

Zusammenfassung.

Es wird an drei verschiedenen Meßreihen die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der ausgeführten Messungen diskutiert.

Die Auflösung fester Polymerer trägt verschiedenen Charakter.

1) Die Auflösungsgeschwindigkeit ist proportional der jeweiligen Menge aufgeschlammter Substanz.

2) Die Auflösungsgeschwindigkeit ist über einen Teil des Gesamtlaufes konstant.

Maßgebend für den Charakter des Vorganges ist die Größe des Löslichkeitsproduktes der aufgeschlammten Polyoxymethylene zum Verhältnis der Konstanten der Teilreaktionen.

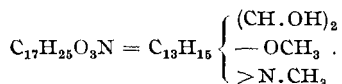
Als Beispiele werden Messungen an verschiedenartigen Produkten ausgeführt.

409. Heisaburo Kondo und Saburo Ishiwata: Über die Konstitution des Lycoramins (XI. Mitteil. über Lycoris-Alkaloide).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Kaiserl. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1937.)

Das Lycoramin¹⁾, eines der etwa 8 Nebenalkaloide aus *Lycoris radiata*, Herb., besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_{25}O_3N$, den Schmp. 120° , $[\alpha]_D^{27}$: -98.2° . Es ist leicht löslich in kaltem Wasser, scheidet sich aber beim Zusatz von Neutralsalzen oder Alkali bald wieder ölig ab. Das Lycoramin bildet ein Jodmethylat, $C_{17}H_{25}O_3N \cdot CH_3J$, vom Zers.-Pkt. 308° . Die Base enthält eine Methylimid-, eine Methoxyl- und zwei Hydroxylgruppen (Diacetyl-lycoramin vom Schmp. 95°). Die Base besitzt kein Phenolhydroxyl; sie löst sich weder in Alkali, noch gibt sie ein *O*-Alkylderivat mit Dimethylsulfat. Dem Lycoramin kommt deshalb folgende Teilformel zu:



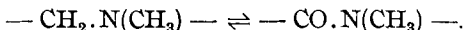
Das Lycoramin setzt dem Hofmannschen Abbau großen Widerstand entgegen, so daß wir fast gar keine Methinbase isolieren konnten. Beim Abbau nach Emde aber gab es 2 Hydromethine: das eine, Hydromethin A genannt, $C_{15}H_{18}(OH)_2(OCH_3)N(CH_3)_2$ vom Schmp. 96° , ließ sich nach Emde nicht mehr weiter abbauen; das andere, B, vom Schmp. 145° , entstand in so geringer Ausbeute, daß es nicht näher untersucht werden konnte.

Feststellung des Phenanthridinkerns.

Bei der $KMnO_4$ -Oxydation des Lycoramins in der Kälte wurden eine Neutralsubstanz (a) vom Schmp. 253° und *m*-Methoxy-phthalsäureanhydrid, Schmp. $90-91^{\circ}$, nebst wenig Oxalsäure erhalten.

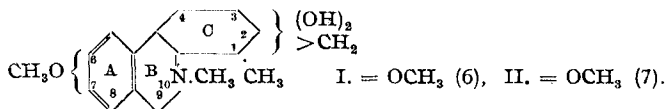
¹⁾ Früher ψ -Homolycorin genannt und als $C_{16}H_{23}O_4N$ formuliert (C. 1932 II, 877-878). Da aber inzwischen bei der $KMnO_4$ -Oxydation der Base die Bildung der Neutralsubstanz (a) $C_{17}H_{23}O_4N$ festgestellt wurde und daraus die ursprüngliche Base durch elektrolytische Reduktion nach Tafel wieder gewonnen werden konnte, sind wir genötigt, den alten Namen und die Zusammensetzung aufs neue zu berichtigen.

Die Neutralsubstanz (a), $C_{17}H_{23}O_4N$, $[\alpha]_D^{18.5}: +73.7^\circ$, besitzt noch eine NCH_3 -, eine OCH_3 - und 2 Alkoxygruppen wie das Lycoramin selbst und liefert bei der elektrischen Reduktion nach Tafel wieder Lycoramin. Beide Operationen lassen sich daher ausdrücken durch:



Die Zinkstaub-Destillation der Neutralsubstanz a), die natürlich durch den Abbau des Lycorins²⁾ veranlaßt wurde, führte wieder zum 1-Methylphenanthridin³⁾.

Wir können deshalb dem Lycoramin nachstehende Teilformel (I) oder (II) zuschreiben.



Zur Aufklärung der Fragen, ob die OCH_3 -Gruppe in 6- oder 7-Stellung des Benzolkerns A sitzt und an welchen Stellen sich die beiden OH-Gruppen und die $>CH_2$ -Gruppen befinden, wurde ein milder oxydativer Abbau des Ringes C unternommen.

So wurde die Neutralsubstanz (a) in Eisessig mit CrO_3 oxydiert. Das Oxydationsprodukt erwies sich als ein Diketon vom Schmp. 220° und der Zusammensetzung $C_{17}H_{19}O_4N$; $[\alpha]_D^{17}: +275.5^\circ$. Es zeigt deutliche Diazo-reaktion, liefert ein Monoisnitroso-Derivat vom Schmp. $189-190^\circ$, ein *p*-Nitrophenylosazon vom Zers.-Pkt. $267-268^\circ$, ein Phenazin vom Schmp. $175-180^\circ$, ein Dioxim vom Schmp. 257° , ein Furazan vom Schmp. $115-120^\circ$ und mittels Semicarbazids einen Cyclotriazin-Körper vom Schmp. 238° , woraus man wohl schließen kann, daß es sich um ein α -Diketon handelt.

Es ist aber sehr merkwürdig, daß die Neutralsubstanz (a), welche ein α -Glykol sein soll, durch Perjodsäure oder Bleitetraacetat kaum angegriffen wurde. Diese Tatsache muß gelegentlich weiter verfolgt werden.

Trotzdem möchten wir unsere Annahme eines α -Diketokörpers vorläufig aufrecht erhalten, da der weitere oxydative Abbau mit dieser gut im Einklang steht.

Abbau zum 6-Methoxy-2-methyl-dihydro-isocarbostryl.

Die weitere Permanganatoxydation des α -Diketokörpers wurde vorsichtig unter 0° ausgeführt, wobei wir drei kristallisierte Säuren nebst *m*-Methoxyphthalsäure-anhydrid isolieren konnten.

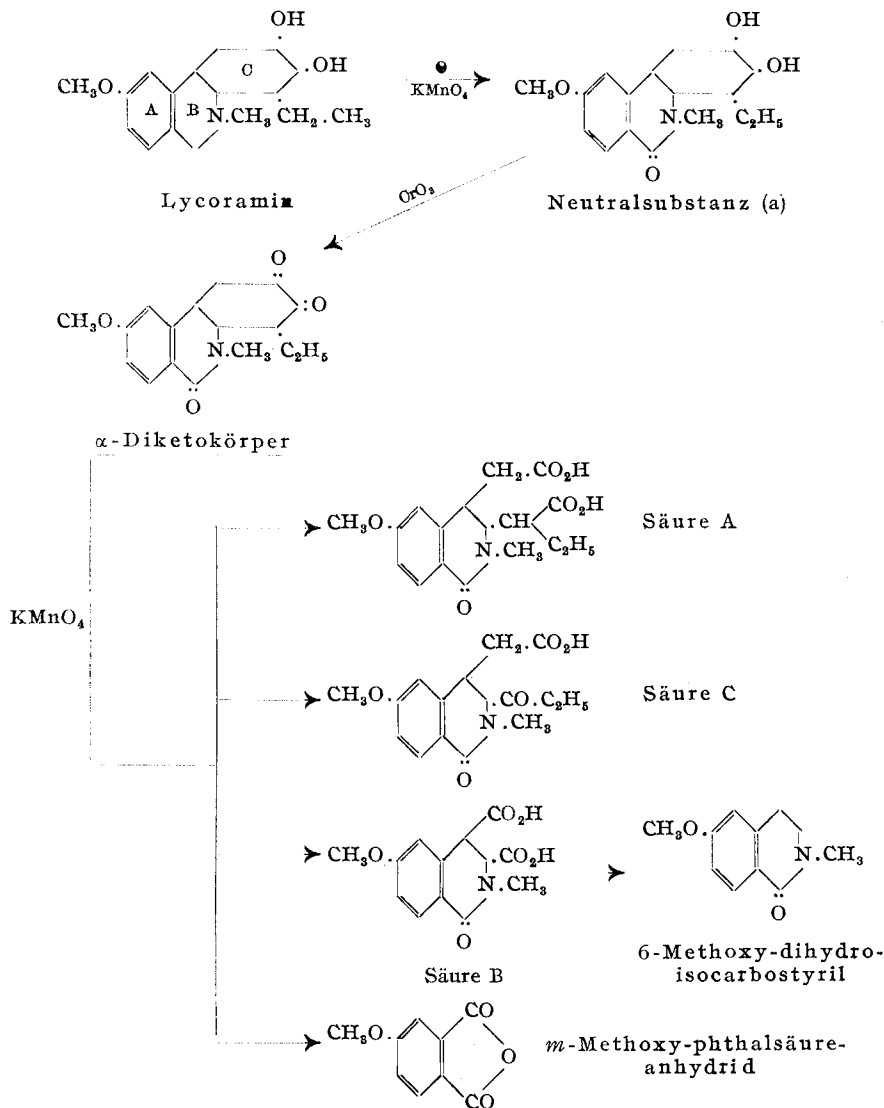
Säure A: Diese stellt Tafeln vom Schmp. $222-223^\circ$ dar und ist eine zweibasische Säure der Zusammensetzung $C_{17}H_{21}O_6N$; sie hat damit die gleiche C-Zahl wie das Ausgangsmaterial. Wahrscheinlich ist sie durch Aufspaltung der $-CO \cdot CO-$ -Bindung entstanden.

Säure C: Erweist sich als Keto-monocarbonsäure der Zusammensetzung $C_{16}H_{19}O_5N$ vom Schmp. $119-120^\circ$. Sie bildet ein *p*-Nitrophenylhydrazon vom Zers.-Pkt. $125-127^\circ$ und gibt eine deutliche Jodoform-Reaktion.

²⁾ B. 70, 1087 [1937].

³⁾ Über dessen Identifizierung mit dem synthetischen Stoff vergl. d. Versuchsteil; dort ist auch die Synthese des 1-Methylphenanthridins aus 2-Brom-benzaldehyd und 3-Brom-2-amino-toluol nach H. Kondo und S. Uyeo²⁾ beschrieben.

Wenn die Säure A bei der Oxydation 1 Mol. CO₂ verliert, so könnte eine Ketocarbonsäure entstehen, vorausgesetzt, daß sich die α -Diketo-Gruppe in den Stellungen 2 und 3 des Kerns C befand; ein aktives Methylen im α -Diketokörper würde sich in 4-Stellung des Kerns C befinden.



Die Jodoform-Reaktion läßt auf die Gruppe—CO.CH₃ oder —CO.CH₂.CH₃ in der Ketocarbonsäure schließen. Wenn auch die Zinkstaubdestillation der Neutralsubstanz (a) nur 1-Methyl-phenanthridin lieferte, so darf man die Anwesenheit des 1-Äthyl-phenanthridins ebensowenig ausschließen wie beim Lycorin²⁾. Glücklicherweise konnte bei der Permanganatoxydation des

Hydromethin-methylhydrats, des ersten Produktes der Spaltung nach Emde, Propionsäure isoliert werden, die als Säureanilid identifiziert wurde. Es ist daher sicher, daß die erwähnte Ketocarbonsäure eine $-\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe besitzt.

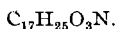
Säure B: Kleine Krystalle vom Schmp. 261—262°; besitzt die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$, gibt die Fluorescein-Reaktion der *o*-Dicarbonsäuren und einen Dimethylester $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$ vom Schmp. 152—153°. Erhitzt man ihr Silbersalz, so verliert es Kohlensäure und gibt eine neutrale Substanz, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, vom Schmp. 50—51°, welche sich durch Mischprobe mit dem synthetischen 6-Methoxy-2-methyl-hydro-isocarbostryl vom Schmp. 47—48° identisch erwies.

Damit ist die 6-Stellung der Methoxylgruppe im Benzolkern A festgelegt, so daß für das Lycoramin Formel III zur Diskussion gestellt werden darf.

Beschreibung der Versuche.

Lycoramin.

4.180, 3.148 mg Sbst.: 10.816, 8.155 mg CO_2 , 3.035, 2.337 mg H_2O . — 3.660 mg Sbst.: 0.152 ccm N_2 (17°, 755 mm). — 4.050 mg Sbst.: 3.320 mg AgJ. — 0.1698 g Sbst.: 0.1368 g AgJ. — 0.255, 0.270 mg Sbst. in 3.15, 3.40 mg Campher, $\Delta = 11^\circ, 11^\circ$.



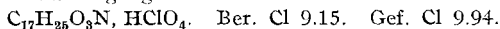
Ber. C 70.1, H 8.6, N 4.8, OCH_3 10.6, Mol.-Gew. 289.
Gef. „ 70.57, 70.65, „ 8.13, 8.31, „ 4.96, „ 10.81, 10.64, „ 294, 289.

Lycoramin-chloroplatinat: Gelbe Tafeln aus Wasser, Zers.-Pkt. 245°.

0.1294 g Sbst.: 0.0024 g Wasserverlust. — 0.1832 g Sbst.: 0.0346 g Pt.
($\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$)₂, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 1.77, Pt 18.33. Gef. H_2O 1.85, Pt 18.88.

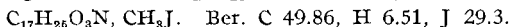
Lycoramin-perchlorat: Weiße Prismen aus Wasser, Schmp. 138—139°.

3.110 mg Sbst.: 1.250 mg AgCl.



Lycoramin-jodmethylat: Wurde aus Lycoramin im Methanol und Jodmethyl dargestellt. Schmilzt aus Methanol bei 220° unter Aufblähen (methanolhaltig). Aus Wasser umgelöst, bildet es weiße Prismen vom Zers.-Pkt. 308°.

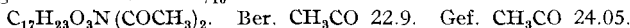
4.980 mg Sbst.: 2.710 mg AgJ. — 3.520 mg Sbst.: 6.370 mg CO_2 , 2.110 mg H_2O .



Gef. „ 49.35, „ 6.71, „ 29.95.

Diacetyl-lycoramin: Wurde aus 0.5 g Base und 7 ccm Acetanhydrid unter Zusatz von 0.3 g Natriumacetat dargestellt. Bildet, aus Alkohol umgelöst, weiße Nadeln vom Schmp. 95°. Sein Stickstoff ist deutlich basisch, durch Alkali wird es wieder zum Lycoramin verseift.

0.2794 g Sbst.: 15.63 ccm n_{10} -alkohol. Kali.



Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Lycoramin entsteht Lycoramin-methylmethosulfat, das durch Jodkalium-Lösung in Lycoramin-methyljodid Schmp. 306° übergeführt wird.

Abbau des Lycoramins nach Hofmann und nach Emde.

Lycoramin-methylhydrat blieb bei langem Kochen mit 30-proz. Kali fast unverändert, nur wenig wurde als Methinbase isoliert, welche

als Pikrat vom Schmp. 148° und Jodmethylat vom Zers.-Pkt. 213—214° analysiert wurde.

3.855 mg Sbst.: 7.675 mg CO₂, 1.912 mg H₂O. — 2.155 mg Sbst.: 0.200 ccm N₂ (31°, 759 mm).

C₁₇H₂₆O₃N·CH₂, HOC₆H₂(NO₂)₃. Ber. C 53.9, H 5.66, N 10.5.
Gef. „ 54.31, „ 5.55, „ 10.4.

4.362 mg Sbst.: 8.245 mg CO₂, 2.512 mg H₂O.

C₁₇H₂₆O₃N·CH₂·CH₃J. Ber. C 51.0, H 6.77. Gef. C 51.54, H 6.44.

Lycoramin-chlormethylat (etwa 6 g) gaben bei mehrstündigem Kochen mit 100 ccm Wasser und 100 g 5-proz. Natriumamalgam ein Hydromethinbasen-Gemisch als Öl, das einmal in Chloroform aufgenommen und mittels alkohol. Salzsäure als krystallinisches Hydrochlorid isoliert wurde. Dieses wurde auf Grund der Löslichkeitsunterschiede in absol. Alkohol in 2 Anteile geteilt: Hydromethinbase-A-chlorhydrat, viel löslicher als B, schmilzt bei 210—211°, freie Base bei 96°. Hydromethinbase-B-hydrochlorid in viel kleinerer Menge als A, Schmp. etwa 210°, freie Base Schmp. 145°.

Lycoramin-methylhydromethin A (Schmp. 96°).

3.425, 3.660 mg Sbst.: 8.855, 9.450 mg CO₂, 2.860, 2.920 mg H₂O. — 4.490 mg Sbst.: 0.177 ccm N₂ (18°, 755 mm).

C₁₈H₂₉O₃N. Ber. C 70.3, H 9.4, N 4.6.
Gef. „ 70.50, 70.41, „ 9.3, 8.92, „ 4.63.

0.2140 g Sbst.: 10 ccm alkohol. Lösung, 1 dm, α_D¹⁸: —1.16°. [α]_D¹⁸: —54.2°.

Phenylurethan: Wurde aus gleichen Mengen der Base und Phenylisocyanat dargestellt; farblose Tafeln vom Schmp. 150—151° aus Äther-Alkohol.

3.050 mg Sbst.: 7.815 mg CO₂, 1.960 mg H₂O. — 3.850 mg Sbst.: 0.263 ccm N₂ (17°, 742 mm).

C₁₈H₂₉ON(O₂C·NH·C₆H₅)₂. Ber. C 70.2, H 7.5, N 7.7.
Gef. „ 69.88, „ 7.21, „ 7.85.

Jodmethylat: Farblose Nadeln vom Zers.-Pkt. 152—153°.

3.310 mg Sbst.: 5.940 mg CO₂, 2.105 mg H₂O.

C₁₈H₂₉O₃N·CH₃J + H₂O. Ber. C 48.91, H 7.13. Gef. C 48.95, H 7.11.

2.840 mg Sbst. (nach langem Trocknen): 1.485 mg AgJ. — 4.690 mg Sbst. 2.470 mg AgJ.

C₁₈H₂₉O₃N·CH₃J. Ber. J 28.25. Gef. J 28.27, 28.5.

Lycoramin-methylhydromethin B (Schmp. 145°).

3.970 mg Sbst.: 9.060 mg CO₂, 2.840 mg H₂O.

C₁₈H₂₉O₃N·HCl. Ber. C 62.85, H 8.89. Gef. C 62.23, H 8.00.

0.2522 g Base: 10 ccm alkohol. Lösung, 1 dm, α_D¹⁸: +1.10°, [α]_D¹⁸: +43.6°.

Jodmethylat: Farblose, sandige Krystalle vom Zers.-Pkt. 105—110°.

2.350 mg Sbst.: 1.240 mg AgJ.

C₁₈H₂₉O₃N·CH₃J. Ber. J 28.25. Gef. J 28.5.

Die Hydromethin-A-Base als Chlormethylat blieb bei der zweiten Aufspaltung nach Emde vollkommen unverändert.

Oxydation des Lycoramin-methylhydromethin-methylhydrates.

Die Hydromethin-A-methylhydrat-Base wurde mit 1-proz. Permanganat-Lösung unter Zusatz von Alkali in der Kälte oxydiert und das von Mangandioxyhydrat befreite Filtrat nach Ansäuern mit Schwefelsäure mit Dampf destilliert. Das Destillat wurde nach Neutralisieren mit Soda abge-

dampft und wieder aus schwefelsaurer Lösung mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt. Der Äther-Rückstand bildete ein nach Säure riechendes Öl, das beim Erhitzen mit wenig Anilin im Schmelzrohr auf 170° in Anilid übergeführt wurde. Aus Wasser umgelöst, lieferte das erhaltene Anilid Tafeln vom Schmp. 106°, die bei der Mischprobe mit Propioanilid keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.

3.837 mg Sbst.: 10.100 mg CO₂, 2.482 mg H₂O.

C₈H₅.NH.CO.C₂H₅. Ber. C 72.5, H 7.4. Gef. C 71.78, H 7.24.

Permanganat-Oxydation des Lycoramins.

Eine Lösung von 1 g Lycoramin in 100 ccm Wasser wurde mit 300 ccm 1-proz. Permanganat-Lösung in der Kälte portionsweise versetzt; mit der Zeit abgeschiedene Krystalle wurden zusammen mit dem Manganschlamm mit Chloroform extrahiert, woraus neutrale Prismen vom Schmp. 253°, Neutralsubstanz (a) genannt, erhalten wurden.

Die von der Neutralsubstanz (a) befreite alkalische Lösung wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt und das aus dem Ätherauszug erhaltene saure Harz nach Abtrennen von Oxalsäure im Vak. rektifiziert. Das übergegangene Öl erstarrte bald zu Nadeln vom Schmp. 91—92°, die sich bei der Mischprobe mit *m*-Methoxy-phthalsäureanhydrid vom Schmp. 90—91° identisch erwiesen.

Die Neutralsubstanz (a) vom Schmp. 253° ist in Chloroform, Aceton und Alkohol erst in der Wärme löslich, in Äther ist sie schwer, in Petroläther unlöslich. Sie enthält noch eine NCH₃, eine OCH₃- und zwei OH-Gruppen. Gegen Jodmethyl, CO-Reagenzien und bei der Reduktion nach Clemmensen verhält sie sich indifferent.

3.412, 3.255 mg Sbst.: 8.362, 7.965 mg CO₂, 2.130, 2.145 mg H₂O. — 5.210 mg Sbst.: 0.215 ccm N₂ (17°, 766 mm). — 5.495, 3.342 mg Sbst.: 4.590, 1.880 mg AgJ. — 0.230 mg Sbst. in 3.460 mg Campher: Δ = 9°.

C₁₇H₂₃O₄N.

Ber. C 66.9, H 7.5, N 4.6, OCH₃ 10.2, NCH₃ 4.9, Mol.-Gew. 305.

Gef. „ 66.84, 66.72, „ 6.99, 7.44, „ 4.86, „ 11.03, „ 3.82, „ 292.2.

0.0964 g Sbst.: 10 ccm CHCl₃-Lösung, 1 dm, α_D^{18.5}: +0.71° [α]_D^{18.5}: +73.65°.

Diacetyl-Derivat: 3.430 mg Sbst.: 8.130 mg CO₂, 2.095 mg H₂O. — 0.1402 g Sbst.: 7.35 ccm n₁₀-KOH (z. Verseif.).

C₁₇H₂₁O₂N(OCOCH₃)₂. Ber. C 64.8, H 6.9, CH₃CO 22.2.

Gef. „ 64.64, „ 6.83, „ 22.5.

Perjodsäure-Wirkung auf die Neutralsubstanz (a).

0.1474 g Sbst., 60 ccm Alkohol, 50 ccm Perjodsäure-Lösung und 10 ccm 2-n. H₂SO₄ (A).

60 ccm Alkohol, 50 ccm Perjodsäure-Lösung und 10 ccm 2-n. H₂SO₄ (B)

(Perjodsäure-Lösung = etwa 3 g KJO₄ in 1 l H₂O).

nach 26 Stdn.: (B) 43.65 ccm n₁₀-Na₂S₂O₃

(A) 42.50 ccm „

C₁₇H₂₁O₂N(OH)₂. Ber. n₁₀-HJO₄-Lösung 4.83 ccm. Gef. n₁₀-HJO₄-Lösung 0.57 ccm.

Bleitetracetat-Wirkung auf die Neutralsubstanz (a).

0.1096 g Sbst. und 20 ccm n₁₀-Pb(CH₃CO₂)₄-Lösung (A)

20 ccm n₁₀-Pb(CH₃CO₂)₄-Lösung (B)

nach 22 Stdn. { (B) 19.00 ccm n₁₀-Na₂S₂O₃ (f = 1.0725)

{ (A) 18.75 „ „ „

Elektrolytische Reduktion der Neutralsubstanz (a).

1 g der Substanz wurde in 70-proz. Schwefelsäure gelöst und mit Blei als Elektroden bei 3 Amp. und 10 Volt elektrolytisch reduziert. Die reduzierte Flüssigkeit wurde nach der Neutralisation mit Pottasche von unangegriffenem Ausgangsmaterial befreit und nach starkem Alkalisieren mit Essigester ausgeschüttelt. Der Essigester-Auszug lieferte Krystalle, die, aus Chloroform dann aus Äther gereinigt, farblose weiße Prismen vom Schmp. 119—120° bildeten. Sie gaben mit Lycoramin vom Schmp. 120° keine Schmelzpunktsdepression. Ihr Perchlorat vom Schmp. 139° und Jodmethylat vom Zers.-Pkt. 302° waren mit den entsprechenden des Lycoramins identisch.

3.892, 4.158 mg Sbst.: 10.085, 10.762 mg CO₂, 2.905, 3.107 mg H₂O. — 4.355 mg Sbst.: 0.183 ccm N₂ (18°, 742 mm).

C₁₇H₂₅O₃N. Ber. C 70.1, H 8.6, N 4.8.
Gef. „ 70.65, 70.60, „ 8.34, 8.36, „ 4.82.

3.080, 3.420 mg Sbst.: 5.580, 6.189 mg CO₂, 1.745, 2.010 mg H₂O. — 2.840 mg Sbst.: 1.585 mg AgJ.

C₁₇H₂₅O₃N·CH₃J. Ber. C 49.86, H 6.51, J 29.3.
Gef. „ 49.4, 49.35, „ 6.33, 6.57, „ 30.17.

0.0596 g Sbst.: 10 ccm alkohol. Lösung, 1 dm, α_D¹⁸: —0.55°, [α]_D¹⁸: —92.3°.

Zinkstaubdestillation der Neutralsubstanz (a).

5 g der Substanz wurden mit 70 g Zinkstaub im Wasserstoffstrom trocken destilliert. Der basische Anteil des öligen Destillates wurde in Salzsäure aufgenommen und mit Sublimatlösung als bräunlichweiße Nadeln niedergeschlagen.

Das Sublimat-Doppelsalz wurde in wäßriger Suspension mit Schwefelwasserstoff entquecksilbert, das fluoreszierende Filtrat nach starkem Alkalisieren mit Äther geschüttelt; die erhaltene krystallisierte Base wurde bei 200—210°/0.6 mm rektifiziert. Das destillierte Öl erstarrte bald und stellte, aus Petroläther umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 80—82° (bei etwa 78° Erweichen) dar. Pikrat (gelbe Nadeln vom Schmp. 217—218° aus Alkohol), Styphnat (gelbe Prismen vom Schmp. 148° unter Zers. aus Alkohol), das Sublimat-Doppelsalz (gelblichweiße Nadeln vom Schmp. 190—195°) und die freie Base selbst wurden mit den entsprechenden des synthetisierten 1-Methyl-phenanthridins auf die Mischschmelzpunkte verglichen und die Identität jedes von ihnen festgestellt.

3.220 mg Sbst.: 6.500 mg CO₂, 0.980 mg H₂O.

C₁₄H₁₁N, (OH)₂C₆H(NO₂)₃ (Styphnat). Ber. C 54.8, H 3.2. Gef. C 55.0, H 3.4.

Synthese des 1-Methyl-phenanthridins.

2.2 g *o*-Brom-benzaldehyd, 2.2 g 3-Brom-2-amino-toluol und 4.5 g Naturkupfer wurden 2.5 Stdn. im Metallbade bei 210° zusammen erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde mit Chloroform extrahiert, der Auszug in Salzsäure gelöst und filtriert. Die entstandene Base wurde mit Sublimat gefällt, der braune Niederschlag entquecksilbert und die erhaltene fluoreszierende Lösung nach Alkalisieren ausgeäthert. Der Äther-Rest lieferte Krystalle, die bei 0.6 mm (Badtemp. 200—210°) destilliert wurden. Weiße Krystalle vom Schmp. 80—82° (um 77° Erweichen). Das Pikrat (gelbe Nadeln aus Alkohol) schmilzt bei 248° unter Zers.

3.450 mg Sbst.: 11.030 mg CO₂, 1.860 mg H₂O.

C₁₄H₁₁N. Ber. C 87.0, H 5.7. Gef. C 87.18, H 6.03.

3.350 mg Sbst.: 7.050 mg CO₂, 0.995 mg H₂O.

C₂₀H₁₄O₇N₄ (Pikrat). Ber. C 56.9, H 3.3. Gef. C 57.4, H 3.32.

Oxydation der Neutralsubstanz (a) mit Chromsäure (Bildung des α -Diketokörpers).

1 g Neutralsubstanz (a) wurde in 15 ccm Eisessig gelöst und 0.7 g CrO₃ in 60 ccm Eisessig tropfenweise zugefügt. Das Oxydationsprodukt wurde nach der Beseitigung des Lösungsmittels in Chloroform aufgenommen. Der Chloroformauszug bildete hellgelbe Krystalle, die, aus Alkohol umgelöst, hellgelbe, flache Prismen vom Schmp. 220° darstellten. Der „ α -Diketokörper“ reagiert neutral, er löst sich nicht in Alkali, gibt keine Eisenchloridreaktion und reagiert nicht mehr mit Essigsäure-anhydrid, gibt aber positive Diazo-reaktion.

Monoisonitroso-Derivat: 0.1 g der Substanz wurde in Chloroformlösung mit einem kleinen Überschuß von Amylnitrit und konz. Salzsäure bei 0° stehengelassen. Nach 3 Stdn. wurde die Salzsäureschicht nach Neutralisieren durch Ammoniak mit Chloroform geschüttelt. Der Chloroform-Rückstand wurde in Kalilauge aufgenommen, durch Ansäuern mit Essigsäure wieder abgeschieden, abfiltriert und der Niederschlag aus Chloroformlösung durch Petroläther als krystallinisches Pulver gefällt. Schmp. 189° bis 190° unter Aufblähen.

3.279 mg Sbst.: 0.245 ccm N₂ (18°, 765 mm).

C₁₇H₁₈O₅N₂, Ber. N 8.5. Gef. N 8.8.

Phenazinkörper: Aus dem Oxydationsprodukt und *o*-Phenylendiamin durch 3-stdg. Erhitzen in alkohol. Lösung auf dem Wasserbade dargestellt. Aus Chloroform durch Äther gefällt, stellte es ein gelbbraunes Pulver dar vom Schmp. 175—180° unter Aufblähen.

4.041 mg Sbst.: 11.045 mg CO₂, 1.840 mg H₂O. — 2.180 mg Sbst.: 0.230 ccm N₂ (32°, 756 mm).

C₂₃H₂₃O₂N₃. Ber. C 73.94, H 6.21, N 11.3.

Gef. „ 74.56, „ 5.09, „ 11.76.

p-Nitrophenylosazon: In essigsaurer Lösung wie üblich dargestellt. Orange Prismen vom Zers.-Pkt. 267—268° aus Alkohol.

1.680 mg Sbst.: 0.255 ccm N₂ (18°, 759 mm).

C₂₆H₂₆O₆N₇. Ber. N 17.16. Gef. N 17.76.

Triazinkörper: Durch Einwirkung vom Semicarbazid wie üblich in essigsaurer Lösung dargestellt. Farblose Nadeln vom Zers.-Pkt. 238° aus Alkohol.

2.820 mg Sbst.: 0.402 ccm N₂ (18°, 755 mm).

C₁₈H₂₀O₃N₄. Ber. N 16.5. Gef. N 16.6.

Dioxim: Weiße Nadeln vom Schmp. 257°.

3.640, 2.970 mg Sbst.: 8.120, 6.670 mg CO₂, 2.050, 1.675 mg H₂O. — 2.955 mg Sbst.: 0.337 ccm N₂ (18°, 762 mm).

C₁₇H₂₁O₄N₃. Ber. C 61.6, H 6.3, N 13.2.

Gef. „ 60.84, 61.24, „ 6.3, 6.3, „ 13.4.

Erhitzt man das Dioxim 6 Stdn. mit etwa der 10-fachen Menge 13-*n*. NH₃ im Rohr auf 170°, extrahiert die Reaktionsmasse mit Chloroform und behandelt mit Natronlauge, so erhält man Krystalle, die, mit Petroläther zerrieben, ein weißes krystallinisches Pulver (Furazan) geben. Schmp. 115—120° unter Aufblähen.

3.658 mg Sbst.: 8.835 mg CO₂, 2.165 mg H₂O.

C₁₇H₁₉O₃N₃. Ber. C 65.2, H 6.1. Gef. C 65.85, H 6.62.

Oxydation des α -Diketokörpers vom Schmp. 220° mit KMnO_4 .

1 g der Substanz wurde in Acetonlösung unter Zusatz von 1 g Soda mit 1.5 g KMnO_4 in Aceton bei 0° oxydiert. Nach der Beseitigung des Mangandioxydhydrats wurde die wäbr. Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Chloroform erschöpfend ausgeschüttelt. Der Auszug wurde mit wenig Alkohol stehengelassen, wobei sich weiße Prismen der Säure A abschieden. Die Mutterlauge der Säure A wurde abgedampft und durch Extrahieren auf Äther in der Wärme zwei Teile, ein in Äther löslicher und ein unlöslicher, erhalten. Der erste Teil lieferte durch Zusatz von Petroläther zur Äther-Lösung eine hellgelbe, amorphe Säure, Säure C, der zweite durch Umlösen aus Chloroform weiße Mikrokrystalle, Säure B genannt.

Säure A: Einmal mit Soda gereinigt, mit HCl angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Auszug, mit wenig Alkohol versetzt, bildete weiße N-haltige Prismen vom Schmp. 222—223°.

3.395, 3.770 mg Sbst.: 7.510, 8.330 mg CO_2 , 1.790, 2.000 mg H_2O . — 3.280 mg Sbst.: 2.560 mg AgJ.

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 60.9, H 6.3, OCH_3 9.3.
Gef. „ 60.33, 60.26, „ 5.89, 5.93, „ 10.3.

3.925 mg Sbst.: 2.442 ccm n_{100}^{NaOH} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}(\text{CO}_2\text{H})_2$. Ber. CO_2H 26.8. Gef. CO_2H 28.0.

Dimethylester: Mit Diazomethan immer als Harz erhalten, das bei der Verseifung wieder die Säure A liefert.

Die Säure A reagierte nicht mit *p*-Nitrophenylhydrazin.

Säure C: Zuerst amorph, gibt aber, einmal mit Diazomethan esterifiziert und wieder verseift, Mikrokrystalle vom Schmp. 119—120° aus Äther.

3.495 mg Sbst.: 8.030 mg CO_2 , 1.950 mg H_2O . — 3.560 mg Sbst.: 2.930 mg AgJ.

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 62.9, H 6.2, OCH_3 10.8.
Gef. „ 62.66, „ 6.23, „ 10.86.

p-Nitrophenylhydrazon: Rotbraunes Pulver vom Zers.-Pkt. 125—127°.

3.850 mg Sbst.: 0.414 ccm N_2 (17°, 760 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_4$. Ber. N 12.7. Gef. N 12.68.

Methylester: Mit Diazomethan wie üblich als braunes Pulver erhalten, das auch aus Äther-Petroläther umgelöst, immer amorph blieb.

3.450 mg Sbst.: 4.950 mg AgJ.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}(\text{CO}_2\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$. Ber. OCH_3 19.4. Gef. OCH_3 18.9.

Säure C gibt, mit Jod und Kalilauge erhitzt, eine deutliche Jodoform-Reaktion.

Die Mutterlauge der Säure C wurde abgedampft und ein wenig gelbbraunes Pulver erhalten, das, bei etwa 150—160°/0.02 mm destilliert, Krystalle vom Schmp. 91—92° lieferte, die *m*-Methoxy-phthalsäure-anhydrid waren.

Säure B: Weiße Prismen vom Zers.-Pkt. 261—262°, welche, einmal geschmolzen, nach Abkühlen wieder erhitzt, bei 240—241° schmelzen. In warmem Wasser leicht, in Chloroform und Äther schwer löslich.

Gibt die Fluorescein- und Phenolphthalein-Reaktion der *o*-Dicarbonsäuren.

3.345, 3.320 mg Sbst.: 6.910, 6.800 mg CO_2 , 1.510, 1.660 mg H_2O . — 3.920 mg Sbst.: 3.220 mg AgJ.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 55.9, H 4.7, OCH_3 11.3.
Gef. „ 56.35, 55.86, „ 5.05, 5.59, „ 10.84.

Dimethylester: Mit Diazomethan wie üblich dargestellt. Weiße Prismen vom Schmp. 152—153°. Wenig löslich in Äther.

3.390, 3.570 mg Sbst.: 7.370, 7.730 mg CO₂, 1.750, 1.850 mg H₂O. — 3.890 mg Sbst.: 8.500 mg AgJ.

C₁₆H₁₇O₈N. Ber. C 58.6, H 5.5, OCH₃ 30.4.
Gef. „ 59.29, 59.05, „ 5.77, 5.79, „ 28.85.

6-Methoxy-2-methyl-dihydro-isocarbostyryl: Erhitzte man das Silbersalz der Säure B auf etwa 270°, so entwich Kohlensäure. Der Rückstand wurde mit Benzol extrahiert; der Benzolauszug, mit Soda behandelt, hinterließ nach dem Trocknen ein Öl, das im Eisschrank bald zu Tafeln vom Schmp. 50—51° erstarrte. Dieses gab mit synthetischem 6-Methoxy-2-methyl-dihydro-isocarbostyryl vom Schmp. 47—48° keine Schmelzpunktdepression.

3.260 mg Sbst.: 8.270 mg CO₂, 1.910 mg H₂O.

C₁₁H₁₃O₂N. Ber. C 69.1, H 6.8. Gef. C 69.18, H 6.55.

6-Methoxy-2-methyl-isocarbostyryl: Das oben genannte Hydrocarbostyryl wurde mit 40-proz. Pd-Asbest etwa 40 Min. auf 240—260° erhitzt und nach Abkühlen mit Benzol extrahiert; der Benzolauszug, bei 200—210°/0.02 mm rektifiziert, bildete kurze Prismen vom Schmp. 96—98°. Diese gaben mit synthetischem 6-Methoxy-2-methyl-isocarbostyryl keine Schmelzpunktserniedrigung.

Synthetisches 6-Methoxy-2-methyl-hydro-isocarbostyryl wurde nach J. M. Gulland und C. J. Virden⁴⁾ dargestellt: Farblose Tafeln vom Schmp. 47—48° aus Benzol.

3.159 mg Sbst.: 8.020 mg CO₂, 1.860 mg H₂O.

C₁₁H₁₃O₂N. Ber. C 69.1, H 6.8. Gef. C 69.22, H 6.59.

6-Methoxy-2-methyl-isocarbostyryl: Aus dem synthet. Produkt durch Dehydrierung mit Pd-Asbest, wie beschrieben. Farblose Prismen vom Schmp. 96—97°.

3.870 mg Sbst.: 9.930 mg CO₂, 2.150 mg H₂O.

C₁₁H₁₁O₂N. Ber. C 69.8, H 5.8. Gef. C 69.98, H 6.21.

3-Brom-2-amino-toluol.

2-Nitro-4-amino-toluol⁵⁾: Gelbe Krystalle vom Schmp. 77°. Ausb. fast theoretisch.

2-Nitro-4-acetamino-toluol: Gelbe Krystalle vom Schmp. 144°.

2,3-Dinitro-4-acetamino-toluol⁶⁾: Farblose Nadeln vom Schmp. 170° bis 171° (174°).

2,3-Dinitro-4-amino-toluol (s. v.): Gelbe Nadeln vom Schmp. 118° bis 120° (124°).

2,3-Dinitro-toluol (s. v.): Farblose Prismen vom Schmp. 59—60° (63°).

2-Nitro-3-amino-toluol⁷⁾: Rotbraune Tafeln vom Schmp. 105—106° (108°).

3-Brom-2-nitro-toluol⁸⁾: Farblose Nadeln vom Schmp. 28—29° (27—29°).

3-Brom-2-amino-toluol: 7 g 3-Brom-2-nitro-toluol wurden in 40 ccm Alkohol gelöst, eine Zinnchlorürlösung (30 g SnCl₂ in 60 ccm konz. Salzsäure) tropfenweise zu-

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **1929**, 1791—1803.

⁵⁾ F. Ullmann u. P. Dootson, B. **51**, 19 [1918].

⁶⁾ H. J. Page u. B. R. Heasman, Journ. chem. Soc. London **1923**, 3239.

⁷⁾ H. Burton u. J. Kenner, Journ. chem. Soc. London **1921**, 1051.

⁸⁾ Geerling u. Wibaut, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 1011 [1934] (C. **1935** I, 1042).

gefügt; die Temperatur der Flüssigkeit betrug anfangs 15—18°, nachher bis 50°. Nach Abkühlen wurde das abgeschiedene Zinn-Doppelsalz mit Kali zerlegt und mit Äther ausgeschüttelt.

Der Äther-Rückstand wurde im Vakuum rektifiziert. Gelbes Öl vom Sdp.₂₋₃ 105° bis 107°; sein Acetyl-Derivat bildet aus Petroläther weiße Nadeln vom Schmp. 157—158°.

3.850 mg Sbst.: 6.710 mg CO₂, 1.530 mg H₂O.

C₉H₁₀ONBr. Ber. C 47.36, H 4.42. Gef. C 47.52, H 4.45.

410. Eiichi Funakubo und Toji Matsui: Über die Einführung der Triphenylmethyl-Gruppe, IV. Mitteil.: Bei Umsetzungen mit Triphenylchlormethan auftretende Nebenprodukte.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Fakultät d. Kaiserl. Universität zu Osaka, Japan.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1937.)

Der eine von uns (E. Funakubo)¹⁾ hat zwei Nebenprodukte, K₁ und K₂, bei der Triphenylmethyläther-Umlagerung durch Einwirkung von Triphenylchlormethan auf Isochavibetol und Isoeugenol in Pyridin-Lösung erhalten. Diese Nebenprodukte können nicht regelmäßig bei jedem Versuch erhalten werden. So z. B. wurden beim Isochavibetol in 15 Versuchen nur einmal, beim Isoeugenol in 10 Versuchen nur 2-mal Nebenprodukte in geringer Ausbeute, wie Tab. 1 zeigt, erhalten. Das erscheint uns sehr merkwürdig. Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, haben die nicht ganz reinen Nebenprodukte (I) fast gleiche, die ganz reinen (II) völlig gleiche Schmelzpunkte.

Tabelle 1.

	Temp.		Ausbeute aus 17 g	Schmelzpunkt	
			Ausgangsmaterial	(I)	(II)
			g		
Isochavibetol	150 ± 5°	K ₁	2.3	79—81°	82—83°
Isoeugenol	150 ± 5°	K ₂	1.5	82—83.2°	82—82.5°
	145 ± 5°	K ₃	0.15	79—81.5°	82—82.5°

Hieraus und aus der Mischprobe erkennt man, daß K₁ und K₂ identisch sind. Als Beweis dafür, daß beide keine Derivate des Isochavibetols und Isoeugenols sind, können folgende Feststellungen dienen: 1) Mit Ferrichlorid-Lösung geben sie keine Farbreaktion, 2) sind sie neutral, 3) schmelzen sie bei der Mischprobe mit Isochavibetol (Schmp. 94—95°) bei 70—89°.

Beide Nebenprodukte sind halogenfrei und kommen immer mit Triphenylcarbinol zusammen vor. Durch fraktionierte Krystallisation in alkoholischer Lösung wird zuerst Triphenylcarbinol isoliert, dann erst das Nebenprodukt. Die Summenformel auf Grund der Elementaranalyse ist C₂₁H₂₀O. Es dürfte sich daher bei den Nebenprodukten K₁ und K₂ um Triphenylcarbinol-äthyläther handeln.

¹⁾ E. Funakubo u. T. Hirotsu, B. **69**, 2123 [1936].