

Das feste Pikrat schmilzt bei 145°.

0.1204 g Subst.: 16.15 cem N (22°, 753 mm)

$C_{16}H_{18}O_7N_4$ . Ber. N 14.82. Gef. N 15.07.

Mit Jodmethyl verbindet sich die Base noch träger als das Dimethyl-*o*-toluidin; während dort die nach 120 Stunden mit der gleichen Gewichtsmenge Jodmethyl umgesetzte Menge 7.5 % betrug<sup>1)</sup>, erreicht sie bei der *o*-Äthylverbindung unter diesen Umständen nur 3.5 %. Das Jodmethylat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 162—164°,

0.0594 g Subst.: 0.0260 g J<sup>2)</sup>.

$C_{11}H_{18}NJ$ . Ber. J 43.60. Gef. J 43.77.

und liefert nach der Behandlung mit Silberoxyd beim Destillieren *o*-Äthyl-dimethylanilin rein zurück.

Wie im Dimethyl-*o*-toluidin, so ist auch im *o*-Äthyl-dimethylanilin das zum Stickstoff *para*-ständige Wasserstoffatom sehr schwer beweglich: es läßt sich mit salpetriger Säure keine Nitrosierung, mit Benzaldehyd und Chlorzink keine Kondensation erzielen. Aus dem kürzlich<sup>3)</sup> festgestellten Parallelismus zwischen der Additionsfähigkeit des Stickstoffs und der Beweglichkeit der zu N *para*-ständigen H-Atome in *ortho*-substituierten Dimethylanilinen, kann im voraus geschlossen werden, daß auch die Umsetzung mit Formaldehyd eine minimale, eine viel geringere als beim Dimethyl-*o*-toluidin sein wird.

### 131. Martin Freund und Edmund Speyer: Über die Reduktion des Thebains und Phenyldihydrothebains.

Martin Freund: Untersuchungen über das Thebain<sup>1)</sup>.

[Fünfte Mitteilung; aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Frankfurt a. M., Institut des Physikalischen Vereins.]

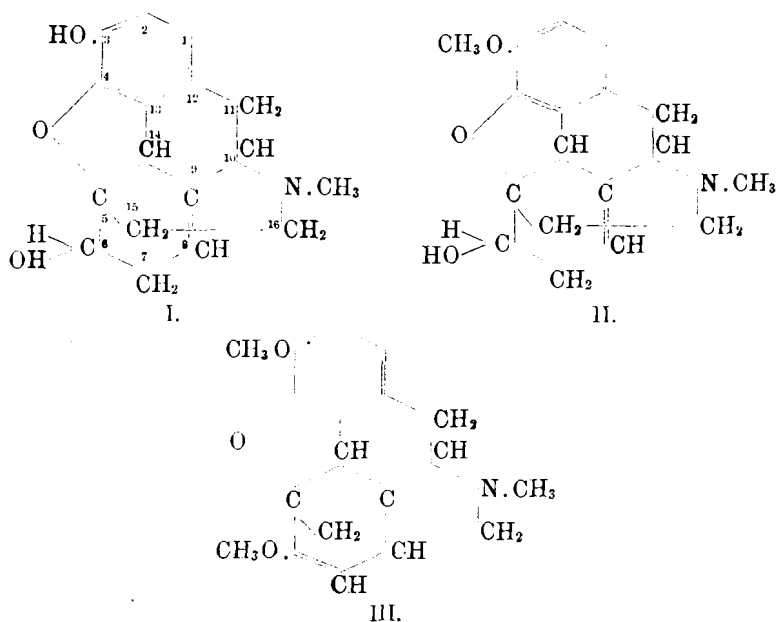
(Eingegangen am 28. April 1916.)

Auf Grund der Forschungen auf dem Gebiete der Alkaloide der Morphingruppe, welche besonders von Knorr und Pschorr mit ihren Schülern ausgeführt und durch Arbeiten von M. Freund über das Thebain ergänzt worden sind, ist man zu bestimmten Anschauungen in Bezug auf die Konstitution dieser drei Alkaloide gelangt. Knorr hat für sie folgende Formeln in Vorschlag gebracht:

<sup>1)</sup> J. v. Braun, B. 49, 1102 [1916].    <sup>2)</sup> Nach Dennstedt.

<sup>3)</sup> J. v. Braun, B. 49, 1104 [1916].

<sup>4)</sup> Die vier vorangehenden Mitteilungen von M. Freund, vergl. B. 30, 1357—1393 [1897]; 32, 168—196 [1899]; 38, 3234—3256 [1905]; 39, 844—850 [1906].



Wenn auch diese Formeln die meisten experimentellen Tatsachen erklären, so geben sie doch auf eine Anzahl von Fragen keine vollständig befriedigende Antwort. So haben neuerdings Gadamer<sup>1)</sup> einerseits, v. Braun<sup>2)</sup> anderseits Beobachtungen gemacht, welche sie mit den Knorr'schen Formeln nicht zu deuten vermögen.

Auch wir haben uns in den letzten Jahren damit beschäftigt, durch Versuche mit dem Thebain neues experimentelles Material zu sammeln, um festzustellen, ob die von Knorr den drei Morphinalkaloiden zugeschriebene Konstitution zutreffend ist.

Das Thebain ist bekanntlich ein ziemlich instabiles Gebilde, welches schon bei verhältnismäßig milden Eingriffen Spaltung und Umlagerung erleidet. Es ist infolgedessen schwierig, aus der völlig bewiesenen Konstitution solcher Spaltungs- oder Umlagerungsprodukte sichere Rückschlüsse auf die Struktur des Alkaloides zu machen. Es war daher unser Bestreben, bei den Versuchen möglichst nur solche Reaktionen in Anwendung zu bringen, bei denen tiefgehende Umlagerungen ausgeschlossen erscheinen.

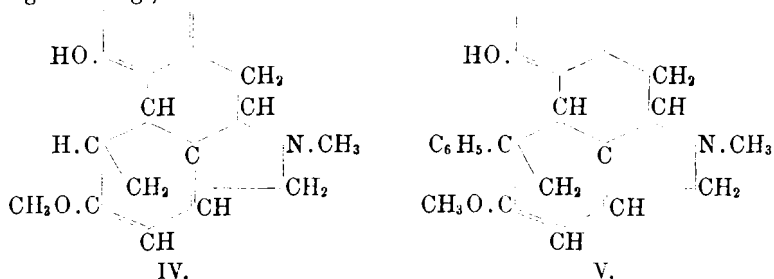
Unsere neuen Versuche erstreckten sich hauptsächlich auf die Beantwortung der Frage, ob im Molekül des Thebains die in Formel III existierenden zwei aliphatischen Doppelbindungen nachweisbar seien.

<sup>1)</sup> Z. Ang. 26, 625 [1913].

<sup>2)</sup> B. 47, 2314 [1914].

Am einfachsten erschien es, diese Frage an der Fähigkeit des Thebains zur Aufnahme von Wasserstoff zu prüfen. Man ist aber in der Anwendung der zahlreichen Methoden zur Addition von Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen hier beschränkt, weil das Thebain in saurer Lösung sich leicht tiefgreifend verändert. Gegen Alkali ist das Alkaloid dagegen verhältnismäßig beständig. Beim Eintragen von überschüssigem Natrium in die kochende alkoholische Lösung von Thebain nimmt es 1 Mol. Wasserstoff auf, unter Bildung von Dihydro-thebain<sup>1)</sup>. Der aufgenommene Wasserstoff dient aber nicht zur Lösung von Kohlenstoffdoppelbindung, sondern zur Spaltung der Sauerstoffbrücke im Thebain<sup>2)</sup>. Irgend eine andre Veränderung des Alkaloidmoleküls scheint dabei nicht einzutreten; die mäßigen Ausbeuten an Dihydrothebain dürften darauf zurückzuführen sein, daß ein Teil des Alkaloids durch Natriumäthylat zu Kodeinon<sup>3)</sup> verseift und dieses in amorphe Produkte umgewandelt wird.

Dem Dihydro-thebain wäre daher, wenn man für Thebain Formel III zugrunde legt, die Formel IV zuzuschreiben.



In dieser Formel figurieren noch dieselben beiden aliphatischen Doppelbindungen, welche die Thebainformel aufweist. Es erscheint sehr auffällig, daß keine derselben trotz des großen Überschusses an nascentem Wasserstoff bei der sehr heftigen Reaktion gelöst wird. Versuche zur weiteren Reduktion des Dihydrothebains in saurer Lösung konnten nicht angestellt werden, weil die Base durch Säuren außerordentlich leicht unter Bildung von amorphen Produkten zersetzt wird<sup>4)</sup>.

Wir haben daher ein andres Thebainderivat, von welchem mit Sicherheit anzunehmen ist, daß es noch die Gesamtstruktur des Alkaloids aufweist, nämlich das Phenyl-dihydrothebain, in den Kreis

<sup>1)</sup> Vergl. M. Freund, B. 32, 175 [1899].

<sup>2)</sup> Vergl. M. Freund, B. 38, 3242 [1905].

<sup>3)</sup> Vergl. Knorr, B. 39, 1409 [1906].

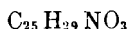
<sup>4)</sup> Über Versuche zur Reduktion des Dihydro-thebains mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium wird später berichtet werden.

der Versuche gezogen. Das Phenyldihydrothebain hatte M. Freund durch Eintragen von Thebain in eine gekühlte, ätherische, aus Brombenzol und Magnesium dargestellte Lösung gewonnen<sup>1)</sup>. Dabei addiert sich 1 Mol. Benzol unter Aufspaltung der Sauerstoffbrücke an das Alkaloid; andere Veränderungen sind unter diesen milden Reaktionsbedingungen sehr unwahrscheinlich; auch sprechen die guten, fast quantitativen Ausbeuten dafür, daß nichts weiteres wie Aufspaltung der Sauerstoffbrücke erfolgt.

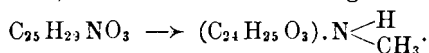
Besitzt Thebain die durch das Bild III ausgedrückte Struktur, so käme für Phenyldihydrothebain an Stelle der beiden früher von M. Freund diskutierten Formeln<sup>2)</sup> die Konstitution V in Betracht, welche diese Base als Dihydrothebain erscheinen läßt, in welchem für H in Stelle 5 die Phenylgruppe getreten ist.

Im Gegensatz zum Dihydrothebain (IV.) ist das Phenyldihydrothebain sowohl gegen Alkalien wie gegen Säuren außerordentlich beständig. Es war demnach zu erwarten, daß es mit Hilfe einer der zahlreichen Reduktionsmethoden gelingen würde, die beiden aliphatischen Doppelbindungen, welche das Phenyldihydrothebain gemäß Formel V ebenso wie das Thebain (III.) selbst aufweist, durch Wasserstoffaddition abzusättigen. Das ist uns aber in keinem Falle gelungen; die üblichen Reduktionsmittel greifen Phenyldihydrothebain nicht an; selbst bei der so überaus wirksamen Tafelschen Methode der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung an präparierter Bleikathode blieb die Base unverändert.

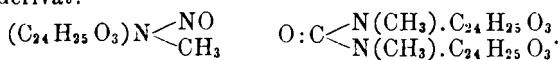
Eine Wasserstoffaufnahme, und zwar von 1 Mol., haben wir dagegen bei Gegenwart von kolloidalem Palladium erzielen können. Dabei entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute eine gut krystallisierende Base vom Schmp. 122°, welche die Zusammensetzung



besitzt, sich also vom Ausgangsmaterial nur um den Mehrgehalt von 2 Wasserstoffatomen unterscheidet. Die naheliegende Annahme, daß das addierte Molekül Wasserstoff zur Lösung einer Kohlenstoffdoppelbindung gedient habe, hat sich aber unzutreffend erwiesen. Die Base ist nämlich sekundär, so daß ihre Formel aufgelöst werden kann zu



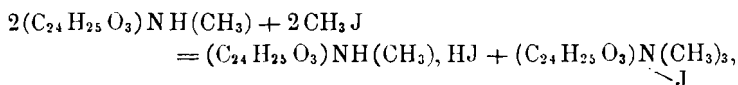
Sie bildet sowohl eine Nitroverbindung wie mit Phosgen ein Harnstoffderivat:



<sup>1)</sup> B. 38, 3248 [1905].

<sup>2)</sup> B. 38, 3239 [1905].

Beim Behandeln der Base mit Jodmethyl vollzieht sich die Reaktion:



d. h., neben dem Jodhydrat des Ausgangsmaterials wird ein quaternäres Ammoniumjodid gewonnen, welches beim Erwärmen mit Alkali in folgender Weise zerfällt:

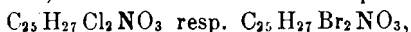


Um anzudeuten, daß diese aus Phenyl-dihydrothebain durch Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff entstandene Base sekundär ist, benennen wir sie »Phenyl-tetrahydrothebainin«.

Der Umstand, daß das Phenyl-dihydrothebain, den üblichen Reduktionsmethoden unterworfen, überhaupt keinen Wasserstoff aufnimmt und bei der Behandlung mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium 1 Mol. Wasserstoff unter Sprengung des stickstoffhaltigen Komplexes addiert, läßt Zweifel daran entstehen, ob im Phenyl-dihydrothebain und folglich auch im Thebain Kohlenstoffdoppelbindungen vorhanden sind.

Auch das Verhalten des Phenyl-dihydrothebains gegen Halogen spricht gegen das Vorhandensein von Kohlenstoffdoppelbindungen.

Es gelang zwar, ein Dichlor- und Dibrom-phenyldihydrothebain,

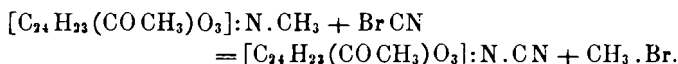


herzustellen, aber nicht in guter Ausbeute, wie eine solche bei der gewöhnlich glatt verlaufenden Addition von Halogen an ungesättigte Verbindungen erhalten wird.

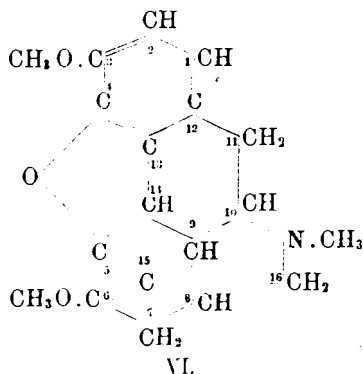
Das Dibromprodukt tauscht bei der elektrolytischen Reduktion die beiden Bromatome gegen Wasserstoff aus. Das dabei entstehende Phenyl-tetrahydrothebain,  $C_{25}H_{29}NO_3$ , möchten wir aber aus der Betrachtung hier ausscheiden, weil die Muttersubstanz — das Dibrom-phenyldihydrothebain — ihre Entstehung keinem glatt verlaufenden Vorgange verdankt und daher für die Diskussion über die Konstitution des Phenyl-dihydrothebains nicht zu verwerten ist.

Die Prüfung dieser Base auf vorhandene Kohlenstoffdoppelbindung nach der Methode von v. Braun<sup>1)</sup> fiel ebenfalls negativ aus; bei Behandlung des Acetyl-phenyldihydrothebains mit Bromcyan wurde ein bromfreies Produkt gewonnen, das keine basischen Eigenschaften mehr besaß und einen Stickstoffgehalt von 5.96 % (berechnet für  $C_{27}H_{26}O_4N_2 = 6.3\% N$ ) aufwies. Die Reaktion scheint sich demnach, wie bei gesättigten, cyclischen Basen, folgendermaßen abgespielt zu haben:

<sup>1)</sup> B. 47, 3023 [1914].

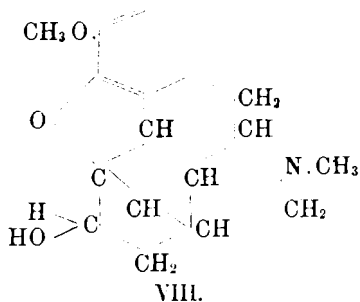
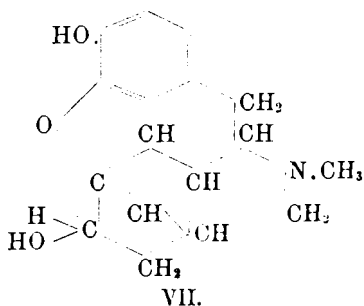


Die Untersuchung des Phenyl-dihydrothebains hat also zu dem Ergebnis geführt, daß darin keine aliphatischen Doppelbindungen vorhanden sind. Da bei der Bildung dieser Base aus Thebain nichts anderes wie Aufspaltung der Sauerstoffbrücke zu erfolgen scheint, so gelangt man zu dem Schluß, daß auch im Molekül des Thebains sich keine Kohlenstoffdoppelbindung befindet. Versucht man es, für Thebain unter Berücksichtigung der früheren Forschungsergebnisse eine Formel ohne Doppelbindung aufzustellen, so könnte die folgende (VI.) in Betracht gezogen werden:

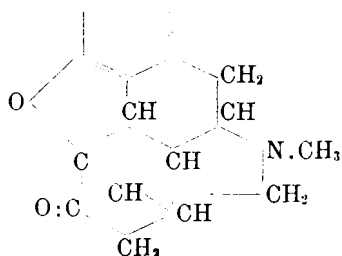


Obwohl diese Formel mit einem zentralen, an zahlreichen Ring-systemen beteiligten Kohlenstoffatom ( $C_{15}$ ) einen phantastischen Eindruck macht, möchten wir es nicht unterlassen, dieselbe in Bezug auf das vorhandene, experimentelle Material zu diskutieren.

Auf das Morphin resp. Kodein übertragen, ergäben sich für diese Alkaloide die Formeln

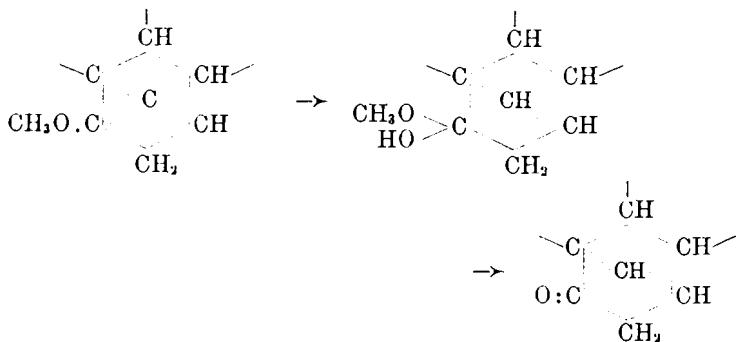


in denen gleichfalls keine aliphatischen Kohlenstoffdoppelbindungen vorhanden sind. Dem Kodeinon wäre die Konstitution

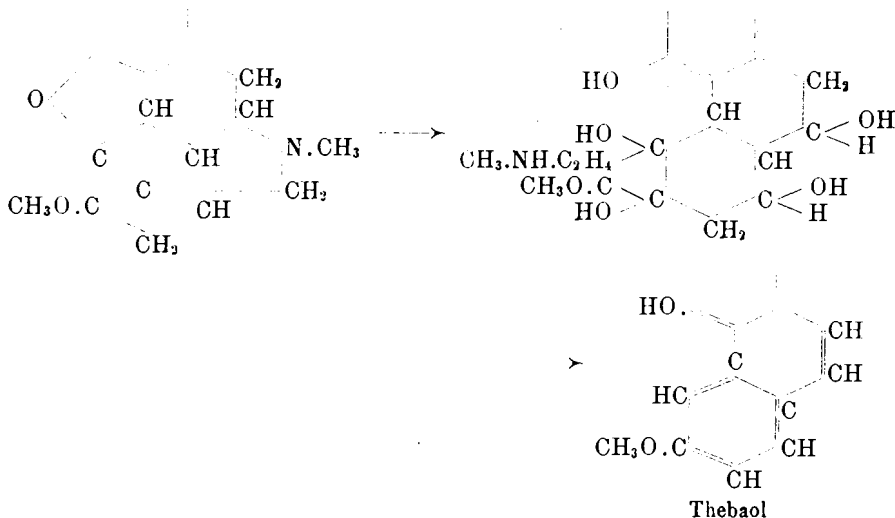


IX.

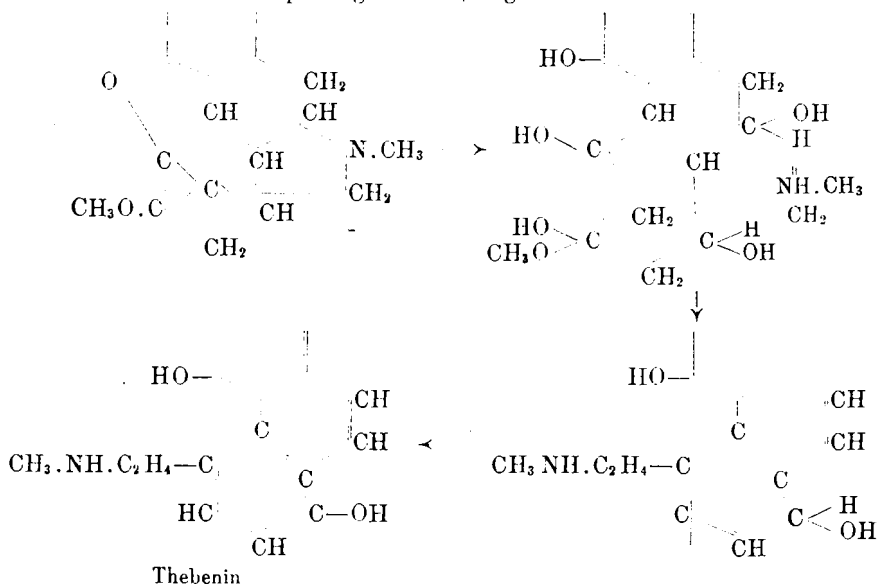
zuzuschreiben; während der Übergang von Kodein in Kodeinon auf der Oxydation der  $-\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppe zur Ketogruppe beruht, würde die Bildung von Kodeinon aus Thebain in der Hydrolyse der Bindung zwischen  $\text{C}_6$  und  $\text{C}_{11}$  bestehen unter gleichzeitiger Abspaltung von Methylalkohol:



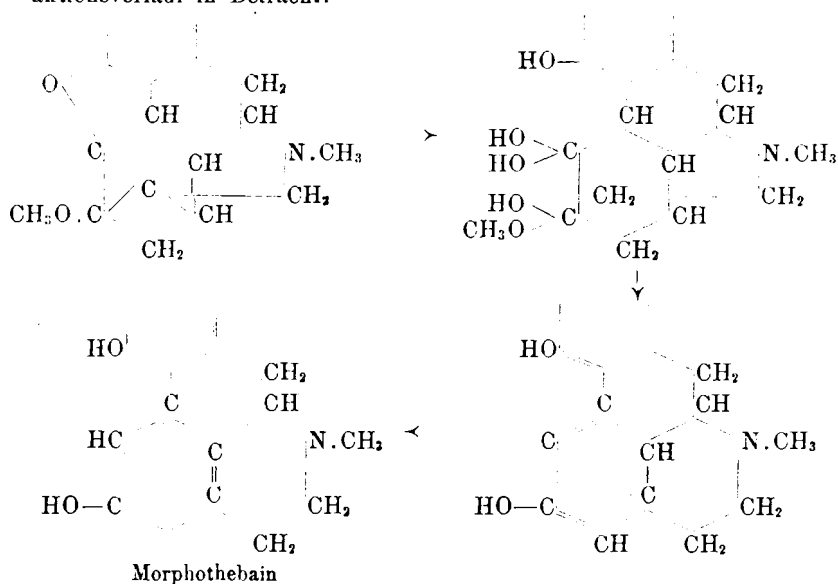
Die Spaltung des Thebains in Thebaol und Oxyäthylamin würde sich mit der neuen Formel ebenfalls durch hydrolytische Vorgänge erklären lassen.



Die Thebenin-Spaltung ließe sich folgendermaßen veranschaulichen:



Für die Entstehung des Morphothebain käme folgender Reaktionsverlauf in Betracht:

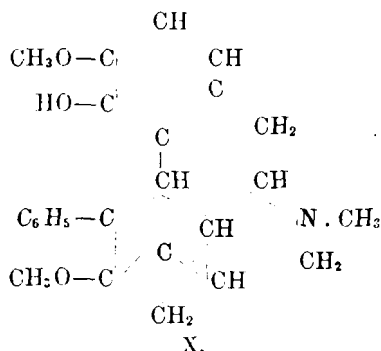


Während man die Bildung von Morphothebain aus Thebain — mit der Knorrschen Formel III — nur in der Weise erklären kann,

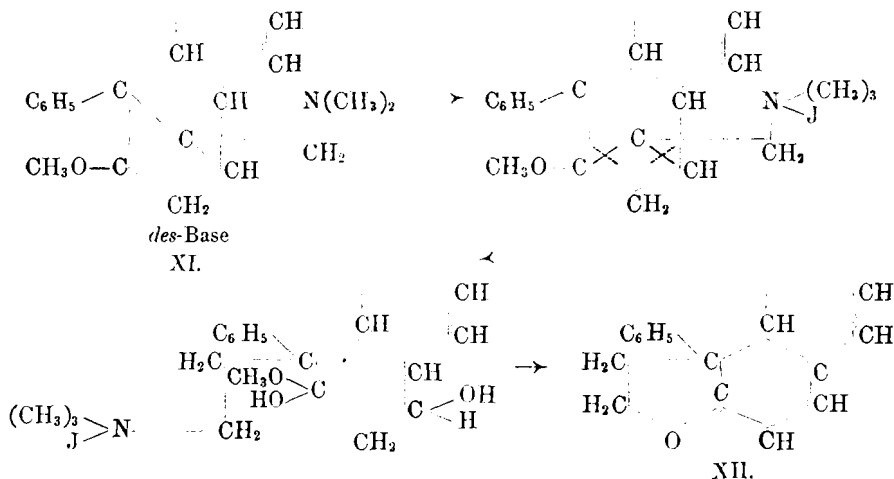


daß die Bindung zwischen  $C_5$  und  $C_{15}$  zunächst hydrolytisch gelöst und hierauf durch Synthese eine Bindung zwischen  $C_{15}$  und  $C_8$  hergestellt wird, fällt diese Schwierigkeit bei Annahme der neuen Formel fort; es findet nur Hydrolyse, aber keine Synthese statt.

Die eben angeführten Reaktionen können nur mit Vorsicht zur Beurteilung der Konstitution des Thebains herangezogen werden, denn sie beruhen auf komplizierten Vorgängen und verlaufen mit schlechten Ausbeuten. Dagegen ist der Übergang in Phenyl-dihydrothebain ein nahezu quantitativer; nimmt man für Thebain die Formel VI an, so käme für Phenyl-dihydrothebain die Formel X in Betracht.

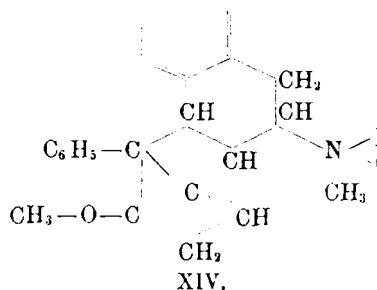
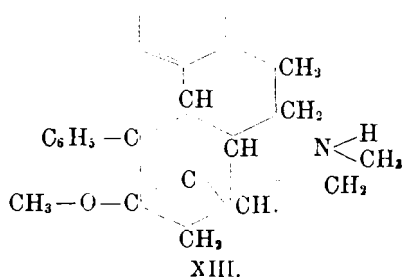


Der früher beschriebene Abbau über das Jodmethylat zum *des*-*N*-Methyl-phenyldihydrothebain (XI.), und der Zerfall des Jodmethylats dieser Base in Trimethylamin und Phenyl-dihydrothebenol (XII), wobei Abspaltung des an  $C_6$  haltenden Methoxyls erfolgt, dürfte sich in folgender Weise vollziehen:

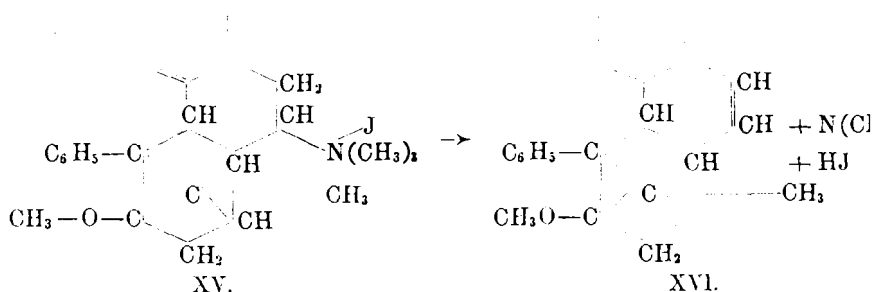


Das Auftreten von zwei isomeren Phenyl-dihydrothebenol-methyl-äthern<sup>1)</sup> ließe sich vielleicht dadurch erklären, daß die Phenylgruppe in *cis*-oder *trans*-Stellung sich befinden kann.

Für das Phenyl-tetrahydrothebaimin kommen zwei Formeln XIII resp. XIV in Frage, je nachdem das bei ihrer Bildung addierte Mol. Wasserstoff zur Sprengung der Bindung zwischen Stickstoff und C<sub>16</sub> oder Stickstoff und C<sub>10</sub> Verwendung findet.



Wir ziehen auf Grund des glatten Abbaus des Phenyl-tetrahydrothebaimin-methin-methyljodids (XV.) die Formel XIV vor, wonach die Reaktion folgendermaßen verlaufen würde:



Der stickstofffreie Körper, den wir Phenyl-tetrahydrothebenol (XVI.) benennen, besitzt, im Gegensatz zum Phenyl-dihydrothebenol, noch die an C<sub>6</sub> hängende Methoxylgruppe.

Beiläufig sei hier auch einer Verbindung von der Zusammensetzung

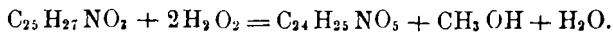


gedacht, welche aus Phenyl-dihydrothebain bei der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht, den Charakter einer Säure besitzt, nur eine Methoxylgruppe enthält und ein Bariumsalz von der Zusammensetzung

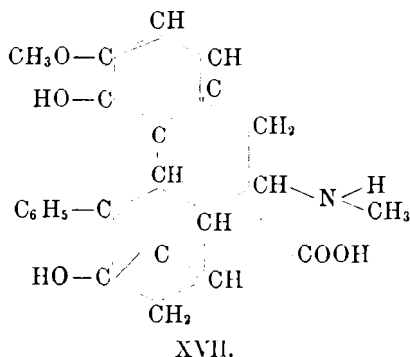
<sup>1)</sup> Vergl. B. 38, 3241 [1905].



bildet. Wir bezeichnen sie als »Phenyl-dihydrothebainsäure«. Der geringen Ausbeute wegen konnte sie bisher nicht eingehend untersucht werden; ihre Bildung erfolgt gemäß der Gleichung:



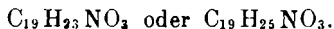
Geht man von Formel X für das Phenyl-dihydrothebain aus, so käme für eine Säure von der Zusammensetzung  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_5$  vielleicht die Formel XVII in Betracht:



Die beim Studium des Phenyl-dihydrothebains gemachten Beobachtungen ließen es von Wichtigkeit erscheinen, andere glatt verlaufende Reaktionen des Thebains aufzufinden, die geeignet sein könnten, die Frage nach etwa vorhandenen aliphatischen Doppelbindungen aufzuhellen.

Zu diesem Zweck haben wir das Verhalten des Alkaloides gegen Wasserstoff bei Gegenwart von Metallen der Platingruppe einer näheren Untersuchung unterzogen.

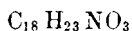
In der Literatur findet sich darüber nur eine kurze, von H. und B. Oldenberg<sup>1)</sup> herrührende Angabe, der zufolge das Thebain bei Anwesenheit von Palladium zwei Mol. Wasserstoff aufnimmt. Das erhaltene, als Tetrahydro-thebain bezeichnete Produkt, war amorph; auch v. Braun<sup>2)</sup> erhielt, nach den Oldenbergschen Angaben arbeitend, nur eine amorphe, unscharf zwischen 75—90° schmelzende Substanz. Uns ist es gelungen festzustellen, daß bei dieser Reaktion, je nach den Arbeitsbedingungen, verschiedene, wohldefinierte Basen entstehen, von denen wir bisher zwei etwas näher untersucht haben. Die eine bildet Prismen vom Schmp. 163° und der Zusammensetzung



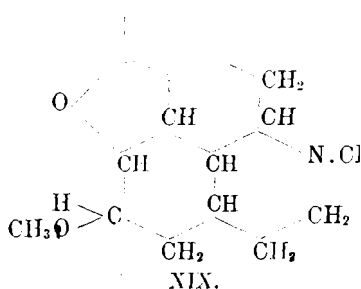
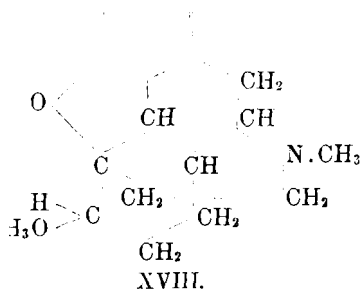
<sup>1)</sup> C. 1913, II, 104; D. R.-P. Nr. 260233.

<sup>2)</sup> B. 47, 2314 [1914].

Sie ist tertiär, enthält zwei Methoxyle und ist unlöslich in Alkali. Das Auftreten dieser Verbindung scheint das Vorhandensein von aliphatischen Doppelbindungen und somit die alte Knorr'sche Thebainformel III zu bestätigen. Man wird aber in Bezug auf diese Schlußfolgerung zur Vorsicht ermahnt, wenn man die Eigenschaften der anderen Base ins Auge faßt. Diese wird unter ebenso milden Arbeitsbedingungen erhalten, der Unterschied besteht nur in der Verschiedenheit des Katalysators. Sie bildet Krystalle vom Schmp. 150—151° und der Zusammensetzung

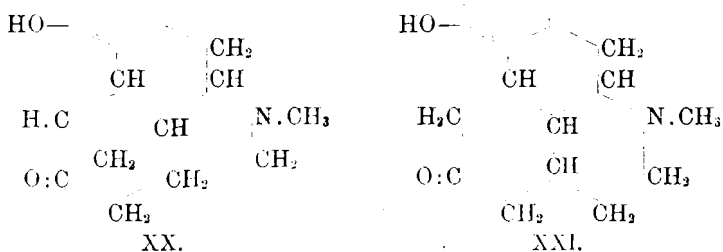


und ist ebenfalls tertiär-basisch. Im Gegensatz zu dem bei 162° schmelzenden Tetrahydrothebain ist sie aber alkalilöslich, auch enthält sie nur eine Methoxylgruppe und besitzt ferner Ketoncharakter. Wir möchten uns die weitere Untersuchung dieser Hydrierungsprodukte vorbehalten und an dieser Stelle nur kurz diskutieren, ob die Bildung derselben eine sichere Bestätigung der Knorr'schen Thebainformel (III) in sich schließt. Dies scheint insbesondere in Bezug auf die Entstehung der bei 163° schmelzenden Base der Fall zu sein, wenn in dieser das Tetrahydrothebain vorliegen sollte. Dasselbe würde durch Addition von 2 Mol. Wasserstoff an die beiden in dieser Formel vorhandenen, aliphatischen Kohlenstoffdoppelbindungen zustande kommen und demzufolge Formel (XVIII) besitzen.



Die Bildung einer Verbindung von der Konstitution (XVIII) wäre aber auch möglich bei Zugrundelegung der Formel (VI) für das Thebain, wenn man annimmt, daß die beiden addierten Mol. Wasserstoff zur Auflösung der einfachen Kohlenstoffbindungen zwischen  $\text{C}_6\text{C}_{15}$  und  $\text{C}_9\text{C}_{15}$  dienen. Bei Annahme der Formel (VI) für Thebain wäre es auch denkbar, daß bei der Wasserstoffaufnahme die einfachen Kohlenstoffbindungen  $\text{C}_5\text{C}_{15}$  und  $\text{C}_6\text{C}_{15}$  gelöst würden; in diesem Falle wäre dem Tetrahydrothebain die Formel XIX zuzuschreiben.

Für die alkalilösliche Base mit Ketoncharakter vom Schmp. 150—151° kämen die beiden Formeln (XX und XXI) in Betracht.



Über die weitere Untersuchung der Basen, welche bei der Hydrierung des Thebains in Gegenwart von Metallen der Platingruppe von uns aufgefunden worden sind, werden wir später berichten.

#### Experimenteller Teil.

##### Phenyl-tetrahydrothebainin.

Zur Herstellung dieser Verbindung wurden 15 g Phenyl-dihydrothebain in 100 ccm Wasser und 40 ccm 10-prozentiger Essigsäure gelöst und dieser klaren Lösung 100 ccm Palladiumkolloidlösung (1 ccm = 0.005 g Pd) zugegeben. Beim Schütteln dieser Lösung mit Wasserstoff trat anfangs eine rapide Wasserstoffaufnahme ein. Nach 4 Stunden war die Absorption beendet und das Kolloid ausgeflockt. Im ganzen wurden 1040 ccm Wasserstoff absorbiert, was einer Aufnahme von ca. 2 Atomen Wasserstoff entsprach. Die essigsäure Lösung wurde vom ausgeschiedenen Palladium abfiltriert, mit Ammoniumhydroxydlösung alkalisch gemacht und so lange erwärmt, bis die sich abscheidende Base krystallinisch wurde. Alsdann wurde sie abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Abpressen auf Ton aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute quantitativ. Blättchen vom Schmp. 122°.

0.1165 g Sbst.: 0.3279 g CO<sub>2</sub>, 0.0791 g H<sub>2</sub>O. — 0.1210 g Sbst.: 0.3394 g CO<sub>2</sub>, 0.0821 g H<sub>2</sub>O. — 0.1162 g Sbst.: 3.70 ccm N (16°, 745 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 76.73, H 7.41, N 3.58.

Gef. » 76.76, 76.50, » 7.60, 7.59, » 3.61.

Das spezifische Drehungsvermögen der Substanz in verdünnt-essigsaurer Lösung beträgt  $\alpha_D = +27.6^\circ$ <sup>1)</sup>.

$c = 5.065 \text{ l} = 1 \text{ dm}$ ,  $t = 20^\circ$   $\alpha = +1.4^\circ$ .

<sup>1)</sup> Thebain und Phenyl-dihydrothebain sind linksdrehend, dagegen dreht Phenyl-tetrahydrothebain nach rechts. Die für die letzte Base angenommene Formel XIV. weist dieselben asymmetrischen Kohlenstoffatome auf wie die Thebainformel VI und die Phenyl-dihydrothebain-Formel X. — Vielleicht erklärt sich der Wechsel in der Drehungsrichtung dadurch, daß beim Übergang von Phenyl-dihydrothebain in Phenyl-tetrahydrothebain das Kohlenstoffatom C<sub>10</sub> racemisch wird.

Das Phenyl-tetrahydrothebaimin ist alkalilöslich. Chlorammonium schied aus einer natronalkalischen Lösung die Base unverändert wieder ab. Kaliumpermanganatlösung wurde von einer schwefelsauren Lösung der Base sofort entfärbt. Versuche, die Base noch weiter zu reduzieren, waren erfolglos. Chlorhydrat, Perchlorat, Bromhydrat und Jodhydrat waren ölig und konnten nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Nitroso-[phenyl-tetrahydrothebaimin].

2 g Phenyl-tetrahydrothebaimin wurden in 30 ccm 10-prozentiger Essigsäure gelöst und zur eisgekühlten Lösung 10 ccm *n*-Natriumnitritlösung gegeben. Die gelb gefärbte Lösung schied nach kurzer Zeit ein dickes, gelbes Öl ab. Die Reaktionsflüssigkeit samt Öl wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Nur ein kleiner Teil des Öles wurde vom Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein rotgelbes, krystallinisches Produkt, das in Alkohol löslich war und sich daraus in warzenförmigen Krystallen abschied. Zersetzungspunkt 193°.

Rotgefärbte Krystalle, die sich in Natronlauge lösten und mit Ammoniumchloridlösung sich aus der natronalkalischen Flüssigkeit unverändert abschieden.

0.1346 g Sbst.: 0.3526 g CO<sub>2</sub>, 0.0802 g H<sub>2</sub>O. — 0.1561 g Sbst.: 9.2 ccm N (17°, 753 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>3</sub>NO. Ber. C 71.43, H 6.66, N 6.66.

Gef. » 71.43, » 6.67, » 6.74.

Bis-[phenyl-tetrahydrothebaimin]-harnstoff,  
(C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>).N.CO.N.(C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>).



0.5 g Phenyl-tetrahydrothebaimin wurden in 5 ccm Benzol gelöst, diese Lösung mit 5 ccm 10-prozentiger Phosgen-Chloroformlösung versetzt und etwa 5 Minuten lang im leichten Sieden erhalten. Dann wurde die Lösung zur Trockne gedampft, das zurückbleibende Öl mit Ammoniak durchgeknetet und nach dem Waschen mit Wasser aus 96-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Verfilzte Nadeln vom Schmp. 138—139°. Auch durch Lösen des Öles in Äther und Fällen mit Ligroin konnte der Harnstoff krystallisiert und rein erhalten werden. Er war in Wasser und in Salzsäure unlöslich.

9.035 mg Sbst.: 24.990 mg CO<sub>2</sub>, 5.605 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>51</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 75.74, H 6.93.

Gef. » 75.44, » 6.89.

Phenyl-tetrahydro-thebaiminmethin-methyljodid.

10 g Phenyl-tetrahydrothebaimin wurden in Benzol gelöst und mit 5 ccm Jodmethyl (etwas mehr als 1 Mol. entsprechend) versetzt. Nach 6 Stunden wurde die Benzollösung von dem Rückstand filtriert. Beim Verdunsten der Benzol-Mutterlauge hinterblieben 7.5 g des öligen Phenyl-tetrahydrothebaimin-

jodhydrates, aus welchem mit Ammoniumhydroxydlösung das ursprüngliche Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden konnte. Der Rückstand war reines Phenyl-tetrahydrothebainmethin-methyljodid. Ausbeute 5.5 g.

Das Phenyl-tetrahydrothebainmethin-methyljodid krystallisierte aus Wasser und aus Alkohol. Aus letzterem Lösungsmittel wurden ausgezackte Säulen vom Schmp. 233—235° erhalten.

0.1160 g Sbst.: 0.2521 g CO<sub>2</sub>, 0.0655 g H<sub>2</sub>O. — 0.1098 g Sbst.: 0.2365 g CO<sub>2</sub>, 0.0600 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>NO<sub>3</sub>J. Ber. C 59.23, H 6.27.  
Gef. » 59.27, 58.74, » 6.32, 6.12.

#### Phenyl-tetrahydrothebenol.

Beim Verkochen des Phenyl-tetrahydrothebainmethin-methyljodids mit einer verdünnten Natriumäthylatlösung trat eine reichliche Aminabspaltung ein. Das Amin wurde in Salzsäure aufgefangen, die salzsaure Aminlösung auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und mit Goldchloridlösung ein Golddoppelsalz gefällt, dessen Schmelzpunkt bei 252° lag. Die Verbindung erwies sich als Trimethylamin-goldsalz. Nach Beendigung der Aminabspaltung wurde der Natriumäthylatlösung etwas Wasser zugegeben, der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand mit Salzsäure angesäuert. Hierbei schied sich ein Öl ab, das nach einiger Zeit fest wurde und aus Eisessig nach Zusatz von wenigen Tropfen Wasser umkrystallisiert werden konnte. Die Verbindung krystallisierte in Säulen, war stickstofffrei und besaß den Schmp. 86°. Ausbeute nahezu quantitativ. Die Methoxylbestimmung ergab die Anwesenheit von zwei Methoxylgruppen.

0.1102 g Sbst.: 0.3214 g CO<sub>2</sub>, 0.0628 g H<sub>2</sub>O. — 0.1380 g Sbst.: 0.4034 g CO<sub>2</sub>, 0.0796 g H<sub>2</sub>O. — 0.1690 g Sbst.: 0.4944 g CO<sub>2</sub>, 0.0978 g H<sub>2</sub>O. — 0.1437 g Sbst.: 0.1764 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.00, H 6.66, OCH<sub>3</sub> 17.2.  
Gef. » 79.52, 79.79, 79.71, » 6.37, 6.47, 6.45, » 16.2.

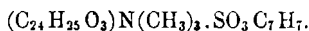
#### Einwirkung von *p*-Toluolsulfosäure-methylester auf Phenyl-tetrahydrothebain.

5 g Phenyl-tetrahydrothebain wurden mit der 3-fachen Menge *p*-Toluolsulfosäure-methylester bei einer Temperatur von 140° im Glycerinbad etwa 5 Minuten lang zusammengeschmolzen. Nach dem Erkalten der Schmelze wurde diese zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen *p*-Toluolsulfosäure-methylesters mehrfach mit Äther gewaschen und der Rückstand aus wenig 96-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 245°.

0.1111 g Sbst.: 0.2829 g CO<sub>2</sub>, 0.0725 g H<sub>2</sub>O. — 0.1238 g Sbst.: 0.3154 g CO<sub>2</sub>, 0.0756 g H<sub>2</sub>O. — 0.2270 g Sbst.: 0.0893 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>34</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>6</sub>S. Ber. C 68.98, H 6.93, S 5.41.  
Gef. » 69.51, 69.48, » 7.31, 6.83, » 5.40.

Das Reaktionsprodukt hat die Formel



Es löste sich in Natronlauge auf. Nach Zusatz kleiner Mengen Ammoniumchloridlösung trat Ausfällung des ursprünglichen Additionsprodukts ein. Bei Anwendung von überschüssigem Chlorammonium löste sich die entstandene Fällung wieder auf. Sowohl in Salzsäure als auch in heißem Wasser war das Additionsprodukt leicht löslich.

3 g des oben beschriebenen Produkts wurden mit 20 ccm Natronlauge (1:3) und 25 ccm Alkohol versetzt. Beim Kochen dieser Lösung trat reichliche Aminabspaltung ein. Das Amin wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen und der abdestillierte Alkohol so lange erneuert, bis das Amin nahezu vollständig abgespalten war. Die alkalische Flüssigkeit, welche das Natriumsalz des stickstofffreien Körpers enthielt, wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und das sich abscheidende Öl in Äther geschüttelt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde der Äther verdunstet und hinterließ ein Öl, das bald erstarrte und das aus Eisessig unter Zusatz weniger Tropfen Wasser umkrystallisiert wurde. Säulen vom Schmp. 86°. Sowohl im Schmelzpunkt und in seiner Löslichkeit in Essigsäure, als auch in der Krystallform erwies sich der Körper als identisch mit dem aus Phenyl-tetrahydrothebainmethin-methyljodid und Natriumäthylatlösung erhaltenen stickstofffreien Spaltprodukt. Ausbeute etwa 2 g. Die Aminchlorhydrat-Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit Goldchloridlösung gefällt. Es entstand ein aus Alkohol in federartig ausgezackten Säulen krystallisierendes Golddoppelsalz, das durch seinen Schmp. 252° als Trimethylamingoldsalz erkannt wurde.

#### Dichlor-phenyl-dihydrothebain-jodhydrat.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte durch Chlorieren des Phenyl-dihydrothebains. 10 g Phenyl-dihydrothebain wurden in 50 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.1) in der Hitze gelöst und der siedend heißen Lösung 5 ccm 30-prozentigen Wasserstoffsuperoxyds zugefügt. Nach kurzer Zeit trat unter Auftreten von Benzaldehydgeruch die Abscheidung eines rotgelben Öles ein. Zur Entfernung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds wurde das Reaktionsprodukt mit so viel schwefeliger Säure versetzt, bis in der Hitze eine klare Lösung entstand. Alsdann wurde die heiße Flüssigkeit so lange mit Jodkaliumlösung versetzt, bis keine Ölabscheidung mehr erfolgte. Das zähflüssige, farnisartige Öl setzte sich am Gefäßboden fest, so daß die darüberstehende Flüssigkeit abgegossen werden konnte. Die zähflüssige, ölige Masse wurde in der Hitze in wenig 96-prozentigem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisierte das Jodhydrat des Dichlorphenyldihydrothebains in sechsseitigen Blättchen aus, die bei 185° zu



einer firnisartigen Masse zusammensinterten und bei 203° unter Aufschäumen schmolzen. Ausbeute 5 g.

0.1400 g Sbst.: 0.2538 g CO<sub>2</sub>, 0.0564 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, HJ + H<sub>2</sub>O. Ber. C 49.50, H 4.95.

Gef. » 49.44, » 4.47.

#### Dichlor-phenyl-dihydrothebain.

Aus der Lösung des Jodhydrats in Alkohol schied sich auf Zusatz von Ammoniak die freie Base flockig ab. Sie wurde abgesaugt und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Erst bei tagelangem Stehen schieden sich warzenförmig gruppierte Krystalle ab, die bei 130° sinterten und zwischen 135° und 140° unscharf schmolzen. Das Dichlor-phenyldihydrothebain war in Wasser unlöslich, in Äther, Chloroform und Alkohol löslich. Aus der natronalkalischen Lösung schied Chlorammonium die Base unverändert wieder ab.

8.070 mg Sbst.: 19.265 mg CO<sub>2</sub>, 4.100 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 65.21, H 5.86.

Gef. » 65.10, » 5.64.

#### Dichlor-phenyl-dihydrothebain-jodmethylat.

Das Jodmethylat bildete sich quantitativ durch Vereinigung der Base mit Jodmethyl unter Druck bei 100°. Es wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Kleine, warzenförmig angeordnete Stäbchen vom Schmp. 230°.

0.1518 g Sbst.: 0.2826 g CO<sub>2</sub>, 0.0704 g H<sub>2</sub>O. — 0.1546 g Sbst.: 0.2898 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O. — 0.1578 g Sbst.: 0.2968 g CO<sub>2</sub>, 0.0704 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>J. Ber. C 50.84, H 5.08.

Gef. » 50.77, 51.13, 51.30, » 5.14, 4.92, 4.99.

#### des-N-Methyl-dichlor-phenyl-dihydrothebain-jodhydrat.

Das oben beschriebene Jodmethylat wurde auf dem Wasserbade solange mit Natriumäthylatlösung digeriert, bis Lösung eintrat. Dann wurde die Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und die des-Base durch Zusatz von Chlorammoniumlösung abgeschieden. Sie war in Alkohol sehr leicht löslich und besaß keine Neigung zur Krystallisation. Die alkoholische Lösung wurde deshalb mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Jodkaliumlösung versetzt. Es schied sich ein zähflüssiges Jodhydrat ab, das aus wenig Alkohol in verfilzten Nadeln krystallisierte, die bei 180° sinterten und bei 205° durchschmolzen.

0.1226 g Sbst.: 0.2893 g CO<sub>2</sub>, 0.0519 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>), HJ. Ber. C 51.81, H 4.98.

Gef. » 51.03, » 4.70.

#### des-N-Methyl-dichlor-phenyl-dihydrothebain-jodmethylat.

Das Jodmethylat bildete sich durch Erhitzen der amorphen des-Base mit Jodmethyl unter Druck bei 100°. Es war in Alkohol sehr leicht löslich und wurde deshalb nicht isoliert.

## Dichlor-phenyl-dihydrothebenol.

Die alkoholische Lösung vom *des-N*-Methyl-dichlor-phenyl-dihydrothebain-jodmethylat wurde mit Natriumäthylatlösung gekocht, bis keine Trimethylamin-Entwicklung mehr beobachtet wurde. Dann wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und Chlorammoniumlösung hinzugefügt. Es fiel eine flockig aussehende Verbindung aus, die sich beim Anwärmen zusammenballte und krystallinisch wurde. Nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol wurden Nadeln vom Schmp. 160—162° erhalten.

8.320 mg Subst.: 20.495 mg CO<sub>2</sub>, 3.565 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 67.1, H 5.1.

Gef. » 67.17, » 4.76.

## Dibrom-phenyl-dihydrothebain-bromhydrat.

Zur Herstellung dieser Verbindung wurden 15 g Phenyl-dihydrothebain in 100 ccm Eisessig gelöst und der kalten Lösung 50 ccm Brom-Eisessiglösung (24 ccm Brom gelöst zu 100 ccm in Eisessig) portionsweise innerhalb 10 Minuten zugefügt.

Die klare, rotbraun gefärbte Lösung wurde dann mit 40 ccm starker Bromwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.7) versetzt, dann aufgeköcht und stehen gelassen. Nach einiger Zeit fiel ein hellgelb gefärbtes Perbromid aus, das, aus wenig Eisessig umkrystallisiert, aus kleinen oktaedrischen Krystallen vom Zersetzungspunkt 195—196° bestand.

Das Perbromid wurde abfiltriert und mit schwelliger Säure unter Zusatz von wenig 96-prozentigem Alkohol in der Wärme so lange digeriert, bis Lösung eintrat.

Beim Erkalten krystallisierte das Bromhydrat des Dibromphenyldihydrothebains aus, das zu seiner Reinigung aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert wurde.

Blättchen, die bei 180° sinterten und bei 198° unter Aufschäumen zusammenschmolzen. Ausbeute 7½ g.

0.1739 g Subst. (bei 110 getr.): 0.3053 g CO<sub>2</sub>, 0.0739 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, HBr. Ber. C 47.63, H 4.44.

Gef. » 47.88, » 4.72.

Die bei der Bromierung des Phenyldihydrothebains erhaltene Brom-Eisessigmutterlauge wurde bis zur fast vollständigen Entfärbung mit gasförmiger, schwelliger Säure gesättigt. Nach Zugabe der dreifachen Menge Wasser schied sich eine firnisartige Masse ab, die nach Entfernung der darüberstehenden Flüssigkeit in Alkohol gelöst wurde. Die alkoholische Lösung wurde mit Ammoniumhydroxydlösung versetzt, wobei sich eine amorphe Base abschied, die, aus Alkohol umkrystallisiert, Nadeln bzw. Stäbchen vom Schmp. 190° ergab.

Die bromhaltige Verbindung war in wäßriger Natronlauge unlöslich. In alkoholischer Natronlauge löste sie sich auf und wurde auf Zusatz von Ammoniumchloridlösung wieder unverändert abgeschieden.

Bei der Reduktion der Base in absolut-alkoholischer Lösung mit Natrium entstand nach Zugabe von Chlorammoniumlösung eine bromfreie Verbindung, deren Jodhydrat mit dem Phenyl-dihydrothebain-jodhydrat identisch war.

Die neue Verbindung scheint daher in naher Beziehung zum Phenyl-dihydrothebain zu stehen. Ihre genaue Untersuchung möchten wir uns vorbehalten.

#### Dibrom-phenyl-dihydrothebain.

Die freie Base bildete sich beim Auflösen des Bromhydrats in verdünntem Alkohol und Versetzen desselben mit Ammoniumhydroxylösung. Aus Alkohol umkrystallisiert, entstanden Nadeln vom Schmp. 165—168° (unscharf).

0.1598 g Subst. (bei 110° getr.): 0.3235 g CO<sub>2</sub>, 0.0747 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 54.67, H 4.91.

Gef. » 55.24, » 5.19.

Wurde die salzsaure Lösung des Dibromphenyl-dihydrothebains mit Jodkaliumlösung versetzt, so entstand das aus Alkohol in Tafeln krystallisierte Jodhydrat vom Schmp. 205—208° (unter Aufschäumen).

#### Phenyl-tetrahydrothebain-bromhydrat.

Da die Entbromierung des Dibromphenyl-dihydrothebains mit den üblichen Reduktionsmitteln fehlschlug, wurde ein Versuch unternommen, die Verbindung elektrolytisch zu reduzieren.

3 g Dibromphenyl-dihydrothebain-bromhydrat wurden in Alkohol gelöst, die alkoholische Flüssigkeit mit 20-proz. Schwefelsäure versetzt und an einer präparierten Bleielektrode mit einer Stromstärke von 10 Amp. 2 Stunden lang reduziert. Nach beendeter Reduktion wurde die schwefelsaure Kathodenflüssigkeit mit Ammoniak alkalisch gemacht und die entstandene Base in Äther geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein hellgelbes Öl, das sich als halogenfrei erwies und mit verdünnter Bromwasserstoffsäure verrieben ein krystallisiertes Bromhydrat lieferte. Es wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Blättchen vom Zersetzungspunkt 175—176°. Ausbeute nahezu quantitativ.

0.1470 g Subst. (bei 120° getr.): 0.3392 g CO<sub>2</sub>, 0.0880 g H<sub>2</sub>O. — 0.1976 g Subst. (bei 120° getr.): 0.4602 g CO<sub>2</sub>, 0.1203 g H<sub>2</sub>O. — 0.2562 g Subst. (bei 120° getr.): 0.2518 g AgJ (nach Zeisel). — 0.1779 g Subst. (bei 120° getr.): 0.1760 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>, HBr. Ber. C 63.56, H 6.35, OCH<sub>3</sub> 13.19.

Gef. » 62.90, 63.80, » 6.65, 6.79, » 12.69, 13.05.

#### Phenyl-tetrahydrothebain-jodmethylat.

Die alkoholische Lösung der freien Base gab beim Erhitzen mit Jodmethyl unter Druck auf 100° ein aus Eisessig und aus verdünntem Alkohol in Säulen krystallisierendes Jodmethylat. Ausbeute quantitativ. Schmp. 215°.

0.1490 g Subst. (lufttrocken): 0.3085 g CO<sub>2</sub>, 0.0797 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>J + H<sub>2</sub>O. Ber. C 56.62, H 6.17.

Gef. » 56.47, » 6.08.

## Nor-Phenyl-tetrahydrothebain-jodhydrat.

1 g Phenyltetrahydrothebain wurde 15 Minuten lang mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) gekocht. Die erkaltete Lösung schied nach Zusatz der doppelten Menge Wassers das Jodhydrat des Nor-Phenyltetrahydrothebains in Nadeln ab. Aus Wasser umkrystallisiert, wurden verfilzte Nadeln vom Zersetzungspunkt  $195^{\circ}$  erhalten.

0.1455 g Subst. (bei  $125^{\circ}$  getr.): 0.2978 g  $\text{CO}_2$ , 0.0662 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{HJ}$ . Ber. C 56.21, H 5.29.

Gef. „ 55.84, „ 5.05.

## Einwirkung von Bromcyan auf Acetyl-phenyl-dihydrothebain.

1 g Acetylphenyldihydrothebain<sup>1)</sup> wurden in 5 ccm Chloroform gelöst, dieser Lösung 1 g Bromcyan, gelöst in 5 ccm Chloroform, zugegeben und etwa 1 Minute lang zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Chloroform verdunstet und der ölige Rückstand so lange mit Wasser stehen gelassen, bis er fest wurde. Die erhaltene Verbindung schmilzt unscharf bei  $90^{\circ}$ . Sie ist in Wasser unlöslich, in Ligroin schwer, in Benzol, Chloroform, Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich. Sie besitzt keine basischen Eigenschaften. Es gelang nicht, die erhaltene Verbindung zu krystallisieren. Ausbeute 1 g.

0.2306 g Subst. (im Vakuum getrocknet): 12.2 ccm N ( $22^{\circ}$ , 741 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ . Ber. N 6.33. Gef. N 5.96.

## Oxydation von Phenyl-dihydrothebain mit Wasserstoffsuperoxyd.

## Phenyl-dihydrothebainsäure.

Als Ausgangsmaterial diente das von M. Freund<sup>2)</sup> beschriebene Phenyldihydrothebain.

Je 10 g gereinigtes Phenyldihydrothebain wurden mit 250 ccm Wasser und 40 ccm Kalilauge (1:1) versetzt. Bei mäßigem Erwärmen trat Lösung unter Bildung des Kaliumsalzes ein. In diese Lösung wurden portionsweise im Laufe einer halben Stunde 40 ccm 30-prozentigen Wasserstoffsuperoxyds eingetragen und die Flüssigkeit im Sieden erhalten. Trat keine Gasentwicklung mehr auf, so war die Reaktion beendet. Die Lösung wurde filtriert und mit Salzsäure angesäuert.

Die milchig-trübe Lösung schied beim Erhitzen ein braunes Öl ab, dessen Menge sich beim weiteren Einengen der Lösung auf die Hälfte ihres Volumens noch vermehrte. War der Versuch richtig verlaufen, so wurde das Öl nach längerem Stehen fest und krystallinisch.

<sup>1)</sup> M. Freund, B. 38, 3254 [1905].

<sup>2)</sup> M. Freund, B. 38, 3248 [1905].

Das Oxydationsprodukt besaß saure Eigenschaften. In Wasser und in Alkohol war es schwer, in Äther, Ligroin und Aceton unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Chloroform. Zu ihrer Reinigung wurde die Säure in 70-prozentigem Alkohol aufgeschlämmt und bis zur Lösung alkoholisches Ammoniak zugefügt. Die filtrierte Lösung schied auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure die Säure in kleinen, ausgezackten Säulen ab, die sich zwischen 243° und 245° zersetzten.

7.537 mg Sbst. (bei 110° getr.): 19.705 mg CO<sub>2</sub>, 3.985 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1166 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3048 g CO<sub>2</sub>, 0.0634 g H<sub>2</sub>O. — 0.1882 g Sbst. (bei 110° getr.): 6.2 ccm N (22°, 755 mm). — 0.3462 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2498 g Ag-I (nach Zeisel). — 0.3150 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2225 g Ag-I (nach Zeisel).

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 70.76. H 6.14, N 3.44, OCH<sub>3</sub> 7.61.

Gef. » 70.30, 70.30, » 5.87, 6.04, » 3.68, » 9.51, 9.31

Die zu hoch gefundenen Werte bei der Methoxylbestimmung finden ihre Ursache vielleicht in der Abspaltung von Methyl am Stickstoff neben Methoxyl.

Die oben beschriebene Säure löste sich mit intensiv gelber Farbe in konzentrierten Säuren auf. Schweflige Säure war ohne Einfluß auf die Substanz.

#### Bariumsalz.

0.5 g Säure wurden unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak in 100 ccm Wasser gelöst und der siedend heißen, klaren Lösung 10 ccm 10-prozentiger Bariumchloridlösung zugefügt. Beim Erkalten schied sich das Bariumsalz in kleinen Nadeln vom Zersetzungspunkt 280° analysenrein ab.

0.7300 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2030 g BaO.

C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub>Ba. Ber. Ba 25.28. Gef. Ba 24.90.

Mit Magnesiumchloridlösung bildete sich ein krystallisiertes Magnesiumsalz. Silbernitratlösung erzeugte Fällung eines amorphen Silbersalzes.

### 132. Hj. Mandal: Äthylamino-chromverbindungen<sup>1)</sup>.

#### II. Chloro-pentaäthylamino-chromisalze.

(Eingegangen am 26. April 1916.)

Bei der großen Übereinstimmung, die zwischen den Eigenschaften und Verbindungen des Ammoniaks und seiner einfachsten Homologen, der Alkylamine, herrscht, ist von vornherein zu erwarten, daß auch in den ammoniakalischen Metallverbindungen das Ammoniak von solchen Aminen ersetzt werden könne. Von mehreren der Metalle, die ammoniakalische Verbindungen geben, sind auch Verbindungen bekannt, die Alkylamine enthalten. Schon 1850 stellte Wurtz<sup>2)</sup> die dem Pla-

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung, B. 48, 2055 [1915].

<sup>2)</sup> A. ch. [3] 30, 485