

schnell ein. Das Berberinon färbte sich rotbraun. Das Gemisch wurde 20 Stunden auf dem Wasserbade gerade im Sieden gehalten und nach dem Abkühlen auf Eis und 2-n-Salzsäure gegossen. Es trennten sich eine Lösung und ein in der Hauptsache Berberinon und Sand enthaltender Niederschlag. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 2-n-Salzsäure digeriert und die salzsauren Auszüge mit der Lösung vereinigt. Mit Kaliumjodid wurde dann das 9-Benzyl-berberinium-jodid gefällt, mit schwefliger Säure behandelt und aus Alkohol umkristallisiert. Rotbraune Prismen. Ausbeute 0.9 g an gereinigtem Jodid.

5.010 mg Sbst.: 10.745 mg CO₂, 1.970 mg H₂O. — 9.010 mg Sbst.: 3.780 mg AgJ.

C₂₇H₂₄O₄NJ. Ber.: C 58.58. H 4.37. J 22.95.
Gef.: C 58.46. H 4.40. J 22.68.

0.1 g des quaternären Jodids wurde mit Zink-Cadmium-Gemisch reduziert. Aus Alkohol kristallisierten grünliche Prismen vom Schmp. 164°.

Mischschmelzpunkt mit 9-Benzyl-16,17-dihydro-desoxy-berberin (Fp. 164°) = 164°.

Aus den Mutterlaugen konnten in äußerst geringer Menge farblose Nadeln vom Fp. 146° isoliert werden.

Die weiteren Versuche werden in einer folgenden Arbeit veröffentlicht.

808. K. Feist, W. Awe, M. Kuklinski und W. Völksen:

Synthetische Versuche in der 2-Phenyl-chinolinreihe III.¹⁾

(Einwirkung von Grignard-Reagenzien auf 2-Phenyl-chinolin-4-karbonsäure-äthylester).

(Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Göttingen, Direktor: Professor Dr. K. Feist.)

Eingegangen am 2. März 1938.

Das Phenyl-chinolin ist bei Malaria unwirksam, übertrifft jedoch nach H. Tappeiner²⁾ das Chinin in seiner Giftwirkung gegenüber kleinsten Lebewesen um das Zehnfache.

Der am meisten untersuchte Abkömmling des 2-Phenyl-chinolins ist seine Karbonsäure, die 2-Phenyl-cinchoninsäure, das bekannte Atophan (I). Von ihm ist eine große Reihe von Derivaten untersucht worden, da das Atophan einige unerwünschte Nebenwirkungen zeigt (s. unsere erste Mitteilung³⁾). Sein Äthylester hat unter dem

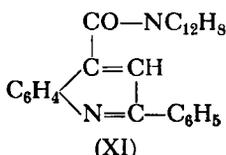
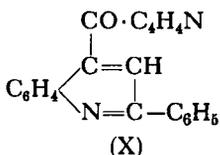
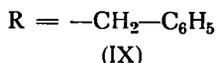
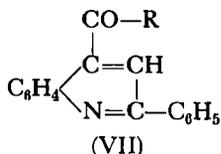
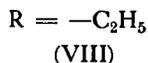
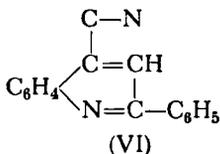
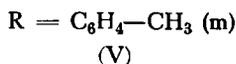
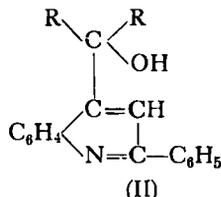
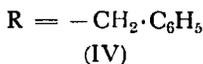
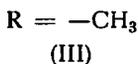
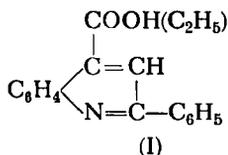
¹⁾ I. Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 274, 244 (1936). II. Ebenda 274, 310 (1936).

²⁾ Arch. f. klin. Med. 56, 189, 369.

³⁾ Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 274, 244 (1936).

Namen „Acitrin“ Eingang in die Therapie gefunden. Ester des Atophans hat man hergestellt, um die Säurewirkung auszuschalten; denn die Ester des Atophans werden erst im Darm gespalten.

Durch Einwirkung von Grignard-Reagenzien auf Cinchoninsäure-ester entstehen tertiäre Alkohole mit Chinolinkern. Als Zwischenprodukte können Ketone auftreten.



Analog kann man, ausgehend vom Äthylester der 2-Phenyl-chinoninsäure, dem Atophan (I), zu tertiären Alkoholen der Formel II gelangen. Von diesen hat E. Fournéau⁴⁾ neben anderen Stoffen, die gegebenenfalls als Antimalariamittel in Betracht kommen, auch das (2-Phenyl-chinoly-4)-diäthylkarbinol (II, R = C₂H₅) beschrieben.

Tertiäre Alkohole wirken hypnotisch (Amylenhydrat). Sie stellen nach E. Fournéau⁵⁾ überhaupt die pharmakologisch wirksamste Stoffklasse in der Reihe der Alkohole dar.

⁴⁾ Ann. Inst. Pasteur 44, 729 (1930).

⁵⁾ Heilmittel der organischen Chemie und ihre Herstellung (Braunschweig 1927), 52.

Man könnte daher von tertiären Alkoholen mit 2-Phenyl-chinolin-kern erwarten, daß sie neben ihrer antipyretischen und analgetischen eine beruhigende und daneben auch eine gesteigerte antimikrobe Wirkung besäßen.

Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten interessierten uns einige solcher Alkohole. Ihre Darstellung verlief teilweise regulär; andererseits ergaben sich interessante Abweichungen.

Als eintretende Substituenten wählten wir je einen aus der aliphatischen, aromatischen und gemischt-aromatischen Reihe.

Auf diese Weise erhielten wir, ausgehend von 2-Phenyl-chinolin-4-karbonsäure-äthylester (Acitrin, [I]), durch Einwirkung von Methylmagnesium-jodid das 2-Phenyl-chinolyl-4-dimethyl-karbinol (III). Analog entstand aus Acitrin und Benzyl-magnesium-chlorid (2-Phenyl-chinolyl-4)-dibenzyl-karbinol (IV) und bei der Reaktion des Acitrins mit *m*-Tolylmagnesium-bromid 2-Phenyl-chinolyl-4-di-(3'-methyl-)phenyl-karbinol. (Form. V).

Die in guter Ausbeute erhaltenen farblosen Stoffe sind in Alkohol leicht und farblos löslich und kristallisieren gut. Mit 1 Mol Pikrinsäure bilden sie gelb gefärbte Pikrate. Die Alkohole lösen sich in der für tertiäre Alkohole der Triphenylmethanreihe charakteristischen Weise in konzentrierter Schwefelsäure mit tieferer Farbe. Versetzt man diese Lösung mit einem gleichen Volumen Wasser, so verschwindet die rote Farbe.

Das (2-Phenyl-chinolyl-4)-dimethyl-karbinol bildet zwei verschiedene bei 190° bzw. 199° schmelzende Pikrate, die sich im Pikrinsäuregehalt nicht unterscheiden.

P. R a b e⁶⁾ hat bei der Einwirkung von Phenyl-magnesium-bromid und Benzyl-magnesium-chlorid auf Chinolin-4-karbonsäure-äthylester neben den tertiären Alkoholen⁷⁾ auch die als Zwischenprodukte entstehenden Ketone erhalten. Diese konnte er sogar zum Hauptprodukt der Reaktion machen, wenn er Grignard-Reagens und Ester im Verhältnis von 2 : 1 Molen einwirken ließ, während sie bei dem Verhältnis 3 : 1 in nur geringer Menge gebildet wurden. Bei unseren Versuchen gelang es, solange wir stickstofffreie Grignard-Reagenzien wählten, in keinem Falle, selbst wenn das Verhältnis von Grignard-Reagenz zu Atophanester 1.5 : 5 Mol gewählt wurde, 2-Phenyl-chinolin-4-ketone zu fassen. Einige Ketone (VII) wurden daher durch Einwirkung von Grignard-Reagenzien auf das Nitril der 2-Phenyl-cinchoninsäure (2-Phenyl-4-zyan-chinolin [VI]) dargestellt.

Die Einwirkung von Äthyl-magnesium-bromid und Benzylmagnesium-chlorid auf 2-Phenyl-4-zyan-chinolin (VI) verlief ganz in der erwarteten Weise und führte zu den entsprechenden Ketonen (Formel VII, R = C₂H₅ (VIII) bzw. CH₂.C₆H₅ (IX)). Sie sind farblos. Die Ausbeute war beim Äthylketon gut, beim Benzylketon dagegen sehr schlecht. Die Darstellung der Oxime bereitete Schwierigkeiten. Die Verwendung äquivalenter Mengen von Keton und Hydroxylaminchlorhydrat, wie meist üblich, führte nicht zum Ziel. Es mußte

⁶⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45, 2164 (1912), 46, 1026 (1913).

⁷⁾ P. Remfry und H. Decker, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 1007 (1908).

die sechsfache Menge Hydroxylamin-chlorhydrat verwendet und acht Stunden lang erhitzt werden. Beim Äthylketon gelang auch auf diese Weise die Herstellung eines Oxims nicht. Ein Semikarbazon konnte nur mit schlechter Ausbeute erhalten werden.

Im Anschluß an diese Ketone seien noch einige Umsetzungen des Acitrins mit stickstoffhaltigen Grignard-Reagenzien beschrieben. Wir erhielten sehr schön kristallisierte Verbindungen durch Einwirkung von Pyrryl-magnesium-jodid und Karbazyl-magnesium-jodid auf Acitrin (Formeln X und XI). Bei der Umsetzung des Acitrins mit stickstoffhaltigen Grignard-Reagenzien entstanden also nicht die tertiären Alkohole, wie bei Verwendung der stickstofffreien Organo-magnesium-Verbindungen, sondern die dort vergeblich gesuchten ersten Reaktionsprodukte, die Ketone.

Es ist vielleicht auffällig, daß wir bei den Umsetzungen mit stickstofffreien Grignard-Reagenzien nur über die Einwirkung von Methyl-, Benzyl- und m-Tolyl-magnesium-salzen auf Acitrin berichtet haben. Die Umsetzung mit Phenyl-, o- und p-Tolyl-magnesium-salzen haben wir auch durchgeführt. Hierbei traten jedoch Abweichungen auf, die noch näher untersucht werden.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Grignard-Reagens auf 2-Phenyl-chinolin-4-karbonsäure-äthylester⁸⁾.

Den Ester erhält man in Abänderung der Originalvorschrift von W. Pfitzinger, z. B. aus 30 g Atophan, 340 ccm absolutem Äthylalkohol und 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure durch Kochen unter Rückflußkühlung. Die Hälfte der Flüssigkeit wird dann im Vakuum abdestilliert, der Rest nach dem Erkalten in 600 ccm Eiswasser gegossen und mit kalter Sodalösung schwach alkalisiert. Den gesammelten und gewaschenen Niederschlag kristallisiert man aus absolutem Alkohol um. Grosse, opalartige rhombische Würfel vom Schmp. 51°.

(2-Phenyl-chinoly-4)-dimethyl-karbinol.

Eine Lösung von 18.4 g fein gepulvertem und im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknetem Atophan-äthylester in 50 ccm frisch über Natrium destilliertem Äther läßt man langsam unter häufigem Umschütteln zu einer Methyl-magnesium-jodid-lösung, bereitet aus 28.4 g frisch destilliertem Jodmethyl und 5.2 g blank geputzten Magnesiumspänen, zufließen. Nach 1- bis 2stündigem Stehen und häufigem Umschütteln wird das Gemisch noch 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die dunkelbraune Lösung zersetzt man nach dem Erkalten unter Abkühlen mit Ammoniumchloridlösung, verdunstet den Äther und unterwirft den Rest einer Wasserdampfdestillation. Sodann wird wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform nach dem Trocknen über Natriumsulfat abdestilliert und der Rückstand in wenig Alkohol heiß gelöst. Beim Verdunsten

⁸⁾ W. Pfitzinger, J. prakt Chem. [2] 56, 297 (1897).

des Alkohols bleiben wohlausgebildete Kristalle zurück, die stark mit einer zähen braunen Schmiere verunreinigt sind. Diese wurde durch Pressen zwischen Tonscherben entfernt. Die jetzt weißen Kristalle werden aus verdünntem Alkohol umgelöst. Man erhält farblose, rhombische Würfel vom Schmp. 131° mit 1 Mol Kristallwasser.

1.0233 g Sbst.: 0.0676 g H₂O.

(C₁₈H₁₇ON + H₂O). Ber.: H₂O 6.408. Gef.: H₂O 6.606.

Weitere Bestimmungen mit wasserfreier Substanz:

5.020 mg Sbst.: 15.140 mg CO₂, 2.920 mg H₂O. — 4.896 mg Sbst.: 0.229 ccm N (23°, 756 mm).

C₁₈H₁₇ON. Ber.: C 82.08. H 6.51. N 5.32.

Gef.: C 82.25. H 6.51. N 5.37.

Pikrat I: Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 199°.

5.040 mg Sbst.: 0.510 ccm (23°, 752 mm).

C₁₈H₁₇ON · C₆H₃O₇N₃. Ber.: N 11.38. Gef.: N 11.54.

Pikrat II: Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 190°.

5.510 mg Sbst.: 0.542 ccm N (19°, 758 mm).

C₁₈H₁₇ON · C₆H₃O₇N₃. Ber.: N 11.38. Gef.: N 11.47.

Versuche, aus den dunkelbraunen Schmierern durch fraktionierte Vakuumdestillation, Umsetzen mit Hydroxylamin oder Versetzen mit Pikrinsäure sowie mit Quecksilberchlorid zu kristallinen Produkten zu gelangen, führten zu keinem Ergebnis. Demnach scheint kein (2-Phenyl-chinoly-4)-methyl-ke-ton als Nebenprodukt gebildet zu werden.

(2-Phenyl-chinoly-4)-dibenzyl-karbinol.

Aus 16.9 g bei 64° im Vakuum (12 mm) frisch destilliertem Benzylchlorid, 3.5 g blank geputzten Magnesiumspänen und 110 ccm frisch über Natrium destilliertem absolutem Äther wird in der üblichen Weise das Grignard-Reagens bereitet. Hierzu läßt man langsam eine Lösung von 18.4 g Acitrin in 70 ccm absolutem Äther unter andauerndem Umschütteln zutropfen. Dabei fällt ein allmählich körnig werdender, grünlichgelber und ein schmieriger, dunkelgelber Niederschlag aus. Zur Vollendung der Reaktion wird drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die Lösung nach dem Abkühlen mit Eis versetzt und mit verdünntem Ammoniak schwach ammoniakalisch gemacht. Nach Zusatz von 200 ccm Äther wird kräftig durchgeschüttelt. Die Mischung wird in einem verschlossenen Gefäß 12 Stunden in den Eisschrank gesetzt. Hierbei scheidet sich der tertiäre Alkohol, der in Äther und auch in Wasser kaum löslich ist, in schönen Kristallen ab, während das Dibenzyl im Äther gelöst bleibt. Der Alkohol wird zusammen mit den kleinen Mengen ungelösten Magnesiums und etwa ausgefällten Magnesiumhydroxyds abgesaugt und mit Alkohol ausgekocht. Beim Anspritzen mit Wasser kristallisiert der Alkohol

in weißen Säulen mit 1 Mol Wasser aus. Kristallwasserfrei schmilzt er bei 127°.

1.9277 g Sbst. verloren: 0.0820 g H₂O.

C₃₀H₂₅ON + H₂O. Ber.: H₂O 4.15. Gef.: H₂O 4.25.

Wasserfreie Substanz:

4.671 mg Sbst.: 14.820 mg CO₂, 2.568 mg H₂O. — 3.422 mg Sbst.: 0.105 ccm N (22.5°, 767 mm).

C₃₀H₂₅ON. Ber.: C 86.70. H 6.07. N 3.37.

Gef.: C 86.53. H 6.18. N 3.57.

Pikrat: gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 147°.

4.803 mg Sbst.: 0.363 ccm N (23°, 752 mm).

C₃₀H₂₅ON · C₆H₃O₇N₃. Ber.: N 8.70. Gef.: N 8.62.

Die wässrige Phase wird von der Ätherschicht abgetrennt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die verschiedenen ätherischen Auszüge werden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl, das neben Dibenzyl noch das (2-Phenyl-chinoly-4)-benzyl-keton hätte enthalten können. Aus diesem konnte jedoch außer Dibenzyl in größerer Menge kein kristallines Produkt erhalten werden.

(2-Phenyl-chinoly-4)-di-(3'-methyl-phenyl)-karbinol.

4.6 g Atophan-äthylester, gelöst in 30 ccm absolutem Äther, werden in der angegebenen Weise mit einem Grignard-Reagens, bereitet aus 8.6 g frisch destilliertem meta-Brom-toluol, 1.2 g Magnesiumspänen und 35 ccm absolutem Äther, umgesetzt. Die rote Lösung, in der sich ein gelbroter Niederschlag gebildet hat, wird mit Eis und Ammoniumchlorid zersetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Chloroform abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Beim langsamen Verdunsten scheiden sich weiße Kristalle ab, während das als Nebenprodukt gebildete Di-(m)-tolyl im Äther gelöst bleibt. Der tertiäre Alkohol wird aus einem Äther-Alkoholgemisch umkristallisiert. Kleine weiße Täfelchen vom Schmp. 197°.

4.828 mg Sbst.: 15.300 mg CO₂, 2.620 mg H₂O. — 5.595 mg Sbst.: 0.171 ccm N (22°, 761 mm).

C₃₀H₂₅ON. Ber.: C 86.70. H 6.07. N 3.37.

Gef.: C 86.44. H 6.07. N 3.54.

Pikrat: gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 126°.

I. 5.190 mg Sbst.: 0.351 ccm N (23°, 752 mm). II. 3.490 mg Sbst.: 0.242 ccm N (19°, 742 mm).

C₃₀H₂₅ON · C₆H₃O₇N₃ + 4H₂O. Ber.: N 7.82. Gef.: NI 7.72, NII 7.91.

0.3458 g Sbst. verloren: 0.0351 g H₂O (bei 100°).

Ber.: H₂O 10.06. Gef.: H₂O 10.15.

Einwirkung von Grignard-Reagens auf 2-Phenyl-4-zyan-chinolin.

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf 2-Phenyl-chinolin-4-karbonsäure entsteht 2-Phenyl-chinolin-4-karbonsäure-chlorid⁹⁾ vom Schmp. 80 bis 81°. Daraus wird durch Behandeln mit konzentriertem wässerigen Ammoniak nach dem DRP. 252 643 Kl. 12 p das 2-Phenyl-chinolin-4-karbonsäure-amid gewonnen. Aus diesem erhält man nach Angaben des DRP. 288 343 Kl. 12 p durch Destillation des 2-Phenyl-4-zyan-chinolin. Aus Alkohol: weiße Nadeln vom Schmp. 136°.

(2-Phenyl-chinoly-4-äthyl-keton.

Zu einer Lösung von 5 g 2-Phenyl-4-zyan-chinolin in 300 ccm frisch über Natrium destilliertem absolutem Äther läßt man langsam unter Kühlung und andauerndem Schütteln 5.8 g Äthyl-magnesium-bromid in 60 ccm absolutem Äther, dargestellt aus 4.8 g frisch destilliertem Äthylbromid und 1.2 g blank geputzten Magnesiumspänen, hinzutropfen. Die sich zunächst dunkelrot, dann tiefviolett färbende Lösung wird zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Abkühlen mit Eiswasser und Ammoniumchlorid zersetzt. Nach dem Abdunsten des Äthers unterwirft man das Gemisch einer Wasserdampfdestillation und schüttelt es dann wiederholt mit Chloroform aus. Das Chloroform wird abdestilliert und der ölige Rückstand in wenig Alkohol heiß gelöst. Beim Erkalten scheiden sich kleine gelbe Kristalldrusen ab, die im Vakuum bei 12 mm destilliert werden. Das gelbliche Öl erstarrt beim Erkalten zu Kristallen, die nach dem Umlösen aus Ligroin fast farblose Blättchen vom Schmp. 114° bilden.

4.724 mg Sbst.: 14.300 mg CO₂, 2.430 mg H₂O. — 3.985 mg Sbst.: 0.195 ccm N (18°, 751 mm).

C₁₈H₁₅ON (261.3). Ber.: C 82.72. H 5.79. N 5.37.
Gef.: C 82.56. H 5.76. N 5.67.

Pikrat: gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 182°.

3.673 mg Sbst.: 0.368 ccm N (16°, 736 mm).

C₁₈H₁₅ON · C₆H₅O₇N₃ (490.18). Ber.: N 11.43. Gef.: N 11.46.

Semikarbazon: 0.3 g Keton werden mit 0.3 g Semikarbazidhydrochlorid in 150 ccm wässrigem Alkohol gelöst. Nach eintägigem Stehen haben sich weiße Kristalle abgeschieden. Diese stellen ein Gemisch von Keton und Semikarbazon dar. Sie werden durch fraktionierte Kristallisation aus verdünntem Alkohol getrennt. Das Semikarbazon kristallisiert in kleinen, fast weißen Würfeln aus. Schmp. 211 bis 212°.

3.336 mg Sbst.: 0.526 ccm N (20°, 748 mm).

C₁₉H₁₈ON₄. Ber.: N 17.61. Gef.: N 18.08.

⁹⁾ K. W. Rosenmund, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54, 2894 (1922).

(2-Phenyl-chinoly-4)-benzyl-ke-ton.

5 g 2-Phenyl-4-zyan-chinolin läßt man in obiger Weise mit 6.5 g Benzyl-magnesium-chlorid, dargestellt aus 5.5 g im Vakuum frisch destilliertem Benzylchlorid und 1.2 g Magnesiumspänen reagieren. Die Chloroformausschüttelung hinterläßt nach dem Abdestillieren ein braunes Öl, aus dem durch Umlösen mit Alkohol keine Kristalle zu erhalten sind. Es wird deswegen einer fraktionierten Destillation im Vakuum bei 12 mm unterworfen. Die ersten Fraktionen bestehen größtenteils aus Dibenzyl. Die Fraktion von etwa 280 bis 320° ergibt beim Umlösen aus Ligroin gelbliche Kristalldrusen, die nach der Destillation im Hochvakuum und dem Umlösen aus Ligroin und Alkohol fast weiße Nadelchen vom Schmp. 104° bilden.

4.810 mg Sbst.: 15.090 mg CO₂, 2.250 mg H₂O. — 5.332 mg Sbst.: 0.205 ccm N (21°, 728 mm).

C₂₃H₁₇ON. Ber.: C 85.41. H 5.30. N 4.34.
Gef.: C 85.56. H 5.23. N 4.28.

Pikrat: gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 178°.

4.400 mg Sbst.: 0.398 ccm N (19°, 747 mm).

C₂₃H₁₇ON · C₆H₅O₇N₃. Ber.: N 10.15. Gef.: N 10.39.

Oxim: Aus verdünntem Alkohol lange weiße Nadeln vom Schmp. 134°.

3.496 mg Sbst.: 0.261 ccm N (19°, 746 mm).

C₂₃H₁₈ON₂. Ber.: N 8.29. Gef.: N 8.57.

(2-Phenyl-chinoly-4)-α-pyrryl-ke-ton.

(Einwirkung von Pyrrylmagnesiumjodid auf Acitrin.)

Auf 2.5 g Magnesiumspäne wird eine Lösung von 14.2 g Methyljodid in 50 ccm über Natrium destilliertem Äther gegossen, nach Beendigung der Reaktion kurz aufgeköcht und von den ungelösten Magnesiumfitterchen abgegossen. Zu dieser Lösung gibt man tropfenweise eine Mischung von 6.8 g frisch destilliertem Pyrrol in 50 ccm über Natrium destilliertem Äther. Nach Zusatz eines jeden Tropfens trat Aufschäumen ein (Entweichen von Methan). Nach Zugabe der Pyrrolmischung wird wiederum kurz aufgeköcht und nun eine Lösung von 14 g Acitrin in 30 ccm über Natrium destilliertem Äther tropfenweise hinzugefügt und erwärmt. Der Kolbeninhalt verfärbt sich unter Abscheidung eines grünlichen Niederschlages. Nach dreistündigem Kochen gießt man die Mischung auf etwa 1500 ccm gleicher Gewichtsteile 2-n-Schwefelsäure und Eis und rührt sie mit einem Glasstabe kräftig durch. Nach anfänglicher Auflösung des Reaktionsgemisches scheidet sich hierbei eine graugrünliche, feste Substanz ab. Diese wird abgesaugt, getrocknet und in Methylenchlorid aufgelöst. Darin ist der Stoff leicht löslich, kristallisiert aber nach Einengung der Lösung gut aus. Die Mutterlauge bleibt stark gefärbt. Die Kristalle werden nochmals in Methylenchlorid aufgenommen und die Lösung mit Kohle geschüttelt. Die jetzt gelbe, filtrierte Lösung engt man nach Zusatz von Methylalkohol ein. Es

kristallisieren gelbliche, nadelförmige Blättchen von konstantem Schmp. 177° aus.

4.962 mg Sbst.: 14.600 mg CO₂, 2.110 mg H₂O. — 3.087 mg Sbst.: 0.253 ccm N (25°, 769 mm).

C₂₀H₁₄ON₂. Ber.: C 80.51. H 4.73. N 9.52.
Gef.: C 80.23. H 4.76. N 9.39.

Pikrat des Ketons.

Eine filtrierte Lösung des Stoffes in Methylalkohol wird mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Es fallen glänzende, gelbe Blättchen aus. Fp. 238°.

5.104 mg Sbst.: 11.065 mg CO₂, 1.450 H₂O.

C₂₀H₁₄N₂O · C₆H₃O₇N₃. Ber.: C 59.19. H 3.25.
Gef.: C 59.12. H 3.18.

Reaktionsprodukt von Karbazylmagnesiumjodid auf Acitrin.

Aus 2.5 g Magnesium und 14.2 g Methyljodid wird wie beim Pyrrolderivat eine Lösung bereitet und diese langsam und unter Umschwenken mit einer Aufschwemmung von 16.8 g Karbazol (fein zerrieben) in 200 ccm über Natrium destilliertem Äther versetzt. Dabei entweicht unter Erwärmung Methan und es entsteht eine klare, farblose Lösung. Hierzu gibt man nach und nach 14 g Acitrin, gelöst in 30 ccm über Natrium destilliertem Äther. Es tritt Erwärmung der Lösung und Farbumschlag von Farblos nach Orange ein. Nach dreistündigem Kochen wird auf 1500 g Eis-Schwefelsäure-Gemisch gegossen und kräftig durchgerührt. Die Mischung wird farblos. Bald scheidet sich eine sandige, weiße Masse aus, die man absaugt und mit wenig Alkohol wäscht. Sie wird in Methylenchlorid gelöst, die Lösung etwas eingengt und mit Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit haben sich farblose, glänzende, viereckige Kristalle abgeschieden. Schmp. 164°.

Betrachtet man das Reaktionsprodukt im filtrierten ultravioletten Licht, so fluoresziert der kleinere Teil der Kristalle violett. Nimmt man einige dieser violett leuchtenden Kristalle mit der Pinzette heraus und bestimmt ihren Schmelzpunkt, so liegt dieser um 8° tiefer, also bei 156°. Der Mischschmelzpunkt mit den nichtfluoreszierenden Kristallen wird bei 158 bis 160° gefunden. Die Erscheinung muß noch weiter untersucht werden.

4.363 mg Sbst.: 13.410 mg CO₂, 1.790 mg H₂O. — 2.715 mg Sbst.: 0.174 ccm N (25°, 769 mm).

C₂₀H₁₈ON₂. Ber.: C 84.39. H 4.56. N 7.04.
Gef.: C 83.98. H 4.60. N 7.44.

Ein Pikrat war bisher nicht kristallin zu erhalten.