

Im speziellen Falle wurde folgendermaßen vorgegangen: Die alkoholische Lösung des Gemisches von Glykose und Fructose wurde mit soviel Benzidin versetzt als der Menge des Gesamtzuckers entsprach (1.8 Teile der Hexose entsprechen 1.84 Teilen Benzidin). Nur wurde durch 3 Stunden am Wasserbade unter Rückfluß erhitzt, sodann  $\frac{2}{3}$  des Alkohols abdestilliert und der Rest durch 12 Stunden bedeckt der Krystallisation überlassen. Von dem ausgeschiedenen Di-glykose-benzidid wurde scharf abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen, die Lösung hierauf am Wasserbade auf ein möglichst kleines Volumen eingeeengt und nochmals durch 12 Stunden zur Krystallisation gestellt. Von der ausgeschiedenen Substanz wurde wiederum scharf abgesaugt und mit möglichst wenig absolutem Alkohol nachgewaschen. In dem erhaltenen Filtrat wurde der größte Teil des Alkohols am Wasserbade abgedampft und der Rückstand in nicht zu wenig Wasser aufgenommen. Hierbei fiel die Hauptmenge des überschüssigen Benzidins und eventuell vorhandene Schmiere als voluminöse Masse aus. Diese wurde zur Auslaugung der vorhandenen Fructose mit Wasser kräftig verrieben, sodann scharf abgesaugt und mit etwas Wasser nachgewaschen. Im Filtrat wurde mit Schwefelsäure unter Vermeidung eines Überschusses das noch vorhandene Benzidin ausgefällt und Reste etwa gelösten Di-glykose-benzidids zersetzt. Nach kurzem Stehen wurde filtriert. Das meist farblose, linksdrehende Filtrat enthält Fructose, der nur kleine Mengen Glykose beigemeugt sind.

Dieses Verfahren ist auch für den Harn verwendbar, doch ist hierzu die Herstellung eines möglichst gereinigten Alkoholextrakts des Harns erforderlich. Tatsächlich gelang es, aus Harnen, die neben Fructose in überwiegender Menge Glykose enthielten, nach dem angegebenen Verfahren Fructose zu isolieren.

**261. Martin Freund und Georg Bode:  
Über die Einwirkung von Grignard-Lösungen auf  
Halogenammoniumverbindungen<sup>1)</sup>.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut des Physikalischer Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

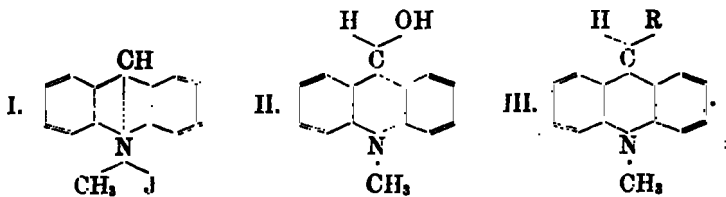
(Eingegangen am 5. April 1909.)

»Läßt man Grignard-Lösungen auf solche Salze einwirken, die durch Alkali in Pseudobasen übergehen, so entstehen neue Körper, die sich von den Pseudobasen durch Ersatz des Hydroxyls gegen einen Kohlenwasserstoffrest herleiten.«

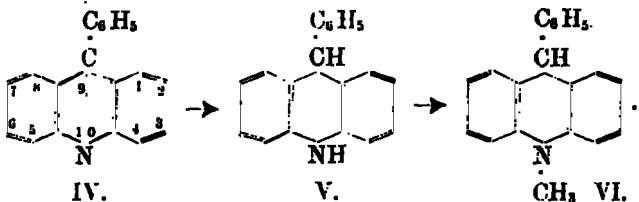
<sup>1)</sup> vergl. Georg Bode, Inaug.-Dissert., Gießen 1909.

Als M. Freund diesen Satz aufstellte, war das Verhalten von Acridinium- und Isochinoliniumverbindungen bereits berücksichtigt worden. Jedoch hatte man damals erst ganz wenige Vertreter dieser Körperklasse in den Kreis der Untersuchung gezogen. In der Acridinreihe war nur das *C*-Phenylacridin-methyljodid in das *C*-Phenyl-*C*-äthyl-*N*-methyl-dihydroacridin übergeführt worden; von Isochinoliniumderivaten hatte man lediglich die kompliziert zusammengesetzten Salze des Berberins, Kotarnins und Hydrastinins der Einwirkung von Grignard-Lösungen ausgesetzt. Wir haben es daher unternommen, weiteres experimentelles Material auf diesem Gebiete zu sammeln.

Zunächst wurde das Acridin-jodmethylat (I), welches bekanntlich mit Alkali eine Pseudobase (II) liefert, mit einer ganzen Anzahl von magnesiummetallorganischen Verbindungen behandelt und nachgewiesen, daß dabei Körper von der allgemeinen Formel (III) entstehen:



Die Richtigkeit dieser Auffassung erhellt daraus, daß der mit Brombenzolmagnesium entstehende Körper (VI) sich identisch erwies mit dem 9-Phenyl-10-methyl-dihydroacridin, welches Bernthsen und Bender<sup>1)</sup> aus 9-Phenylacridin (IV), bereitet aus Diphenylamin und Benzoesäure<sup>2)</sup>, erhalten haben, indem sie dasselbe zunächst in das 9-Phenyl-dihydroacridin (V) überführten und letzteres methylierten<sup>3)</sup>:

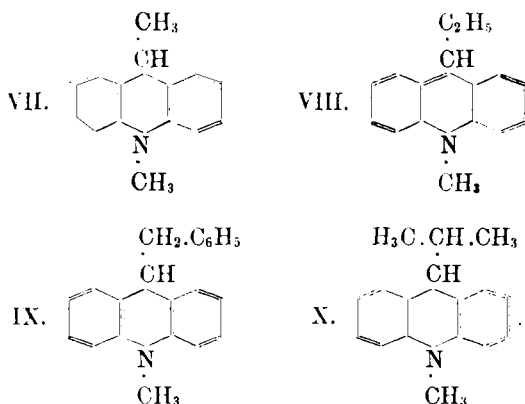


<sup>1)</sup> A. Bernthsen und F. Bender, diese Berichte **16**, 1816 [1883].

<sup>2)</sup> A. Bernthsen, diese Berichte **16**, 767 [1883].

<sup>3)</sup> Betreffs der Nomenklatur vergl. Bd. IV, 405.

Wir haben ferner noch das 10-Methyl-9-methyl-dihydroacridin (VII), das 10-Methyl-9-äthyl-dihydroacridin (VIII), das 10-Methyl-9-benzyl-dihydroacridin (IX) und das 10-Methyl-9-isopropyl-dihydroacridin (X) hergestellt:



In der Einwirkung von Grignard-Lösungen auf die Halogenalkylate des Acridins besitzen wir demnach eine allgemeine Methode zur Darstellung substituierter Dihydroacridine. Wie das Dihydroacridin selbst keinerlei basische Eigenschaften besitzt<sup>1)</sup>, so sind auch die am Kohlenstoff substituierten Dihydroacridine nicht befähigt, mit Säuren Salze zu bilden<sup>2)</sup>, und ebenso verhalten sich die von uns gewonnenen, am Kohlenstoff und am Stickstoff substituierten Derivate.

Vom 10-Methyl-9-phenyl-dihydroacridin ausgehend, gelangten schon früher A. Bernthsen und F. Bender<sup>3)</sup> durch Oxydation zum Phenylacridinchloromethylat.

Wir haben die am Mesokohlenstoff substituierten *N*-Methyldihydroacridine mit alkoholischer Jodlösung oxydiert und dabei zunächst Perjodide erhalten, die durch Behandlung mit schwefliger Säure in die Jodmethylate verwandelt werden.

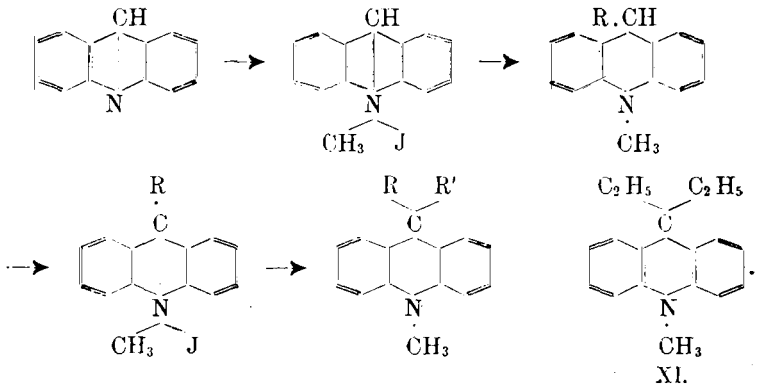
Die so erhaltenen Jodmethylate können nun wiederum der Behandlung mit Grignard-Lösungen unterworfen werden, wobei Derivate des Dihydroacridins entstehen, in welchen beide am Kohlenstoff

<sup>1)</sup> Gräbe und Caro, Ann. d. Chem. **158**, 265.

<sup>2)</sup> A. Bernthsen und F. Bender, diese Berichte **16**, 1815 [1883].

<sup>3)</sup> Ebendasselbst 1817.

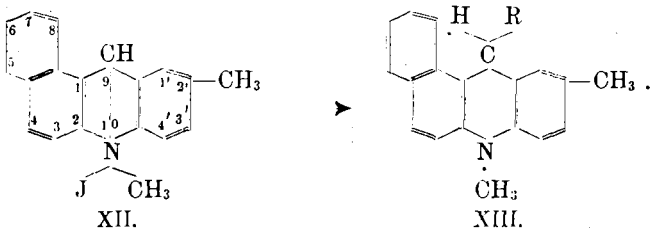
befindliche Wasserstoffatome durch Radikale ersetzt sind. Man hat also, vom Acridin ausgehend, folgende Reihe von Reaktionen:



Der Versuch ist nur an einem Beispiel durchgeführt worden, und zwar wurde aus dem 9-Äthyl-hydroacridinjodmethylat mittels Äthylbromid-Grignard-Lösung das am Kohlenstoff zweifach äthylierte N-Methyldihydroacridin (XI) dargestellt.

Das aus Äthylenbromid, Magnesium und Äther entstehende Reaktionsprodukt, welches, wie M. Freund und Reitz<sup>1)</sup> gefunden hatten, auf Kotarnin eine eigenartige Reduktionswirkung ausübt, vermag Acridinjodmethylat nicht anzugreifen; letzteres wurde unverändert wiedergewonnen.

Im Anschluß an die vorstehend erwähnten Versuche haben wir noch ein anderes Acridinderivat, nämlich das 2'-Methyl-naphthacridinjodmethylat (XII), in den Kreis der Untersuchung gezogen und verschiedene Grignard-Lösungen darauf einwirken lassen, wobei Derivate des Dihydro-2'-methylnaphthacridins von der allgemeinen Formel XIII sich bildeten<sup>2)</sup>:



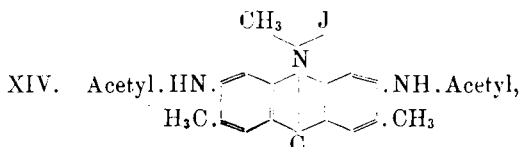
<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 3335 [1904].

<sup>2)</sup> Betreffs der Nomenklatur vergl. Ullmann und Naef, diese Berichte **33**, 907 [1900].

Dargestellt wurden:

- 2'-Methyl-9-methyl-10-methyl-dihydronaphthacridin,
- 2'-Methyl-9-äthyl-10-methyl-dihydronaphthacridin,
- 2'-Methyl-9-phenyl-10-methyl-dihydronaphthacridin,
- 2'-Methyl-9-benzyl-10-methyl-dihydronaphthacridin.

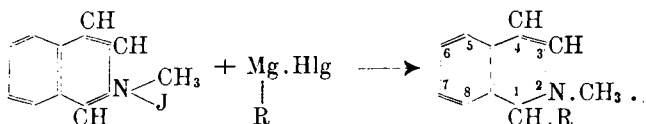
Einige weitere Versuche, das gleichfalls vom Acridin sich herleitende Jodmethylat des Diacetyl-benzoflavins<sup>1)</sup> (XIV),



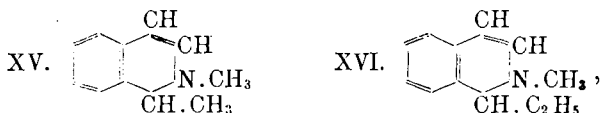
mit Grignard-Lösungen zur Umsetzung zu bringen, waren ergebnislos. Es tritt allerdings eine lebhaftere Reaktion ein, es bilden sich aber dabei nur Additionsprodukte, welche beim Zersetzen mit Wasser das Ausgangsmaterial zurückliefern.

#### Isochinolin-Derivate.

Daß Isochinolin-jodmethylat mit Alkali eine Pseudobase liefert, geht aus der leichten Bildung des *N*-Methylisochinolons hervor. Dementsprechend war zu erwarten, daß auch mit Grignard-Lösungen Reaktion in folgendem Sinne eintreten würde:

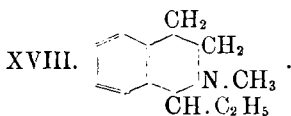
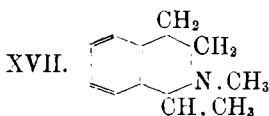


Wie der eine von uns in Gemeinschaft mit Milch gezeigt hat, lassen sich in der Tat auf diesem Wege Derivate des 1.2-Dihydroisochinolins darstellen. Die Versuche erstreckten sich damals nur auf das 1-Methyl-2-methyl-1.2-dihydroisochinolin (XV) und das 1-Äthyl-2-methyl-1.2-dihydroisochinolin (XVI),

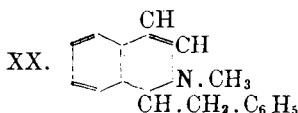
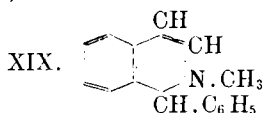


<sup>1)</sup> Vergl. Hewitt und Fox, Journ. Chem. Soc. 87, 1058.

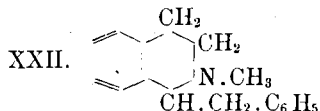
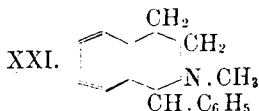
und die durch Reduktion daraus erhältlichen Tetrahydroderivate, das 1-Methyl-2-methyl-tetrahydroisochinolin (XVII) und das 1-Äthyl-2-methyl-tetrahydroisochinolin (XVIII)<sup>1)</sup>,



Wir haben nunmehr auch das Phenyl- (XIX) und Benzyl-derivat (XX):

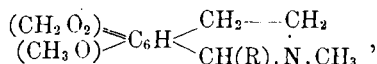


sowie deren Reduktionsprodukte (XXI und XXII) dargestellt:



Während die erhaltenen 1.2-Dihydroprodukte sowohl im freien Zustande wie in Form ihrer Salze sich leicht verändern, sind die von dem 3.4-Dihydroisochinolin  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{N} \end{matrix}$  sich ableitenden Salze des Kotarnins,  $\begin{matrix} (\text{CH}_2 \text{O}_2) \\ (\text{CH}_3 \text{O}) \end{matrix} \text{C}_6\text{H} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{matrix}$ , beständig. Wie früher<sup>2)</sup>

dargelegt worden ist, reagieren letztere glatt mit Grignard-Lösungen unter Bildung von Verbindungen der Formel



die sich also vom Tetrahydroisochinolin herleiten. Man gelangt also zu identischen Körpern, einerlei, ob man das Isochinolinjodmethylat zunächst mit Grignard-Lösung behandelt und das entstehende 1.2-Dihydroprodukt hierauf reduziert, oder von einem 3.4-Dihydroisochinoliniumsalz ausgeht und dann das Grignard-Reagens einwirken läßt. Die von uns gewonnenen tetrahydrierten Isochinolin-derivate, erwiesen sich, wie zu erwarten war, als durchaus beständige Körper.

<sup>1)</sup> Die von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Milch dargestellten und im experimentellen Teil beschriebenen Verbindungen sind mit einem \* bezeichnet.

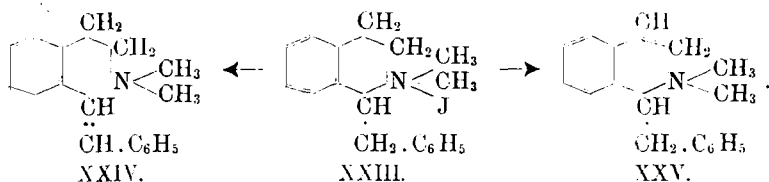
Freund.

<sup>2)</sup> Freund und Reitz, diese Berichte **39**, 2219 [1906].

Von den erhaltenen Verbindungen beanspruchen die Benzyl-derivate XX und XXII wegen ihrer Beziehungen zu den Alkaloiden der Isochinolingruppe besonderes Interesse. So ist das 1-Benzyl-2-methyltetrahydroisochinolin beispielsweise die Stammsubstanz des Laudanosins, von dem es sich nur durch das Fehlen der Methoxygruppen unterscheidet.

Versuche zur Darstellung des dem 2-Methyl-1-benzyltetrahydroisochinolin zugrunde liegenden 1-Benzyl-isochinolin sind bereits von Rügheimer<sup>1)</sup> und seinen Schülern angestellt worden. Während durch Einwirkung von Benzoesäure und Wasserstoff die beiden Isomeren — das 3- und 4-Benzylisochinolin — entstehen, gelang es ihm durch Kondensation von Isochinolin mit Benzylalkohol die in Stellung 1 substituierte Base darzustellen. Dieselbe ist aber auf diesem Wege schwer zugänglich und wurde nicht näher studiert. Eingehend untersucht haben Decker und Pschorr<sup>2)</sup> das Jodmethylat. Bei der Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf *N*-Methylisochinolin erhielten sie zuerst eine Benzylidenverbindung,  $C_6H_4 \begin{matrix} CH:CH \\ \diagdown \\ C:(CH \cdot C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3 \end{matrix}$ , welche mit Jodwasserstoff das Jodmethylat des 1-Benzylisochinolin liefert.

Nach der von uns angewandten Methode ist das 2-Methyl-1-benzyltetrahydroisochinolin leicht zugänglich; daher haben wir diese Verbindung einem näheren Studium unterworfen, insbesondere, ob sie sich in derselben Weise wie viele natürliche Alkaloide nach der Hofmannschen Methode abbauen ließe. In der Tat geht die Base, wenn man ihr Jodmethylat zunächst mit Silberoxyd behandelt, und die so erhaltene, stark alkalisch reagierende Lösung dann mit Alkali eindampft, in einen neuen Körper über, für welchen zwei Formeln in Betracht kommen, je nach dem Ort, an welchem sich die Aufspaltung vollzogen hat:



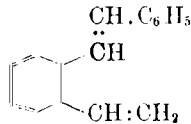
Versuche zur Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln sind nicht angestellt worden, wir möchten aber die XXIV. bevorzugen, weil die Jodmethylate der ähnlich konstituierten Alkaloide Narkotin resp. Hydrastin<sup>3)</sup> ebenfalls an dieser Stelle sich aufspalten.

<sup>1)</sup> L. Rügheimer, diese Berichte **33**, 1719 [1900].

<sup>2)</sup> Decker und Pschorr, diese Berichte **37**, 3396 [1904].

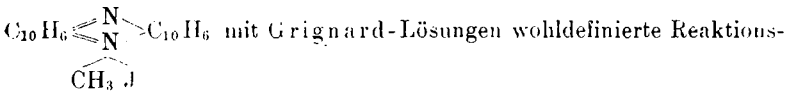
<sup>3)</sup> M. Freund, Ann. d. Chem. **271**, 350.

Es scheint also der große Komplex der Benzylgruppe einen Zug auszuüben, welcher das Aufspringen des Moleküls zwischen 1 und 2 begünstigt. Die neue Base addiert leicht Jodmethyl, und dieses Jodmethylat spaltet beim Kochen mit Alkali Trimethylamin ab unter Bildung eines stickstofffreien Körpers von der Konstitution



welcher als *o*-Vinyl-stilben zu bezeichnen ist. Das Vorhandensein zweier doppelter Bindungen ließ sich durch Darstellung des Tetra-bromderivats beweisen.

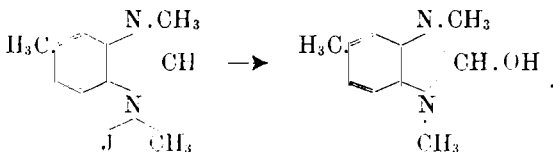
Zum Schluß möchten wir noch einiger Versuche gedenken, welche resultatlos verlaufen sind. Nach den Beobachtungen, welche Freund und Richard<sup>1)</sup> bei der Untersuchung des Flavindulinbromids gemacht haben, war zu erwarten, daß auch das Dinaphthazin-jodmethylat,



produkte liefern würde.

Als jedoch das nach den Angaben von O. Fischer und Strauß<sup>2)</sup> bereitete symmetrische  $\alpha,\beta$ -Dinaphthazin vom Schmp. 243° in das Jodmethylat<sup>3)</sup> vom Schmp. 235° übergeführt und letzteres mit verschiedenen Grignard-Lösungen behandelt wurde, ließ sich aus dem Reaktionsprodukt entweder nur das Ausgangsmaterial wieder isolieren, oder es traten amorphe Produkte auf, die zur weiteren Untersuchung nicht einluden.

Wir haben ferner das Jodmethylat, welches bei der Einwirkung von Jodmethyl auf *m*-Tolylimidazol entsteht, in den Kreis der Versuche gezogen. Dasselbe liefert mit Alkalien, wie O. Fischer<sup>4)</sup> gefunden hat, eine Pseudobase,



1) Diese Berichte, **42**, 1101 [1909].

2) Diese Berichte **41**, 397 [1908].

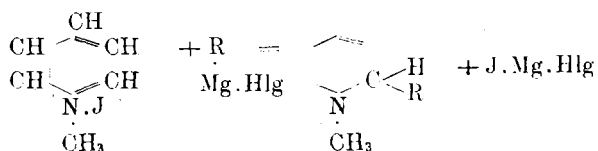
3) O. Fischer, diese Berichte **26**, 187 [1893].

4) O. Fischer, diese Berichte **35**, 1261 [1902].



Versuche, aus diesem Jodmethylat mittels Grignard-Lösung zu analog konstituierten Verbindungen zu gelangen, scheiterten. Anscheinend bildet sich auch hier ein Additionsprodukt der Grignard-Lösung und des Jodmethylats, das jedoch beim Versetzen mit Wasser das Ausgangsprodukt unverändert zurückliefert.

Noch einiger anderer, negativ verlaufener Versuche soll hier gedacht werden. Die so außerordentlich glatt sich vollziehende Bildung von Dihydrochinolin- und Dihydroisochinolin-Derivaten aus Chinolin- resp. Isochinolinjodalkylat und Grignard-Lösungen berechtigte zu der Erwartung, daß auch das Pyridin-jodmethylat folgendermaßen reagieren würde:



In der Tat tritt, beim Zusammengeben der Komponenten, lebhaftere Reaktion ein, in deren Verlauf sich das Jodmethylat im Äther auflöst. Es ist aber nicht gelungen, ein Produkt zu isolieren, welches als Derivat des von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> entdeckten, am Stickstoff alkylierte Dihydropyridins aufgefaßt werden könnte; es wurden stets nur amorphe, leicht veränderliche Substanzen erhalten.

### Experimenteller Teil.

#### *Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Acridinverbindungen.*

##### 9-Phenyl-10-methyl-dihydroacridin.

Zur Darstellung dieses und der nachfolgend beschriebenen Dihydroprodukte verwendet man zweckmäßig einen Überschuß der Grignard-Lösung.

Das erforderliche Acridin-jodmethylat<sup>2)</sup> wurde durch mehrstündiges Erhitzen von Acridin mit etwas mehr als der theoretischen Menge Jodmethyl im Autoklaven bei 100° dargestellt. Das Reaktionsprodukt, nach Verjagen des überschüssigen Jodmethyls mit Äther gewaschen, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in dunkelroten Nadeln. Ausbeute fast theoretisch. In eine aus 6.28 g Brombenzol, ca. 100 ccm absolutem Äther und 1 g Magnesium bereitete Lösung wurden allmählich 6.5 g gut getrocknetes Acridinjodmethylat eingetragen. Unter lebhaftem Aufsieden des Äthers geht dasselbe in Lösung. Die äthe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **14**, 1498 [1881].

<sup>2)</sup> H. Bünzly und H. Decker, diese Berichte **37**, 576 [1904].

rische Lösung wurde mit Wasser zersetzt und unter Hinzugabe von ca. 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Dann trennt man die wäßrige und ätherische Schicht und filtriert letztere. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein in weißen Nadeln krystallisierender Körper zurück, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 104° schmolz und sich durch Analyse und Eigenschaften mit dem von A. Bernthsen und F. Bender<sup>1)</sup> auf anderem Wege dargestellten 10-Methyl-9-phenyl-dihydroacridin identisch erwies.

#### 10-Methyl-9-benzyl-dihydroacridin.

7.04 g Benzylchlorid wurden mit 1 g Magnesium und ca. 100 ccm absolutem Äther in Reaktion gebracht und 6.5 g des Jodmethylats eingetragen. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Abtrennen der ätherischen Schicht blieb beim Verdunsten derselben ein Krystallbrei zurück, der mit Dibenzyl stark verunreinigt war. Durch Waschen mit Alkohol ließ sich letzteres leicht entfernen. Aus Alkohol krystallisierte der Körper in weißen, büschelförmig gruppierten Nadeln vom Schmp. 108°; er besitzt keine basischen Eigenschaften.

0.2558 g Sbst.: 0.8284 g CO<sub>2</sub>, 0.1590 g H<sub>2</sub>O. — 0.1791 g Sbst.: 0.5793 g CO<sub>2</sub>, 0.1001 g H<sub>2</sub>O. — 0.1614 g Sbst.: 7 ccm N (14.5°, 757 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 88.42, H 6.66, N 4.91.

Gef. » 88.30, 88.20, » 6.96, 6.21, » 5.06.

#### Benzylacridin-jodmethylat.

Wird der eben beschriebene Körper C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Jodlösung gekocht, so scheidet sich nach wenigen Minuten ein schwarzes Perjodid aus, fast unlöslich in Alkohol. Nach dem Trocknen auf Ton wurde dasselbe unter Zugabe von Alkohol mit schwefliger Säure erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte aus der entstandenen gelben Lösung ein Körper in spitzen, roten Nadeln vom Zersetzungspunkt 230—235° aus.

0.1954 g Sbst.: 0.1118 g AgJ.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>NJ. Ber. J 30.90. Gef. J 30.91.

Das gleiche Jodmethylat haben Decker und Hock<sup>2)</sup> durch Anlagerung von Jodmethyl an Benzylacridin erhalten.

#### 10-Methyl-9-äthyl-dihydroacridin.

Eine aus 5 g Äthylbromid, 1 g Magnesium und ca. 100 ccm absolutem Äther bereitete Grignard-Lösung wurde mit 6.5 g Acridin-jodmethylat versetzt. Es trat auch diesmal heftige Reaktion ein. Nach

<sup>1)</sup> A. Bernthsen und F. Bender, diese Berichte **16**, 1816 [1883].

<sup>2)</sup> Decker und Hock, diese Berichte **37**, 1565 [1904].

dem Versetzen mit Wasser und Ausschütteln mit Äther blieb nach Verdunsten des letzteren eine weiße Krystallmasse zurück. Aus Alkohol krystallisierte der Körper in weißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die sich an der Luft braungelb färbten und einen Schmelzpunkt von 70—73° hatten.

0.2394 g Sbst.: 0.7572 g CO<sub>2</sub>, 0.1608 g H<sub>2</sub>O. — 0.1732 g Sbst.: 9.2 ccm N (25°, 757 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 86.10, H 7.62, N 6.27.  
Gef. » 86.26, » 7.51, » 5.87.

Auch aus diesem Dihydroacridin wurde mit alkoholischer Jodlösung ein Perjodid gewonnen, das mit schwefliger Säure Äthylacridin-jodmethylat lieferte. Letzteres krystallisiert in roten Blättchen vom Zersetzungspunkt 230—235°.

#### 10-Methyl-9-methyl-dihydroacridin.

Dieser Körper wurde durch Einwirkung einer Methyljodid-Grignard-Lösung auf Acridinjodmethylat auf die gleiche Art wie die vorhergegangenen erhalten. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in perlmutterglänzenden, weißen Blättchen vom Schmp. 135—140°.

0.1752 g Sbst.: 0.5537 g CO<sub>2</sub>, 0.1182 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 86.12, H 7.17.  
Gef. » 86.19, » 7.55.

Auch von diesem Dihydroacridinderivat wurde das entsprechende Methylacridin-jodmethylat hergestellt. Es krystallisiert aus Wasser in orangeroten Nadeln vom Schmp. 273—275° und besitzt die Formel C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>):N<CH<sub>3</sub>J.

#### 10-Methyl-9-isopropyl-dihydroacridin.

Aus Isopropyljodid-Grignard-Lösung und Acridinjodmethylat erhält man einen aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisierenden Körper vom Schmp. 99—102°.

0.1871 g Sbst.: 0.5937 g CO<sub>2</sub>, 0.1375 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 86.07, H 8.01.  
Gef. » 86.54, » 8.22.

#### 10-Methyl-9-diäthyl-dihydroacridin.

Zu diesem Zweck wurde erst Äthylacridin<sup>1)</sup> hergestellt durch Erhitzen von Propionsäure mit Diphenylamin und Zinkchlorid auf 220—240°. Das erhaltene Äthylacridin vom Schmp. 116° ergab, mit Jodmethyl mehrere Stunden in der Wasserbombe erhitzt, Äthylacridin-

<sup>1)</sup> Beilstein IV, S. 418.

Jodmethylat vom Schmp. 230—235°, das sich mit dem von uns aus 10-Methyl-9-äthyl-dihydroacridin und Jodlösung erhaltenen Jodmethylat identisch erwies. Letzteres wurde mit einer Äthylbromid-Grignard-Lösung versetzt, wobei unter Aufsieden des Äthers Reaktion eintrat. Nach dem Zersetzen mit Wasser, Ausäthern und Verdunsten des Äthers blieben weiße Krystalle zurück. Der Körper krystallisiert aus Alkohol in weißen, säulenartigen Nadeln vom Schmp. 80—85°.

0.1967 g Sbst.: 0.6211 g CO<sub>2</sub>, 0.1519 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 86.05, H 8.36.

Gef. » 86.11, » 8.64.

#### Einwirkung von Grignard-Lösungen auf 2'-Methyl-1.2-naphthacridininverbindungen.

Das 2'-Methyl-1.2-naphthacridin wurde nach den Angaben von Ullmann und Naef<sup>1)</sup> hergestellt und zeigte den Schmp. 158°. Bei mehrstündigem Erhitzen desselben mit Jodmethyl auf 100° bildet sich das Jodmethylat (XII), welches aus Alkohol in orange gelben Nadeln vom Schmp. 282—285° krystallisiert und bei der Behandlung mit Grignard-Lösungen Derivate des Dihydronaphthacridins von der Formel XIII liefert.

#### 2'-Methyl-10-methyl-9-äthyl-dihydronaphthacridin.

Zu einer überschüssigen Bromäthyl-Grignard-Lösung wurde gut getrocknetes Jodmethylat gegeben, wobei unter mäßigem Aufsieden des Äthers Lösung eintrat. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digeriert. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Ausschütteln mit Äther blieb beim Verdunsten des letzteren ein Rückstand, der, aus Alkohol krystallisiert, weiße Nadeln lieferte. Dieselben fingen bei 125° an zu sintern und waren bei 132° durchgeschmolzen.

0.1956 g Sbst.: 0.6288 g CO<sub>2</sub>, 0.1354 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 87.74, H 7.38.

Gef. » 87.67, » 7.75.

#### 2'-Methyl-10-methyl-9-methyl-dihydronaphthacridin

wurde mittels ätherischer Methyljodidmagnesiumlösung gewonnen. Die Verarbeitung geschah genau wie eben beschrieben. Es krystallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen vom Schmp. 150—160°, denen die Formel C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N zukommt, was die Analyse bestätigt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 905 [1900].

0.1624 g Sbst.: 0.5246 g CO<sub>2</sub>, 0.1064 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 87.84, H 7.03.

Gef. » 88.09, » 7.33.

### 2'-Methyl-10-methyl-9-phenyl-dihydronaphthacridin.

Durch Einwirkung von ätherischer Brombenzoldmagnesiumlösung auf 2'-Methyl-naphthacridin-jodmethylat erhielten wir einen aus Essigäther in weißen Nadeln vom Schmp. 187—191° krystallisierenden Körper von der Zusammensetzung C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>N.

0.2002 g Sbst.: 0.6594 g CO<sub>2</sub>, 0.1174 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 89.50, H 6.32.

Gef. » 89.82, » 6.56.

### 2'-Methyl-10-methyl-9-benzyl-dihydronaphthacridin.

Eine ätherische Benzylchloridmagnesiumlösung ergab mit dem Jodmethylat C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>NJ einen mit Dibenzyl stark verunreinigten Körper. Durch häufiges Waschen und Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Dibenzyl völlig entfernt. Es resultierte ein in weißen Nadeln krystallisierender Körper vom Schmp. 145°.

0.2185 g Sbst.: 0.7148 CO<sub>2</sub>, 0.1358 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>N. Ber. C 89.35, H 6.64.

Gef. » 89.22, » 6.95.

### Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Isochinoliniumverbindungen.

Als Ausgangsmaterial diente Isochinolin-jodmethylat<sup>1)</sup>. Größere Mengen desselben werden mit theoretischer Ausbeute am besten wie folgt hergestellt: Man verdünnt das Isochinolin mit der doppelten Gewichtsmenge Benzol; hierzu gibt man die Hälfte mehr als die Theorie verlangt an Jodmethyl. Nach einiger Zeit beginnt Krystallauscheidung; alsdann wird noch ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler digeriert. Das Additionsprodukt wurde nach dem Abgießen des Benzols auf Ton gestrichen und in einen Exsiccator über Paraffin gestellt. Diese Reinigungsmethode genügt und liefert theoretische Ausbeuten, während beim Umkrystallisieren aus Alkohol ca. die Hälfte des Jodmethylats in der Mutterlauge bleibt<sup>2)</sup>.

### 1-Methyl-2-methyl-(1,2)-dihydroisochinolin.

In eine aus 28.4 g Jodmethyl, 5 g Magnesium und 100 ccm absolutem Äther bereitete Lösung wurden 27 g Isochinolinjodmethylat portionsweise eingetragen, wobei sich letzteres unter lebhafter Reaktion

<sup>1)</sup> Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte **20**, Ref. 65 [1887].

<sup>2)</sup> Vergl. Decker, diese Berichte **33**, 2275 [1900].

löste. Diese Lösung wurde vorsichtig in ca. 200 ccm Eiswasser eingetragen und mit Äther ausgeschüttelt. Die dabei auftretende starke Emulsion läßt sich beseitigen, indem man zunächst etwas Salzsäure zufügt, wodurch das Magnesiumhydroxyd gelöst wird, und dann, nach Zusatz von Chlorammonium, ammoniakalisch macht. Die ätherische, mit Stangenkali getrocknete Lösung hinterließ ein Öl, welches bei 20 mm Druck bei 150° siedete.

0.1814 g Sbst.: 0.5505 g CO<sub>2</sub>, 0.1322 g H<sub>2</sub>O. — 0.2342 g Sbst.: 19.2 ccm N (18°, 750 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 82.96, H 8.23, N 8.80.

Gef. » 82.76, » 8.15, » 9.30.

Das Platindoppelsalz fällt krystallinisch aus; es sintert bei 160° und zersetzt sich gegen 167°.

0.254 g Sbst.: 0.068 g Pt.

(C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 26.78. Gef. Pt 26.77.

#### 1-Methyl-2-methyl-tetrahydroisochinolin.

6 g der Dihydrobase wurden in ca. 100 ccm Alkohol gelöst und, ohne zu kühlen, 12 g Natrium portionsweise, unter Zugabe von noch etwas Alkohol, eingetragen. Nach Zusatz von ca. 300 ccm Wasser wird angesäuert, dann der Alkohol abgeblasen, alkalisch gemacht, hierauf die Base mit Wasserdampf übergetrieben und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Ätzkali wurde der Äther abdestilliert und im Vakuum fraktioniert. Unter 20 mm Druck destillierte bei 121—125° eine fast farblose Flüssigkeit, welche folgende Werte ergab:

0.1896 g Sbst.: 0.5678 g CO<sub>2</sub>, 0.1595 g H<sub>2</sub>O. — 0.2013 g Sbst.: 15.8 ccm N (16°, 759 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 81.94, H 9.37, N 8.69.

Gef. » 81.67, » 9.43, » 9.10.

Das Jodmethylat, welches beim Erwärmen der Base mit Jodmethyl sich leicht bildet, krystallisiert aus Alkohol in Blättchen und hat die Zusammensetzung C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N·CH<sub>3</sub>J.

0.1343 g Sbst.: 0.2363 g CO<sub>2</sub>, 0.0753 g H<sub>2</sub>O. — 0.1438 g Sbst.: 5.75 ccm N (16°, 755 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>NJ. Ber. C 47.53, H 5.94, N 4.62.

Gef. » 47.99, » 6.27, » 4.62.

#### 1-Äthyl-2-methyl-(1.2)-dihydroisochinolin

wurde in analoger Weise, wie die entsprechende Methylverbindung, dargestellt durch Eintragen von 27 g Isochinolinjodmethylat in eine aus 22 g Bromäthyl, 5 g Magnesium und 100 ccm absolutem Äther bereitete Lösung. Die Base, welche unter 746 mm Druck bei 255°

übergang. wurde nochmals in einer Wasserstoff-Atmosphäre unter vermindertem Druck fraktioniert und destillierte unter 45 mm Druck bei 165°. Die hiermit ausgeführten Analysen ergaben:

0.2161 g Sbst.: 0.6579 g CO<sub>2</sub>, 0.1724 g H<sub>2</sub>O. — 0.1661 g Sbst.: 12 ccm N (16°, 754 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 83.22, H 8.73, N 8.09.  
Gef. » 83.03, » 8.92, » 8.31.

#### 1-Äthyl-2-methyl-tetrahydroisochinolin.

Da bei der Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung zuweilen ein Gemisch der Dihydro- und Tetrahydrobase erhalten wird, empfiehlt es sich, die Reduktion mit Zinn und Salzsäure vorzunehmen und in üblicher Weise weiter zu arbeiten. So wurde ein unter 30 mm Druck bei 135° siedendes, luftbeständiges Öl erhalten.

0.2211 g Sbst.: 0.6680 g CO<sub>2</sub>, 0.1894 g H<sub>2</sub>O. — 0.2308 g Sbst.: 17 ccm N (21°, 764 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 82.28, H 9.77, N 8.00.  
Gef. » 82.40, » 9.58, » 8.40.

Zur Charakterisierung der Base kann das Jodmethylat dienen, welches sich leicht beim Erwärmen mit einem Überschuß von Jodmethyl bildet und beim Verdunsten desselben ölig zurückbleibt. In wenig verdünntem Alkohol gelöst, scheidet es sich beim Stehen in Säulen ab, die bei 158° sintern, bei 159—160° sich zersetzen

0.0972 g Sbst.: 0.1746 g CO<sub>2</sub>, 0.0584 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>NJ. Ber. C 49.21, H 6.30.  
Gef. » 49.00, » 6.72.

#### 1-Phenyl-2-methyl-(1.2)-dihydroisochinolin.

In eine aus 5 g Magnesium, 32 g Brombenzol und ca. 150 ccm absolutem Äther bereitete Lösung wurden unter Kühlung portionsweise 27 g Isochinolinjodmethylat eingetragen. Unter heftigem Sieden des Äthers trat Lösung des Jodmethylats ein. Die Lösung wurde unter Rühren in ca. 150 ccm Eiswasser gegossen und noch etwa 200 ccm Äther zugegeben. Wegen Emulsionsbildung schüttelt man besser nicht durch, sondern verrührt nur; es lassen sich dann ätherische und wäßrige Schicht gut trennen. Zur Entfernung von gebildetem Diphenyl wurde die ätherische Lösung mit 20-prozentiger Salzsäure gut durchgeschüttelt. Letztere nahm dabei unter Violettfärbung die entstandene Isochinolinbase auf. Man gießt die gut gekühlte salzsaure Lösung portionsweise in einen Scheidetrichter, in dem sich eiskaltes Ammoniak und Äther befinden und schüttelt durch. Die über Stangenkali getrocknete ätherische Lösung hinterließ ein braunes Öl, das der fraktionierten Destillation unterworfen wurde.

Bei einem Vakuum von 30 mm ging bei 220° ein konstant siedendes gelbes Öl über, das nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol ließ sich der erhaltene Körper umkrystallisieren; lange, weiße Nadeln vom Schmp. 55—60°.

0.2159 g Sbst.: 0.6874 g CO<sub>2</sub>, 0.1345 g H<sub>2</sub>O. — 0.2378 g Sbst.: 13.6 ccm N (18°, 754 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 86.87, H 6.82, N 6.33.  
Gef. » 86.82, » 6.97, » 6.52.

Die Substanz bräunt sich beim Stehen an der Luft. Versuche, zu definierten Salzen zu gelangen, hatten nur beim Platinsalz Erfolg. Bemerkenswert ist der Umstand, daß sich die Base in Säuren mit violetter Farbe löst.

Platinsalz. Die in verdünnter Salzsäure gelöste Base gibt mit H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ein gelbes Platinsalz, das aus Alkohol in rhombischen Blättchen krystallisiert und bei 158° unter Zersetzung schmilzt.

#### Reduktion des 1-Phenyl-2-methyl-dihydroisochinolin zu 1-Phenyl-2-methyl-tetrahydroisochinolin.

2 g 1-Phenyl-2-methyl-dihydroisochinolin wurden in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und allmählich 12 g metallisches Natrium eingetragen. Dann wurde mit 40—60 ccm Wasser versetzt und der Alkohol möglichst vollständig abdestilliert. Das auf dem Wasser schwimmende Öl wurde mit Äther aufgenommen, der Äther vom Wasser getrennt und mit Stangenkali getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein braunes Öl zurück, das beim Verreiben mit Alkohol krystallinisch erstarrte. Aus verdünntem Alkohol wurde ein in weißen Nadeln krystallisierender Körper gewonnen, der bei 65—70° zusammensinterte und bei 120—130° durchschmolz. Die Krystalle haben die Eigenschaft, im Exsiccator zu zerfließen<sup>1)</sup>. Eine Erklärung ist darin zu finden, daß die Base mit Krystallwasser krystallinisch, ohne dasselbe aber ölig ist. Die Base hat die Zusammensetzung C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N + 1H<sub>2</sub>O.

0.1883 g Sbst.: 0.5515 g CO<sub>2</sub>, 0.1362 g H<sub>2</sub>O. — 0.1576 g Sbst.: 8.4 ccm N (18°, 754 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO. Ber. C 79.60, H 7.96.  
Gef. » 79.88, » 8.03.

Ber. N 5.80. Gef. N 6.07.

Das 1-Phenyl-2-methyl-tetrahydroisochinolin gibt kein festes Jodhydrat; es liefert ein Platinsalz, das sich jedoch nicht umkrystallisieren läßt.

<sup>1)</sup> Über eine ähnliche Erscheinung vergl. Gabriel, diese Berichte **41**, 2013 [1908].



Jodmethylat. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Tetrahydrobase unter Erwärmung zu einem krystallinischen Jodmethylate, das aus verdünntem Alkohol in drusenförmigen verwachsenen Prismen krystallisiert und den Schmp. 240—243° hat.

0.1836 g Sbst.: 0.3775 g CO<sub>2</sub>, 0.0941 g H<sub>2</sub>O. — 0.1517 g Sbst.: 5.4 ccm N (17°, 760 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>NJ. Ber. C 55.89, H 5.53, N 3.83.

Gef. » 56.07, » 5.69, » 4.1.

### 1-Benzyl-2-methyl-dihydroisochinolin.

Eine aus 10 g Magnesium, 51 g Benzylchlorid und ca. 250 ccm absolutem Alkohol bereitete Grignard-Lösung wurde vom unange Griffenen Magnesium abgegossen und allmählich mit 55 g Isochinolinjodmethylat unter Eiskühlung versetzt. Nachdem sich das Jodmethylat unter stürmischem Aufsieden des Äthers gelöst hatte, ließ man die Lösung langsam unter stetem Rühren in Eiswasser laufen und fügte dann ca. 200—300 ccm Äther hinzu. Da leicht Emulsion eintritt, empfiehlt es sich, nicht durchzuschütteln, sondern die ätherische und wäßrige Schicht nur mit dem Glasstab umzurühren. Es gelingt so, die neu gebildete Base in guter Ausbeute in den Äther zu bringen. Zur Befreiung von gebildetem Dibenzyl schüttelt man die ätherische Lösung mit 20-prozentiger Salzsäure aus, extrahiert die violett gefärbte salzsaure Lösung nochmals mit Äther, gießt sie dann portionsweise in einen Scheidetrichter, in dem sich Äther und eiskaltes Ammoniak befindet und schüttelt durch. Die ätherische Schicht wird über Stangenkali getrocknet. Das beim Abdestillieren zurückbleibende Öl wurde der fraktionierten Destillation unterworfen; bei einem Vakuum von 9 mm gingen folgende Fraktionen über:

160—165° ca. 4 g, 170—180° ca. 26 g,

180—200° ca. 7 g, 200—210° ca. 3 g.

Alle Versuche, die Base in festem Zustand zu erhalten, mißlangen. An der Luft färbte sich das gelbe Öl braun.

Die Verbrennung der Fraktion 170—180° ergab folgende Werte:

0.1035 g Sbst.: 0.3309 g CO<sub>2</sub>, 0.0709 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 86.76, H 7.27.

Gef. » 87.19, » 7.66.

Das 1-Benzyl-2-methyl-dihydroisochinolin zeigt gewisse Ähnlichkeit mit der Phenyl-dihydroverbindung. Beide werden an der Luft oxydiert unter Braunfärbung, beide liefern außer dem Platindoppelsalz keine krystallisierten Salze.

Platindoppelsalz. Zu der in 20-prozentiger Salzsäure gelösten Base wurde Platinchlorid im Überschuß gegeben. Es fiel ein rosa gefärbtes Salz

aus, das aus einem Gemisch von Alkohol und Salzsäure in mikroskopisch kleinen Krystallen krystallisierte. Schmp. 150—155°.

0.0588 g Sbst.: 0.0130 g Pt.

(C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 22.16. Gef. Pt 22.11.

### 1-Benzyl-2-methyl-tetrahydroisochinolin.

a) 8.5 g Dihydrobase wurden in ca. 200 ccm absolutem Alkohol gelöst und allmählich 20 g metallisches Natrium eingetragen. Nach dem Zersetzen mit Wasser wurde der Alkohol abdestilliert, das auf der Lauge schwimmende Öl mit Äther aufgenommen, die ätherische Schicht von der wäßrigen getrennt und erstere mit Stangenkali getrocknet. Als Rückstand beim Abdestillieren des Äthers verblieb ein gelbrotes Öl.

Ein Tropfen desselben in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit einem Tropfen einer stark verdünnten Kaliumpermanganatlösung versetzt, bewirkt augenblicklich Entfärbung, ein Beweis, daß ein Teil des Dihydroprodukts noch nicht reduziert war. Das Öl wurde daher abermals mit 20 g Natrium reduziert und weiter wie oben behandelt. Als die Permanganat-Probe angestellt wurde, zeigte es sich, daß das Öl immer noch nicht völlig reduziert war.

b) Bei einem zweiten Versuch wurden 25 g Dihydrobase in 20-prozentiger Salzsäure gelöst, in die violette Lösung 5 g Stanniol eingetragen und erhitzt. Da sich das Stanniol bald mit einem öligen, bei der Reduktion entstehendem Zinndoppelsalz überzieht, so fügt man zur Lösung desselben etwas Alkohol hinzu, worauf das Stanniol beim Kochen allmählich verschwindet. Zur völligen Reduktion gab man abermals 5 g Stanniol zu, die sich nach 4—5-stündigem Kochen am Rückflußkühler gelöst hatten. Nach dem Erkalten befand sich am Boden des Kolbens ein dickflüssiges, weißes Öl und darüber eine klare Lösung, welche abgossen und eingedampft wurde. Dabei schied sich noch etwas Öl ab, welches mit der Hauptmenge zusammen mit starker Natronlauge 3—4 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt wurde. Auf der Lauge schwamm nach dem Erkalten ein hellgrün gefärbtes Öl. Da dasselbe selbst mit überhitztem Wasserdampf nicht übergang, wurde es mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung abgetrennt und mit Stangenkali getrocknet.

Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei einem Vakuum von 12 mm gingen bei 177—180° ca. 16 g über.

0.1267 g Sbst.: 0.3992 g CO<sub>2</sub>, 0.0944 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 86.07, H 8.01.

Gef. » 85.93, » 8.34.

Das Platindoppelsalz krystallisiert aus einem Gemisch von Salzsäure und Alkohol in orangeroten Tafeln vom Schmp. 200°.

0.0873 g Sbst.: 0.0193 g Pt.

$(C_{17}H_{19}N)_2H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 22.05. Gef. Pt 22.10.

**Pikrat.** Die in Alkohol gelöste Base gibt mit alkoholischer Pikrinsäure ein öliges Pikrat, das beim Reiben krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol kommt es in rhombischen Tafeln vom Schmp. 165—166° heraus.

Das Jodhydrat scheidet sich, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Jodkalilösung versetzt, ölig, beim Reiben krystallinisch erstarrend, aus. Aus Alkohol krystallisiert es in prismatischen Säulen vom Schmp. 175—180°.

**Jodmethylat.** Einige Gramm der Tetrahydrobase wurden mit Jodmethyl überschichtet, wobei unter Erwärmung Ausscheidung eines Öles eintrat, das bald krystallinisch erstarrte. Bei Herstellung größerer Mengen ist es gut, in alkoholischer Verdünnung zu arbeiten. Das Jodmethylat krystallisiert aus Alkohol in prismatischen Säulen vom Schmp. 239—242°.

0.1333 g Sbst.: 0.2774 g CO<sub>2</sub>, 0.0688 g H<sub>2</sub>O.

$C_{18}H_{22}NJ$ . Ber. C 56.99, H 5.86.

Gef. » 56.76, » 5.77.

#### Aufspaltung des 1-Benzyl-2-methyl-tetrahydroisochinolinjodmethylats.

25 g Jodmethylat wurden in verdünntem Alkohol gelöst und solange mit Silberoxyd versetzt, bis keine Bildung von Jodsilber mehr nachzuweisen war. Das Filtrat, welches stark alkalisch reagierte und die Ammoniumbase enthielt, versetzten wir dann mit konzentrierter Natronlauge und verdampften den Alkohol, wobei sich ein bräunliches Öl abschied, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen mit Kaliumhydroxyd hinterblieben als Rückstand beim Abdestillieren des Äthers 15 g eines bräunlichen Öls, in welchem, wie aus der Analyse des salzsauren Salzes und des Jodmethylats hervorgeht, die Base  $C_{18}H_{21}N$  vorliegt, welche als *o*-Dimethylamidoäthylstilben bezeichnet werden kann.

#### Chlorhydrat.

Beim Digerieren des Öls mit verdünnter Salzsäure schied sich ein weißer, krystallinischer Körper aus. Letzterer ist in verdünnter Salzsäure bis 95° leicht löslich, beim höheren Erhitzen scheidet er sich ölig aus. Die Substanz ist schwer löslich in Wasser; aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in farblosen Säulen vom Schmp. 105—110°. Der bei 110° getrocknete Körper schmolz bei 160—165° und ergab folgende Werte.

0.1460 g Sbst.: 0.4028 g CO<sub>2</sub>, 0.0997 g H<sub>2</sub>O.

$C_{18}H_{21}N.HCl$ . Ber. C 75.08, H 7.72.

Gef. » 75.24, » 7.64.

Das nicht getrocknete, bei 105—110° schmelzende Salz ergab:  
 0.1495 g Subst.: 0.3846 g CO<sub>2</sub>, 0.1104 g HO<sub>2</sub>. — 1.0494 g Subst. verloren  
 bei 110° 0.0674 g.

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>N.HCl + 1H<sub>2</sub>O. Ber. C 70.76, H 7.92, H<sub>2</sub>O 5.89.

Gef. » 70.16, » 8.26, » 6.42.

Das Jodhydrat aus der salzsauren Lösung mit Jodkalium ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert, bildet weiße, säulenförmige Nadeln vom Schmp. 160—167°.

Jodmethylat. Einige Gramm der Base wurden in verdünntem Alkohol gelöst und Jodmethyl im Überschuß zugegeben. Es trat heftige Erwärmung ein, und bald war die ganze Masse erstarrt. Aus absolutem Alkohol krystallisierte das Jodmethylat in fächerförmig gruppierten Blättchen vom Schmp. 175—185°.

Die Verbrennung des bei 110° getrockneten Körpers ergab:

0.1341 g Subst.: 0.2854 g CO<sub>2</sub>, 0.0720 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>NJ. Ber. C 58.01, H 6.16.

Gef. » 58.04, » 6.01.

Spaltung des Jodmethylats des *o*-β-Dimethylamidoäthylstilbens in Trimethylamin und *o*-Vinylstilben.

11 g des Jodmethylats wurden in Wasser unter Zugabe einiger Kubikzentimeter Alkohol gelöst und mit Natronlauge 2—3 Stunden gekocht: Unter Entwicklung von Trimethylamin fand Ausscheidung eines braunen Öles statt. Nach dem Erkalten wurde das Öl mit Äther aufgenommen und derselbe nach dem Trocknen verdunstet, wobei 5 g eines hellbraunen Öles zurückblieben, welches ohne weitere Reinigung verbrannt wurde.

0.1122 g Subst.: 0.3829 g CO<sub>2</sub>, 0.0689 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 93.15, H 6.84.

Gef. » 93.07, » 6.87.

Pikrat. Einige Tropfen des Kohlenwasserstoffs wurden in verdünntem Alkohol gelöst und alkoholische Pikrinsäure zugegeben. Es schied sich ein orangeroter Körper aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisierte er in fächerförmig gruppierten Nadeln vom Schmp. 95—100°.

0.0883 g Subst.: 10.2 ccm N (28°, 756 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>. [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.OH]<sub>2</sub>. Ber. N 12.65. Gef. N 12.54.

#### Bromierung des Kohlenwasserstoffs.

Zu einer Lösung von 2 g des Kohlenwasserstoffs C<sub>16</sub>H<sub>14</sub> in Chloroform wurde aus einer Bürette in Chloroform gelöstes Brom (5 ccm Brom zu 100 ccm) innerhalb 3—4 Stunden unter Eiskühlung zugegeben, wobei Addition eintrat, aber erst nach Zusatz von 31.2 ccm die Braunfärbung bestehen blieb. Nun wurde das Chloroform verdampft,

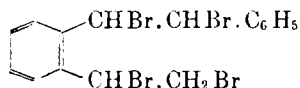
wobei sich ein krystallinischer Körper ausschied. Letzterer ließ sich aus Eisessig umkrystallisieren: weiße Blättchen vom Schmp. 165—168°.

0.1420 g Subst., bei 105° getrocknet: 0.1909 g CO<sub>2</sub>, 0.0388 g H<sub>2</sub>O. —  
0.1082 g Subst.: 0.1541 g AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 36.52, H 2.66, Br 60.78.

Gef. » 36.65, » 3.03, » 60.60.

Dem Bromkörper kommt also die Formel C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>4</sub> zu, seine Konstitution ist:



#### Refraktionsbestimmungen.

Freund und L. Richard<sup>1)</sup> haben die Beobachtung gemacht, daß die Refraktion der Tetrahydrochinoline stets kleiner ist, als die der zugehörigen Dihydrochinoline. Dies veranlaßte uns, auch bei den Isochinolinderivaten einige Refraktionsbestimmungen zu machen. Auf die Bestimmung der Molekularrefraktion mußte verzichtet werden, da die Beschaffenheit der Substanzen eine Dichtebestimmung nicht zuließ. Es folgen einige Brechungsindices, die mit dem Abbéschen Refraktometer ermittelt sind und sich auf die Natriumlinie ( $n_D$ ) beziehen.

N-Methyl-benzyl-dihydroisochinolin 1.6276 bei 23°.

N-Methyl-benzyl-tetrahydroisochinolin 1.5821 bei 20°.

Bei den Isochinolinderivaten ist also ebenfalls ein durch Hydrierung erzeugtes Sinken der Brechungsindices zu konstatieren.

Bei der Bestimmung der Refraktion des Kohlenwasserstoffs C<sub>16</sub>H<sub>14</sub> zeigte es sich, daß dieses Öl eine außerordentlich hohe relative Dispersion besitzt. Unter letzterer versteht man den Ausdruck  $v = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1}$ , wenn darin  $n_F$ ,  $n_D$ ,  $n_C$  die in Luft gemessenen Brechungsexponenten für die Fraunhoferschen Linien F, D, C bedeuten. Es ergab sich diese Größe mit dem Pulfrichschen Refraktometer bestimmt bei dem Kohlenwasserstoff C<sub>16</sub>H<sub>14</sub> zu 13.74, sie ist also größer als die Dispersion der gewöhnlich benutzten Immersionsflüssigkeiten, die mit hohem Brechungsexponenten auch hohe Dispersion verbinden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 1113 [1909].