

organischen Beimengungen und unverändertem Histidinhydrochlorid getrennt. Das salzsaure Salz fällt man schließlich aus der letzten Lösung mit Äther. Es färbt sich nach dem Abfiltrieren leicht braun und ist sehr hygroskopisch. Chlor- und Stickstoffbestimmung ergaben:

0.0992 g Sbst.: 16.6 ccm N (20°, 773.5 mm). — 0.1564 g Sbst.: 0.1517 g Ag Cl.

$C_5H_6N_2OCl$. Ber. N 19.31, Cl 24.13.

Gef. » 19.15, » 23.73.

III. Verhalten von tertiären α -Aminosäuren, substituierten Säureamiden und einiger Eiweißstoffe gegen Natriumhypochlorit unter analogen Bedingungen.

Gibt man zu den neutralen beziehungsweise schwach basischen, wäßrigen Lösungen von Diäthylaminobuttersäure, Hippursäure, Casein, Hühnereiweiß oder Leim auch nur ganz wenig Natriumhypochloritlösung, so tritt bei Zusatz von Anilinwasser alsbald die charakteristische Blaufärbung ein. Die Probe fällt ebenfalls noch positiv aus, wenn man die Lösung zuvor durch den Zersetzungsapparat geschickt hat. Es wird also auch bei erhöhter Temperatur kein Hypochlorit verbraucht. Man muß bei diesen Versuchen nur für starke Kühlung der durch den Apparat gegangenen Flüssigkeit sorgen, da sonst Hydrolyse stattfindet, die das Resultat trübt. Die gleichen Beobachtungen konnten bei Verwendung stärkerer Konzentrationen von Hypochlorit wiederholt werden. Hippursäure setzt unter diesen Bedingungen unterchlorige Säure in Freiheit, was sich durch Chlorgeruch anzeigt. Im Destillat war in keinem Falle Ammoniak, Kohlensäure oder Aldehyd nachweisbar. Die Beständigkeit der untersuchten Stoffe gegen unterchlorigsaure Salze scheint demnach wesentlich größer zu sein, wie die der primären und sekundären α -Aminosäuren.

349. L. Rügheimer und P. Schön: Synthese des 4.5-Dimethoxy-isochinolins.

[Vorläufige Mitteilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 1. Juni 1909.)

Im Hinblick auf die in Heft 8 der diesjährigen Berichte angemeldeten beiden Vorträge von Pictet und Kay über eine synthetische Darstellungsmethode der Isochinolinbasen bzw. Pictet und Finkelstein über eine Synthese des Laudanosins glauben wir über eine von uns ausgeführte Untersuchung kurz berichten zu sollen, bevor sie vollständig zum Abschluß gediehen ist.

Nachdem der eine von uns eine Methode gefunden, Radikale in die μ -Stellung des Isochinolins einzuführen¹⁾, und das μ -Benzylisochinolin, die Muttersubstanz des Papaverins, synthetisch gewonnen hatte — der Körper wurde seitdem auch von Decker und Pschorr²⁾ in anderer Weise erhalten — stellte er Versuche in Aussicht, von diesem Körper ausgehend zu jenem Alkaloid zu gelangen. Das gewünschte Ziel wurde auf diesem Wege nicht erreicht; über die erhaltenen Resultate soll demnächst an anderer Stelle Mitteilung erfolgen.

Da bot sich ein neuer Weg zum Aufbau des Papaverins, als es Rügheimer und W. Freund³⁾ gelungen war, nach dem oben erwähnten synthetischen Verfahren Veratryl, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2$; in das Isochinolin einzuführen. Allerdings war Vorbedingung, da das Papaverin nach den bekannten Untersuchungen Goldschmiedts als Veratryldimethoxyisochinolin aufzufassen ist, das 4.5-Dimethoxyisochinolin, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_2 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{N} \end{array}$, synthetisch zu erhalten.

Diese Aufgabe wurde von uns im Verlaufe bereits im Sommersemester vorigen Jahres ausgeführter Arbeiten gelöst⁴⁾.

Der hierfür anscheinend nächstliegende Weg, unter Anwendung der Methode von Pomeranz-Fritsch, das Kondensationsprodukt von Veratrylaldehyd und Amidoacetal $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}=\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{O}\text{C}_2\text{H}_5)_2$, als Ausgangssubstanz zu benutzen, führte trotz vielfacher Abänderungen der Versuchsbedingungen nicht zum Ziel. Dagegen gelang es uns, eine neue Methode auszuarbeiten, die bis jetzt zwar nur in diesem Falle angewendet wurde, sicher aber auch allgemeiner für die Herstellung von Isochinolinderivaten verwertbar sein wird. Wir gingen von dem von uns dargestellten Veratrylamidoacetal, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{O}\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ⁵⁾, aus, das sich mit Hilfe von Schwefelsäure in Gegenwart von Arsensäure mit befriedigender Ausbeute in jenen Isochinolinabkömmling überführen ließ. Dabei soll nicht unerwähnt bleiben, daß E. Fischer⁶⁾ durch Behandeln von Benzylamidoaldehyd-Chlorhydrat mit rauchender Schwefelsäure Isochinolin erhalten konnte.

¹⁾ Diese Berichte **33**, 1719 [1900], Ann. d. Chem. **326**, 264 [1903].

²⁾ Diese Berichte **37**, 3396 [1904].

³⁾ Vergl. die Dissertation von W. Freund, Lübeck 1906.

⁴⁾ Vergl. die Dissertation von P. Schön, Kiel 1909.

⁵⁾ Rügheimer und Schön, diese Berichte **41**, 17 [1908].

⁶⁾ E. Fischer, diese Berichte **26**, 764 [1893].

Man verwendet am besten auf 2 Tle. Dimethoxybenzylamidoacetal (Sdp. 197° bei 11 mm Druck) 4.5 Tle. konzentrierte Schwefelsäure und 2 Tle. Arsensäure. Man trägt das Acetal vorsichtig in das Gemisch der mit Eis und Kochsalz gekühlten Säuren ein, läßt hierauf unter häufigem Umschütteln eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen und erhitzt dann eine Stunde auf kochendem Wasserbade. Nach dem Aufnehmen der Masse in Wasser wird die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und der Flüssigkeit im Extraktionsapparat durch heißen Äther entzogen. Die auf ein kleines Volumen konzentrierte ätherische Lösung wird mit Salzsäure ausgeschüttelt und die saure Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Den Rückstand nimmt man nochmals in Wasser auf, entfärbt mit Tierkohle, dampft wieder ein und krystallisiert das hinterbleibende Salz zur vollständigen Reinigung aus absolutem Alkohol um. Die Base wird durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgezogen. Sie kann durch Umkrystallisieren aus heißem Äther vollständig gereinigt werden.

0.1231 g Sbst.: 0.3168 g CO₂, 0.0655 g H₂O. — 0.2050 g Sbst.: 14 ccm N (18°, 759 mm).

C₁₁H₁₁O₂N. Ber. C 69.84, H 5.82, N 7.40.

Gef. » 70.19, » 5.96, » 7.87.

Goldschmiedt¹⁾ hat einen Körper gleicher Zusammensetzung beim Abbau des Papaverins erhalten, aus dessen Oxydationsprodukten er schloß, daß ein Isochinolinderivat jener Konstitution vorliege. Da wir nicht zweifeln, daß er mit dem von uns dargestellten Dimethoxyisochinolin identisch ist, so war hier zum ersten Male auf synthetischem Wege bewiesen, daß das Papaverin in der Tat als Derivat des Isochinolins zu betrachten ist. Allerdings beschreibt Goldschmiedt die Base als ein mit der Zeit grünlich werdendes gelbes Öl, während wir den Körper durch Krystallisation aus Äther in Form großer, derber Säulen vom Schmp. 93—94° erhalten konnten. Offenbar hat er denselben nur in kleiner Menge und nicht rein in Händen gehabt. In der Tat kann das nicht ganz reine Dimethoxyisochinolin lange flüssig bleiben, namentlich wenn das Erstarren nicht durch Einimpfen eines Krystalls angeregt wird. Der Körper ist in Äther selbst in der Hitze nicht gerade leicht löslich, sehr leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser.

Wir schließen auf Identität vor allem im Hinblick auf die Eigenschaften und Zusammensetzung des Chlorhydrats. Das salzsaure Salz der synthetisch dargestellten Base entsprach in bezug auf Aussehen und Löslichkeit ganz der von Goldschmiedt gegebenen Cha-

¹⁾ Goldschmiedt, Wiener Monatsh. 7, 492 [1887]; 8, 524 [1888].

rakteristik. Es besaß lufttrocken, seinen Angaben entsprechend, 3 Mol. Krystallwasser.

0.1639 g Sbst.: 0.0313 g H₂O. — 0.2214 g Sbst.: 0.0424 g H₂O (110)^o.

C₁₁H₁₂O₂NCl + 3 H₂O. Ber. H₂O 19.32. Gef. H₂O 19.09, 19.15.

0.1843 g Sbst.: 0.1166 g AgCl.

C₁₁H₁₂O₂NCl. Ber. Cl 15.74. Gef. Cl 15.64.

Leider hat er den Schmelzpunkt des Salzes nicht festgestellt. Es schmilzt wasserfrei bei 208—210^o unter Zersetzung und schäumt bei wenig höherer Temperatur auf.

Außerdem besitzt auch das Pikrat den von Goldschmiedt angegebenen Schmelzpunkt 218—220^o. Die übrigen, von ihm beschriebenen Salze sind weniger für die Identifizierung geeignet.

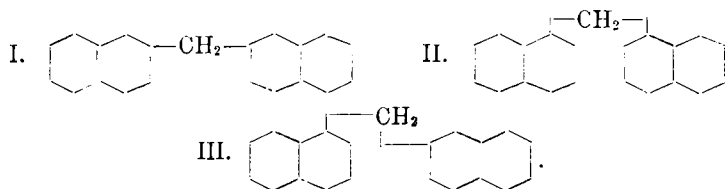
Wir haben auch bereits Versuche zur Einführung des Veratrylrestes in jenes Dimethoxyisochinolin ausgeführt. Indessen ist die Untersuchung noch nicht so weit gediehen, daß uns eine Veröffentlichung bereits jetzt angebracht erschiene.

350. Julius Schmidlin und Paul Massini: Untersuchungen in der Dinaphthyl-methan-Reihe.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 3. Juni 1909.)

Unsere Kenntnisse über Dinaphthylmethan und dessen Derivate weisen noch zahlreiche Lücken auf. Selbst bei den drei möglichen Stammkohlenwasserstoffen ist die Formulierung noch eine unsichere. Nur für das β,β -Dinaphthyl-methan¹⁾ (Schmp. 92^o, Formel I) steht die Struktur fest, während man zurzeit noch nicht weiß, wie die zwei außerdem existierenden, isomeren Dinaphthyl-methane (Schmp. 100^o²⁾ und 137^o³⁾) auf die beiden übrig bleibenden Formeln des α,α -Dinaphthylmethans (II) und α,β -Dinaphthylmethans (III) zu verteilen sind.



¹⁾ Richter, diese Berichte **13**, 1728 [1880].

²⁾ Grabowski, diese Berichte **7**, 1605 [1874].

³⁾ Claus und Ruppel, Journ. für prakt. Chem. [2] **41**, 53 [1890].