

Uebrigens beginnt Blausäure bei der Oxydation von *p*-Phenylendiamin bereits aufzutreten, wenn erst sehr wenig Permanganatlösung zugefügt ist.

1.34 g des Diamins wurden in 100 ccm Wasser gelöst. Nach Zugabe von 21 ccm einprocentiger Kaliumpermanganatlösung wurde die erste schwache Reaction auf Blausäure mit Guajak-Kupfersulfat-Papier erhalten, bei Zusatz von 60 ccm war die Reaction sehr deutlich, bei Zusatz von 123 ccm derjenigen Menge, welche ungefähr einem Atom oxydirenden Sauerstoffs auf 1 Mol. *p*-Phenylendiamin entspricht, trat bereits soviel Blausäure auf, dass sie durch Berliner Blau nachgewiesen werden konnte.

Ausser den genannten Producten tritt bei der Oxydation Oxalsäure auf, welche in alkalischer Lösung von kalter Permanganatlösung bekanntlich nicht weiter oxydirt wird. Essigsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Oxydirt man bis zur bleibenden Röthung und dampft ein, so besteht der Rückstand neben etwas Oxalsäure im Wesentlichen aus kohlensaurem Kalium. Kohlendioxyd und Ammoniak sind die Hauptproducte der Oxydation von *p*-Phenylendiamin mit Kaliumpermanganat.

Die Hauptreaction verläuft hier also nach der Gleichung



während Oxalsäure und Blausäure nur in untergeordneter Menge auftreten.

417. R. Pschorr und C. Massaciu: Ueber die Constitution des Thebenins.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Juni 1904.)

Vor einiger Zeit gelang es Pschorr, Jäckel und Fecht¹⁾, den Dimethyläther des Apomorphins zu einer Dimethoxyphenanthrencarbonsäure abzubauen. Dadurch war, entgegen der früheren Vermuthung, der Nachweis erbracht, dass im Apomorphin nicht ein Oxazirring, sondern ein sauerstofffreier, stickstoffhaltiger Ring, wahrscheinlich ein Pyridinring, enthalten ist.

Vom gleichen Gesichtspunkt ausgehend, konnten wir nunmehr aus einem Derivat des Thebaïns, aus dem Thebenin, eine Trimethoxyphenanthrencarbonsäure darstellen, was in gleicher Weise

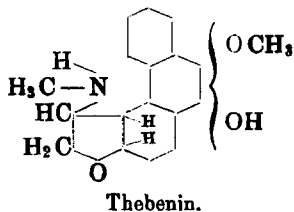
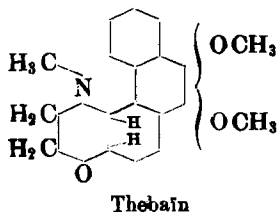
¹⁾ Diese Berichte 35, 4379 [1902].

zu dem Schlusse führt, dass auch im Thebenin die Existenz eines bisher angenommenen Brückensauerstoffes als ausgeschlossen gelten muss.

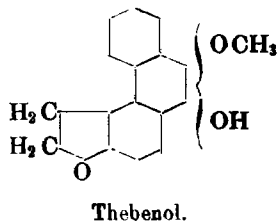
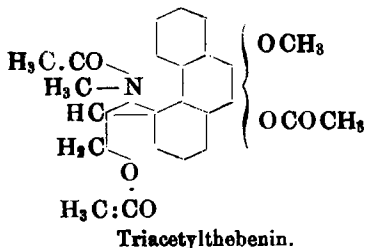
Das Thebenin wurde zuerst von Hesse¹⁾ durch kurzes Aufkochen der schwach salzsauren Lösung des Thebäins gewonnen, vor Kurzem erhielt Knorr²⁾ dieses Product in ähnlicher Weise aus dem Codeinon.

Eine eingehende Untersuchung erfuhr das Thebenin von Freund³⁾, welcher zeigte, dass sich das Thebenin vom Thebain durch einen Mindergehalt von $\text{>CH}_2\text{<}$ unterscheidet, eine Differenz, welche von Freund auf die Verseifung eines der beiden Methoxyle des Thebäins zurückgeführt werden konnte. Freund erkannte ferner, dass der Unterschied zwischen Thebenin und Thebain nicht allein auf dieser Veränderung beruht, dass vielmehr bei der Einwirkung der Salzsäure aus dem tertiären Thebain eine secundäre Base entstanden war.

Von der Annahme ausgehend, dass im Thebain der ätherartig gebundene, indifferente Sauerstoff einem Oxazinring angehöre, brachte Freund die Beziehungen zwischen Thebain und Thebenin durch folgende Formeln zum Ausdruck:



Nach dieser Formulierung liess sich das Verhalten des Thebenins, die Aufnahme dreier Acetylgruppen beim Kochen mit Essigsäureanhydrid — unter Aufspaltung des Furanringes — sowie die Bildung des Thebenols bei der erschöpfenden Alkylierung befriedigend erklären:

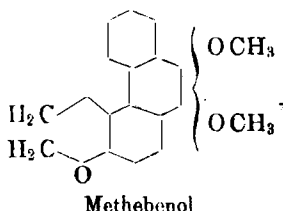
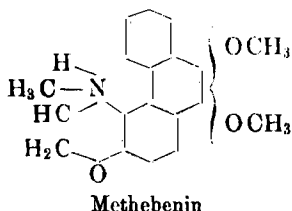


¹⁾ Ann. d. Chem. 153, 47.

²⁾ Diese Berichte 36, 3047 [1903].

³⁾ Diese Berichte 30, 1357 [1897]; 32, 168 [1899].

Eine weitere Stütze schien diese Auffassung durch die Untersuchung des Thebeninmethyläthers, des Methebenins, zu erhalten. Das Methebenin, welches seiner Methylierungsstufe entsprechend nur eine Diacetylverbindung bildet und durch erschöpfende Alkylierung in Methebenol, den Methyläther des Thebenols, übergeht:



wird von Freund als eine durch Alkalien fällbare, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösliche Base bezeichnet.

Unsere Vermuthung, dass ähnlich, wie im Apomorphin, auch im Thebenin und Methebenin keines der Sauerstoffatome an einer Ringbildung entgegen der oben wiedergegebenen Formulierung betheiligt sei, erhielt ihre erste Grundlage durch die von uns ermittelte Thatsache, dass das Methebenin eine in Alkalien lösliche Base darstellt. Diese Beobachtung lässt sich mit der Freund'schen Anschauung keineswegs in Einklang bringen.

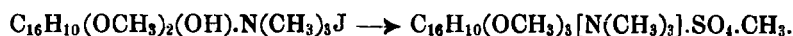
Die abweichende Angabe Freund's bezüglich der Löslichkeit des Methebenins wird dadurch erklärt, dass dieses nur einen schwach ausgeprägten Phenolcharakter besitzt und bei starker Verdünnung erst durch einen grösseren Ueberschuss an Alkali (ca. 6 Mol.) in Lösung geht, während sich beim Arbeiten mit concentrirteren Lösungen des Chlorhydrates sofort als Niederschlag das schwer lösliche Alkalisalz bildet. Hierzu tritt noch der Umstand, dass die bei starker Verdünnung zunächst amorph ausgeschiedene, in diesem Zustand in dem Ueberschuss an Lauge leicht lösliche Base rasch in eine krystallisirte Form übergeht, die von Alkalien bedeutend schwerer gelöst wird. Unter den im experimentellen Theil näher beschriebenen Versuchsbedingungen gelingt es in glatter Weise, die Lösung zu erzielen. Dass andererseits diese Löslichkeit nicht auf einer Veränderung des Moleküls, etwa auf der Sprengung eines sauerstoffhaltigen Ringes beruht, geht daraus hervor, dass aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure wieder das Methebenin selbst, durch Salzsäure oder Schwefelsäure die entsprechenden charakteristischen Salze desselben erhalten werden können.

In Uebereinstimmung hiermit steht ferner die Art der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die wässrige Lösung oder Suspension des Alkalisalzes in der Kälte, somit unter Versuchsbedingungen, bei

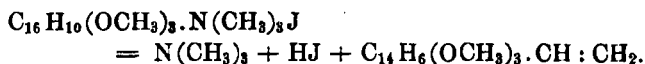
welchen ebenfalls eine Ringsprengung ausgeschlossen sein dürfte. Es entsteht dabei die gleiche Diacetylverbindung des Methebenins, wie sie Freund durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhalten hat. Die Umsetzung des Alkalisalzes mit Benzoylchlorid in der Kälte führt in analoger Weise zum Dibenzoylmethebenin.

Demnach enthält das Methebenin ein Hydroxyl; ein Furanring ist, da die beiden übrigen Sauerstoffatome als Methoxyle durch Freund nachgewiesen werden konnten, ausgeschlossen. Die Formel des secundären Methebenins, $C_{19}H_{21}NO_3$, lässt sich somit zunächst auflösen in $C_{16}H_{10}(OCH_3)_2(OH)(NH.CH_3)$.

Der Versuch, das Hydroxyl des Methebenins mit Jodmethyl und Alkali oder durch Diazomethan zu verestern, führte uns nicht zum Ziele. Es übte dabei der Charakter des Methebenins als secundäre Base einen störenden Einfluss aus. Um diesen zu beseitigen, gingen wir von der entsprechenden quaternären Verbindung, dem Methebeninmethinjodmethylat, aus, und es gelang uns, dabei die gewünschte Methylierung durch überschüssiges Dimethylsulfat in alkalischer Lösung zu erreichen. Dabei findet gleichzeitig mit der Alkylierung des Hydroxyls ein Austausch von Jod gegen das Anion der Methylschwefelsäure statt:



Das Salz der Methylschwefelsäure kann alsdann leicht durch Jodkaliumlösung in das entsprechende jodwasserstoffsäure Salz der quaternären Base verwandelt werden. Erhitzt man dieses mit Alkali, so spaltet sich Trimethylamin ab unter Bildung eines ungesättigten, drei Methoxyle enthaltenden Phenanthrenderivates:



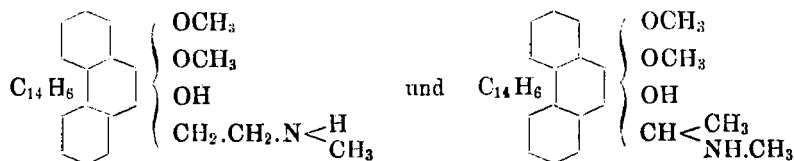
Dieses Letztere liefert bei der Oxydation eine Trimethoxyphenanthrencarbonsäure:



Aus der Bildung eines Trimethoxyphenanthrederivates ergibt sich einerseits, dass im Methebenin sämtliche drei Sauerstoffgruppen am Phenanthrenkern haften, während andererseits das Entstehen einer Monocarbonsäure aus der ungesättigten Verbindung darauf hinweist, dass der bei der Oxydation durch Carboxyl ersetzte Complex nicht als ringförmige Anlagerung, $[C_{14}H_5(OCH_3)_3] - \overset{CH_2}{\underset{\cdot}{C}}$, sondern als offene ungesättigte Seitenkette, $[C_{14}H_5(OCH_3)_3] - \overset{CH}{\underset{=CH_2}{C}}$, vorliegt. Da ferner

diese Letztere erst durch Abspaltung des Aminrestes entsteht, so

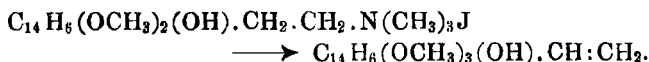
muss auch der Stickstoff im Methebenin dieser offenen Seitenkette angehören, und es ergeben sich für eine weitere Auflösung der Formel des Methebenins, $C_{16}H_{10}(OCH_3)_2(OH)(NH.CH_3)$, die beiden folgenden Möglichkeiten:



Zieht man dabei in Betracht, dass, wie Freund gezeigt hat, bei der Spaltung von Thebaïn mit Essigsäureanhydrid Oxäthylmethylamin, $OH.CH_2.CH_2.NH.CH_3$, entsteht, so dürfte der ersten Formel, welche die unverzweigte Kette $.CH_2.CH_2.NH.CH_3$ enthält, die grössere Wahrscheinlichkeit zukommen.

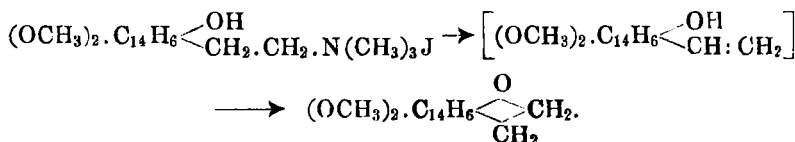
Nachdem der Phenolcharakter des Methebenins festgestellt war, musste es auffallend erscheinen, dass nach den Untersuchungen von Freund das aus dem Methebenin erhaltliche, ebenfalls in Alkalien lösliche, quaternäre Jodmethylat, (Methebeninmethinmethyljodid), unter Abspaltung von Trimethylamin in ein Product, das Methebenol, übergeht, welches weder die Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung noch die Reactionen eines Phenols wiedergiebt. Man hätte vielmehr in Analogie mit unseren an der völlig methoxylirten Verbindung gemachten Beobachtungen,

$C_{14}H_6(OCH_3)_3.CH_2.CH_2.N(CH_3)_3J$ \rightarrow $C_{14}H_6(OCH_3)_3.CH:CH_2$,
auch aus dem Methebenin-methinmethyljodid dem Phenolcharakter des Methebenins entsprechend ein in Alkalien lösliches, ungesättigtes Phenanthrenderivat erwarten sollen:



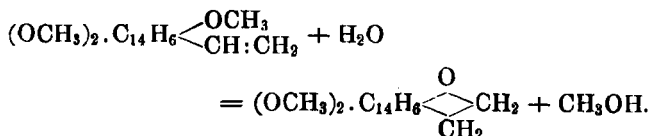
Die Angaben von Freund bezüglich des Thebenols können wir in vollem Umfange bestätigen; dasselbe ist in Alkalien unlöslich und wird durch Essigsäureanhydrid nicht verändert.

Man muss daher annehmen, dass die bei der Abspaltung von Trimethylamin sich intermediär bildende ungesättigte Verbindung weiter unter Addition des Hydroxyls an den Vinylrest verändert wird, unter Bildung eines neuen sauerstoffhaltigen Ringes:

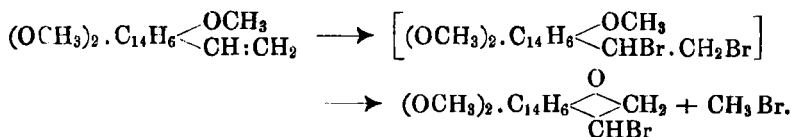


Einen sauerstoffhaltigen Ring hatte auch Freund, von anderen Voraussetzungen ausgehend, in der eingangs erwähnten Formel des Thebenols und Methebenols angenommen.

Das Bestreben zu diesem Ringschluss ist so ausgeprägt, dass derselbe bei gelinden Versuchsbedingungen sogar unter Verseifung eines Methoxyls eintritt. Versucht man nämlich, das oben erwähnte Trimethoxyvinylphenanthren, $C_{14}H_6(OCH_3)_3.CH:CH_2$, dessen drei Methoxyle durch die Zeisel'sche Methode nachgewiesen werden konnten, aus heissem Eisessig umzukrystallisiren, oder erwärmt man dasselbe mit schwach salzsäurehaltigem Alkohol, so wird es in ein Product verwandelt, welches Brom nicht mehr entfärbt, und das nur mehr zwei Methoxyle enthält, ohne aber in Alkalien löslich zu sein. Diese Substanz erwies sich als identisch mit dem von Freund dargestellten Methebenol:



Auch durch Brom in ätherischer Lösung scheint sich ein bromirtes Thebenol zu bilden:



Es gelang uns bisher nicht, zu ermitteln, an welchen Kohlenstoffen des Phenanthrenkernes die ringschliessenden Componenten angelagert sind. Von einer Discussion über die in Betracht kommenden Möglichkeiten sehen wir um so mehr ab, als auch die Art der Umwandlung, welche das tertiäre Thebaïn besonders in Bezug auf seinen brückenartig gebundenen Sauerstoff bei dem Uebergang in das secundäre Thebenin und Methebenin erfährt, noch keineswegs genügend aufgeklärt ist und man dabei allem Anschein nach mit der Verschiebung einzelner Atomgruppen rechnen muss. Wir hoffen, auf diese Fragen an der Hand neuen experimentellen Materials alsbald zurückkommen zu können.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung des Methebeninchlorhydrates verfahren wir im wesentlichen nach den Angaben von Freund¹⁾.

¹⁾ Diese Berichte 32, 179 [1899].

10 g Thebain (Merck) werden in einem Gemisch von 15 ccm Methylalkohol, welcher bis zum spec. Gew. 1 mit Salzsäuregas gesättigt ist, und 15 ccm reinem Methylalkohol 3 Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen der Reaktionsmasse scheidet sich als gelblicher Krystallbrei das Methebeninchlorhydrat ab, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in concentrisch gelagerten Stäbchen vom Schmp. 245° (corr. 250°) gewonnen wird. Die Ausbeute beträgt ca. 45 pCt. der Theorie. Aus der ersten methylalkoholischen Lauge kann man noch weitere Mengen des Hydrochlorates durch vorsichtigen Zusatz von Aether erhalten. Die freie Base lässt sich, wie auch Freund angiebt, nur schwer krystallinisch erhalten. Ein charakteristisches Salz des Methebenins ist ausser dem genannten Chlorhydrat das Sulfat, welches aus der concentrirten, alkoholischen Lösung der Base mittels Schwefelsäure leicht rein erhalten wird. Es bildet kleine Nadeln vom Schmp. 234.5° (corr. 238.5°).

Verhalten des Methebenins gegen Alkalien.

Die Möglichkeit, ein Lösen des Methebenins in Alkalien zu erzielen, hängt lediglich von den Versuchsbedingungen ab.

Arbeitet man mit einer concentrirten, wässrigen Lösung des Methebeninchlorhydrates (1:40) und giebt zu dieser normal Natronlauge (ca. 2—6 Mol.), so scheidet sich, ohne dass eine vorübergehende Lösung zu beobachten ist, das Natriumsalz des Methebenins als gelbe Gallerte aus. Erst auf Wasserzusatz kann dieses in Lösung gebracht werden. Ganz anders liegen dagegen die Verhältnisse bei Anwendung einer verdünnten Lösung des Hydrochlorates 1:200. Wird dieselbe mit einem Molekül $\frac{1}{10}$ -normaler Natronlauge versetzt, so scheidet sich die Base in gelblichen, amorphen Flocken aus, die bei längerem Stehen in eine krystallisirte Form sich verwandeln. Diese Umwandlung erfolgt weit rascher, wenn zur ausgefällten Base sehr langsam ein Ueberschuss an Lauge (ca. 1—6 Mol.) zugefügt wird. Dieser krystallisirte, aus büschelförmig gruppirten Nadeln bestehende Niederschlag, der nach dem Decantiren mit Wasser auf dem Filter gesammelt werden kann, erweist sich frei von anorganischen Bestandtheilen, er zeigt den Schmelzpunkt sowie die Eigenschaften des Methebenins. Während das Methebenin in der krystallisirten Form nur schwer und sehr langsam durch einen grossen Ueberschuss an normaler Natronlauge (ca. 40 Mol.) in Lösung gebracht werden kann, erfolgt eine glatte Lösung sofort, wenn man zur ausgefällten Base, so lange dieselbe sich noch im amorphen Zustande befindet, auf einmal 6—8 Moleküle normaler oder $\frac{1}{10}$ -normaler Lauge zugiebt, oder wenn man die Lösung des Hydrochlorates in diese Menge einträgt. Durch Erwärmen lässt sich bei den gleichen Mengenverhältnissen auch die krystallisirte Form rasch in Lösung bringen.

Die alkalische Lösung des Methebenins färbt sich an der Luft rasch dunkel, sie trübt sich auf Zusatz von concentrirter Lauge unter Ausscheidung des Alkalisalzes. Eine Isolirung und Analyse desselben

scheiterte an seiner leichten Zersetzlichkeit, indem es auf dem Filter sofort in eine dunkle, schmierige Masse übergeht. Durch Kohlensäure wird aus der alkalischen Lösung das Methebenin unverändert gefällt und konnte als freie Base oder in der Form seines Hydrochlorates vom Schmp. 245° (corr. 250°) oder Sulfates vom Schmp. 234.5° (corr. 238.5°) mit dem von Freund beschriebenen Producte identificirt werden. Auch die aus der verdünnten, wässrigen Lösung des Hydrochlorates (1 : 200) mit Carbonaten anfangs amorph gefällte Base geht bei längerem Stehen in die krystallisirte, in Alkalien schwerer lösliche Form über.

Diacetylmethebenin.

Freund stellte die Diacetylverbindung des Methebenins durch Erhitzen des Methebeninchlorhydrates mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dar. Das gleiche Product lässt sich auch erhalten, wenn man zur Lösung von 3 g salzsaurem Methebenin in 600 ccm Wasser 60 ccm normaler Natronlauge auf einmal zugiebt und die Flüssigkeit mit 5 g Essigsäureanhydrid in der Kälte durchschüttelt. Die sich dabei als dunkelgraue Masse abscheidende Acetylverbindung wird mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Natriumcarbonat getrocknet, abgedampft und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Dabei erhält man längliche Blättchen, welche den von Freund für die Diacetylverbindung angegebenen Schmp. 176° (corr. 179°) besitzen.

0.1144 g Sbst.: 0.2927 g CO_2 , 0.0666 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NO}_5$. Ber. C 69.86, H 6.33.

Gef. » 69.77, » 6.46.

In analoger Weise erhält man mit Benzoylchlorid die Dibenzoylverbindung des Methebenins, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol in concentrisch gruppirten Nadelchen vom Schmp. 159° (corr.) gewonnen wird.

0.1522 g Sbst.: 0.4246 g CO_2 , 0.0801 g H_2O .

$\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{NO}_5$. Ber. C 76.30, H 5.58.

Gef. » 76.08, » 5.84.

Dimethebeninmethinjodmethylat, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}(\text{OCH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$.

Das Methebenin vereinigt in sich den Charakter einer secundären Base mit jenem eines Phenols. Die Versuche, gleichzeitig mit der Umwandlung in die quaternäre Verbindung die Alkylierung am Sauerstoff zu erzielen, führten zu keinem brauchbaren Ergebniss. Zwar entstand durch Einwirkung von Jodmethyl und Natriumalkoholat bei 100° ein krystallisirtes Product; dieses erwies sich aber als ein durch Extraction mit Aether trennbares Gemisch von Methebenol und Methebeninmethin-

jodmethylat. Auch Diazomethan, welches beim Apomorphin die Alkylierung herbeigeführt hatte, versagte im vorliegenden Fall.

Dagegen gelang die Methylierung am Sauerstoff, als wir das Methebenin zunächst in die von Freund beschriebene quaternäre Verbindung, das Methebeninmethinjodmethylat, überführten und dieses der Einwirkung von Dimethylsulfat in alkalischer Lösung unterwarfen.

Auch bei der eben genannten quaternären Verbindung lässt sich der Phenolcharakter durch die Löslichkeit in Alkalien, wie auch durch die Bildung eines Benzoylderivates nachweisen. Dieses entsteht durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid und schmilzt bei 271° (corr.).

0.1843 g Sbst.: 0.3958 g CO_2 , 0.0912 g H_2O . — 0.1935 g Sbst.: 0.0791 g AgJ.

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{NJ}$. Ber. C 58.84, H 5.25, J 22.24.

Gef. » 58.57, » 5.49, » 22.12.

Zur Darstellung des Dimethebeninmethinjodmethyldates Verfahren wir in folgender Weise. Die Lösung von 2 g Methebeninmethinjodmethylat in der berechneten Menge Natronlauge und 10 ccm Wasser wird mit 0.6 g Dimethylsulfat versetzt. Sodann erwärmt man schwach auf dem Wasserbade, wobei eine olivgrüne Lösung entsteht, und giebt tropfenweise soviel Dimethylsulfat zu, bis die Lösung im durchfallenden Lichte eine röthliche bis rothbraune Farbe zeigt. Beim Abkühlen erstarrt die Masse zu einem Brei farbloser Krystalle, die durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether oder durch Umkrystallisiren aus Alkohol (Löslichkeit in der Wärme ca. 1 : 12) rein erhalten werden können.

Wie die Analyse zeigt, erfolgt bei der Einwirkung von Dimethylsulfat gleichzeitig mit der Veresterung des Hydroxyls ein Ersatz von Jod durch $\text{SO}_3\cdot\text{OCH}_3$. Um in dieser Hinsicht eine quantitative Umsetzung zu sichern, ist ein grosser Ueberschuss an Dimethylsulfat von Nothwendigkeit, da man andernfalls beim Abkühlen der Reaktionsmasse nur eine Emulsion erhält, aus der kein krystallinisches Product sich isoliren lässt.

Das Dimethebeninmethinmethylsulfatmethylat krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei 268° sintern und bei 270° (corr. 277°) schmelzen.

0.1902 g Sbst.: 0.4142 g CO_2 , 0.1170 g H_2O . — 0.1811 g Sbst.: 0.0928 g BaSO_4 .

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_7\text{NS}$. Ber. C 59.35, H 6.67, S 6.87.

Gef. » 59.39, » 6.83, » 7.07.

Um das Methylsulfatmethylat in das Jodmethylat zu verwandeln, giebt man zur warmen Lösung des Ersteren in 20 ccm Wasser 25 ccm einer zwanzigprocentigen Jodkaliumlösung hinzu und erwärmt bis zur Lösung. Beim Abkühlen scheidet sich das Jodmethylat zunächst ölig ab, erstarrt aber alsbald krystallinisch beim Reiben mit

dem Glasstahe. Aus Alkohol umkrystallisirt (Löslichkeit ca. 1:10), bildet das Dimethebeninmethinjodmethylat zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei 247° (corr.) schmelzen.

0.1739 g Sbst.: 0.3490 g CO₂, 0.0945 g H₂O. — 0.1655 g Sbst.: 0.0816 g AgJ.

C₂₂H₂₈O₃NJ. Ber. C 54.88, H 5.82, J 26.4.

Gef. » 54.74, » 6.02, » 26.58.

Trimethoxyvinylphenanthren.

Fügt man zur warmen Lösung von 3 g Dimethebeninmethin-Jodmethylats oder -Sulfatmethylates in 120 ccm Wasser 33-procentige Kalilauge bis zur Trübung hinzu und kocht unter Rückfluss ca. 1 Stunde, so entweicht reichlich Trimethylamin und aus der Lösung scheidet sich ein Oel ab, das nach dem Erkalten zu einer grünlichen, amorphen Masse erstarrt. Es empfiehlt sich, die Flüssigkeit abzugießen, nach dem Neutralisiren zu filtriren, und die im Glasgefäß wie auf dem Filter zurückbleibenden Mengen nach wiederholtem Waschen mit Wasser in Alkohol zu lösen. Bei genügender Concentration krystallisirt ein gelblicher Körper aus, der zum geringen Theil noch aus unverändertem Jodmethylat besteht. Eine Trennung lässt sich sehr leicht erzielen, indem man die Substanz feingepulvert in Wasser suspendirt und mit Aether auszieht. Beim Eindunsten der getrockneten, durch Zusatz von etwas Thierkohle entfärbten, ätherischen Lösung scheidet sich das stickstofffreie Spaltproduct, das Trimethoxyvinylphenanthren krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schön ausgebildeten, schmalen, schwach gelb gefärbten Tafeln erhalten, die bei 122.5° (corr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie.

0.1380 g Sbst.: 0.3925 g CO₂, 0.0817 g H₂O. — 0.1676 g Sbst. (bei 50° im Vacuum getrocknet): 0.4749 g CO₂, 0.0929 g H₂O. — 0.2756 g Sbst.: 0.6536 g AgJ. (Nach Zeisel).

C₁₆H₉(OCH₃)₃. Ber. C 77.55, H 6.13, OCH₃ 31.63.

Gef. » 77.56, 77.27, » 6.56, 6.15, » 31.28.

Während sich das Trimethoxyvinylphenanthren aus Alkohol unverändert umkrystallisiren lässt, wird es beim Versuch des Umkrystallisirens aus Eisessig, wie unten näher beschrieben ist, in Methobenol verwandelt. Ein ähnlicher Uebergang findet auch durch Brom statt, welches beim Hinzufügen zur Chloroformlösung des Vinylderivates ohne Bromwasserstoffentwicklung sofort entfärbt wird.

Das Pikrat des Trimethoxyvinylphenanthrens schmilzt bei 110°; es bildet röthliche viereckige Täfelchen und wird erhalten, wenn man zur warmen Lösung der Substanz in 10 ccm Alkohol 15 ccm einer kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung hinzufügt. Die

Verbindung wird leicht in ihre Componenten gespalten, die trocknen Krystalle nehmen schon nach wenigen Stunden im Exsiccator über Chlorcalcium unter Abscheidung von Pikrinsäure ein verwittertes Aussehen an, ein Umkrystallisiren aus Alkohol gelingt nur unter Zusatz von etwas Pikrinsäure.

0.1488 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{25}H_{21}O_{10}N_3$. Ber. N 8.03. Gef. N 8.23.

Trimethoxyphenanthrencarbonsäure.

Zu einer in einem geräumigen Erlenmeyer-Kolben befindlichen Lösung von 5 g Trimethoxyvinylphenanthren in 400 ccm Aceton lässt man während 3—4 Tagen unter beständigem Rühren mittels einer Turbine bei 5—10° 150 ccm 3-procentiger Kaliumpermanganatlösung zutropfen, und sorgt durch zeitweiligen Zusatz von Aceton dafür, dass die an den Wandungen des Gefässes auskrystallisirte Substanz wieder gelöst und die Flüssigkeit auf dem ursprünglichen Volumen gehalten wird. Nach vollendeter Zugabe obiger Menge werden nochmals ca. 75 ccm Permanganatlösung zugefügt, worauf die Flüssigkeit bei weiterem zwölfstündigem Stehen sich nicht mehr entfärbt. Man filtrirt vom Braunstein ab, wäscht diesen mit Aceton aus, versetzt die vereinigten Filtrate mit Kochsalzlösung, festem Chlornatrium und äthert aus.

Die Aether Acetonlösung wird möglichst eingedampft und der Rückstand nach dem Aufnehmen in Aether mehrmals mit wenig verdünntem wässrigem Ammoniak durchgeschüttelt. Nach dem Ansäuern zieht man mit Aether aus, die ätherische Lösung wird über Chlorcalcium getrocknet, mit Thierkohle entfärbt und nach Zugabe einiger Tropfen Eisessig auf ein geringes Volumen eingedampft. Aus dem Rückstand krystallisirt die Säure in kleinen, gelblichen Nadelchen aus, die in Alkohol, Aether, Aceton, Essigäther, Chloroform leicht, in Eisessig schwerer löslich sind. Aus letztgenanntem Lösungsmittel umkrystallisirt, zeigen dieselben den Schmp. 219—221° (corr.) Die Ausbeute beträgt ca. 10 pCt. der Theorie.

0.1297 g Sbst.: 0.3309 g CO_2 , 0.0646 g H_2O .

$C_{18}H_{16}O_5$. Ber. C 69.23, H 5.12.

Gef. » 69.44, » 5.52.

Umwandlung des Trimethoxyvinylphenanthrens in Methenol.

Erhält man die Lösung von 2 g des Vinylderivates in 15 ccm Eisessig während 3—4 Minuten im Sieden, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel und es fällt beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab

ein krystallinisches graues Pulver aus. Dasselbe wird mit 25 ccm warmem Alkohol aufgenommen und die Lösung eventuell nach dem Filtriren auf 4—5 ccm eingedampft. Die hieraus auskrystallisirende Substanz enthält nur mehr zwei Methoxyle und zeigt nicht mehr die Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung. Wie aus dem Schmp. 134° (corr. 135°), der Analyse, und dem Vergleich mit dem von Freund beschriebenen Methebenol hervorgeht, erweist sich das Product als identisch mit diesem. In ähnlicher Weise gelingt auch die Umwandlung des Trimethoxyvinylphenanthrens in Methebenol, wenn man die Lösung von 1 g Substanz in 15 ccm Alkohol in der Wärme mit concentrirter Salzsäure tropfenweise versetzt, bis eine schwache Opalescenz eintritt und sodann kurze Zeit aufkocht.

0.1326 g Sbst.: 0.3737 g CO_2 , 0.0715 g H_2O . — 0.2661 g Sbst.: 0.4505 g AgJ (nach Zeisel).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}(\text{OCH}_3)_2$. Ber. C 77.13, H 5.71, OCH_3 22.14.

Gef. » 76.87, » 5.99, » 22.32.

Auch die Pikrate dieser Substanzen zeigten den gleichen Schmelzpunkt von 106° , wie das aus dem Methebenol Freund's erhaltliche Pikrat.

0.2322 g Sbst.: 16.4 ccm N (20° , 757 mm). — 0.1657 g Sbst. (aus dem Thebenol Freund's erhalten): 12.2 ccm N (20° , 758 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_{10}\text{N}_3$. Ber. N 8.25. Gef. N 8.05, 8.40.

Einwirkung von Brom auf Trimethoxyvinylphenanthren.

Brom wird durch das Vinylderivat in Chloroform- oder Aether-Lösung sofort enfärbt, dabei tritt bei der Zugabe des ersten Moleküls Halogen keine Bromwasserstoffentwicklung ein. Ein krystallisirtes Product lässt sich dabei erhalten, wenn man zur Lösung von 0.5 g Substanz in 20 ccm absolutem Aether ein Molekül Brom in 2 ccm Chloroform gelöst hinzufügt. Beim Reiben mit dem Glasstabe krystallisirt ein beständiges Bromid in Nadeln aus, welche bei $148\text{--}149^{\circ}$ zu einer sich bei $205\text{--}207^{\circ}$ zersetzenden Flüssigkeit zusammenschmelzen. Die Analysenwerthe weisen auf die erfolgte Bildung eines monobromirten Methebenols hin.

0.1539 g Sbst.: 0.0888 g AgBr. — 0.1662 g Sbst.: 0.0948 g AgBr. — 0.3383 g Sbst.: 0.4256 g AgJ (nach Zeisel).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$. Ber. Br 22.30, OCH_3 17.27.

Gef. » 24.37, 24.49, » 16.6.

Die Substanz, welche somit einen zu hohen Bromgehalt zeigt, scheint als Beimengung ein höher bromirtes Product zu enthalten. Dies wird um so wahrscheinlicher, als sofort bei Zugabe von mehr als 1 Mol. Brom höher bromirte Verbindungen entstehen, bei welchen

ebensowenig wie bei der analysirten Verbindung eine Trennung und Isolirung gelang. Immerhin lassen die Ergebnisse der Methoxylbestimmung darüber keinen Zweifel, dass auch hier die aus dem Trimethoxyphenanthrenderivat erhaltene in Alkalien unlösliche Verbindung nur mehr zwei Methoxyle enthält.

418. Amé Pictet: Ueber pyrogene Umlagerungen in der Pyrrolreihe.

(Eingegangen am 4. Juli 1904.)

Durch Ciamician und Magnaghi¹⁾ wurde bereits vor längerer Zeit gezeigt, dass das *N*-Acetylpyrrol, wenn man es in geschlossenen Röhren auf 250—280° erhitzt, sich zum Theil in ein *C*-Acetylpyrrol umsetzt. Da das so entstehende Keton sich durch Bromirung und darauffolgende Oxydation in Dibrommaleinimid verwandeln lässt, so nahmen Ciamician und Silber²⁾ an, dass die Wanderung des Acetyls in die α -Stellung des Pyrrolkernes erfolgt.

Später ist von P. Crépieux und mir³⁾ eine ähnliche Umlagerung bei dem *N*-Phenyl- und dem *N*-Pyridyl-Pyrrol beobachtet worden; dieselben liefern bei der Destillation durch schwach glühende Röhren fast quantitativ die isomeren *C*-Derivate, welche wir aus Analogie ebenfalls als α -Derivate ansprachen.

Seitdem habe ich Gelegenheit gehabt, in Gemeinschaft mit einigen jüngeren Mitarbeitern, weitere Fälle solcher Umlagerungen bei anderen Pyrrolderivaten zu constatiren; im Nachfolgenden möchte ich darüber kurz berichten.

Methylpyrrole.

(Mitbearbeitet von A. Steinmann.)

Das zuerst von Bell⁴⁾ beschriebene *N*-Methylpyrrol haben wir durch trockne Destillation des sauren schleimsauren Methylamins als eine bei 112—112.5° (corr.) unter 720 mm Druck siedende, farblose Flüssigkeit erhalten, welche das spec. Gew. $D_4^{15} = 0.9145$ und den Brechungsindex $n_D^{17} = 1.48985$ besitzt.

0.2312 g Sbst.: 0.6268 g CO₂, 0.1813 g H₂O.

C₅H₇N. Ber. C 74.07, H 8.64.

Gef. » 73.94, » 8.71.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1828 [1885].

²⁾ Diese Berichte 20, 698 [1887].

³⁾ Diese Berichte 28, 1904 [1895].

⁴⁾ Diese Berichte 10, 1866 [1877].