

Die Komponenten wurden im Molverhältnis 1:1 bei Zimmertemp. in absol. Alkohol gelöst, die vereinigten Lösungen auf dem Wasserbad langsam eingedunstet, die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt und, nach einmaligem Waschen mit absol. Alkohol, auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Doppelsalz bildet hellorangerote, glänzende, schuppige Kryställchen.

$[(C_3H_7)NH_3]Cl, NiCl_2$. Ber. Ni 26.06, Cl 47.25, $[(C_3H_7)NH_3]$ 26.69.
Gef. Ni 26.00, 25.87, Cl 47.13, 47.07, $[(C_3H_7)NH_3]$ 26.32, 26.93.

Butylammoniumchlorid und Nickelchlorid.

Aus salzsaurer, wäßr. Lösung schied sich, statt eines Doppelsalzes, wasserhaltiges Nickelchlorid ab. Dagegen war aus alkohol. Lösung mit dem Komponentenverhältnis 1:1 das Doppelsalz $[(C_4H_9)NH_3]Cl, NiCl_2$ (seidenglänzende, orangefarbene Nadeln, die sich beim Schmelzen tiefblau färben) leicht rein erhältlich.

$[(C_4H_9)NH_3]Cl, NiCl_2$. Ber. Ni 24.54, Cl 44.48, $[(C_4H_9)NH_3]$ 30.98.
Gef. Ni 24.25, 24.52, Cl 44.41, 44.34, $[(C_4H_9)NH_3]$ 30.80, 30.95.

Aus alkohol. Lösung mit dem Komponentenverhältnis 6:1 wurde die gleiche Verbindung erhalten.

123. Franz Faltis, Gertrud Wagner und Edeltraud Adler: Die Synthese eines Isomeren des Laurelins.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Universitätsinstitut, Wien.]

(Eingegangen am 7. Juli 1944.)

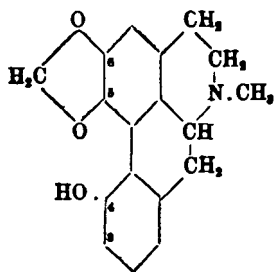
In der Rinde des Pukateabaumes *Laurelia Novae Zelandiae* A. Cunn. aus der Familie der Monimiaceen sind von B. C. Aston¹⁾ drei Alkaloide entdeckt worden, die Träger der physiologischen Wirkung der von den Maoris als Heilmittel verwendeten Droge, das Pukatein, Laurelin und Laurepukin. Nach G. Barger und A. Girardet²⁾ ist Laurepukin ein Gemisch der beiden erstgenannten Basen; der Name wurde auf ein neu entdecktes drittes Alkaloid übertragen. Alle drei erwiesen sich als Aporphinalkaloide. Für Pukatein und Laurelin wurden die Formeln I und II aufgestellt, vor allem deshalb, weil Pukateinmethyläther bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat *o*-Methoxy-phthalsäure, Laurelin hingegen *m*-Methoxy-phthalsäure gibt. Für dieses kam noch die Formel III in Betracht. Die Synthese des Pukateinmethyläthers durch G. Barger und E. Schlittler³⁾ und die des Laurelins durch E. Schlittler⁴⁾ bewiesen die Richtigkeit der Formeln I und II.

1) B. C. Aston, Journ. chem. Soc. London 97, 1381 [1910]; C. 1910 II, 816.

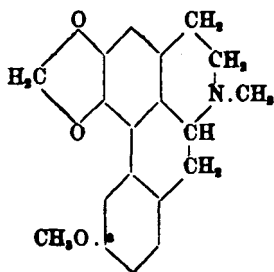
2) G. Barger u. A. Girardet. Helv. chim. Acta 14, 481 [1931].

3) G. Barger u. E. Schlittler, Helv. chim. Acta 15, 381 [1932].

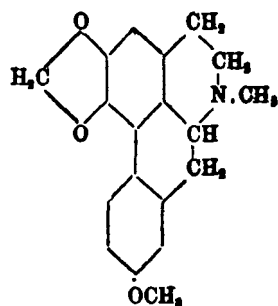
4) E. Schlittler, Helv. chim. Acta 15, 394 [1932].



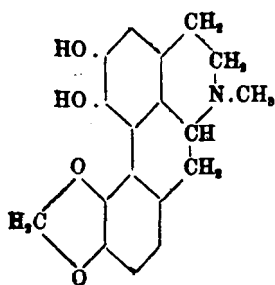
I. Pukatein



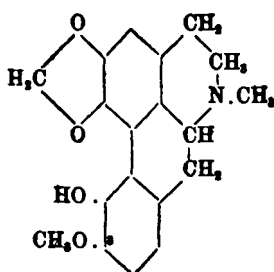
II. Laurelin



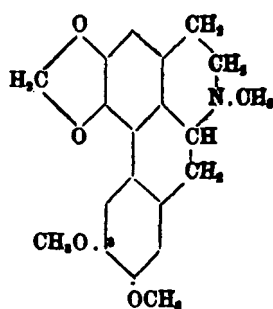
III. Isolaurelin



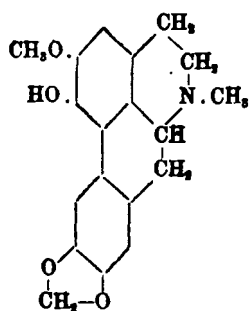
IV. Laurepukin



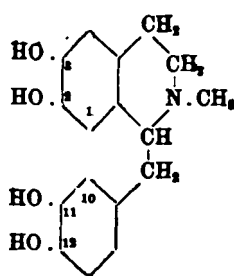
V. Bulbocapnin



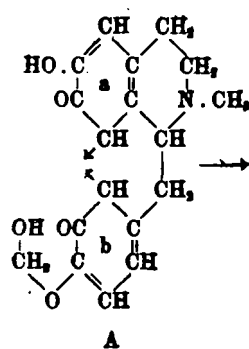
VI. Dicentrin



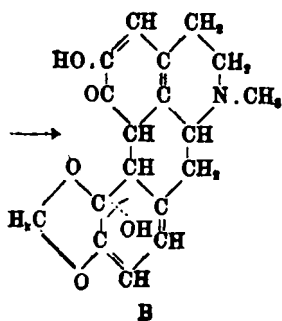
VII. Domesticin



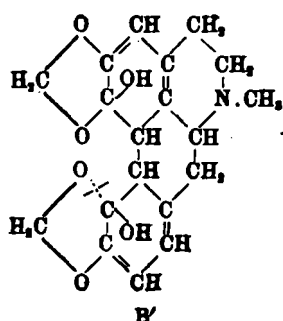
VIII. Norlaudanosin



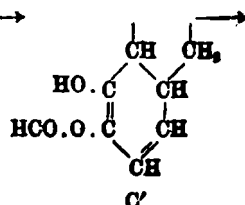
A



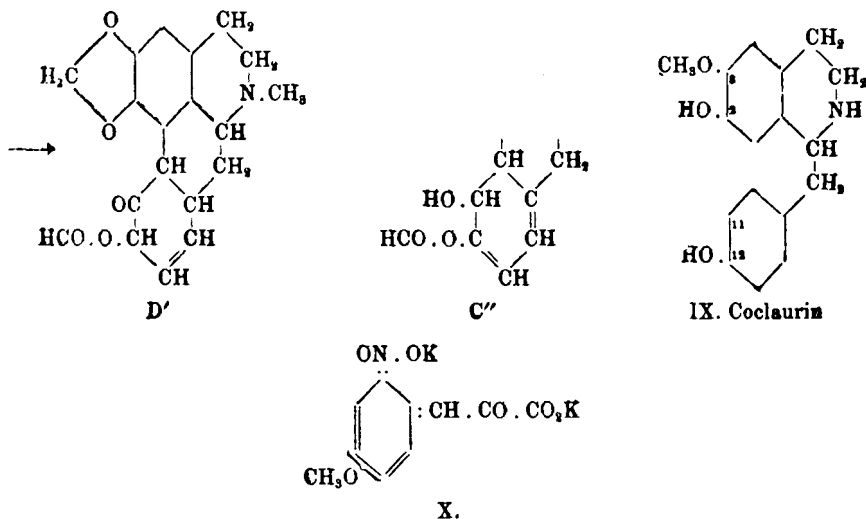
B



B'



C'



Dem Laurepukin kommt nach A. Girardet⁵⁾ die Konstitution IV zu, hauptsächlich auf Grund der auffallenden Gleichheit der Farbreaktionen des Methyläthers des Bulbocapnins (V) und des Dimethyläthers des Laurepukins, die mit Ähnlichkeit im Absorptionsspektrum Hand in Hand geht. Hingegen unterscheiden sich beide auffallend vom Dicentrin (VI), welches wieder fast die gleichen Farbreaktionen wie der Methyläther des Domesticins (VII, ⁶⁾) (aus der Berberidee *Nandina domestica* Thunbg) gibt⁷⁾). Auch die Absorptionsspektren von Dicentrin und Domesticin sind einander täuschend ähnlich⁸⁾.

Das Nebeneinander der drei Alkaloide in derselben Pflanze spricht dafür, daß sie alle mit 3.4.5.6-Tetraoxy-aporphin im Zusammenhang stehen, für dessen Bildung aus Norlaudanin (VIII) durch Dehydrierung der phenolischen Hydroxyle 2 und 11 über zweimal α -Ketomethyl F. Faltis⁹⁾ eine einleuchtende Erklärung gegeben hat. Es muß aber in diesem Fall gleichzeitig eine reduktive Entfernung des phenolischen Hydroxyls 3 im Pukatein und des Hydroxyls 4 im Laurelin eingetreten sein. Wie ist das möglich? Die Ketoform vermag in der kurzen Zeit ihrer Existenz Umsetzungen einzugehen, die zu Verbindungen führen, die aus dem aromatischen System selbst nur unter sehr energiereichen Bedingungen herzustellen sind. F. Faltis hat dies für die Bildung des Diphenylendioxyd-Ringes im Trilobin gezeigt⁹⁾. Hier kann es die nebenherlaufende Umsetzung des Norlaudanins mit Formaldehyd sein (dem Agens, das vielleicht in Verbindung mit Ameisensäure unter Ablauf einer Cannizzaro-Reaktion, die stets mit Energiegewinn verknüpft ist, die Methylierung der phenolischen OH- und NH-Gruppen in der Pflanze bewirkt), welche zur

⁵⁾ A. Girardet, *Helv. chim. Acta* 14, 504 [1931].

⁶⁾ Z. Kitasato u. H. Shishido, *Acta Phytochim.* 9, 265 [1937]; *C.* 1937 II, 2849; vergl. *C.* 1927 II, 1962; 1938 I, 3054; II, 2119.

⁷⁾ Girardet, *Fußn.* 5, S. 510.

⁸⁾ Z. Kitasato, *Journ. Pharm. Soc. Japan* 1926, Nr. 535, 71; *C.* 1927 I, 105.

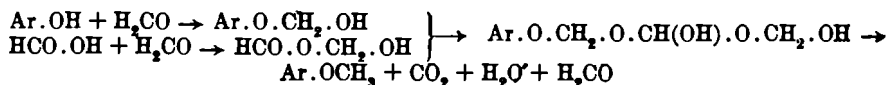
⁹⁾ F. Faltis, L. Holzinger, P. Ita u. R. Schwarz, *B.* 74, 83 [1941].

Reduktion der vorübergehend vorhandenen Ketogruppe führt, wiederum als Cannizzaro-Reaktion.

Bei der Bildung von Laurepukin (IV) spielt nur 1 Mol. Formaldehyd mit, wobei die Zwischenstufen A und B auftreten. Die Rückaromatisierung des Kernes a findet hier augenblicklich statt, da es sich nur um die Wanderung des beweglichen Wasserstoffatoms handelt. Hierdurch wird aber der Nachbarwasserstoff in b mobilisiert, so daß sich sofort Wasserabspaltung und Aromatischerwerden des Kernes b ohne Reduktion anschließt.

Wenn jedoch 2 Mol. Formaldehyd unter Bildung der Zwischenstufe B' (die punktierte Linie deutet Stellen großer Lockerung nach der Schmidtschen Doppelbindungsregel an, die zur Bildung von Radikalen führt) beteiligt sind, wird die Aromatisierung des Kernes a unter Wasserabspaltung langsamer eintreten, so daß Kern b, der dazu prädestiniert erscheint, auf niedrigere Oxydationsstufen gebracht werden kann. Unter Nachrücken des konjugierten Doppelbindungs-Systems zur Radikalstelle entsteht C', worauf sich über D' durch Abspaltung von Ameisensäure Pukatein (I) bildet.

Die Verschiebung der Doppelbindungen kann aber auch ausbleiben unter Auftreten der Zwischenstufe C'', die unter Abgabe von H₂O und Verseifung des Ameisensäureesters in Norlaurelin übergeht. Darauf folgende normale Phenolmethylierung mit Formaldehyd führt zu Laurelin (II).



In der zentralasiatischen Papaveracee *Roemeria refracta* DC fand A. Orechow¹⁰⁾ eine neue Base, welche er Roemerin nannte und die ebenfalls dem Aporphintypus angehört; sie enthält nur 2 Atome Sauerstoff im Mol., die als Dioxy-methylengruppe vorliegen. Orechow konnte ihre Konstitution einwandfrei festlegen¹¹⁾. Das Alkaloid unterscheidet sich von Pukatein und Laurelin durch die reduktive Entfernung auch des zweiten Hydroxyls im Kern b. In dieser Pflanze geht also die Cannizzaro-Reaktion an C'' weiter bis zur Abspaltung von Kohlensäure.

Beim dehydrierenden Umbau zu Bulbocapnin (V) und Dicentrin (VI) ist das Hydroxyl 12 des Norlaudanosins bereits methyliert. Reduktion des Kernes b durch Formaldehyd kann daher nicht eintreten.

Trotz der Geschlossenheit dieser Vorstellung war die Möglichkeit nicht ganz von der Hand zu weisen, daß dem Laurelin die Formel III zukomme und das von E. Schlittler hergestellte synthetische „Laurelin“ mangelhaft identifiziert sei. Ein solcher Irrtum ist bei großer Ähnlichkeit in den Eigenschaften und beim Versagen des Kriteriums des Mischschmelzpunktes in diesen Reihen immerhin möglich, um so mehr, als G. Barger und A. Girardet¹²⁾ mitteilen, daß ein Mischschmelzpunkt zwischen Pukateinmethyläther und Laurelin nicht beweiskräftig für die Verschiedenheit beider Stoffe war. (Sonst finden sich keine Angaben über Misch-

¹⁰⁾ R. Konowalowa, S. Junussow u. A. Orechow, Bull. Soc. Chim. France [5] 6, 811 [1939]; C. 1939 II, 1076.

¹¹⁾ S. Junussow, R. Konowalowa u. A. Orechow, Bull. Soc. Chim. France [5] 7, 70 [1940]; C. 1941 I, 2529.

¹²⁾ s. Fußn. 2, S. 488 u. 502.

schmelzpunkte in den Arbeiten von G. Barger und A. Girardet bzw. E. Schlittler.) Dies würde bedeuten, daß Pukatein und Laurelin durch Dehydrierung eines Protoalkaloids entstanden sind, welches sich vom Norlaudanosin durch das Fehlen des phenolischen Hydroxyls 12 unterscheidet. Die zwei Pflanzenbasen repräsentieren dann beide Möglichkeiten des Phenanthren-Ringschlusses (zweimal α -Ketomethyl, α - und γ -Ketomethyl). Das Protoalkaloid wäre dem Cocclaurin (IX) an die Seite zu stellen, welches sich in der Menispermacee *Cocculus laurifolius* DC findet¹³⁾ und nach F. Faltis¹⁴⁾ die Stammsubstanz der zahlreichen Biscocclaurin-Alkaloide darstellt, deren Mannigfaltigkeit ebenfalls auf Phenoldehydrierung zurückzuführen ist¹⁵⁾.

Um hier Klarheit zu schaffen, haben wir die Base III synthetisiert und gefunden, daß sich alle Zwischenstufen und die Produkte des Hofmannschen Abbaus weitgehend von den entsprechenden Verbindungen unterscheiden, die wir nach der Vorschrift Schlittlers aufgebaut haben. Eine Verwechslung ist also vollständig ausgeschlossen. Wir bezeichnen die neue Base III als Isolaurelin. Alle einander entsprechenden Stufen beider Reihen geben starke Erniedrigungen der Schmelzpunkte nach dem Vermischen. Das synthetische Endprodukt der zweiten Reihe entspricht in allen Eigenschaften den Angaben von E. Schlittler, die durch Spaltung mit Weinsäure gewonnene linksdrehende Base konnte durch eingehenden Vergleich und Mischschmelzpunkt mit natürlichem *l*-Laurelin aus der Pukatearinde identifiziert werden. Die kostbare Substanz verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Herrn E. Schlittler (Basel), der sie für tierexperimentelle Zwecke dem Wiener Pharmakologischen Institut zur Verfügung gestellt hat. Nur müssen wir darauf hinweisen, daß bei der Spaltung mit *d*-Weinsäure nicht das *d*-Tartrat des *l*-Laurelins auskristallisiert, wie Schlittler¹⁶⁾ angibt, sondern überraschenderweise das der rechtsdrehenden Base.

Im übrigen konnten wir einzelne Darstellungsverfahren von G. Barger und E. Schlittler¹⁷⁾ bzw. von E. Schlittler¹⁸⁾ verbessern, so bei der Gewinnung des Homopiperonylamins (8% statt 46%) und der [2-Nitro-4-methoxy-phenyl]-brenztraubensäure, welche letztere Schlittler selbst als die unbefriedigendste Stufe der Synthese bezeichnet. Bei unserer Darstellungsweise der Säure kann man mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 56% (mit kleinen Schwankungen) rechnen.

Den Aufbau des Isolaurelins führten wir in derselben Reaktionsfolge durch, die G. Barger und E. Schlittler für die Synthese des Pukateinmethyläthers und des Laurelins angewendet haben. Nur gingen wir vom 4-Nitro-*m*-kresol aus, das viel besser durch Nitrierung des *m*-Kresylcarbonats und darauffolgende Verseifung als durch direkte Nitrierung gewonnen wird. Diese Verbindung ist nur einmal kurz in

¹³⁾ Ein am Hydroxyl 2 und am Stickstoff methyliertes Cocclaurin liegt nach neuen Ergebnissen von A. Orzechow (S. Junussow, R. A. Konowalowa u. A. P. Orzechow, Journ. Chim. gen. Moskau 10 (72), 641 [1940]; C. 1941 I, 2530) im *Armapavin* aus *Papaver armeniacum* (L) DC vor.

¹⁴⁾ s. Fußn. 9, S. 81.

¹⁵⁾ Cocclaurin und das hypothetische Protoalkaloid sind nicht aus Norlaudanosin durch sekundäre Reduktion hervorgegangen, sondern wie dieses Nebenprodukte der Phytosynthese der Eiweißbausteine aus Glucose im Zusammenwirken mit Ammoniak, nur sauerstoffärmer.

¹⁶⁾ s. Fußn. 4, S. 401.

¹⁷⁾ s. Fußn. 3.

¹⁸⁾ s. Fußn. 4.

einem Patent von F. v. Heyden Nachf.¹⁹⁾ mit dem Schmelzpunkt 111° angeführt. Wir fanden den konstanten Schmelzpunkt 51°; vielleicht tritt der Ester in zwei verschiedenen Formen auf. Für die Gewinnung des 3-Nitro-*p*-kresols, welches Schlittler für die Synthese des Laurelins benötigte, ist der Umweg über das Carbonat die einzige Möglichkeit, um die lenkende Wirkung des phenolischen Hydroxyls vollständig zu Gunsten der Methylgruppe auszuschalten. In unserem Fall war das nicht nötig, doch sind die Ausbeuten wesentlich besser; allerdings war eine Schwierigkeit zu überwinden. Wenn man, wie für die Nitrierung des *p*-Kresylcarbonats vorgeschrieben²⁰⁾, 99-100-proz. Schwefelsäure verwendet, tritt neben der Nitrierung auch Sulfonierung an beiden aromatischen Gruppen des Esters ein, ein auffallender Unterschied gegenüber dem Isomeren. Bei einer kleinen Änderung der Konzentration der Schwefelsäure geschieht dies nicht mehr; durch Anwendung von konz. Schwefelsäure (zur Analyse, d 1.84, 95.6-proz.) erhielten wir die gewünschte Nitroverbindung (neben Isomeren in geringem Prozentsatz). Seitdem verwendeten wir auch für die Nitrierung des *p*-Kresylcarbonats diese schwächere Schwefelsäure.

Das *d, l*-Isolaurelin kann aus Benzin als Racemat vom Schmp. 109° bis 110° gewonnen werden. Durch Spaltung mit *d*-Weinsäure konnten wir über das kaum aktive *d*-Bitartrat das *l*-Isolaurelin, Schmp. 107°-108°, [α]_D: -38.35, erhalten. Das *l*-Bitartrat des Mutterlaugenprodukts gab *d*-Isolaurelin mit demselben Schmelzpunkt und [α]_D: -40.3°. Der gleiche Drehwert konnte auch bei Wiederholung der Spaltung und nach Zwischenschaltung einer Hydrierung mit Zink und Salzsäure sowie bei einem neuen Spaltungsversuch und Umkrystallisieren des Tartrats bis zum konstanten Schmelzpunkt beobachtet werden. Wir haben daher wohl die reinen Antipoden in Händen gehabt.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Homopiperonylamins²¹⁾.

3.4-Methylenedioxy-hydrozimtsäure haben wir aus der entsprechenden Zimtsäure nach K. Kindler²²⁾ durch katalyt. Hydrierung mit Palladiummohr in Tetralin mit einer Ausbeute von 94% d. Theorie hergestellt. Das Ausgangsmaterial muß von der letzten Spur Pyridin befreit sein, da dieses als Katalysatorgift wirkt.

10 g 3.4-Methylenedioxy-hydrozimtsäureamid wurden in 150 ccm heißem Wasser gelöst und zur noch lauwarmen Lösung, aus der sich ein Teil wieder abgeschieden hatte, 100 ccm einer 0.53-mol. Hypochloritlösung (statt 97.8 ccm ber., dargestellt durch Einleiten von Cl₂ in eisgekühlte 8.5-proz. Kalilauge) und 60 ccm *n*-KOH zugesetzt. Nach 2 Stdn. trat vollständige Lösung ein; hierauf wurden 90 g Kaliumhydroxyd unter Kühlung zugesetzt und 3 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Das ölig abgeschiedene Amin wurde nach 12-stdg. Stehenlassen in Äther aufgenommen und dann mit etwa 120 ccm 2-*n*. HCl ausgeschüttelt; nach Behandeln mit Tierkohle wurde die wäbr. Lösung im Vak. eingeengt. So konnten durchschnittlich 9.23 g reines Homopiperonylamin-hydrochlorid, Schmp. 210-211°, gewonnen werden.

¹⁹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 81375; C. 1895 II, 520; Frdl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. A. 1148.

²⁰⁾ Höchster Farbwerke, Dtsch. Reichs-Pat. 206 638; C. 1909 I, 965; A. F. Holliman u. M. A. Hoeflake, Rec. trav. chim. Pays-Bas 36, 271 [1916]; C. 1917 I, 570; M. Copisarow, Journ. chem. Soc. London 1929, 251.

²¹⁾ vergl. G. Barger u. E. Scallittler, Fußn. 3, S. 388.

²²⁾ vergl. K. Kindler u. W. Peschke, A. 497, 195 [1932].

Isolaurelin-Reihe (Gertrud Wagner).

m-Kresylcarbonat: In eine Lösung von 38.9 g Natriumhydroxyd in 465 ccm Wasser wurden 100 g reinstes *m*-Kresol „Kahlbaum“ eingetragen und zur turbinieren Flüssigkeit 250 g einer 20-proz. Lösung von Phosgen in Toluol langsam bei 40—50° (genaues Einhalten der Temp. sehr wichtig) zufließen gelassen (3 Stdn.). Die abgehobene Toluollösung wurde mit verd. Lauge, dann mit konz. Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels blieb das Carbonat als Krystallmasse zurück. Aus Alkohol Nadeln vom scharfen Schmp. 50.5—51°. Ausb. an reinem Produkt durchschnittlich 73% d. Theorie.

$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 74.37, H 5.88. Gef. C 74.31, H 6.01²³⁾.

2-Nitro-5-oxy-1-methyl-benzol: 25 g *m*-Kresylcarbonat wurden in 67.9 ccm Schwefelsäure (d 1.84) unter Eiskühlung gelöst (Temp. stieg nicht über +10°) und in die gutgerührte Lösung bei 12—15° eine Mischung von 13.6 ccm Schwefelsäure und 10.8 ccm Salpetersäure (86-proz.) eingetropt. Hierauf wurde noch 2 Stdn. bei 5—10° gerührt. Die weitere Aufarbeitung geschah nach E. Schlittler²⁴⁾. Ausb. an 4-Nitro-*m*-kresol (nach Entfernung des *o*-Nitroprodukts durch Wasserdampf) etwa 64.5% d. Theorie. Schmp. 128—129°. Es war, wie der Mischschmp. zeigte, identisch mit dem nach W. Staedel²⁵⁾ durch direkte Nitrierung aus *m*-Kresol hergestellten Nitrokresol.

Wenn man die Nitrierung des *m*-Kresylcarbonats mit 99—100-proz. Schwefelsäure vornimmt, erhält man nach dem Ausgießen auf Eis einen Niederschlag, der in wenig Wasser mit stark saurer Reaktion löslich ist. Beim Abstumpfen mit 2-*n*.Soda (an der Einfallstelle intensive Gelbfärbung) fiel ein farbloser krystalliner Niederschlag des Natriumsalzes einer Dinitrodisulfonsäure aus (bei Anwendung von überschüss. Soda orangegelbe Lösung). Das Natriumsalz ist im Wasser nicht so leicht löslich wie die freie Säure.

$C_{15}H_{10}O_5N_2S_2Na_2$. Ber. C 33.59, H 1.88, N 5.22, S 11.95.
Gef. C 33.84, H 2.14, N 5.86, S 11.74²³⁾.

Nach Verseifen mit Sodalösung und starkem Ansäuern mit konz. Salzsäure wurde eine Wasserdampfdestillation vorgenommen, die negativ verlief. Beim Erkalten schied sich das Natriumsalz einer Nitro-*m*-kresolsulfonsäure in feinen Nadeln ab.

$C_7H_6O_6NSNa$. Ber. C 32.94, H 2.37, N 5.49, S 12.56.
Gef. C 32.85, H 2.56, N 5.59, S 12.57²³⁾.

Das Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser, das sich erst im Hochvak. bei 100° verflüchtigt. Aus 18 Tln. siedender 4-*n*.HCl krystallisiert das Salz in farblosen Nadeln.

Die Sulfonierung des *m*-Kresylcarbonats erfolgt schon beim Lösen in der 99- bis 100-proz. Schwefelsäure bei Zimmertemp. (Ansteigen der Temp. auf 45°, ganz langsames Abfallen) und wird bei der Nitrierung vollständig, während *p*-Kresylcarbonat unter diesen Bedingungen unverändert bleibt (Ansteigen der Temp. auf 32°, sofort wieder Absinken):

2-Nitro-5-methoxy-1-methyl-benzol: wurde nach E. Schlittler²⁶⁾ bereitet, nur unter Anwendung eines größeren Überschusses von wasserfreiem Kaliumcarbonat²⁷⁾ (11.7 g auf 10.8 g Nitrokresol). Die Ausbeute an diesem schön krystallisierten Stoff, den schon A. Reissert²⁸⁾ aus dem Silbersalz mit Methyljodid hergestellt hat, war so 88% d. Theorie; er war fast schmelzpunktrein und wurde gleich weiter verwendet.

²³⁾ A. Schoeller, Berlin. ²⁴⁾ s. Fußn. 4, S. 397.

²⁵⁾ W. Staedel u. A. Kolb, A. 259, 208 [1890].

²⁶⁾ Darstellung der isomeren 4-Methoxy-Verb. s. Fußn. 4, S. 397.

²⁷⁾ vergl. M. Copisarow, Journ. chem. Soc. London 1929, 252; C. 1929 I, 2042.

²⁸⁾ A. Reissert u. J. Scherk, B. 31, 394 [1898].

[2-Nitro-5-methoxy-phenyl]-brenztraubensäure: Ist ebenfalls von A. Reissert²⁹⁾ dargestellt worden durch Kondensation von Nitrokresoläther mit Oxalester bei Ggw. von alkoholfreiem Natriumäthylat in Äther. Wir verwendeten alkoholfreies Kaliumäthylat³⁰⁾ und erhielten so 80% d. Theorie an fast reiner, noch nicht aus Eisessig umkrystallisierter Säure. Viel bequemer ist die Anwendung von Kaliumäthylat, das durch Zusatz von 2 Mol. absol. Alkohol zu klein geschnittenem Kalium unter wasserfreiem Äther hergestellt wurde. Die Mischung wurde 60 Stdn. bei Zimmertemp. sich selbst überlassen. So erhielten wir aus 16 Ansätzen mit je 10 g Nitrokresoläther die Säure mit einer durchschnittl. Ausbeute von 69% d. Theorie. Auf diesem Weg stellten wir auch die [2-Nitro-4-methoxy-phenyl]-brenztraubensäure für den Aufbau des Laurelins her.

Man kann auch die Kondensation in alkohol. Lösung mit Kaliumäthylat nach E. Schlittler³⁰⁾ durchführen. Das gekühlte Reaktionsprodukt wurde mit der ber. Menge konz. Salzsäure und etwas Eis zersetzt; bei Verdünnung mit Wasser fiel der Ester der Phenylbrenztraubensäure in gut filtrierbarer Form aus: Rohprodukt 83% d. Theorie. Aus Eisessig + Wasser (verlustreich): Schmp. 81—82° (Sintern bei 80°).

$C_{12}H_{13}O_6N$. Ber. C 53.93, H 4.90, N 5.24, OCH_3 23.23.
Gef. C 54.13²³⁾, H 4.93²³⁾, N 5.47²³⁾, OCH_3 21.83 (Zeisel-Vieböck).

Der Ester zeigt in verd. Lauge intensive Rotfärbung, in Alkohol mit $FeCl_3$ Grünfärbung von der gleichen Intensität wie die freie Säure.

Der Äthylester entsteht in beiden Reihen. Auch Schlittler muß ihn in Händen gehabt haben und nicht die Säure, wie er meint, da er das Schütteln in verd. Lauge nicht durchgeführt hat. Der Nitroester geht dabei mit der charakteristischsten starken Rotfärbung in die Lauge und wird rasch verseift zu X. Die intensiv rote bzw. violettrote Masse, die sich bei den Kondensationen abscheidet, ist das K-Salz der *aci*-Form des Nitroesters.

2-Nitro-5-methoxy-phenylessigsäure: Ist schon von K. G. Blaikie und W. H. Perkin jun.³¹⁾ beschrieben worden.

[β - (3,4 - Methylendioxy - phenyl) - äthyl] - 2'-nitro - 5'-methoxyphenacetamid: Darstellung wie die des Isomeren in der Laurelinreihe³²⁾, nur muß das Säurechlorid unter milden Bedingungen hergestellt werden: 10 g Phenylessigsäure, 100 ccm $CHCl_3$, 20 ccm Thionylchlorid 1 Stde. (bei nicht allerreinsten Säure $\frac{1}{2}$ Stde.) auf 40° erwärmen, dann über Nacht stehen lassen zur vollständigen Umsetzung. Das Säurechlorid krystallisiert vollständig durch. Das in der vorgeschriebenen Weise erhaltene und gewaschene Phenacetamid ist farblos und zeigt den scharfen Schmp. 185—186°, der sich durch Umlösen aus Methanol nicht mehr erhöhen läßt. Durchschnittliche Ausb. 61%, höchste 68% d. Theorie.

$C_{18}H_{18}O_6N_2$. Ber. C 60.33, H 5.06, N 7.82, OCH_3 8.66.
Gef. C 60.34²³⁾, H 5.04²³⁾, N 8.08²³⁾, OCH_3 8.50 (Z.-V.).

6,7-Methylendioxy-1-[2-nitro-5-methoxy-benzyl]-3,4-dihydroisochinolin: Der Ringschluß geht mit P_2O_5 auch in Xylol nur mit 33.6% d. Theorie vor sich. Unter bestimmten Bedingungen kann man nach dem Vorgang von C. Barger und E. Schlittler³³⁾ in der Pukateinreihe vorteilhaft PCl_5 anwenden. Man muß aber größere Mengen von PCl_5 nehmen und vor allem die Temperatur genauest einstellen. Je 10 g Phenacetamid wurden in 400 ccm Chloroform unter Erwärmen gelöst und abgekühlt mit 18 PCl_5 versetzt. Die Lösung wurde möglichst genau bei 45° gehalten; sie trübte sich nach einigen Stunden und färbte sich nach

²⁹⁾ vergl. Fußn. 3, S. 390.

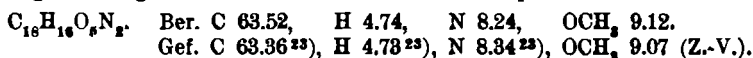
³⁰⁾ s. Fußn. 4, S. 398.

³¹⁾ Journ. chem. Soc. London 125, 296 [1924]; C. 1924 I, 2368.

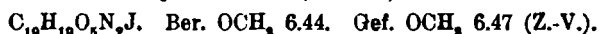
³²⁾ s. Fußn. 4, S. 398.

³³⁾ s. Fußn. 3, S. 385, 391.

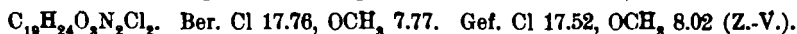
3 Tagen wesentlich dunkler (von Zeit zu Zeit schütteln!). Nach 5 Tagen wurde sie im Vak. eingedampft, der Rückstand 1 Stde. auf 60° erhitzt, mit etwa 600 ccm Wasser (Tierkohle teilweise ausgekocht, die gelbe heiße Lösung mit 2-n.NH₃ übersättigt, nach 12 Stdn. die abgeschiedene flockige Base abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus 5 Versuchen 31.37 g = 66% d. Theorie. Schmp. 168—170°; aus Alkohol gelbliche glänzende Nadeln vom konst. Schmp. 169—170°.



Das Rohprodukt wurde sofort in das Jodmethylat übergeführt²⁴⁾, das den richtigen Methoxylwert gab und gleich weiterverarbeitet wurde. Aus 95-proz. Alkohol gelbliche Drusen vom Schmp. 195—196° (u. Zers.).



6.7-Methylendioxy-2-methyl-1-[2-amino-5-methoxy-benzyl]-tetrahydro-isochinolin: Die Reduktion verläuft am günstigsten nach Clemmensen. Je 3 g Jodmethylat wurden mit trockenem Zinkamalgam aus 10.5 g mit verd. Salzsäure angeätztem Zinkstaub zu einem homogenen Pulver verrieben, in einen 100-ccm-Rundkolben unter Nachspülen mit 3 ccm Wasser gebracht und langsam in kleinen Anteilen (sehr wichtig) unter Schütteln 30 ccm konz. Salzsäure zugegeben, wobei zuerst blutrote, dann gelbgrüne Färbung eintrat. Allmählich fiel das gelbe Zinkdoppelsalz desamins aus. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurde noch 15 Min. im sd. Wasserbad erwärmt, dann das Salz in 300 ccm heißem Wasser gelöst und die hellgelbe Lösung abgeseigt. Nach Waschen der rasch abgekühlten sauren Lösung mit Äther wurde mit Lauge versetzt, bis das Zinkhydroxyd wieder in Lösung ging. Die ölige Base wurde rasch in Äther aufgenommen (die auffallende stark gelbgrüne Fluoreszenz stammt nicht von der Reibase her), in 2-n. HCl zurückgeschüttelt (olivgrüne Lösung) und nach dem Alkalisieren wieder ausgeäthert (Trocknen mit K₂CO₃). Nach dem Verjagen des Lösungsmittels blieb das Amin als bräunliches klares Öl zurück, aus 44.5 g Jodmethylat 18.13 g Rohbase (60% d. Theorie). Die Reinigung über das in Wasser leicht lösliche Dihydrochlorid war sehr verlustreich. Base in wenig Chloroform gelöst und HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bräunliches Pulver. Aus wenig Methanol 9.6 g farbloses kristallisiertes Dihydrochlorid vom Schmp. 242—244° (Zers., tiefrote Schmelze). Aus der Mutterlauge wurde die freie Base hergestellt und durch Wiederholung der Behandlung weitere 2.37 g reines Dihydrochlorid gewonnen (insgesamt 32.5% d. Theorie).



Die Verbindung gab nach dem Diazotieren mit β -Naphthol einen roten Azofarbstoff.

d,l Isolaurelin: Die Überführung wurde genau nach E. Schlittlers²⁵⁾ Angaben für die Gewinnung des synthet. Laurelins vorgenommen. Auch unser Hydrochlorid war in verd. Salzsäure sehr schwer löslich, so daß es ebenfalls durch wiederholtes Ausschütteln mit kleinen Mengen 2-n. HCl gewonnen werden konnte. Es fiel sofort farblos und fast rein aus. Sintern bei 229°. Schmp. 236—238°. Ausb. 19% d. Theorie, aus der Mutterlauge kein brauchbares Produkt. Schöne Krystalle aus heißem Wasser + $\frac{1}{20}$ Vol. 2-n.HCl: Schmp. 238—240°, nach Sintern bei 230°. Die Base aus dieser Mutterlauge enthielt nach dem Ausfall der Farbreaktionen keinen fremden Begleiter, wie wir es in der Laurelinreihe beobachten konnten.

Die aus dem Hydrochlorid gewonnene Base blieb nach dem Abdestillieren des reinen Äthers als farbloses Öl zurück, das, nach dem Trocknen im Vak. mit wenig Äther versetzt, zu farblosen Nadeln durchkristallisierte. Schmp. 94—99°, Sintern ab 85°. Vermutlich hälftiges Gemenge der Antipoden. Aus heißem Benzin (Sdp. 70—80°) derbe Krystalle des Racemats vom scharfen Schmp. 109—110°.

²⁴⁾ vergl. Fußn. 3, S. 391, 399.

²⁵⁾ s. Fußn. 4, S. 400.

Folgende Farbreaktionen wurden erhalten:

Konz. Schwefelsäure: Vorübergehend grünstichig, farblos, schwach rosenrot; beim Erwärmen über Braun nach Blaugrün, nach $\frac{1}{2}$ Stde. tiefblau.

65-proz. Salpetersäure: Grün, farblos, rosenrot, dann etwas blaustichig und längerbleibend fahlviolett; dann fahlgrün, schließlich gelbstichig.

Eisenphosphorsäure²⁶): Intensiv, etwas grünstichig leuchtend blau, später tiefgrün.

Erdmann: Tiefgrün, gelbgrün, erdbraun.

Froehde: Blaugrün, grünblau, blaugrün.

Maudelin: Grün, oliv, mißfarbig.

l-Isolaurelin: Die Spaltung des Isolaurelins aus 0.7 g Hydrochlorid mit *d*-Weinsäure wurde genau nach der Vorschrift E. Schlittlers²⁷) für das Laurelin durchgeführt, nur fällt das Tartrat sofort als klebrige Masse aus, die erst beim Stehen durchkrystallisiert. Nach 2-maligem Umkrystallisieren des *d*-Tartrats aus 95-proz. Alkohol wurden 0.36 g vom Schmp. 208—209.5° erhalten, die optisch fast inaktiv waren. Die in Freiheit gesetzte Base krystallisierte aus Benzin nicht; nach dessen Verjagen wurde in absol. Alkohol aufgenommen:

α_D : -0.81° ($c = 2.243$, $l = 1$, $t = 20^\circ$). $[\alpha]_D$: -36.1° (absol. Alkohol).

0.22 g dieser Base wurden noch einmal in derselben Weise mit *d*-Weinsäure behandelt. Die aus dem Tartrat gewonnene Base krystallisierte aus der äther. Lösung mit dem Schmp. 106—108°, $[\alpha]_D$: -35.8° (absol. Alkohol). Sie wurde neuerlich mit Zinkstaub und konz. Salzsäure reduziert, um etwa beim Stehenlassen entstandene Dehydrierungsprodukte, die optisch inaktiv sein müssen, zu regenerieren. Die Base wurde wieder mit *d*-Weinsäure behandelt (alle Umsetzungen möglichst bei Lichtausschluß und unter CO₂). Das Endprodukt zeigte denselben Schmelzpunkt wie früher und nur eine minimale Erhöhung des Drehvermögens:

α_D : -0.39° ($c = 1.017$, $l = 1$, $t = 20^\circ$). $[\alpha]_D$: -38.4° (absol. Alkohol).

Der Misch-Schmp. mit natürl. *l*-Laurelin (Schmp. 99—103°) zeigte eine starke Erniedrigung (71—84°).

d-Isolaurelin: Die Base wurde aus der Mutterlauge der ursprünglichen Fällung mit *d*-Weinsäure und den 2 Umkrystallisationen des *d*-Tartrats gewonnen (0.2519 g) und wie früher mit *l*-Weinsäure behandelt. Nach 2-maligem Umkrystallisieren des *l*-Tartrats konstanter, sehr scharfer Schmp. 212—213°. Die Base hieraus krystallisierte aus Äther in Nadeln vom Schmp. 108—109°:

α_D : $+0.45^\circ$ ($c = 1.116$, $l = 1$, $t = 20^\circ$). $[\alpha]_D$: $+40.3^\circ$ (absol. Alkohol).

C₁₉H₁₉O₅N. Ber. C 73.76, H 6.19. Gef. C 73.61, H 6.27 (Vieböck).

Die Base wurde in $n/10$ -H₂SO₄ gelöst und das Drehvermögen bestimmt:

α_D : -0.156° ($c = 0.393$, $l = 1$, $t = 20^\circ$). $[\alpha]_D$: -39.7° .

Die Drehrichtung hat sich also umgekehrt.

Bei einer zweiten Spaltung mit 0.42 g *d*, *l*-Isolaurelin wurde das *d*-Tartrat 4-mal umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt stieg von 203—206° auf den konst. Wert 210—213°. Beim Erhitzen der lufttrocknen Substanz auf 110° trat kein Gewichtsverlust ein; sie enthielt also kein Krystallwasser. Die daraus gewonnene Base ergab folgende Werte:

α_D : -0.40° ($c = 1.011$, $l = 1$, $t = 20^\circ$). $[\alpha]_D$: -39.6° (absol. Alkohol).

²⁶) 1 Tropfen einer Lösung von 2.5 g Ferriphosphat in 100 ccm Phosphorsäure wird zu 1.5 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt und durchgemischt.

²⁷) s. Fußn. 4, S. 401.

Werden gleiche Mengen *d*- und *l*-Isolaurelin in Äther gelöst und die Lösungen vereinigt, so erhält man nach dem Abdunsten bis zur Krystallisation lange Nadeln, die wie die ungespaltene Base aus Äther einen langgezogenen Schmelzpunkt zeigen (93—97°, Sintern ab 80°), also ein häßliches Gemenge der Antipoden darstellen. Eine Mischung dieser beiden Stoffe zeigte dasselbe Schmelzintervall.

Setzt man etwas *d*-Isolaurelin zu, steigt der Schmelzpunkt etwas an: 93—99° nach Sintern ab 89°. Dagegen gibt das Racemat aus Benzin (Schmp. 109—110°) eine deutliche Schmp.-Erniedrigung auf Zusatz von etwas *d*- bzw. *l*-Base: 101—106°, nach Sintern ab 93°.

Verreibt man gleiche Teile des häßlichen Gemenges der Antipoden und des Racemats, so nähert sich der Schmelzpunkt dem des reinen Racemats: 107—109°, nach Sintern ab 105.5°. Das Racemat scheint also die stabile Form zu sein.

Hofmannscher Abbau des Isolaurelins: *d, l*-Isolaurelin-jodmethylat: *d, l*-Isolaurelin aus 0.4 g Hydrochlorid wurde in wenig Aceton gelöst und mit Methyljodid erwärmt. 0.404 g fielen als in Alkohol fast unlösliche, in Wasser sehr schwer lösliche hellgelbe Nadeln aus, deren Schmelzpunkt beim Umlösen aus Wasser von 218—222° auf 222—223° (Zers.) anstieg.

l-Isolaurelin-jodmethylat wurde ähnlich aus alkohol. Lösung gewonnen; Schmp. 215—216° (Zers.), Misch-Schmp. beider Jodmethylate 213—214°, nach Sintern bei 208°. Beide ergaben dieselbe Methinbase, die daher unter Verschwinden des Asymmetriezentrums entstanden ist (α -Methin).

0.483 g *d, l*-Jodmethylat wurden in 80 ccm heißem Wasser gelöst und mit 8 g festem Kaliumhydroxyd versetzt. Nach 2-stdg. Kochen war die Methinbase als Öl abgeschieden, das in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels gelbliche Krystalle (0.321 g), Schmp. 92—95°. Aus sd. Benzin (Sdp. 70—80°) hellgelbe glänzende Nadeln (0.226 g) vom scharfen Schmp. 99—100°. 0.14 g *l*-Jodmethylat lieferten 0.068 g reine Methinbase vom gleichen Schmelzpunkt (Misch-Schmp. ident.), in absol. Alkohol und in Schwefelkohlenstoff optisch inaktiv.

Die Mutterlauge vom Umkrystallisieren dieses Methins wurde auf 10 ccm mit Benzin aufgefüllt:

α_D : —0.25° ($c = 0.147$, nachträgl. best., $l = 1$, $t = 19^\circ$). $[\alpha]_D$: —17.0° (Benzin, Sdp. 70—80°).

In Schwefelkohlenstoff war das Drehvermögen wesentlich höher: $[\alpha]_D$: —44.2°. In der Mutterlauge befand sich daher auch etwas β -Methin.

2-Methoxy-5,6-methylendioxy-8-vinyl-phenanthren: In der üblichen Weise aus 0.274 g Methinbase über das Jod- und Chlormethylat durch 1/2-stdg. Kochen mit 1 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser gewonnen. Krystalline Abscheidung des stickstofffreien Produktes, das durch Ausäthern in hellgelben Nadeln (0.182 g) gewonnen wurde. Aus Alkohol Schmp. 139—140°.

2-Methoxy-5,6-methylendioxy-phenanthren-carbonsäure-(8): Aus 0.10 g Vinyl-Verbindung durch Oxydation mit 0.19 g gepulvertem Kaliumpermanganat in Chloroform + Aceton (vergl. G. Barger und A. Girardet²⁸⁾). Beim Schütteln der äther. Lösung mit 2-n.-NaOH fiel das schwerlösliche Na-Salz aus, das durch Ansäuern in die freie Säure verwandelt und ausgeäthert wurde: 0.033 g. Aus Eisessig 0.011 g gelbe, glänzende Nadeln. Schmp. > 284°; Misch-Schmp. mit der Abbausäure aus Laurelin (280—282°) 259—266°.

Laurelin-Reihe (Edeltraud Adler).

Auch hier ist es vorteilhaft, bei der Synthese des Phenacetamids das Chlorid der Phenyllessigsäure unter milderer Bedingungen zu bereiten, d. h. die Mischung mit Chloroform und Thionylchlorid 1/2 Stde. auf 40° zu erwärmen und über Nacht stehen zu lassen.

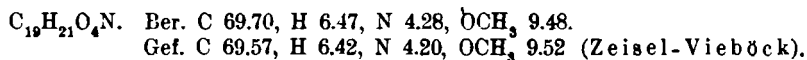
²⁸⁾ s. Fußn. 2, S. 509.

Der Isochinolinringschluß geht entgegen der Angabe von E. Schlittler mit PCl_5 in Chloroformlösung mit besserer Ausbeute vor sich, als mit P_2O_5 in Toluollösung (nach diesem Verfahren 55% d. Theorie). Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, mit größeren Mengen zu arbeiten. Wir folgten der Vorschrift von G. Barger und E. Schlittler³⁹⁾ in der Pukatein-Reihe, nur wurden je 5 g Phenacetamid mit 8 g PCl_5 langsam unter Kühlung versetzt. Nach 60-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemp. wurde aufgearbeitet. Beim Auskochen mit Wasser blieb ganz wenig Teer ungelöst. Durchschnittl. Ausb. 68%, höchste 75% d. Th. an Produkt aus Alkohol. Niemals wurde 2-Nitro-4-methoxy-phenylessigsäure als Produkt einer Spaltung des Phenacetamids gewonnen, wie E. Schlittler angibt⁴⁰⁾

d-Laurelin wurde nach den Angaben von E. Schlittler⁴¹⁾ als schwerlösliches Hydrochlorid gewonnen. Aus Wasser unter geringem Zusatz von Salzsäure 24% d. Theorie Ausbeute (4.52 g aus 22 g Dihydrochlorid). Aus dem Filtrat des Hydrochlorids und seinen Mutterlaugen beim Umlösen wurde die Base gewonnen. Durch Äther-Extraktion und erschöpfende Behandlung mit 2-n. HCl wurde ein zweites schwerlösliches Hydrochlorid gewonnen. Aus sehr verd. Salzsäure 3.8 g. Die Base hieraus vom Schmp. 141—142° (3-mal aus Alkohol) erwies sich als vollständig verschieden, insbesondere nach den Farbreaktionen:

Konz. Schwefelsäure:	Braungelb b. Erwärmen	(statt blaugrün).
65-proz. Salpetersäure:	Sattgelb	(„ zinnober).
Erdmann:	Orange — rotviolett — orange	(„ braungrün — grün).
Froehde:	Rotviolett	(„ gelbgrün — grün).
Eisenphosphorsäure:	Intensiv violettrot	(„ nach 3 Stdn. tiefblau, wochenlang beständig).

Nach den bisherigen Ergebnissen dürfte es sich um 6.7-Methylenedioxy-2-methyl-1-[2-oxy-4-methoxy-benzyl]-tetrahydro-isochinolin handeln.



d-Laurelin: Die Spaltung der *d,l*-Base ist uns nach den Angaben von E. Schlittler⁴²⁾ nicht gelungen. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus 95-proz. Alkohol erhielten wir ein Salz, nach dem Methoxylwert ein Bitartrat (gef. 6.87, 6.66% OCH_3 nach Zeisel-Vieböck, ber. 6.75). Die Base daraus wurde aus Benzin (Sdp. 70—80°) in Quadern vom Schmp. 105—107° erhalten. Optisch inaktiv.

Beim zweiten Versuch erhielten wir aus 1 g Hydrochlorid der Laurelinbase 1.28 g Bitartrat (ber. 1.33 g). Nach 1-maligem Umlösen aus 150 ccm 95-proz. Alkohol noch immer 0.82 g. Diese wurden in 150 ccm 90-proz. Alkohol gelöst und die Lösung auf 60 ccm eingengt; nach 12 Stdn. 0.65 g Krystalle. Diese noch 5-mal in derselben Weise behandelt (im entspr. Verhältnis zwischen Lösungsmittel und Substanz), bis 0.2 g reines *d*-Bitartrat vom konst. Schmp. 225—226° erhalten wurde.

$$\alpha_D: +0,325^\circ (c = 0,500, l = 1, t = 18^\circ). [\alpha]_D: +65^\circ (50\text{-proz. Alkohol}).$$

Daraus gewonnene *d*-Base aus Benzin: Würfelige Krystalle vom Schmp. 114—115°.

$$\alpha_D: +1,10^\circ (c = 1,124, l = 1, t = 20^\circ). [\alpha]_D: +97,9^\circ (\text{absol. Alkohol}).$$

$$\alpha_D: +0,56^\circ (c = 0,560). [\alpha]_D: +100,0^\circ (\text{Schwefelkohlenstoff}).$$

Die Bestimmung des Drehvermögens des *d*-Laurelins in 0.1 und 0.01-n. H_2SO_4 sowie in 0.02-n. HNO_3 war unmöglich, da die Salze beim Abkühlen sofort ausfielen

l-Laurelin: Aus den Mutterlaugen der Spaltung einschließlich der ersten 3 Umkrystallisationen des *d*-Tartrats wurden 0.57 g Base gewonnen, die mit 0.32 g

³⁹⁾ s. Fußn. 3, S. 391.

⁴⁰⁾ s. Fußn. 4, S. 396.

⁴¹⁾ s. Fußn. 4, S. 400.

⁴²⁾ s. Fußn. 4, S. 401.

l-Weinsäure in derselben Weise behandelt wurden. Nach 4-maligem Umlösen aus 90-proz. Alkohol wurde ein *l*-Tartrat vom konst. Schmp. 226—226.5° erhalten.

α_D : -0.31° ($c = 0.513$, $l = 1$, $t = 20^\circ$). $[\alpha]_D$: -60.44° (50-proz. Alkohol).

Die Base daraus kam aus Benzol wieder in kleinen Würfeln.

α_D : -0.73° , -0.63° ($c = 0.736$, 0.661 , $l = 1$, $t = 18^\circ$). $[\alpha]_D$: -99.2° , 95.3° (absol. Alkohol, Mittelwert -97.3°).

Die Base aus *d, l*-Laurelinhydrochlorid wurde nach 3-maligem Umlösen aus Benzol, in dem sie schwerer löslich ist als die Antipoden, in derben Nadeln vom Schmp. 115—116° erhalten.

Der Misch-Schmp. von Racemat mit *d*-Base zeigte deutliche Erniedrigung (103—105°). Die *l*-Base, die nicht so schmelzpunktrein erhalten werden konnte (Schmp. 104.5—105.5°), zeigte beim Vermischen mit natürl. *l*-Laurelin von E. Schlittler (Schmp. 100—103°) keine Schmp.-Erniedrigung (Schmp. 101—104.5°).

Natürliches *l*-Laurelin:

α_D : -1.465° ($c = 1.503$, $l = 1$, $t = 18^\circ$). $[\alpha]_D$: -97.50° (absol. Alkohol).

α_D : -0.26° ($c = 0.500$, $l = 1$, $t = 18^\circ$). $[\alpha]_D$: -52.0° (0.02-n. H_3PO_4).

Hydrochlorid des natürlichen *l*-Laurelins (in dieser Form wurde die Substanz von E. Schlittler übersandt):

α_D : -0.174° ($c = 0.308$, $l = 1$, $t = 20^\circ$). $[\alpha]_D$: -56.7° (Wasser).

Der Hofmannsche Abbau führte zu einer Methinbase (Schmp. 175—176° aus Alkohol), einer Vinyl-Verbindung (Schmp. 154—155°) und einer Phenanthrencarbonsäure (Schmp. 280—282°), die den Angaben von E. Barger und A. Girardet⁴³) und E. Schlittler⁴⁴) entsprachen. Bezüglich der Methinbase gilt dasselbe, was wir über das α -Methin aus Isolaurelin berichtet haben. Wenn bei der Darstellung der Vinyl-Verbindung das Erhitzen in 10-proz. Lauge auf $\frac{1}{2}$ Stde. ausgedehnt wird, entsteht überwiegend ein hochmolekulares Produkt, das in Äther unlöslich ist und sehr unscharf bis 284° schmilzt.

124. G. Jander, H. Wendt und H. Hecht: Über das Verhalten von Phosphortrichlorid und Diphosphortrioxyd in verflüssigtem Schwefeldioxyd gegenüber „basenanalogen“ Tetramethylammoniumsulfid und über ein Tetramethylammonium-sulfidmetaphosphit.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 7. August 1944.)

1) Zusammenhang und Fragestellung.

Charakteristisch für das Wasser und die „wasserähnlichen“ Lösungsmittel¹⁾, wie Ammoniak²⁾, Blausäure³⁾, Schwefeldioxyd⁴⁾ u. a., ist die Gemeinsamkeit einer ganzen Reihe von Eigenschaften hinsichtlich der

⁴³) s. Fußn. 2, S. 502.

⁴⁴) s. Fußn. 4, S. 402.

¹⁾ G. Jander, Naturwiss. 32, 170 [1944].

²⁾ E. C. Franklin, The Nitrogen System of Compounds (American Chemical Society Monograph Series Nr. 68, New York 1935); L. F. Audrieth, Angew. Chem. 45, 385 [1932].

³⁾ G. Jander u. G. Schol., Ztschr. physik. Chem. [A] 192, 168 [1943].

⁴⁾ G. Jander, Naturwiss. 26, 779, 799 [1938]; Ztschr. physik. Chem. [A] 183, 121, 255, 277 [1938].