

Eigenschaften sich als identisch mit dem Dehydro-coralydinjodid erwies. Ein Gemisch der beiden Salze schmolz bei 263°. Ebenso die Pikrate der beiden Basen, sowie ihr Gemisch zeigten denselben Schmp. 243°. Dadurch wird ein zweiter Beweis der Konstitution des Norcoralydins geliefert.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

38. Amé Pictet und Tsan Quo Chou: Bildung von Pyridin- und Isochinolinbasen aus Casein.

(Eingegangen am 30. Dezember 1915.)

Von dem einen von uns¹⁾ ist die Ansicht vertreten worden, daß die Alkaloide als stickstoffhaltige Überbleibsel des pflanzlichen Stoffwechsels zu betrachten sind und beim Zerfall von komplizierter zusammengesetzten Stoffen, besonders von den Proteinkörpern, entstehen. Da aber viele Alkaloide den sechsgliedrigen Ring des Pyridins (resp. Chinolins oder Isochinolins) enthalten, welcher sich im Molekül der Eiweißkörper nicht auffinden läßt, so wurde die weitere Hypothese aufgestellt, daß dieser Ring erst nachträglich gebildet wird, und zwar durch Kondensation der primär auftretenden Zerfallprodukte mit anderen in den pflanzlichen Geweben sich vorfindenden Substanzen, und in erster Linie mit dem in den grünen Teilen sich fortwährend bildenden Formaldehyd.

Wie man sich den Mechanismus solcher Kondensationen auch vorstellen mag (Erweiterung fünfgliedriger Ringe oder Schließung offener Ketten), schien es uns interessant zu untersuchen, ob derartige Reaktionen sich auch *in vitro* bewerkstelligen ließen, und ob man durch Säurehydrolyse eines Eiweißstoffes in Gegenwart von Formaldehyd ebenfalls zu Körpern mit sechsgliedrigen stickstoffhaltigen Ringen gelangen würde. Zu diesem Zwecke führten wir folgenden Versuch aus:

50 g Casein wurden mit 150 g Salzsäure (spez. Gew. 1.19) auf dem Wasserbade in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben ca. 6 Stunden erwärmt, und während der ganzen Dauer der Operation 25 g Methylal durch einen Scheidetrichter tropfenweise zugegeben. Da Methylal durch die Salzsäure in Formaldehyd und Methylalkohol gespalten wird, so erfolgte die Hydrolyse, ähnlich wie in der lebenden Pflanze, in Gegenwart einer fortwährenden Quelle von Formaldehyd.

¹⁾ Ar. 244, 389 [1906].

Das Produkt der Reaktion ist von sehr komplizierter Natur, und es hätte viel Zeit und Mühe gekostet, seine einzelnen Bestandteile zu trennen und zu identifizieren. Da es uns aber vorläufig bloß darauf ankam, in diesem Gemenge die Existenz von Verbindungen mit sechsgliedrigen, stickstoffhaltigen Ringen nachzuweisen, so wurden die Produkte mehrerer Operationen vereinigt, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit dem dreifachen Gewicht gebrannten Kalkes vermischt und aus einer kupfernen Retorte bei langsamem Steigen der Temperatur destilliert. Durch diese Behandlung sollten offenbar Carboxyl- resp. Hydroxylgruppen, vielleicht auch gewisse Seitenketten aus den ursprünglichen Verbindungen abgespalten werden, die vorhandenen stickstoffhaltigen Kerne aber unverändert erhalten bleiben.

Neben Wasser bekamen wir ein öliges, gelbliches Destillat, dessen Gewicht 9 % desjenigen des angewandten Caseins betrug. Dieses Öl wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, worin es sich fast vollständig löste. In dieser Lösung konnten wir die Anwesenheit von primären, sekundären und tertiären Basen konstatieren. Da letztere Basen uns am meisten interessierten, so wurden sie mittels Natriumnitrits von den anderen befreit, darauf wieder in Freiheit gesetzt und unter gewöhnlichem Drucke fraktioniert. Sie gingen von 70° bis ca. 300° über, unter Hinterlassung eines unbedeutenden kohligen Rückstandes.

Aus den erhaltenen Fraktionen suchten wir alsdann einige der vorhandenen Basen zu isolieren und zu charakterisieren. Den besten Weg dazu fanden wir in der Darstellung der Pikrate. Jede Fraktion wurde mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, und die entstandenen voluminösen Niederschläge bis zu konstantem Schmelzpunkte umkristallisiert. Nur bei zwei Fraktionen war ihre Menge groß genug, um daraus die Wiedergewinnung der freien Base zu erlauben. In den anderen Fällen mußten wir uns damit begnügen, dieselbe durch die Analyse des Pikrats und die Eigenschaften einiger anderer Salze zu identifizieren.

Fraktion 105—120°.

Sie ist sehr klein; Geruch, Siedepunkt, Löslichkeit in Wasser deuten auf die Anwesenheit von Pyridin. Das daraus bereitete Pikrat, aus Methylalkohol mehrmals umkristallisiert, gleicht vollständig dem Pyridinpikrat und schmilzt wie dieses bei 165—166°. Nach Vermischen der beiden Salze tritt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

Fraktion 140—180°.

In dieser Fraktion sind zwei isomere Basen der Formel C_7H_9N enthalten. Der Pikrinsäure-Niederschlag ist ein Gemisch von zwei Salzen, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in kochendem Aceton trennen lassen.

Das in Aceton löslichere Pikrat bildet nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wenig siedendem Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 168°.

0.1227 g Sbst.: 0.2102 g CO_2 , 0.0398 g H_2O .

$C_7H_9N, C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. C 46.41, H 3.60.

Gef. » 46.72, » 3.63.

Ein Teil dieses Pikrats wurde durch Natronlauge zerlegt und die freie Base mit Wasserdampf abgeblasen. Sie besitzt einen pfeffermünzartigen Geruch. Daraus wurden das Quecksilber- und das Goldsalz dargestellt. Die Schmelzpunkte dieser Salze lassen als höchstwahrscheinlich erscheinen, daß die Base 2.6-Dimethyl-pyridin ist.

	2.6-Dimethyl-pyridin	Base aus Casein
Schmelzpunkt des Pikrats . . .	161—163°	168°
» » Chlormercurats .	188—189°	188°
» » Chloraurats . . .	124.5°	124°

Das in kochendem Aceton weniger lösliche Pikrat krystallisiert daraus beim Erkalten in feinen, langen, goldgelben Nadeln, die bei 238° schmelzen. Im Gegensatz zum Vorhergehenden ist es auch in kochendem Alkohol schwer löslich.

0.1117 g Sbst.: 0.1901 g CO_2 , 0.0390 g H_2O . — 0.1256 g Sbst.: 0.2150 g CO_2 , 0.0415 g H_2O .

$C_7H_9N, C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. C 46.41, H 3.60.

Gef. » 46.41, 46.68, » 3.91, 3.70.

Aus dem Pikrat wurden folgende Salze dargestellt:

Chloraurat. Helle Nadeln (aus warmer verdünnter Salzsäure). Schmp. 225°. In Wasser nahezu unlöslich.

Chlormercurat. Weiße Nadeln (aus heißem Wasser). Schmp. 235°.

Chlorplatinat. Kompakte, rotgelbe Krystalle (aus heißer, konzentrierter Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 285°.

Alle diese Salze zeichnen sich durch ihre ausgesprochene Krystallisationsfähigkeit sowie durch ihre auffallend hohen Schmelzpunkte aus. Sie sind von den entsprechenden Salzen der neun theoretisch möglichen und bereits sämtlich bekannten isomeren Dimethyl- und Äthyl-pyridinen verschieden. Außerdem entfärbt die daraus in Freiheit gesetzte Base Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung augen-

blicklich in der Kälte. Nach diesen Eigenschaften könnte dieselbe ein Vinyl-dihydro-pyridin sein; es wäre aber eher denkbar, unserer Meinung nach, daß sie ein bicyclisches, nach Art des Chinuclidins gebautes Ringsystem enthielte. Zur Entscheidung dieser Frage reichte die vorhandene Menge Substanz leider nicht aus.

Fraktion 220—250°.

Sie bildet über 50 % des gesamten Basengemisches und besteht fast ausschließlich aus Isochinolin. Mittels ihres Pikrats gereinigt, destillierte die reine Base vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 240° und erstarrte beim Erkalten zu einer weißen Krystallmasse, die den Schmp. 24° zeigte.

0.1202 g Sbst.: 0.3685 g CO₂, 0.0604 g H₂O.

C₉H₇N. Ber. C 83.68, H 5.47.
Gef. » 83.61, » 5.62.

Das Pikrat (lange, gelbe Nadeln aus Aceton) besitzt denselben Schmp. 223° wie Isochinolinpikrat. Das Gemisch der beiden Salze schmilzt ebenfalls bei dieser Temperatur.

0.1340 g Sbst.: 0.2482 g CO₂, 0.0350 g H₂O.

C₉H₇N, C₆H₂(NO₂)₃OH. Ber. C 50.26, H 2.82.
Gef. » 50.52, » 2.92.

Das in Wasser schwer lösliche Sulfat krystallisiert in farblosen, bei 205—206° schmelzenden Nadeln. Schwefelsaures Isochinolin zeigt denselben Schmelzpunkt.

Fraktion 250—260°.

Sie enthält neben Isochinolin eine andre Base. Die Trennung geschah durch Krystallisation der Pikrate aus Aceton und Alkohol. Das Pikrat des Isochinolins ist in Alkohol sehr wenig, in Aceton mäßig löslich; das Pikrat der andern Base löst sich in Aceton sehr leicht, in Alkohol leicht.

Letzteres Salz scheidet sich aus seiner warmen alkoholischen Lösung in gelben, sternförmig gruppierten Nadeln vom Schmp. 193° aus.

Die daraus freigemachte Base ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 255—257° siedet. Ihre Analyse führte zur Formel C₁₀H₉N.

0.1603 g Sbst.: 0.4907 g CO₂, 0.0890 g H₂O.

C₁₀H₉N. Ber. C 83.87, H 6.34.
Gef. » 83.49, » 6.21.

Das Platinsalz krystallisiert aus warmer Salzsäure in roten Nadeln, die bei 255° schmelzen.

Nach diesen Eigenschaften ist die Base 4-Methyl-isochinolin.

	4-Methyl-isochinolin	Base aus Casein
Siedepunkt der Base	256°	255—257°
Schmelzpunkt des Pikrats . . .	194—195°	193°
» » Platinsalzes . . .	253.5°	255°

Fraktion 260—270°.

Das Pikratgemisch läßt sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton in zwei Bestandteile zerlegen. Der eine, in Aceton leichter löslich, ist identisch mit dem oben beschriebenen 4-Methyl-isochinolin-pikrat; der andre, in Aceton schwerer löslich und daraus in feinen, gelben, bei 240° schmelzenden Nadeln kristallisierend, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1244 g Sbst.: 0.2401 g CO₂, 0.0446 g H₂O.

C₁₁H₁₁N, C₆H₂(NO₂)₃OH. Ber. C 52.83, H 3.65.

Gef. » 52.67, » 3.96.

Nach dieser Analyse besitzt die Base die Formel C₁₁H₁₁N und stellt wahrscheinlich ein Äthyl- oder Dimethyl-isochinolin dar. Sie ist von den beiden bekannten 3- und 4-Äthyl-isochinolinen verschieden.

Platinsalz. Orangegelbe Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzpunkt oberhalb 300°.

Goldsalz. Rötlichgelbe, rhombische Prismen (aus verdünnter Salzsäure). Schmp. ca. 195°.

Fraktion 270—280°.

Sie liefert ein in Aceton sehr leicht lösliches Pikrat, welches aus Alkohol in gelben, bei 185° schmelzenden Blättchen kristallisiert.

0.0766 g Sbst.: 0.1524 g CO₂, 0.0266 g H₂O.

C₁₂H₁₃N, C₆H₂(NO₂)₃OH. Ber. C 53.98, H 4.03.

Gef. » 54.26, » 3.98.

Nach dieser Analyse erscheint die zugehörige Base als ein Homologes der drei vorhergehenden.

Faßt man die Resultate unserer Untersuchung kurz zusammen, so ergibt sich, daß durch Hydrolyse des Caseins bei Gegenwart von Formaldehyd und Destillation des Produktes mit Kalk folgende 7 teriäre Basen erhalten wurden:

C₅H₅N, Pyridin,

C₇H₉N, 2,6-Dimethyl-pyridin,

C₇H₉N, (Chinuclidin?),

C₉H₇N, Isochinolin,

C₁₀H₉N, 4-Methyl-isochinolin,

C₁₁H₁₁N, (Äthyl- oder Dimethyl-isochinolin?),

C₁₂H₁₃N.

Bemerkenswert ist es, daß es uns nicht möglich war, im Basengemisch irgend eine Spur von Chinolin aufzufinden.

Wir haben es selbstverständlich nicht unterlassen, denselben Versuch unter ganz ähnlichen Bedingungen, aber ohne Zusatz von Methylal, zu wiederholen. Wir erhielten fast ausschließlich primäre und sekundäre Amine und keine der oben beschriebenen tertiären Basen.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

39. Alfred Schaarschmidt: Über die Einführung von Säureradikalen in die seitlichen Benzolringe des Anthracens.

Darstellung von 1-Oxy-2-anthracoyle-*o*'-benzoësäure.

(Experimentell z. T. mitbearbeitet von A. Reh.)

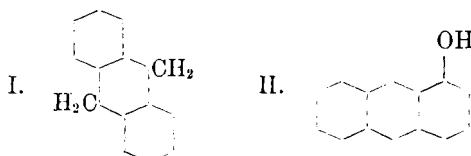
[Aus dem Technisch-chemischen Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 29. November 1915.)

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung über Benzoyl-anthrachinone¹⁾ wurde bereits des näheren ausgeführt, daß man bei der Einführung von Säureresten in das Anthracenmolekül infolge der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome des mittleren Benzolringes im Anthracen stets zu *meso*-Derivaten gelangt.

Es wurde nun untersucht, ob es nicht möglich sei, die Reaktionsfähigkeit der *meso*-Stellungen soweit zu dämpfen, daß auch Säurereste in die beiden seitlichen Benzol-Reste würden eintreten können. Zu diesem Behufe wurden zwei Wege eingeschlagen:

1. Das Anthracen wurde in *meso*-Dihydro-anthracen durch Reduktion übergeführt und dieses letztere unter sehr milden Bedingungen mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid gekuppelt. Es ist zu erwarten, daß unter diesen Umständen das Dihydro-anthracen als eine Art substituiertes *o*-Xylo (vergl. folgende Formel I) reagiert



und der Säurerest in *ortho*-Stellung zu den beiden Methylenresten eintritt. Aus den bisher angestellten Versuchen ergab sich, daß hier

¹⁾ B. 48, 831 [1915]: A. Schaarschmidt, Über Benzoyl-anthrachinone.