

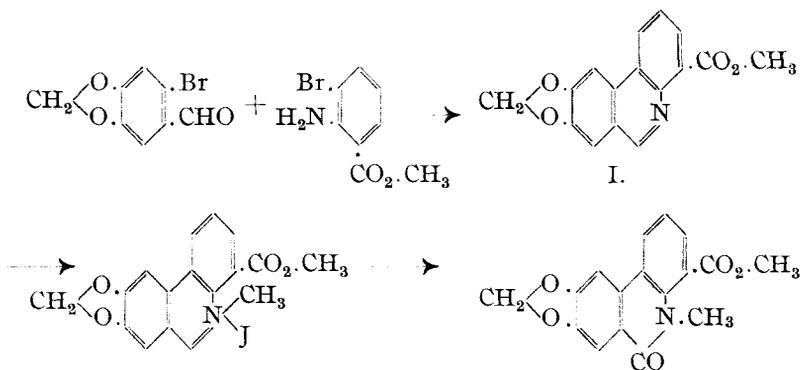
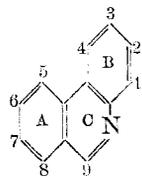
## 194. Heisaburo Kondo und Shojiro Uyeo: Über die Konstitution des Lycorins (X. Mittel. über Lycoris-Alkaloide).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 7. April 1937.)

In der IX. Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir festgestellt, daß das Grundskelett des Lycorins ein kondensiertes tetracyclisches Ringsystem mit einem hydrierten Phenanthridin-Kern ist, indem wir das Lycorin-anhydromethin in 6.7-Methyldioxy-*N*-methyl-phenanthridon-monocarbonsäure übergeführt haben. Die Stellung der Carboxyl-Gruppe in dieser Substanz ist für die Ermittlung der Verknüpfungsart des vierten Ringes des Alkaloides von wesentlicher Bedeutung, weil der vierte Ring zwischen dem Stickstoff und dem Carboxyl-Kohlenstoff gebildet sein muß. Die Carboxyl-Gruppe kann weder am Ring A noch am Ring C des Phenanthridin-Gerüsts direkt haften, weil die Säure sich vom Phenanthridon ableitet und bei der Oxydation des Lycorins keine Methyldioxy-hemimellitsäure, sondern Hydrastsäure erhalten wurde<sup>1)</sup>. Die Modellversuche und einige andere Gründe weisen darauf hin, daß die wahrscheinlichste Stellung der Carboxyl-Gruppe diejenige am C<sub>1</sub>-Atom des Ringes B ist.

Die Versuche, die Abbau-Säure mit der synthetischen 6.7-Methyldioxy-phenanthridon-carbonsäure-(1) zu vergleichen, wurden durch eine unerwartete Schwierigkeit verhindert. 6.7-Methyldioxy-phenanthridin-carbonsäure-(1)-methylester (I), der nach der von uns früher beschriebenen Methode<sup>1)</sup> durch Erhitzen von 6-Brom-piperonal und 3-Brom-2-amino-benzoesäure-methylester mit Kupferpulver auf 200° dargestellt wurde, zeigte eine außerordentliche Reaktionsträgheit gegen Jodmethyl bzw. Dimethylsulfat, so daß wir ihn nicht über sein Jodmethylat bzw. Methosulfat zum entsprechenden Phenanthridon-Derivat oxydieren konnten.



Außerdem ist der Phenanthridin-carbonsäure-ester kein leicht zugänglicher Stoff; wegen der geringen Ausbeute beim Phenanthridin-Ringschluß und wegen der schweren Zugänglichkeit von 3-Brom-2-amino-benzoesäure mußten wir die Versuche in dieser Richtung einstellen.

Wir wollten nun das Lycorin in das Alkyl-phenanthridin überführen und aus der Stellung der Alkylgruppe die Konstitution des vierten Ringes

<sup>1)</sup> B. 68, 1756 [1935].

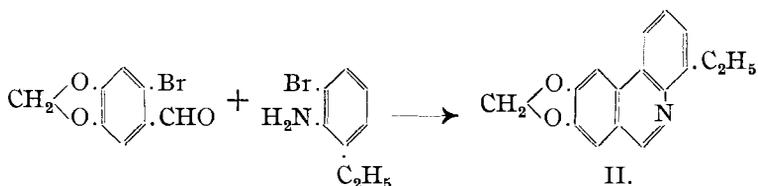
aufklären. Zu diesem Zweck haben wir zuerst Lycorin-anhydro-methin zum Dihydro-Derivat (Schmp. 87.5°) katalytisch reduziert und dieses der Zinkstaubdestillation unterworfen.

Das basische Destillationsprodukt wurde durch Fraktionierung in zwei Teile getrennt. Aus dem niedriger siedenden Anteil wurden durch fraktionierte Krystallisation der Salze zwei wohldefinierte Verbindungen isoliert. Beide fanden sich in fast gleicher Menge und konnten auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Pikrate in Essigester voneinander getrennt werden.

Das schwerer lösliche Pikrat vom Schmp. 245° besitzt die Zusammensetzung  $C_{13}H_9N \cdot C_8H_3O_7N_3$ ; die daraus frei gemachte Base schmolz bei 104°. Diese Eigenschaften stimmen mit denen des Phenanthridins gut überein; die Identität mit diesem wurde durch die Mischprobe nachgewiesen.

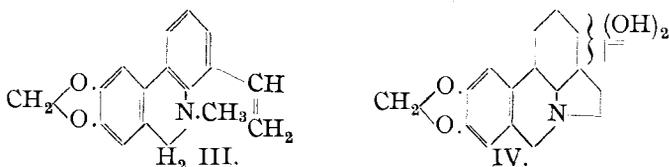
Das leichter lösliche Pikrat schmolz bei 219°, das Styphnat derselben Base zersetzte sich bei 248°. Der direkte Vergleich der beiden Salze mit denen des 1-Methyl-phenanthridins, welches inzwischen H. Kondo und S. Ishiwata<sup>2)</sup> im Laufe ihrer Untersuchung über ein anderes Lycoris-Alkaloid synthetisch dargestellt haben, legte die Identität beider Stoffe dar.

Aus dem höher siedenden Anteil wurden rhombische Krystalle vom Schmp. 142° isoliert. Die Verbindung besaß die Zusammensetzung  $C_{16}H_{13}O_2N$ ; sie bildete ein prismatisches Pikrat vom Schmp. 257° (Zers.) und gab deutlich die Gaebelsche Methylendioxy-Reaktion. Sie erwies sich als identisch mit 1-Äthyl-6.7-methylendioxy-phenanthridin (II), das aus 6-Brom-piperonal und 3-Brom-2-amino-1-äthyl-benzol in analoger Weise<sup>1)</sup> wie der oben beschriebene Methylendioxy-phenanthridin-carbonsäure-ester synthetisch dargestellt wurde:



Mit der Isolierung der oben beschriebenen Verbindungen haben wir die Stellung der Phenanthridin-Seitenkette im Lycorin-anhydro-methin endgültig bewiesen; eine Umlagerung der Seitenkette bei der Zinkstaubdestillation ist kaum denkbar, weil die Entstehung von 6.7-Methylendioxy-1-äthyl-phenanthridin aus der Dihydro-methin-Base unter Abspaltung von nur einem  $CH_4$  vor sich gegangen ist.

Die Anhydromethin-Base besitzt also die Formel III. Dem Lycorin selbst kann man die Teilformel IV zuerteilen, wenn man bei der Bildung der Anhydro-methin-Base keine Umlagerung annimmt.



<sup>2)</sup> Noch unveröffentlichte Arbeit.

Für manche Fälle besteht aber die Möglichkeit einer Retropinakolin-Umlagerung bei einer derartigen Dehydratation. Diese Umlagerung ist aber hier kaum möglich, weil die einzige dabei denkbare Verknüpfungsart des vierten Hetero-Ringes einen viergliedrigen Ring zwischen dem Stickstoff und dem C<sub>1</sub><sup>3)</sup> benachbarten quartären C-Atom bilden müßte, welcher nur unter starker Spannung entstehen könnte.

### Beschreibung der Versuche.

#### 6.7 - Methylendioxy - phenanthridin - carbonsäure - (I) - methyl-ester.

3-Brom-2-amino-benzoesäure-methylester: Die nach der Vorschrift von Friedländer, Brucker und Deutsch<sup>4)</sup> aus 3-Brom-benzoesäure in etwa 4-proz. Ausbeute dargestellte 3-Brom-2-nitro-benzoesäure (Schmp. 250<sup>0</sup>) wurde mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung zur Aminosäure (Schmp. 173<sup>0</sup>) reduziert und diese mit Diazomethan verestert. Der Methylester krystallisiert aus Petroläther in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 46—47<sup>0</sup> und löst sich nicht in verd. Mineralsäuren.

6.7 - Methylendioxy - phenanthridin - carbonsäure - (I) - methyl-ester (I): Bei einem Vorversuch erkannten wir, daß 6-Brom-piperonal und 3-Brom-2-amino-benzoesäure-methylester nicht die Fähigkeit besitzen, sich beim Erhitzen auf 100<sup>0</sup> zu einer Schiffschen Base zu vereinigen<sup>5)</sup>. Zur Synthese wurde ein Gemisch aus 1 g Aldehyd, 1 g Ester und 1 g Kupferpulver in einem Kölbchen unter öfterem Umrühren 1 Stde. im Metallbade auf 200<sup>0</sup> erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt erschöpfend mit Chloroform extrahiert, der Chloroform-Auszug destilliert und das zurückgebliebene Harz 3-mal mit je 40 ccm 3-proz. Salzsäure behandelt. Die gelbe Salzsäure-Lösung wurde 2-mal mit Äther gewaschen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther geschüttelt. Die Äther-Schicht wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und verdampft und der bald erstarrende Rückstand mit etwas Äther versetzt und abfiltriert.

Aus Äther wurden prismatische, stark lichtbrechende Krystalle vom Schmp. 149—151<sup>0</sup> erhalten. Ausb. 27 mg.

3.622 mg Sbst.: 9.134 mg CO<sub>2</sub>, 1.384 mg H<sub>2</sub>O. — 3.610 mg Sbst.: 2.89 mg AgJ.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N (281.1). Ber. C 68.31, H 3.94, OCH<sub>3</sub> 11.07.

Gef. „ 68.78, „ 4.27, „ 10.58.

Einwirkung von Methyljodid bzw. Dimethylsulfat auf den obigen Ester: Zur Bereitung des Jodmethyldates wurde der Ester im Bombenrohr mit Jodmethyl und Methanol 2 Stdn. auf 100<sup>0</sup> oder mit Jodmethyl allein 2 Stdn. auf 120<sup>0</sup> erhitzt, wobei über 290<sup>0</sup> schmelzende Nadeln erhalten wurden. Diese wurden in heißem Wasser gelöst, vorsichtig mit Soda alkalisch gemacht und die ausgeschiedene Base mit Äther aufgenommen. Die beim Abdampfen

<sup>3)</sup> Das C<sub>1</sub>-Atom müßte dabei eine Hydroxyl-Gruppe tragen.

<sup>4)</sup> A. 388, 33 [1912]; vergl. auch Hübner, Ohly u. Philipp, A. 143, 234 [1867]; Hübner, A. 222, 101 [1884].

<sup>5)</sup> Das gleiche gilt, wie wir nachher fanden, auch für 6-Brom-piperonal + 4-Brom-3-amino-benzoesäure-ester, 6-Brom-piperonal + 3-Brom-2-amino-äthyl-benzol und *o*-Brom-benzaldehyd + 3-Brom-2-amino-äthyl-benzol, so daß die Bildung einer Schiffschen Base von der Basizität der Aminogruppe stark abhängig zu sein scheint.

des Äthers zurückgebliebenen Krystalle wurden durch Mischprobe als Ausgangsester identifiziert.

Bei 1-stdg. Erhitzen des Esters mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbade blieb der Ester ebenfalls unverändert und gab kein Methosulfat.

#### Zinkstaubdestillation des Lycorin-anhydro-methin-dihydro-Derivates.

Lycorin-anhydro-methin-dihydro-Derivat: 2 g Anhydro-methin-Base in 20 ccm Aceton wurden bei Gegenwart von 0.5 g 10-proz. Palladium-Tierkohle in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt; nach rascher Aufnahme von 175 ccm Wasserstoff stand die Reaktion still. (Für 1 Mol.  $H_2$  ber. 168 ccm.) Beim Abdampfen des Lösungsmittels erstarrte die Dihydro-Base sofort. Ausb. fast quantitativ. Aus Äther-Petroläther krystallisierte sie in farblosen Würfeln vom Schmp.  $87.5^{\circ}$ .

4.316 mg Sbst.: 12.101 mg  $CO_2$ , 2.520 mg  $H_2O$ .

$C_{17}H_{17}O_2N$  (267.1). Ber. C 76.36, H 6.41. Gef. C 76.47, H 6.53.

Pikrat: Gelbe Prismen aus Aceton. Schmp.  $174^{\circ}$  unt. Zers.

Jodmethylat: Nadeln aus Alkohol, welche gegen  $225^{\circ}$  sintern und bei  $236^{\circ}$  unt. Zers. schmelzen.

Zinkstaubdestillation der Dihydro-anhydromethin-Base: 2 g Base wurden mit 20 g Zinkstaub innig gemischt und in einem Glasrohr im Wasserstoff-Strom destilliert. Das Destillat (etwa 0.4 g) wurde in Äther aufgenommen und mit verd. Salzsäure geschüttelt. Die Salzsäure-Schicht wurde alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Auf diese Weise haben wir im ganzen 10 g Base dargestellt. Die ätherischen Lösungen wurden vereinigt, vom Äther befreit und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Unter 0.03 mm ging die erste Fraktion bei  $110-140^{\circ}$ , die zweite bei  $150-170^{\circ}$  (Bad-Temp.) über. Der Kolbenrückstand, etwa 0.2 g, stellte ein zähflüssiges Öl dar.

Die 1. Fraktion wurde in verd. Salzsäure gelöst, klar filtriert und mit gesättigter Sublimat-Lösung versetzt. Das rohe Quecksilber-Doppelsalz wog etwa 1.0 g und schmolz bei  $172-192^{\circ}$ . Nach etwa 10-maligem Umkrystallisieren aus verd. Salzsäure gab die am schwersten lösliche Fraktion wohl ausgebildete Nadeln vom Schmp.  $205^{\circ}$  (Auftau-Pkt. etwa  $195^{\circ}$ ). Diese gaben in Mischung mit dem Phenanthridin-Quecksilber-Doppelsalz eine starke Schmp.-Depression. Aus den Krystallen wurde die freie Base regeneriert und in ihr Pikrat übergeführt. Dieses schmolz nach einmaligem Umlösen aus Aceton bei  $218-219^{\circ}$ , und die Mischprobe mit dem synthet. 1-Methylphenanthridin-pikrat (Schmp.  $219^{\circ}$ ) gab keine Schmp.-Depression.

Die Mutterlaugen der Sublimat-Salze wurden vereinigt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, filtriert, alkalisch gemacht und mit Äther geschüttelt. Die Äther-Auszüge wurden eingeengt und mit ätherischer Pikrinsäure versetzt. Das entstandene Pikrat wurde aus Essigester fraktioniert umkrystallisiert. Das in Essigester ziemlich schwer lösliche Pikrat bildete nach wiederholtem Umlösen aus Aceton lange Nadelbüschel vom Schmp.  $237^{\circ}$ . Aus diesem Pikrat wurde in üblicher Weise die freie Base zurückgewonnen, welche bald erstarrte und nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmp.  $104^{\circ}$  gab. Das aus der freien Base aufs neue bereitete Pikrat schmolz bei

245<sup>o</sup>. Bei den Mischproben mit den entsprechenden synthetischen Phenanthridin-Präparaten traten keine Schmp.-Depressionen ein.

3.760 mg Sbst.: 7.774 mg CO<sub>2</sub>, 1.155 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (408.1). Ber. C 55.86, H 2.96. Gef. C 56.39, H 3.44.

Aus der Mutterlauge wurde beim Einengen ein anderes Pikrat vom Schmp. 205—209<sup>o</sup> erhalten, welches, aus wenig Aceton umkrystallisiert, prismatische Nadeln oder Platten vom Schmp. 216<sup>o</sup> bildete. Die Mischprobe mit 1-Methyl-phenanthridin-pikrat (Schmp. 218—219<sup>o</sup>) zeigte keine Depression, dagegen aber eine starke Depression mit den Pikraten des 1-, 2-, 3-, 4-<sup>6</sup>) oder 9-Äthyl-phenanthridins<sup>7</sup>).

Die zurückgewonnene freie Base wurde noch nicht krystallinisch erhalten, wohl aber krystallisierte ein Styphnat aus Aceton-Alkohol in Nadeln aus, welches sich, allein und gemischt mit dem synthetischen 1-Methyl-phenanthridin-styphnat, bei 248<sup>o</sup> zersetzte.

3.155 mg Styphnat: 6.360 mg CO<sub>2</sub>, 0.943 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub> (438.1). Ber. C 54.78, H 3.22. Gef. C 54.97, H 3.34.

Die 2. Fraktion stellte einen mit Öl durchsetzten Krystallbrei dar, der in Methanol gelöst und eingengt wurde. Nach einigem Stehenlassen schieden sich Krystalle aus, die abgenutscht und bei 0.03 mm und 160—180<sup>o</sup> (Bad-Temp.) sublimiert wurden. Nach nochmaligem Umlösen aus Methanol bildeten sich stark lichtbrechende rhombische Prismen oder Blättchen vom Schmp. 142<sup>o</sup>. Ausb. 0.1 g. Die Gaebelsche Reaktion ist positiv.

4.087 mg Sbst.: 11.514 mg CO<sub>2</sub>, 1.914 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N (251.1). Ber. C 76.44, H 5.22. Gef. C 76.83, H 5.24.

Pikrat: Prismen aus Alkohol-Aceton. Schmp. 257<sup>o</sup> unt. Zers.

Die freie Base wie ihr Pikrat ergaben bei den Mischproben mit dem synthet. 1-Äthyl-6.7-methylenedioxy-phenanthridin bzw. dessen Pikrat keine Depression.

#### Darstellung des 3-Brom-2-amino-äthyl-benzols.

Darstellung des Mononitro-äthyl-benzols<sup>8</sup>): 200 g Äthylbenzol wurden in einem Kolben mit Eis-Kochsalz auf 0—2<sup>o</sup> abgekühlt, unter andauerndem kräftigen Rühren eine gekühlte Mischung von 280 ccm konz. Schwefelsäure und 180 ccm Salpetersäure (*d* 1.38) tropfenweise zugegeben, noch 2 Stdn. bei 5—10<sup>o</sup> umgerührt und nach dem Absetzen im Scheidetrichter die untere Säure-Schicht abgetrennt. Die obere Ölschicht wurde einigemal mit Wasser, dann mit verd. Sodalösung gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Sie ging bei 19 mm fast ausschließlich zwischen 123 und 144<sup>o</sup> über. Ausb. rund 270 g (95% d. Th.).

Trennung von *o*- und *p*-Nitro-äthyl-benzol: Zur Trennung der beiden Isomeren haben Beilstein und Kuhlberg<sup>9</sup>) bzw. Schultz und Flachsländer<sup>10</sup>) das Gemisch einer recht umständlichen wiederholten

<sup>6</sup>) Noch nicht veröffentlicht.

<sup>7</sup>) Die freie Base wurde nach der Vorschrift von Morgan u. Walls (Journ. chem. Soc. London 1931, 2447) dargestellt. Pikrat: Platten aus Aceton, Schmp. 216<sup>o</sup>; Styphnat: Schuppen aus Alkohol, Schmp. 219<sup>o</sup> (unt. Zers.).

<sup>8</sup>) vergl. 9), 10), 11), ferner Schreiner, Journ. prakt. Chem. [2] 81, 557 [1910]; Béhal u. Choay, Bull. Soc. chim. France [3] 11, 208 [1894].

<sup>9</sup>) A. 156, 206 [1870].

<sup>10</sup>) Journ. prakt. Chem. [2] 66, 153 [1902].

Fraktionierung unterworfen, während Cline und Reid<sup>11)</sup> mit Hilfe einer wirksamen Präzisions-Fraktionierkolonne von etwa 1.5 m Höhe durch nur einmalige Destillation eine praktisch vollkommene Trennung erreicht haben. Wir haben der Einfachheit halber den Golodetzschen Aufsatz benützt und konnten damit durch 3-malige Fraktionierung zum Ziel gelangen.

*o*-Nitro-äthyl-benzol: Sdp.<sub>2</sub> 77—78°; *p*-Nitro-äthyl-benzol: Sdp.<sub>2</sub> 93—94°.

2-Nitro-3-amino-äthyl-benzol: 19 g 2,3-Dinitro-äthyl-benzol<sup>12)</sup> wurden nach Burton und Kenner<sup>13)</sup> in 150 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol gelöst, auf 0—2° abgekühlt und eine Lösung von 73 g Zinnchlorür in einer Mischung von 50 ccm Alkohol und 30 ccm alkohol. Salzsäure unter Umrühren tropfenweise hinzugefügt. Es wurde dafür gesorgt, daß die Temperatur durch Selbsterwärmung nicht über 10° stieg. Nach weiterem halbstündigen Rühren ließ man das Reaktionsgefäß an einem kühlen Ort über Nacht stehen. Dabei trat Krystall-Abscheidung ein. Das Reduktionsprodukt wurde vom Lösungsmittel durch Vakuum-Destillation befreit, mit Wasser versetzt, schwach ammoniakalisch gemacht und mit Äther wiederholt extrahiert. Die Äther-Auszüge wurden vereinigt, mit Wasser ausgewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther wurde abdestilliert und der Kolbenrückstand destilliert: Sdp.<sub>4</sub> 120—130°. Das Destillat erstarrte bald zu einem dicken rötlichen Krystallbrei. Roh-Ausb. 12.2 g.

Zur Reinigung wurde die rohe Base in 10-proz. Salzsäure aufgenommen, eine kleine Menge von unverändertem Dinitro-Körper abfiltriert und die klare salzsaure Lösung eingengt. Beim Erkalten schieden sich Nadeln des in Wasser ziemlich schwer löslichen 3-Amino-2-nitro-äthyl-benzolhydrochlorids aus, die abgesaugt und mit Wasser zersetzt wurden. Die freie Base krystallisierte in orangeroten Nadeln, die, auf Ton gepreßt, bei 32—33° schmolzen. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

3.650 mg Sbst.: 7.793 mg CO<sub>2</sub>, 1.974 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (166.1). Ber. C 57.80, H 6.07. Gef. C 58.23, H 6.05.

Acetat: Prismen aus Äther. Schmp. 114—115°.

4.012 mg Sbst.: 8.448 mg CO<sub>2</sub>, 2.120 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (208.1). Ber. C 57.66, H 5.81. Gef. C 57.43, H 5.91.

3-Brom-2-nitro-äthyl-benzol: 10 g 2-Nitro-3-amino-äthyl-benzol wurden in 150 ccm 24-proz. wäßr. Bromwasserstoffsäure gelöst und unter Eiskühlung mit Nitrit-Lösung (4.5 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser) diazotiert. Die filtrierte Diazonium-Lösung wurde mit einer Kupferbromür-Lösung (6 g Cu, 6 g CuO, 30 ccm konz. HBr und 25 ccm Wasser) versetzt und vorsichtig erwärmt. Nachdem die Stickstoff-Entwicklung

<sup>11)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 3150 [1927]; vergl. Peter u. Baker, Journ. ind. engin. Chem. **18**, 69 [1926].

<sup>12)</sup> Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift von Brady, Day u. Allam (Journ. chem. Soc. London **1928**, 978; **1930**, 252) aus *p*-Amino-äthyl-benzol über 2-Nitro-4-amino-äthyl-benzol und 2,3-Dinitro-4-amino-äthyl-benzol sehr befriedigend dargestellt. Die Angaben der genannten Autoren in bezug auf den Schmelzpunkt und andere Eigenschaften wurden bestätigt.

<sup>13)</sup> Journ. chem. Soc. London **119**, 1051 [1921].

beendet war, wurde das gebildete 3-Brom-2-nitro-äthyl-benzol mit Äther aufgenommen und der Äther-Rückstand im Vak. destilliert. Sdp.<sub>3</sub> 113<sup>0</sup> Gelbliches Öl. Ausb. 9.2 g.

3-Brom-2-amino-äthyl-benzol: Zur Reduktion der Nitrogruppe wurden 7 g 3-Brom-2-nitro-äthyl-benzol in einer Lösung von 24 g Zinnchlorür in 60 ccm alkohol. Salzsäure gelöst und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde dann im Vak. abdestilliert und der Rückstand mit schwach salzsaurem Wasser verdünnt, filtriert, mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther-Rückstand destilliert. Sdp.<sub>7</sub> 115<sup>0</sup>. Ausb. 4.5 g.

3-Brom-2-amino-äthyl-benzol stellt ein schwach riechendes Öl dar. Acetat: Nadeln aus verd. Methanol; Schmp. 122<sup>0</sup>.

3.767 mg Sbst.: 6.846 mg CO<sub>2</sub>, 1.700 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ONBr (242). Ber. C 49.58, H 5.00. Gef. C 49.56, H 5.05.

Eine kleine Probe des Acetats wurde mit sehr verd. Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbade unter starkem Umrühren oxydiert. Nach der Aufarbeitung des Oxydationsproduktes wurde eine Säure vom Schmp. 212<sup>0</sup> erhalten. Die Mischprobe mit synthetischer 3-Brom-2-acetamino-benzoesäure zeigte keine Schmp.-Depression.

#### 1-Äthyl-6.7-methyendioxy-phenanthridin.

Ein inniges Gemisch von 2.2 g 3-Brom-2-amino-1-äthyl-benzol, 3.6 g 6-Brom-piperonal (Überschuß von 40%) und 4.0 g Kupferpulver wurde im Metallbade auf 210—220<sup>0</sup> 2 Stdn. erhitzt. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes in gewöhnlicher Weise wurde das erhaltene Basen-Gemisch im Vak. fraktioniert. Neben einem Vorlauf (bis 100<sup>0</sup>) ging bei 150—180<sup>0</sup> (Bad-Temp.) unter 0.03 mm ein Öl über, das mit Äther aufgenommen und mit ätherischer Pikrinsäure-Lösung versetzt wurde. Das ausgeschiedene Pikrat wurde abfiltriert und einmal aus Alkohol-Aceton umgelöst. Es bildete feine Prismen vom Schmp. 257<sup>0</sup> unt. Zers. Ausb. 0.1 g Pikrat.

Das Pikrat wurde in wenig alkohol. Salzsäure gelöst, mit Natronlauge versetzt und der Alkohol abgedampft. Das ausgeschiedene Öl wurde mit Äther geschüttelt, die ätherischen Auszüge über Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Das zurückgebliebene Öl konnte durch Reiben leicht zur Krystallisation gebracht werden. Zur Reinigung wurde es im Hochvakuum destilliert und das Destillat aus Methanol umkrystallisiert. Dabei schieden sich farblose Prismen aus, die, abgesondert und mit wenig Äther gewaschen, bei 142—143<sup>0</sup> schmolzen.

3.405 mg Sbst.: 9.576 mg CO<sub>2</sub>, 1.676 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N (251.1). Ber. C 76.44, H 5.22. Gef. C 76.69, H 5.51.