

die, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet, den Schmp. 55—57° haben. Der Körper ist in Alkohol und Eisessig löslich.

0.0312g Sbst.: 3.4 ccm N (28°, 767 mm).

$C_{14}H_{20}ON_2$. Ber. N 12.1 Gef. N 12.1.

Dimethylacetylaceton-monosemicarbazon,
 $(CH_3)_2CH.CO.CH_2.CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3$.

Ein Mol.-Gew. des Diketons wurde in der Kälte mit zwei Mol.-Gew. Semicarbazidechlorhydrat in alkoholisch wässriger Lösung vermischt und der Mischung die berechnete Menge Natriumacetat zugesetzt. Es entstand nach kurzer Zeit in reichlicher Ausbeute ein weisser, feinkrystallinischer Körper, der, aus Alkohol umkrystallisirt und in der Wärme getrocknet, bei 201° schmolz.

0.0771 g Sbst.: 14.8 ccm N (27°, 764 mm).

$C_9H_{17}O_2N_3$. Ber. N 21.1. Gef. N 21.3.

Auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Phenylhydrazin oder Semicarbazid und in der Wärme konnte eine Condensation auch der zweiten Ketogruppe nicht erreicht werden.

Der experimentelle Theil der vorliegenden Abhandlung wurde von Hrn. Paul Fackelmann ausgeführt.

Greifswald, November 1901.

600. E. Wedekind und R. Oechslen:

Ueber tertiäre und quaternäre Tetrahydroisochinolinbasen;
 ein Beitrag zur Stereochemie des Stickstoffs¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 26. November 1901.)

Die von dem Einen von uns vor längerer Zeit aufgefundene Isomerie von Benzylallylmethylphenylammoniumsalzen²⁾ gab Veranlassung, in den verschiedensten Richtungen nach analogen Fällen zu suchen, um die Bedingungen und Grenzen dieser merkwürdigen Isomerie kennen zu lernen. Unter denjenigen asymmetrischen Ammo-

¹⁾ Sechste Mittheilung; frühere Mittheilungen über das fünfwerthige Stickstoffatom siehe E. Wedekind, diese Berichte 32, 511 ff., 517 ff., 722 ff., 1409 ff., 3561 ff. [1899]; vergl. auch Ann. d. Chem. 318, 90 ff. [1901].

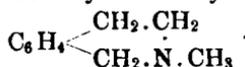
²⁾ Vergl. diese Berichte 32, 517, 3561 ff. [1899]; einer gefl. Privatmittheilung des Hrn. Prof. A. Hantzsch verdanke ich die Nachricht, dass in seinem Laboratorium weitere Anhaltspunkte gefunden sind für meine Annahme, dass es sich hier nicht um Structurisomerie, sondern um Stereoisomerie handelt.

niumverbindungen, deren Stickstoff an einer Ringperipherie beteiligt ist, schienen u. a. die Abkömmlinge des Tetrahydroisochinolins für eine derartige Untersuchung gute Aussichten zu bieten, da sie in Folge ihrer starken Basicität die Einführung grosser Radicale gestatten mussten; auch sind diese Basen¹⁾, welche man als cyclische Aethylbenzylamine betrachten kann, hinreichend asymmetrisch gebaut.

Nun war aber über tertiäre Tetrahydroisocholine wenig bekannt: Ferratini²⁾ hat das Jodmethylat des *N*-Methyltetrahydroisochinolins, $C_6H_4:C_3H_6N(CH_3).CH_3J$ (Schmp. 189°), beschrieben. Bei der Destillation über Kali liefert dieses Salz eine mit Wasserdämpfen flüchtige Base, welche indessen nur durch das Chloroplatinat und das Pikrat charakterisirt wurde.

Da diese Methode zur Gewinnung von Tertiärbasen der Tetrahydroisocholinreihe wenig Chancen zu bieten schien, wurde ein Versuch mit dem für tertiäre Tetrahydrocholine üblichen Verfahren — Hydrirung des betreffenden Chinolinjodalkylates mit Zinn und Salzsäure — gemacht. Es zeigte sich, dass auf diesem Wege die bisher kaum bekannten *N*-Alkyltetrahydroisohydrocholine leicht zugänglich sind, und zwar mit Ausbeuten, welche z. Th. diejenigen in der normalen Reihe übertreffen (70—80 pCt. der Theorie); auch wurden störende Nebenproducte (Diisochinolye oder dergl.) nicht beobachtet. Folgende Tertiärbasen wurden dargestellt und durch meistens prächtig krystallisirende Derivate charakterisirt.

Isokairolin (*N*-Methyl-tetrahydroisocholin).



10 g Isochinolinjodmethylat³⁾ vom Schnp. 159° werden in der 12-fachen Menge rauchender Salzsäure gelöst und in der Wärme mit der 3½-fachen Menge Zinn reducirt. Da bei der gleichen Behandlung des Isochinolins⁴⁾ ein Theil des Materials sich der Hydrirung entzieht, so wurde nach dem Abdampfen der Salzsäure die ganze Operation wiederholt. Nachdem abermals die Salzsäure verjagt war, wurde alkalisch gemacht, die frei gewordene Base mit den Wasserdämpfen übergetrieben und in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Das Destillat wird soweit eingeengt, bis es anfängt sich braun zu färben. Dann wird die Base durch Alkalizusatz in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen und nach dem Verjagen des Aethers rectificirt. Bei 212° geht ein schwach gelblich gefärbtes, stark ammoniakalisch rie-

1) Vergl. Bamberger u. Dieckmann, diese Berichte 26, 1209 [1893].

2) Gazz. chim. 22, II, 425 [1893].

3) Hoogewerff und van Dorp, Rec. trav. chim. 5, 307 [1886].

4) Diese Berichte 26, 1209 [1893].

chendes Oel über, das in reinem Zustande farblos ist. Die Ausbeute beträgt über 4 g, also ca. 77 pCt. der Theorie.

0.1431 g Sbst.: 0.4271 g CO₂, 0.1174 g H₂O.

C₁₀H₁₃N. Ber. C 81.63, H 8.84.

Gef. » 81.40, » 9.18.

Das Chloroplatinat des Isokairolins zersetzt sich bei 209° Ferratini¹⁾ giebt den Zersetzungspunkt 208—209° an.

0.235 g Sbst.: 0.0649 g Pt.

(C₁₀H₁₃N₂)H₂PtCl₆. Ber. Pt 27.98. Gef. Pt 27.62.

Das Pikrat erhält man durch Vermischen der Base mit der berechneten Menge Pikrinsäure in alkoholischer Lösung und durch Fällen des Salzes mit Aether. Dasselbe bildet gelbe Krystalle, die den von Ferratini angegebenen Zersetzungspunkt (148—150°) zeigen. Mit Jodmethyl erhält man das ebenfalls von Ferratini beschriebene Dimethyltetrahydroisochinoliniumjodid, (Schmp. 189°), welches sich auch direct aus Tetrahydroisochinolin und überschüssigem Methyljodid bildet.

Das Isokairolin ist eine sehr starke Base; es verbindet sich z. B. mit Jodessigsäureäthylester unter starker Erwärmung, während das gewöhnliche Kairolin unter gleichen Bedingungen nur langsam reagirt²⁾.

Der zuerst schmierige Isokairoliniumjodidessigsäureäthylester, C₆H₄:C₃H₆.N(CH₃)(CH₂.COOC₂H₅)J, wird bald krystallinisch und bildet nach der Krystallisation aus Alkohol gelbliche Krystalle vom Schmp. 156—157°.

0.2167 g Sbst.: 6.0 ccm ¹/₁₀-n.-Silberlösung.

C₁₄H₂₀O₂NJ. Ber. J 35.18. Gef. J 35.16.

N-Aethyl-tetrahydroisochinolin.

12 g Isochinolinjodäthylat³⁾ werden in der beim Isokairolin angegebenen Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt und aufgearbeitet. Die aus dem Hydrochlorid frei gemachte Base wird im Wasserstoffstrom rectificirt und siedet constant bei 225—227°. Das Aethyltetrahydroisochinolin ist ein hellgelbes, stark basisch riechendes Oel. Die Ausbeute beträgt etwa 79 pCt. der Theorie.

0.1765 g Sbst.: 0.5286 g CO₂, 0.1493 g H₂O.

C₁₁H₁₅N. Ber. C 81.99, H 9.32.

Gef. » 81.68, » 9.46.

Das Chloroplatinat dieser tertiären Base krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, rothgelben Blättchen vom Schmp. 169°.

¹⁾ Gazz. chim. 22, II, 425 [1893].

²⁾ Vergl. E. Wedekind, Ann. d. Chem. 318, 110 1901].

³⁾ Vergl. Rec. trav. chim. 5, 307 [1886] und Monatsh. d. Chem. 15. 303 [1894].

0.3101 g Sbst.: 0.0838 g Pt.

(C₁₁H₁₅N)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 26.56. Gef. Pt 26.70.

Das Pikrat entsteht durch Vermischen der Componenten in alkoholischer Lösung; es ist nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol analysenrein und bildet gelbe Nadelchen, die bei 121° schmelzen.

0.1129 g Sbst.: 15 ccm N (17°, 727 mm).

C₁₇H₁₈O₇N₄. Ber. N 14.36. Gef. N 14.75.

Das neutrale Oxalat bildet sich aus der Base und der berechneten Menge Oxalsäure in wässriger Lösung und krystallisirt aus Wasser in feinen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 110°.

0.0686 g Sbst.: 0.1756g CO₂, 0.0481 g H₂O.

C₂₄H₃₂O₄N₂. Ber. C 69.90, H 7.77.

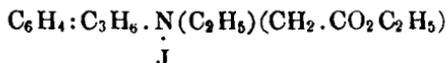
Gef. » 69.71, » 7.99.

Auch das Hydrojodid des Aethyltetrahydroisochinolins krystallisirt gut; es entsteht durch Fällen der salzsauren Lösung der Base mit Jodkalium und bildet aus heissem Wasser hellgelbe Nadelchen, die bei 170° schmelzen.

0.3074 g Sbst.: 10.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Silberlösung.

C₁₁H₁₆NJ. Ber. J 43.94. Gef. J 43.79.

Die freie Base verbindet sich mit Jodessigester unter schwacher Erwärmung; ein geringer Theil bleibt aber flüssig und wird erst nach ca. 8 Tagen fest: durch Krystallisation aus Alkohol-Aether erhält man das quaternäre Jodid,



in kleinen farblosen Krystallen vom Zersetzungspunkt 109—110°.

N-Benzyl-tetrahydroisochinolin.

Behufs Gewinnung dieser Tertiärbase musste zunächst das noch nicht beschriebene Isochinolinjodbenzylat dargestellt werden. Dasselbe entsteht durch Mischen von molekularen Mengen der Componenten, wobei zweckmässig mit etwas Aether verdünnt wird. Nach etwa 4 Tagen ist die Reaction vollständig. Das Jodbenzylat wird zur Analyse aus Wasser umkrystallisirt; Schmp. 175—176°.

0.308 g Sbst.: 8.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Silberlösung.

C₁₆H₁₄NJ. Ber. J 36.6. Gef. J 36.7.

Dieses quaternäre Jodid ist durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet: es bildet prächtige, tafelförmige Krystalle. Hr. Dr. Fock hatte die Freundlichkeit, dieselben zu messen; die Beschreibung lautet:

Isochinolin-jodbenzylat.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 0.5842 : 1 : 1.3498$$

$$\beta = 82^{\circ} 16\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty P \infty$, $a = \{100\} \infty P \infty$, $m = \{110\} \infty P$,
 $q = \{011\} P \infty$, $l = \{012\} \frac{1}{2} P \infty$ und $o = \{211\} 2 P 2$.

Die gelblich gefärbten Krystalle sind theils tafelförmig nach $b \{010\}$, theils mehr prismatisch nach der Verticalaxe und bis zu 2 mm lang, bezw. breit und $\frac{1}{2}$ mm dick. Von den angegebenen Formen herrschen $a \{100\}$, $b \{010\}$ und $q \{011\}$ gleichmässig vor, während die übrigen nur untergeordnet auftreten oder ganz fehlen.

	Beobachtet	Berechnet
$a : m = (100) : (110) = 59^{\circ} 56'$		—
$b : q = (010) : (011) = 36^{\circ} 47'$		—
$a : q = (100) : (011) = 85^{\circ} 23'$		—
$m : q = (110) : (011) = 62^{\circ} 10'$		$61^{\circ} 54'$
$m : q = (\bar{1}10) : (011) = 70^{\circ} 54'$		$70^{\circ} 38'$
$b : l = (010) : (012) = 56^{\circ} 2'$		$56^{\circ} 13'$
$o : a = (211) : (100) = 52^{\circ} 25'$		$52^{\circ} 14'$
$o : b = (211) : (010) = 50^{\circ} 39'$		$50^{\circ} 34'$
$o : m = (211) : (1\bar{1}0) = 78^{\circ} 0'$		$77^{\circ} 46'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach $a \{100\}$.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene $\{010\}$.

Auslöschungsrichtung des Lichtes auf der Fläche $b \{010\}$ ca. 14° gegen die Verticalaxe im spitzen Winkel β geneigt.

2 E sehr gross; durch die Fläche $a \{100\}$ gesehen, machen sich die optischen Axen ganz am Rande des Gesichtsfeldes bemerkbar.

Die Reduction wurde in der beim Isokairolin beschriebenen Art mit 17 g Isochinolinjodbenzylat durchgeführt. Die erhaltene tertiäre Base wurde im Vacuum rectificirt: sie geht bei 18 mm Druck zwischen 194 und 197° über. Das *N*-Benzyltetrahydroisochinolin ist ein hellgelbes, dickes Oel von stark basischem Geruch.

0.0992 g Sbst.: 0.3112 g CO_2 , 0.072 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}$. Ber. C 86.10, H 7.62.

Gef. » 85.56, » 8.12.

Die Ausbeute betrug bisher nur etwa 27 pCt. der Theorie.

Das Chloroplatinat bildet aus heisser, concentrirter Salzsäure bei vorsichtigem Eindampfen kleine, braun gefärbte Pyramiden von anscheinend rhombischem Habitus; es ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich und zersetzt sich bei 219°.

0.135 g Sbst.: 0.031 g Pt.

(C₁₆H₁₇N)₂PtCl₆. Ber. Pt 23.01. Gef. Pt 22.96.

Das Benzyltetrahydroisochinolin verbindet sich in etwa 8 Tagen mit der äquivalenten Menge Jodessigsäureäthylester; dieses quaternäre Jodid ist in Alkohol leicht löslich und wird durch Aether aus dieser Lösung in mikroskopischen Täfelchen gefällt; aus Aceton bildet es rautenförmige, farblose Krystalle vom Zersetzungspunkt 148—149°.

Die Gewinnung zweier der geschilderten Tertiärbasen — des Aethyl- und des Benzyl-Tetrahydroisochinolins — setzte uns in Stand, die oben gestreifte Frage einer experimentellen Prüfung zu unterziehen, nämlich ob das quaternäre asymmetrische Salz, welches durch Addition von Benzyljodid an Aethyltetrahydroisochinolin entsteht, isomer ist mit dem Product aus Benzyltetrahydroisochinolin und Aethyljodid oder nicht. Die diesbezüglichen Versuche gestalteten sich folgendermaassen:

Benzyl-äthyl-tetrahydroisochinoliniumjodid.

Beim Zusammenbringen von äquivalenten Mengen von Aethyltetrahydroisochinolin und Benzyljodid vollzieht sich die Reaction unter lebhafter Erwärmung schnell: man erhält eine hellgelbe, theilweise durchsichtige, krystallinische Masse, die sich in siedendem Aceton auflöst. Aus dieser Lösung krystallisirt das Jodid in grossen, farblosen Tafeln. Durch Krystallisation aus heissem Wasser erhält man bei langsamem Verdunsten schön ausgebildete, monokline Krystalle, die scharf bei 133° unter Zersetzung schmelzen.

0.1023 g Sbst.: 0.2132 g CO₂, 0.0539 g H₂O.

C₁₈H₂₂NJ. Ber. C 56.99, H 5.80.

Gef. » 56.84, » 5.89.

Das Jodid bildet mit Mercurijodid ein in Essigester lösliches Doppelsalz.

Aethyl-benzyl-tetrahydroisochinoliniumjodid.

1.1 g Benzyltetrahydroisochinolin wurden mit 0.8 g Jodäthyl vermischt: das Gemenge trübte sich und schied zunächst ein Oel ab, darauf bildeten sich einige Krystalle, und in 8 Tagen war alles erstarrt. Durch Krystallisation aus Aceton erhält man dieselben prächtigen Ta-

fein wie bei der Combination Aethyltetrahydroisochinolin + Jodbenzyl; auch der Zersetzungspunkt (133°) ist derselbe.

0.1959 g Stbst.: 5.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Silberlösung.

$C_{18}H_{22}NJ$. Ber. J 33.51. Gef. J 33.71.

Hr. Dr. A. Fock hatte die Freundlichkeit, die Krystalle der auf zwei Wegen erhaltenen asymmetrischen Jodide krystallographisch zu vergleichen; die nachstehend mitgetheilten Messungsdaten bestätigen die durch obige Angaben schon wahrscheinlich gemachte Identität beider Combinationen:

Aethyl-benzyl-tetrahydroisochinoliniumjodid.

Krystallsystem: monoklin.

a : b : c = 1.5911 : ?.

$\beta = 63^{\circ} 40'$.

Beobachtete Formen: c = $\{001\} \infty P$, a = $\{100\} \infty P \infty$

und m = $\{110\} \infty P$.

Die farblosen, etwas trüben Krystalle sind tafelförmig nach der Fläche c $\{001\}$ und etwa bis zu 1 mm dick und 3–4 mm lang bzw. breit. Zwillinge nach c $\{001\}$ nicht selten; durch diese Neigung zur Zwillingsbildung wird es bedingt, dass die Fläche c $\{001\}$ stets mehrfache Spiegelbilder giebt und dementsprechend die Messungsergebnisse stark schwanken.

Beobachtet: Berechnet:

a : c = (100) : (001) = $63^{\circ} 40'$ —

m : m = (110) : ($\bar{1}10$) = $70^{\circ} 5'$ —

m : c = (110) : (001) = $75^{\circ} 25'$ $75^{\circ} 15'$

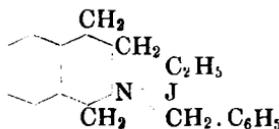
Spaltbarkeit merklich nach der Symmetrieebene.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch c $\{001\}$ tritt eine optische Axe aus und zwar hart am Rande des Gesichtsfeldes im stumpfen Winkel β .

Hierzu ist zu bemerken, dass zum Vergleich sowohl Krystalle aus Aceton, als solche aus Wasser herangezogen wurden; eine Umlagerung eines etwa primär vorhanden gewesenen, labilen, isomeren Jodides ist also ausgeschlossen.

Das Experiment hat demnach ergeben, dass das Benzyläthyltetrahydroisochinoliniumjodid,



nur in einer inactiven Form existirt: man wird daher annehmen müssen, dass für das Zustandekommen der Stereoisomerie am asym-

metrischen Stickstoff besondere Bedingungen erforderlich sind, mit deren Ermittlung wir noch beschäftigt sind. Bemerkenswerth ist, dass dasselbe asymmetrische Salz mit ganz verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten erzeugt werden kann.

Gleichzeitig sind Versuche im Gange, um eine Spaltung des asymmetrischen Jodides in seine activen Componenten nach der Pope'schen Methode zu bewirken: die Molekulargrösse differirt nämlich nur wenig von derjenigen des ersten Ammoniumsalzes¹⁾, welches seine optische Activität nachweislich der Gegenwart eines asymmetrischen Stickstoffatoms verdankt.

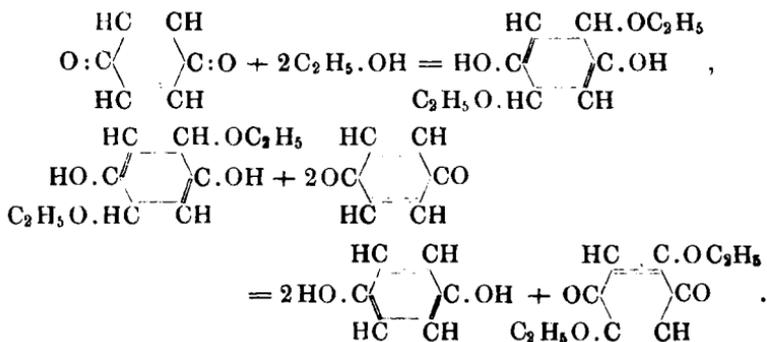
Hrn. Dr. A. Fock danken wir auch an dieser Stelle für seine oft bewährte Hülfe bei krystallographischen Untersuchungen.

601. E. Knoevenagel und C. Büchel:
Ueber die Anlagerung einiger Alkohole an Chinon²⁾.

(Eingegangen am 26. November 1901.)

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass verschiedene primäre Alkohole, wenn sie mit Chinon bei Gegenwart von Chlorzink erhitzt werden, sich an das Chinon unter gleichzeitig verlaufender Oxydation anlagern, ähnlich wie bei der Bildung von Dianilidochinon aus Chinon und Anilin.

Die Reaction verläuft beim Aethylalkohol nach analogen Beobachtungen über Additionen an Körper mit sogenannten benachbarten Doppelbindungen³⁾ und über Oxydationswirkung des Chinons wahrscheinlich in folgenden Phasen:



¹⁾ *d*- und *l*-Benzylphenylallylmethylammoniumjodid $[\alpha]_D = +55.4^0$ bzw. -53.4^0 ; vergl. W. J. Pope und A. W. Harvey, Transactions Chemical Society 79, 828 ff [1901].

²⁾ C. Büchel, Dissertation Heidelberg 1901.

³⁾ Vergl. J. Thiele, Ann. d. Chem. 306, 87.