

Goldsalz: Durch Zusammengeben einer salzsauren Lösung des 3-Amino-6-phenylpyridins mit überschüssiger 10-proz. Goldchlorid-Lösung bei 80°. Aus 10-proz. Salzsäure schöne, rotbraune Nadeln, Schmp. 169° (unt. Zers.).

17.464 mg Sbst.: 6.665 mg Au. — $C_{11}H_{10}N_2$, HAuCl₄. Ber. Au 38.66. Gef. Au 38.16.

3-Acetamino-6-phenyl-pyridin: Aus der freien Base durch Zugabe von Acetylchlorid, Zersetzen des überschüssigen Chlorids mit Eiswasser und Alkalisieren mit Natronlauge. Umkrystallisieren aus Wasser-Alkohol: Farblose Nadeln, Schmp. 148–149°; schwer löslich in Wasser und verd. Laugen, leicht löslich in Alkohol und verd. Säuren.

7.940 mg Sbst.: 0.960 ccm N (26°, 767 mm). — $C_{13}H_{12}ON_2$. Ber. N 13.20. Gef. N 13.62.

3-Benzoylamino-6-phenyl-pyridin (IIIa): Zu 0.3 g 3-Amino-6-phenyl-pyridin wurde bis zum Aufhören der lebhaften Reaktion Benzoylchlorid hinzugetropft. Dann wurde mit Wasser $\frac{1}{2}$ Stde. auf 100° gehalten und heiß abgenutscht: die aus dem überschüssigen Säurechlorid gebildete Benzoesäure ging in das Filtrat, das schwer lösliche Produkt blieb auf dem Filter. Es wurde bis zum Ausbleiben der Chlor-Reaktion mit verd. Soda-lösung verrieben und aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert: Farblose, feine Krystalle; Schmp. 201°; schwer löslich in Wasser, verd. Säuren und Laugen, mäßig löslich in Alkohol. Anilid-Reaktion negativ.

5.430 mg Sbst.: 15.750 mg CO₂, 2.500 mg H₂O. — 7.460 mg Sbst.: 21.680 mg CO₂, 3.570 mg H₂O. — 3.650 mg Sbst.: 0.33 ccm N (26°, 767 mm).

$C_{18}H_{13}ON_2$. Ber. C 78.80, H 5.15, N 10.21.
Gef. „ 79.12, 79.25, „ 5.15, 5.36, „ 10.21.

Versuche zur Bildung innerer Komplexsalze.

Weder das α - noch das β -Oxim gab in alkohol.-wäßriger Lösung Färbungen oder Niederschläge auf Zusatz der wäßrigen Lösungen von Kobalt-, Nickel- und Eisensalzen¹⁾. Auch als 0.5 g Oxim-Gemisch in alkohol.-wäßriger Lösung 1 Stde. mit frisch gefälltem Kupferoxyd gekocht wurden²⁾, fiel aus der heiß vom CuO abfiltrierten, farblosen Lösung unverändertes Oxim-Gemisch wieder aus.

168. A. Orechhoff und N. Proskurnina: Über die Alkaloide von *Salsola Richteri*, II. Mitteil.: Die Konstitution des Salsolins.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Chemisch-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau.
(Eingegangen am 7. April 1934.)

Vor etwa einem Jahr haben wir über die Isolierung eines neuen Alkaloids, $C_{11}H_{15}NO_2$, aus der Chenopodiacee *Salsola Richteri* berichtet, dem wir den Namen Salsolin gaben. Es handelt sich um eine sekundäre Base, die eine Methoxyl- und eine phenolische Hydroxylgruppe enthält, so daß die Formel in $C_{10}H_{10}(CH_3O)(OH)(NH)$ aufgelöst werden kann.

Vergleicht man diese mit den Formeln der in verschiedenen Anhalonium-Arten von Lewin²⁾, Heffter³⁾ u. a. entdeckten und von E. Späth⁴⁾ in einer Reihe schöner Arbeiten völlig aufgeklärten Alkaloide Anhalonin,

¹⁾ Orechhoff u. Proskurnina, B. **66**, 841 [1933].

²⁾ Lewin, Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **24**, 41 [1888], **34**, 374 [1894].

³⁾ Heffter, B. **27**, 2975 [1894], **29**, 216 [1896], **34**, 82 [1901], **40**, 385 [1907].

⁴⁾ E. Späth, Monatsh. Chem. **40**, 129 [1919], **42**, 97, 263 [1921], **43**, 93, 477 [1922],

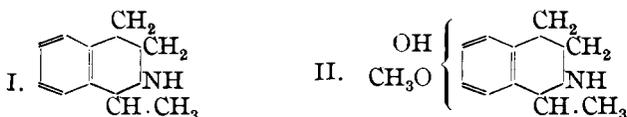
Anhalonidin, Pellotin und Lophophorin, so ist eine große Ähnlichkeit unverkennbar:

Anhalonidin,	$(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{OH})(\text{NH})\text{C}_{10}\text{H}_9$,
Pellotin,	$(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{OH})(\text{N}\cdot\text{CH}_3)\text{C}_{10}\text{H}_9$,
Anhalonin,	$(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_2\text{O}_2)(\text{NH})\text{C}_{10}\text{H}_9$,
Lophophorin,	$(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_2\text{O}_2)(\text{N}\cdot\text{CH}_3)\text{C}_{10}\text{H}_9$.

Besonders auffallend ist die große Ähnlichkeit, die zwischen den Formeln des Salsolins und des von Heyl⁵⁾ aus *Carnegia gigantea* isolierten und von E. Späth⁶⁾ aufgeklärten Alkaloids Carnegin besteht:

Carnegin,	$(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{N}\cdot\text{CH}_3)\text{C}_{10}\text{H}_{10}$,
Salsolin,	$(\text{CH}_3\text{O})(\text{OH})(\text{NH})\text{C}_{10}\text{H}_{10}$.

Alle diese Basen enthalten den Kern $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ bzw. C_{10}H_9 ; dies läßt den Gedanken an eine mögliche strukturelle Verwandtschaft zwischen dem Salsolin und den Kakteen-Alkaloiden aufkommen. Nun sind letztere bekanntlich Derivate des 1-Methyl-tetrahydro-isochinolins (I), die in der Benzol-Hälfte des Moleküls Methoxyl-, Hydroxyl- und Methylendioxygruppen tragen. Bestände nun nämlich eine solche Beziehung des Salsolins zu diesen Körpern, so wäre es als ein Oxy-methoxy-1-methyl-tetrahydro-isochinolin (II) aufzufassen.



Zur Prüfung dieser Annahme haben wir das Salsolin zunächst an der phenolischen Hydroxylgruppe mit Diazo-methan methyliert und das so erhaltene *O*-Methyl-salsolin dem Hofmannschen Abbau unterworfen. Hervorgehoben sei, daß bei der Methylierung, selbst mit einem großen Überschuß an Diazo-methan (5.5 Molen), der sekundäre Stickstoff fast gar nicht angegriffen wird und nur das *O*-Methyl-salsolin (in einer Rein-ausbeute von 75 % d. Th.) entsteht. Behandelt man aber letzteres mit Jodmethyl, so wird es direkt bis zum quartären Jodmethylat des *O,N,N*-Trimethyl-salsolins, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}(\text{OCH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$, methyliert⁷⁾. Dieses spaltet sich bei der Behandlung mit methylalkohol. Kali leicht zum *des-O,N,N*-Trimethyl-salsolin, $\text{C}_{10}\text{H}_9(\text{OCH}_3)_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, auf. Letzteres, ein öliges Körper, von dem keine kristallisierten Salze zu erhalten waren, gibt mit Jodmethyl ein sehr unscharf schmelzendes Jodmethylat und stellt höchstwahrscheinlich ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen Isomeren (IV und V) dar, die dadurch entstehen, daß der hydrierte Ring beim Abbau an zwei verschiedenen Stellen geöffnet wird. Da aber dieser Umstand für den weiteren Verlauf der Spaltung belanglos ist, wurde das Jodmethylat-Gemisch direkt weiter nach Hofmann abgebaut. Sowohl mit methylalkohol. Kali, als

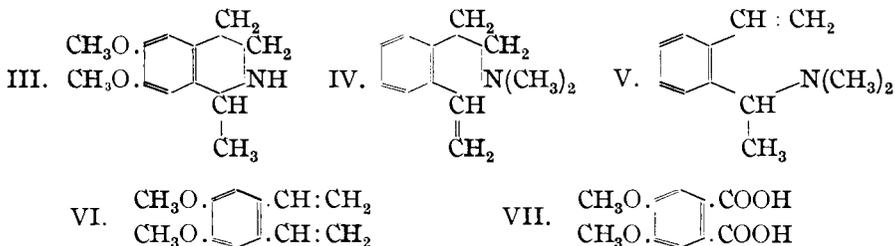
⁵⁾ Heyl, Arch. Pharmaz. **266**, 668 [1928].

⁶⁾ E. Späth, B. **62**, 1021, 2242 [1929].

⁷⁾ Dasselbe Jodmethylat kann noch einfacher durch energische Methylierung des Salsolins selbst mit Dimethylsulfat (+ Alkali) und Ausfällen mit Jodkalium erhalten werden.

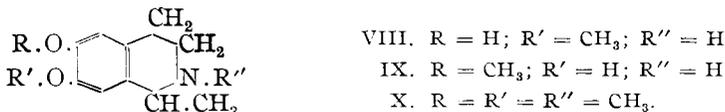
auch mit Silberoxyd erfolgt die Reaktion leicht und glatt, wobei der Stickstoff als Trimethylamin abgespalten wird und ein schön krystallisierter, stickstoff-freier Körper $C_{12}H_{10}O_2$ resultiert.

Dieser leichte und glatte Verlauf des Hofmannschen Abbaues ist bekanntlich für solche Tetrahydro-isochinolin-Derivate charakteristisch, die in 1-Stellung ein Methyl (oder eine andere Alkylgruppe) tragen, da durch diese Substitution die strukturellen Vorbedingungen für das Zustandekommen dieser Reaktion (Vorhandensein von zwei wasserstoff-tragenden Kohlenstoffatome in β -Stellung zum Stickstoff) erfüllt sind. Damit war unsere ursprüngliche Annahme über die Struktur des Salsolins in hohem Grade wahrscheinlich geworden, wobei aber die Stellung der Substituenten vorläufig noch unbestimmt blieb. Die Oxydation des stickstoff-freien Spaltungsproduktes brachte die fast völlige Klärung der Frage; dabei wurde nämlich Metahemipinsäure (VII: durch ihr bei 233° schmelzendes Äthylimid identifiziert) erhalten, so daß dem *O*-Methyl-salsolin sicher die Formel III zukommen muß. Das stickstoff-freie Spaltungsprodukt stellt das 3,4-Dimethoxy-1,2-divinyl-benzol (VI) dar.



Für das Salsolin selbst kommen dann nur noch die Formeln VIII und IX in Betracht.

Für das Carnegin hat E. Späth⁶⁾ durch Synthese die Formel X bewiesen, die sich von derjenigen des Salsolins nur dadurch unterscheidet, daß in ihr auch der Stickstoff methyliert ist.



Um unsere Beweisführung auch von dieser Seite zu ergänzen, haben wir das *O*-Methyl-salsolin mit Formaldehyd und Ameisensäure am Stickstoff methyliert, wobei, mit guter Ausbeute, eine ölige Base erhalten wurde, die ein bei $207-208^{\circ}$ schmelzendes Chlorhydrat und ein sich bei $207-208^{\circ}$ verflüssigendes Pikrat gab, während Späth für die Salze des Carnegins $210-211^{\circ}$ bzw. $212-213^{\circ}$ (im Vakuum-Röhrchen) angibt. Andererseits muß das von uns durch durchgreifende Methylierung des Salsolins erhaltene Jodmethylat offenbar mit dem Carnegin-Jodmethylat identisch sein. Späth gibt für diesen Körper den Schmp. $210-211^{\circ}$ (im Vakuum-Röhrchen) an, während wir $206-208^{\circ}$ im offenen Röhrchen finden. Diese kleinen Unterschiede dürften durch die etwas abweichende Art der Be-

stimmung, sowie durch verschieden rasches Erhitzen bedingt sein. An der Identität des *O,N*-Dimethyl-salsolins mit dem Carnegin ist also kaum zu zweifeln, wodurch die Formel III eine neue Stütze erhält.

Die Konstitution des Salsolins ist somit im wesentlichen als aufgeklärt zu betrachten. Die Wahl zwischen den Formeln VIII und IX, die sich nur durch die gegenseitige Lage der Hydroxyl- und der Methoxylgruppe unterscheiden, wird sich am einfachsten wohl durch Synthese erbringen lassen.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß das Salsolin, obwohl es ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, in der Pflanze in optisch-inaktiver Form vorkommt, worin es sich ebenfalls an das Carnegin anschließt.

Vom pflanzenchemischen Standpunkt aus ist es gewiß von großem Interesse, daß zwei so verschiedene Pflanzen wie die Cactacee *Carnegiea gigantea* und die Chenopodiacee *Salsola Richteri* zwei so ähnlich gebaute Alkaloide erzeugen.

Schließlich sei erwähnt, daß es uns gelungen ist, durch Ersatz des Alkohols durch Äthylenchlorid bei der Extraktion die Ausbeute an dem Alkaloid auf mehr als das Doppelte zu steigern.

Mit der Untersuchung von zwei weiteren *Salsola*-Arten, nämlich *Salsola subaphylla* und *Salsola Paleckiana* (beide aus Mittel-Asien), sind wir zurzeit beschäftigt.

Beschreibung der Versuche.

Extraktion des Salsolins.

50 kg feingemahlenes Kraut wurden mit 25 kg 25-proz. Ammoniak gut durchfeuchtet und mit Äthylenchlorid bis zur Erschöpfung perkoliert. Der Auszug wurde mit 40 l 10-proz. Salzsäure ausgeschüttelt, die saure Lösung filtriert, mit Pottaschegesättigt und mit Chloroform erschöpfend ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb das Roh-Salsolin in Form einer dicken Masse, die beim Verreiben mit Aceton, Absaugen und Nachwaschen mit wenig Aceton ein hellgelbes Krystallpulver lieferte. Ausbeute 163 g (= 0.326 % des Pflanzen-Materials). Die weitere Reinigung erfolgte über das Chlorhydrat nach der früher angegebenen Vorschrift.

Methylierung des Salsolins mit Diazo-methan: *O*-Methyl-salsolin.

3 g Salsolin werden in 100 ccm absol. Methanol suspendiert, mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung (aus 13 g Nitroso-methylurethan) versetzt und unter zeitweisem Schütteln bei 15–20° stehen gelassen. Nach 5–6 Stdn. ist alles Salsolin in Lösung gegangen. Nach 24 Stdn. wird auf dem Wasserbade abdestilliert und die zurückbleibende, dickölige Masse durch Zugabe von alkohol. Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt. Der Alkohol wird im Vakuum verdampft und der Rückstand mit Aceton verrieben, wobei er sich in ein farbloses Krystallpulver verwandelt. Nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol und Trocknen bei 105° erhält man das Chlorhydrat in Form von sehr kleinen, farblosen Kryställchen vom Schmp. 193–195°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser und Chloroform, sehr schwer in Aceton. Ausbeute 2.7 g (= 73 % d. Th.).

0.3512 g Subst. (luft-trocken) verloren bei 105° 0.0432 g.

$C_{12}H_{17}NO_2 \cdot HCl + 2H_2O$. Ber. H_2O 12.88. Gef. H_2O 12.30.

0.3078 g Subst. (bei 105° getr.): 12.40 ccm n_{10}^20 - $AgNO_3$.

$C_{12}H_{17}NO_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 14.58. Gef. Cl 14.29.

Zur Darstellung des freien *O*-Methyl-salsolins wird das Chlorhydrat in Wasser gelöst und mit 20-proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht, wobei sich die Base in öligen Tröpfchen ausscheidet, die in Äther aufgenommen werden. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein dickes Öl, das beim Anreiben mit Essigester krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus heißem Essigester erhält man das *O*-Methyl-salsolin in Form eines farblosen Krystallpulvers vom Schmp. 117—119°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Äther, schwerer in Essigester, sehr schwer in Wasser; unlöslich in Alkalien.

3.8886, 3.4754 mg Sbst.: 0.231 ccm N (14°, 759 mm), 0.205 ccm N (15°, 759 mm).
 $C_{12}H_{17}NO_2$. Ber. N 7.76. Gef. N 6.98, 6.89.

N-Benzoyl-*O*-methyl-salsolin: 0.1 g *O*-Methyl-salsolin wird in 2 ccm Wasser gelöst und mit 0.1 g Benzoylchlorid und 3 ccm 10-proz. Natronlauge versetzt. Beim Schütteln scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, der beim Reiben krystallinisch wird. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man ein farbloses Krystallpulver vom Schmp. 125—126°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser.

3.3676 mg Sbst.: 0.135 ccm N (16°, 760 mm).
 $C_{19}H_{21}NO_3$. Ber. N 4.50. Gef. N 4.67.

Methylierung des *O*-Methyl-salsolins mit Jodmethyl: Jodmethylat des *O, N*-Dimethyl-salsolins.

5 g *O*-Methyl-salsolin werden in 50 ccm Methanol gelöst, mit 5 g Jodmethyl versetzt und 30 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abtreiben des Alkohols (zum Schluß im Vakuum) verreibt man den Rückstand mit Aceton, saugt das farblose Krystallpulver ab und wäscht mit etwas Aceton nach. Ausbeute: 4.6 g. Nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol und Trocknen im Vakuum zeigt das Jodmethylat den Schmp. 206—208°, der sich bei weiterem Umlösen nicht mehr ändert. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol und Chloroform.

0.2297 g Sbst. (vakuum-trocken): 6.30 ccm n_{10}^20 -AgNO₃.
 $C_{14}H_{22}NO_2J$. Ber. J 34.97. Gef. J 34.81.

Methylierung des Salsolins mit Dimethylsulfat: 2 g Salsolin-Chlorhydrat werden in 10 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und, unter Schütteln und Kühlen, allmählich mit 2 g Dimethylsulfat versetzt. Nach 1-stdg. Schütteln auf der Maschine gibt man 1.2 g festes Jodkalium hinzu, wobei sich das Jodmethylat als schwach gelblicher Niederschlag ausscheidet. Nach Umlösen aus Alkohol Schmp. 199—200°. Ausbeute 3.2 g (= 85 % d. Th.).

Hofmannscher Abbau des *O, N*-Dimethyl-salsolins: 12 g *O, N*-Dimethyl-salsolin-Jodmethylat werden mit einer Lösung von 30 g Kali in 120 ccm Methanol versetzt und 9 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht. Der Alkohol wird nun vollständig abdestilliert (zum Schluß im Vakuum) und der Rückstand mit Äther erschöpfend ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das Gemisch der isomeren *des*-Trimethyl-salsoline als farbloses, dickes Öl, in einer Ausbeute von 5.5 g (= 71 % d. Th.). Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform. Krystallisierte Salze darzustellen, gelang nicht. Das Öl geht bei 153—155° (15 mm) farblos über und ist beim Aufbewahren

im Vakuum völlig beständig. Permanganat wird in schwefelsaurer Lösung momentan entfärbt.

o.1376, o.1996 g Sbst.: o.3603, o.5244 g CO₂, o.1101, o.1591 g H₂O. — 3.909, 4.181 mg Sbst.: o.208 ccm N (21°, 750 mm), o.221 ccm N (20°, 740 mm).

C₁₄H₂₁NO₂. Ber. C 71.48, H 8.92, N 5.95.

Gef. „ 71.41, 71.65, „ 8.95, 8.92, „ 5.99, 5.95.

Jodmethylat: 2.3 g des Gemisches der *des*-Basen werden in 5 ccm Methanol gelöst, mit 2.3 g Jodmethyl versetzt und auf dem Wasserbade 15 Min. gekocht. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand mit Aceton verrieben, das entstandene Krystallpulver abgesaugt und mit etwas Aceton nachgewaschen. Man erhält 3.2 g eines farblosen, feinkrystallinischen Körpers, der gegen 158° zu erweichen beginnt und bis 235° ganz allmählich zerfließt. Durch Krystallisation aus Alkohol gelang es nicht, eine schärfer schmelzende Fraktion zu erhalten.

Abbau zum 3.4-Dimethoxy-1.2-divinyl-benzol.

a) Mit methylalkohol. Kali: 3.7 g des obigen Jodmethylat-Gemisches (Schmp. 158—235°) werden mit einer Lösung von 18 g Kali in 74 ccm Methanol unter Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht, wobei rasch lebhaft Trimethylamin-Entwicklung einsetzt. Nach 11-stdg. Kochen wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand im Kolben erschöpfend mit Äther ausgekocht. Beim Stehen über Nacht fällt aus den abgegossenen ätherischen Lösungen in kleiner Menge ein flockiger, in organischen Mitteln unlöslicher Körper aus (polymeres Dimethoxy-divinyl-benzol), von dem abfiltriert wird. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt eine halbflüssige Masse zurück (1.2 g), die mit 5-proz. Salzsäure behandelt wird, wobei ein Teil in Lösung geht und 0.5 g eines festen, krystallinischen Körpers zurückbleiben. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Petroläther (Sdp. 60—90°) umkrystallisiert. Man erhält so das Dimethoxy-divinyl-benzol in farblosen Nadelchen, die bei 37—39° schmelzen und in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. In Wasser ist der Körper unlöslich. Mit Wasserdampf verflüchtigt er sich sehr leicht.

o.0881, o.1300 g Sbst.: o.2427, o.3578 g CO₂, o.0455, o.0820 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₂. Ber. C 75.78, H 7.36.

Gef. „ 75.10, 75.04, „ 7.04, 7.09.

Beim Stehen im Vakuum-Exsiccator tritt ziemlich rasch Polymerisation ein: nach 1-tägigem Stehen hat der Körper seine Äther-Löslichkeit bereits zum Teil verloren und hinterläßt beim Behandeln damit einen unlöslichen, hochschmelzenden Rückstand. Nach etwa 10 Tagen verwandelt sich die krystallinische Substanz vollständig in eine feste, weiße Masse, die in den üblichen Mitteln so gut wie unlöslich ist und bei 250° noch nicht schmilzt.

b) Mit Silberoxyd: 3.22 g des obigen Jodmethylat-Gemisches werden feingepulvert in 200 ccm Wasser suspendiert und mit frischgefälltem Silberhydroxyd (aus 4 g Silbernitrat) versetzt. Die Reaktion tritt sehr rasch ein und ist nach 20—30 Min. langem Schütteln beendet. Die vom Niederschlag abgesaugte Lösung wird im Vakuum (bei 50—60° Badtemperatur) eingedampft, wobei noch keine Abspaltung von Trimethylamin zu bemerken ist. Zum Schluß wird die Badtemperatur auf 100° gesteigert, wobei starke Trimethylamin-Entwicklung eintritt, sich ein Teil des stickstoff-

freien Spaltungsproduktes mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und im Kühler krystallinisch absetzt. Der halbflüssige Kolben-Rückstand wird mehrmals mit Äther ausgekocht. Die abgegossenen ätherischen Lösungen hinterlassen beim Abdestillieren 0.66 g Dimethoxy-divinyl-benzol, das nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 37–39° schmilzt.

Oxydation des 3,4-Dimethoxy-1,2-divinyl-benzols.

5.5 g Dimethoxy-divinyl-benzol werden in 550 ccm Aceton gelöst und, unter Kühlung mit kaltem Wasser, im Laufe von 1½ Stdn. allmählich mit 23.8 g feingepulvertem Permanganat versetzt. Anfangs erfolgt die Entfärbung sehr rasch, verlangsamt sich aber gegen Ende beträchtlich. Man läßt noch 1½–2 Stdn. bei 15–20° stehen, wobei vollständige Entfärbung eintritt, saugt den Mangan-Schlamm ab und zieht ihn 2-mal mit je 50 ccm Wasser aus. Die wäßrigen Auszüge werden im Vakuum zur Trockne gedampft und der braune Rückstand mit 10-proz. Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion auf Lackmus versetzt. Das dabei ausfallende saure Salz wird abgesaugt, mit Aceton gewaschen, mit überschüssiger Salzsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende feste Säure wird durch Umlösen aus heißem Wasser mit Tierkohle farblos erhalten. Schmp. 177–183°.

0.5 g der Säure wurden mit einer Lösung von 1 g Äthylamin in 3 ccm Alkohol versetzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand 2 Stdn. auf 180° erhitzt. Das in einer Menge von 0.3 g erhaltene Äthylimid wurde durch Umlösen aus heißem Alkohol, worin es schwerlöslich ist, gereinigt und so als schwach gelbliches Krystallpulver vom Schmp. 229–230° erhalten. Mischprobe mit reinem Methemipinsäure-äthylimid 231–232°.

Methylierung des *O*-Methyl-salsolins mit Formaldehyd: *O,N*-Dimethyl-salsolin.

4.5 g *O*-Methyl-salsolin werden mit 2 g 40-proz. Formaldehyd und 1.1 g Ameisensäure versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Es tritt lebhaftere Reaktion unter starker Gasentwicklung ein, die nach 2 Stdn. zu Ende ist. Die erkaltete Lösung wird mit 10-proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht und mehrmals ausgeäthert. Die mit Pottasche getrocknete Äther-Lösung hinterläßt beim Abdestillieren 3.7 g eines hellgelben Öles, das mit alkohol. Salzsäure versetzt wird, wobei das Chlorhydrat sofort krystallinisch ausfällt. Durch 2-maliges Umlösen aus heißem Alkohol erhält man es in farblosen Nadeln vom Schmp. 207–208° (im offenen Röhrchen).

Das Pikrat des *O,N*-Dimethyl-salsolins fällt beim Vermischen der alkohol. Lösung der freien Base mit einer ebensolchen Lösung von Pikrinsäure in gelben Kryställchen aus. Beim Umlösen aus Alkohol erhält man es in kleinen, gelben Nadelchen vom Schmp. 208–209° (im offenen Röhrchen).