit 1 Mol. Natriumpikrat erhalten. Sie läßt sich ebenso gut aus den Komponenten darstellen und krystallisiert aus Alkohol in sehr charakteristischen gekrümmten Nadeln.

Auch die weitere Beobachtung von F. Krollpfeiffer und E. Braun, daß quartäre Isochinolinumpikrate keine Molekülverbindungen mit Natriumpikrat geben, können wir für den Fall des *N*-Phenyl-isochinolinumpikrats bestätigen. Das Pikrat wurde aus dem Homophthaldialdehyd mit Anilin unter Ringschluß erhalten. Dagegen gibt das Pikrat des Isochinolin-*N*-oxyds, das wir aus Homophthaldialdehyd mit Hydroxylamin unter Ringschluß erhielten, eine Molekülverbindung mit Natriumpikrat, die die Komponenten im Verhältnis 1:2 enthält.

Beschreibung der Versuche.

Natriumsalz des Glutacondialdehyds (Koch).

Das nach P. Baumgarten⁵⁾ dargestellte Natriumsalz ist immer stark bräunlich gefärbt. Zur völligen Reinigung wurden 10 g des Rohproduktes in 50 ccm Methanol heiß gelöst, die Lösung in der Siedehitze mit Tierkohle behandelt, filtriert, und zu dem noch heißen Filtrat 10 ccm 50-proz. Natronlauge gegeben. Das Natriumsalz krystallisierte aus, wurde nach dem Erkalten abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Das Salz hat dann hell citronengelbe Farbe, die auch bei weiterer Reinigung nicht verschwindet. Nach kurzem Trocknen im Exsiccator enthält es 2 Mol. Krystallwasser. Da eine Methoxylbestimmung des Präparates kein Methoxyl ergab, so kommt Krystallmethanol für die Abnahme nicht in Frage.

0.2350, 0.2054 g verloren im Vak. bei 65° 0.0503, 0.0441 g.

$C_8H_5O_2Na + 2H_2O$ (156). Ber. für $2H_2O$ 23.0%. Gef. 21.4, 21.5%.

0.1839, 0.1686 g getrockn. Subst.: 0.1123, 0.1012 g Na_2SO_4 .

$C_8H_5O_2Na$ (120). Ber. Na 19.16. Gef. Na 19.59, 19.43.

Beim längeren Aufbewahren im Exsiccator verwittert das Salz.

Molekülverbindung aus *N*-Phenyl-pyridiniumpikrat und Natriumpikrat (Koch).

1.52 g Natriumsalz des Glutacondialdehyds (0.01 Mol) wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 7.4 g Anilin (0.08 Mol) in 10 ccm konz. Salzsäure (d 1.19) und 50 ccm Wasser versetzt. Nach 3-stdg. Stehenlassen wurde von dem ausgefallenen Chlorhydrat des Dianilids ab-

³⁾ A. **333**, 314 [1904].

⁴⁾ A. **333**, 329 [1904].

⁵⁾ B. **57**, 1622 [1924].

gesaugt (2.5 g vom Schmp. 178⁰)⁶⁾, das Filtrat mit 17 g kryst. Natriumacetat abgestumpft und bei gewöhnlicher Temperatur oder im Vak. der Wasserstrahlpumpe das Anilin mit Wasserdampf abgeblasen, bis das Destillat keine Chlorkalk-Reaktion mehr zeigte. Nun wurde die zurückgebliebene Lösung (150 ccm) mit 1.6 g fester fein gepulverter Pikrinsäure versetzt. Es fielen 1.2 g eines Pikrats aus, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus je 40 ccm Wasser oder 30 ccm Alkohol konstant bei 191—193⁰ schmolz. Beim Trocknen im Vak. bei 60⁰ keine Gewichtsabnahme.

12.706, 70.27 mg Sbst.: 1.240, 7.33 mg Na₂SO₄.

C₁₇H₁₂O₇N₄, C₈H₄O₇N₃Na (635.2). Ber. Na 3.62. Gef. Na 3.16, 3.39.

Das gleiche Pikrat wird in quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man die Komponenten im Mol.-Verh. 1:1 mischt und das Gemisch aus Alkohol umkrystallisiert. Zerlegt man es in Wasser mit verd. Salzsäure, äthert die Pikrinsäure aus, dampft die wäßrige Lösung im Vak. zur Trockne und entzieht dem Rückstand das *N*-Phenyl-pyridiniumchlorid durch absol. Alkohol, so erhält man nach dem Abdampfen des Alkohols, Aufnehmen in Wasser und Fällen mit Pikrinsäure das *N*-Phenyl-pyridiniumpikrat in der berechneten Ausbeute mit dem Schmp. 118—120⁰. Die Mischprobe mit einem Kontrollpräparat, das aus dem nach der Vorschrift von Zincke⁷⁾ dargestellten *N*-Phenyl-pyridiniumhydroxyd erhalten wurde, zeigte keine Depression.

Homophthaldialdehyd.

Die Darstellung erfolgte nach den Angaben von K. B. Blount und R. Robinson⁸⁾. Zur Darstellung einer wäßrigen Lösung wurden 1.5 g des rohen Dialdehyds in 10 ccm Benzol gelöst, die Lösung unter lebhaftem Rühren und Durchleiten von Stickstoff in 4 l Wasser getropft, die sich in einem Rundkolben befanden, anschließend das Benzol im Vak. abdestilliert und die wäßrige Lösung filtriert. Durch Zurückwiegen des auf dem Filter und im Rundkolben verbliebenen Dialdehyds, der mit Äther herausgelöst wurde, ließ sich feststellen, daß auf diese Weise 85—90% des Dialdehyds in wäßrige Lösung übergeführt wurden.

N-Phenyl-isochinoliniumpikrat (Hartmann).

1 l einer Lösung von Homophthaldialdehyd in Wasser wurde mit einer Lösung von 0.4 g Anilin in wenig verd. Salzsäure versetzt, 24 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt und anschließend 1/2 Stde. auf 50⁰ erwärmt. Dann wurde mit festem Bicarbonat versetzt, zur Entfernung des Anilins im Flüssigkeitsextraktor 6 Stdn. mit Äther ausgezogen, mit verd. Essigsäure angesäuert,

⁶⁾ Das so in wäßriger Lösung erhaltene Dianilid-Chlorhydrat unterscheidet sich im Schmp. und in seinen Eigenschaften von dem von Zincke beschriebenen (A. 333, 314 [1904]), in Methanol dargestellten Dianilid-Chlorhydrat vom Schmp. 141—142⁰. Es hat sich nicht krystallisiert erhalten lassen und enthält nach der Analyse 2 Mol. Wasser und 1 Mol. HCl.

0.1008 g exsiccatortr. Sbst.: 0.0474 g AgCl. — 0.2100, 0.2634 g verloren bei 65⁰ und 13 mm 0.0264, 0.0335 g.

C₁₇H₁₇N₂Cl + 2 H₂O (320.6). Ber. Cl 11.07, H₂O 11.26.

Gef. „ 11.64, „ 12.44, 12.71.

0.1342, 0.1766 g getr. Sbst.: 0.0638, 0.0873 g AgCl.

C₁₇H₁₇N₂Cl (284.6). Ber. Cl 12.48. Gef. Cl 11.76, 12.23.

⁷⁾ A. 333, 329 [1904].

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1933, 556.

im Vak. etwas eingeengt und mit fester, fein gepulverter Pikrinsäure das *N*-Phenyl-isochinolinumpikrat gefällt (0.8 g vom Rohschmp. 110°), das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 125—127° (Sintern ab 120°) schmolz.

5.208 mg Sbst. (bei 60° im Hochvak. Abnahme 1.7%): 11.075 mg CO₂, 1.660 mg H₂O.
C₂₁H₁₄O₇N₄ (434.1). Ber. C 58.05, H 3.25. Gef. C 58.00, H 3.57.

Molekülverbindung aus Isochinolin-*N*-oxyd-Pikrat und Natriumpikrat (Hartmann).

0.6 g Homophthaldialdehyd (Rohprodukt) wurden in 8 ccm Alkohol mit einer Lösung von 1.2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 1.5 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Zur klaren Lösung wurden dann 5 ccm Wasser zugesetzt, mit etwas Tierkohle aufgekocht, filtriert und mit gesättigter wäbr. Pikrinsäure-Lösung versetzt. Beim Stehenlassen krystallisierten lange Nadeln des Pikrats (1.5 g vom Rohschmp. 210—214°), das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 241—243° schmolz.

13.832 mg Sbst. (bei 110° im Hochvak. Abnahme 0.5%): 2.281 mg Na₂SO₄.
C₉H₇ON, C₆H₅O₇N₃, 2C₆H₅O₇N₃Na (876.1). Ber. Na 5.25. Gef. Na 5.34.

Zur Zerlegung des Pikrats wurde seine wäbr. Lösung mit Salzsäure angesäuert, die Pikrinsäure ausgeäthert, die wäbr. Schicht im Vak. zur Trockne verdampft und der Rückstand, der die feinen Nadeln des Isochinolin-*N*-oxyd-Chlorhydrats neben den Würfeln des Natriumchlorids erkennen ließ, im Exsiccator getrocknet. Mit absol. Alkohol wurde das Chlorhydrat herausgelöst, die alkohol. Lösung verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Pikrinsäure gefällt. Das so erhaltene Isochinolin-*N*-oxyd-Pikrat zeigte den Schmp. 164—165°, der sich bei weiterem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol nicht mehr änderte und übereinstimmte mit dem Schmelzpunkt, den J. Meisenheimer⁹⁾ für das Pikrat des aus Isochinolin mit Benzopersäure dargestellten Isochinolin-*N*-oxyds angibt.

493. Walter Hückel und Werner Tappe: Stereoisomere Camphenilole.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Greifswald u. Breslau.]
(Eingegangen am 14. November 1936.)

Bei den Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Molekülbau und Reaktionsgeschwindigkeit interessierten uns die beiden theoretisch möglichen Camphenilole, insbesondere im Vergleich mit dem Isomerenpaar Borneol-Isoborneol. Kürzlich hat G. Komppa¹⁾ ein Camphenilol vom Schmp. 74—75° beschrieben, das er unter Vorbehalt als diastereomer zu dem schon lange bekannten Camphenilol, Schmp. 97°, anspricht, aus dem er es durch Behandlung mit Kaliumbisulfat erhalten hat; es ist sehr wahrscheinlich, daß seine Annahme das Richtige trifft. Während Komppa seine Versuche mit den Racemformen angestellt hat, haben wir nach einer Reihe von Vorversuchen mit Racemverbindungen die Hauptversuchsreihe mit optisch

⁹⁾ B. 59, 1850 [1926].

¹⁾ G. Komppa u. S. Beckmann, A. 522, 137 [1936].