

## 11. Walter Krabbe, Hans Heinrich Böhlk und Karl Heinz Schmidt: Synthese von Isochinolin-Derivaten (II. Mitteil.).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg.]

(Eingegangen am 8. Dezember 1937.)

Eine der bekanntesten Isochinolin-Synthesen ist die von A. Pictet und A. Gams vor 27 Jahren beschriebene<sup>1)</sup>, nach der aus geeigneten acylierten Aminocarbinolen Wasser abgespalten und somit Ringschluß zum Isochinolin bewirkt wird. Diese Synthese hat gegenüber anderen den Vorteil, daß unmittelbar nichthydrierte Derivate des Isochinolins entstehen. Dadurch wird die umständliche, manchmal sogar recht schwierige Dehydrierung vermieden, wenn auch hierfür neuerdings eine so gute Methode wie die von E. Späth<sup>2)</sup> angegebene zur Verfügung steht, nach der mittels Palladium-Mohrs dehydriert wird. Die Abspaltung der 2 Mol. Wasser wird praktisch in einer Reaktion durchgeführt, indem das Aminocarbinol in einem indifferenten Lösungsmittel wie Benzol oder Toluol mit Phosphorpenoxyd erhitzt wird. Aus dem Pentoxyd-Niederschlag wird dann das Isochinolin durch Alkali in Freiheit gesetzt. Der Verlauf dieser Wasser-Abspaltung wird von Pictet und Gams summarisch so angegeben:

Acyliertes Aminocarbinol  $- 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  Isochinolin. Auch neuere umfassende Lehrbücher geben<sup>3)</sup> die gleiche Formulierung.

In der vorigen Mitteilung<sup>4)</sup> konnte nun gezeigt werden, daß bei der dort beschriebenen, neuartigen Synthese des 1.4-Diphenyl-isochinolins aus Hippursäure-ester und Phenyl-magnesiumbromid mit nachfolgender Wasser-Abspaltung eine, in Bezug auf das Aminocarbinol, nur um 1 Mol. Wasser ärmere Verbindung als Nebenprodukt erhalten werden kann. Diese läßt sich dann in zweiter Reaktion mittels Pentoxyds unter Verlust eines zweiten Mol. Wasser in das Isochinolin umwandeln. Sie stellt also offenbar ein zwangsläufig entstehendes Zwischenprodukt der Isochinolin-Synthese dar. Die inzwischen erfolgte genauere Untersuchung dieser Substanz ergab, daß es sich um einen Vertreter der bisher nur in geringer Zahl bekannten *N*-Acyl-vinylamine handelt von der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{R}_2\text{C}:\text{CR}.\text{NH}.\text{CO}.\text{R}$ . Nach diesem Befund konnte vermutet werden, daß derartige acylierte Vinyl-amine stets als Zwischenprodukte bei der erwähnten Isochinolin-Synthese auftreten. Es wurde deswegen in einer Reihe von Beispielen nach derartigen Vinyl-aminen gesucht. Dabei hat sich gezeigt, daß tatsächlich zu jedem dargestellten Isochinolin auch ein entsprechendes Vinyl-amin unter gewissen Versuchsbedingungen erhalten werden kann. So sind bis jetzt dargestellt worden:

Isochinolin	Vinyl-amin
4-Phenyl-isochinolin	<i>N</i> -Formyl- $\beta,\beta$ -diphenyl-vinyl-amin
1-Methyl-4-phenyl-isochinolin	<i>N</i> -Acetyl- $\beta,\beta$ -diphenyl-vinyl-amin
1.4-Diphenyl-isochinolin	<i>N</i> -Benzoyl- $\beta,\beta$ -diphenyl-vinyl-amin
1-Methyl-3.4-diphenyl-isochinolin	<i>N</i> -Acetyl-triphenyl-vinyl-amin

Nur bei der Synthese des 1.3.4-Triphenyl-isochinolins konnte bisher kein Vinyl-amin gefaßt werden. Wahrscheinlich liegt das an besonders un-

<sup>1)</sup> B. **43**, 2384 [1910].

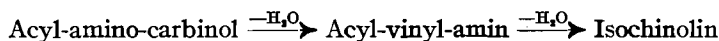
<sup>2)</sup> B. **69**, 761 [1936].

<sup>3)</sup> z. B. Richter-Anschütz, Organ. Chemie, 12. Aufl., Bd. III, S. 251.

<sup>4)</sup> B. **69**, 1569 [1936].

günstigen physikalischen Eigenschaften der Substanz. Auch die Isolierung und Reinigung des letztgenannten Isochinolins machte außergewöhnliche Schwierigkeiten. Die Anhäufung von Phenylgruppen im Molekül macht sich — wie in der leichten Zersetzlichkeit der Chlorhydrate — auch hier unangenehm bemerkbar.

Es erscheint unter diesen Umständen als durchaus möglich, daß bei der Isochinolin-Synthese nach Pictet und Gams als Zwischenprodukte stets acylierte Vinylamine auftreten. Da es sich bei diesen Verbindungen um solche sehr beständiger Art handelt, so kann man annehmen, daß sie sich auch sonst isolieren lassen, sofern geeignete Reaktionsbedingungen gewählt werden und zweckentsprechende Aufarbeitung erfolgt. Bisher scheinen diese Zwischenprodukte nicht beobachtet worden zu sein. In der Literatur konnte wenigstens kein entsprechender Hinweis gefunden werden. Ein Vinylamin vom hier vorliegenden Typ, das *N*-Benzoyl-[β-phenyl-vinyl]-amin wurde zwar von K. W. Rosenmund synthetisiert<sup>5)</sup>, jedoch auf vollkommen anderem Wege. Es ist auch nicht als — vermutlich ebenso zwangsläufig entstehendes — Zwischenprodukt der Isochinolin-Synthese betrachtet worden. Nach diesen Ergebnissen kann nunmehr der Verlauf der Synthese von Pictet und Gams in zwei Teil-Reaktionen aufgespalten und so formuliert werden:

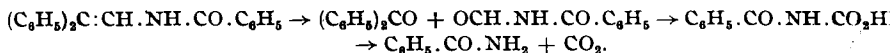


Die Mengen der entstehenden Vinyl-amine sind naturgemäß stark abhängig von den angewendeten Mengen Pentoxyd. Ein zu großer Überschuß davon läßt nur Isochinolin entstehen. Da es schwierig ist, die erforderlichen Bedingungen richtig einzuhalten, wurde nach einem besseren Verfahren gesucht. Dieses wurde gefunden in der trocknen Destillation der entsprechenden Amino-carbinole. Wenn diese bei normalem Druck langsam erhitzt werden, so destillieren bei vorsichtiger Ausführung die zugehörigen Vinyl-amine über, die dann nach dem Umkrystallisieren rein sind. Die Ausbeuten betragen 80—90%. Die trockne Destillation hat bisher bei den triphenylierten Amino-carbinolen nicht zum Ziel geführt. Es scheint aber durchaus möglich, auch hier durch verschärfte Bedingungen die Wasser-Abspaltung zu erreichen. — Aus dem Benzaminomethyl-diphenyl-carbinol kann außerdem, wie in der vorigen Mitteilung schon beschrieben, mittels Phenyl-magnesiumbromids 1 Mol. Wasser abgespalten werden ohne weitergehende Reaktion zum Isochinolin. Ob dieses Verfahren auch für andere Vinyl-amine geeignet ist, ist noch nicht untersucht worden.

Von den hier beschriebenen Vinyl-aminen ist das *N*-Benzoyl-[diphenyl vinyl]-amin am eingehendsten untersucht worden. Die Doppelbindung darin ist mit einfachen Mitteln wie soda-alkalischer Permanganat-Lösung oder Brom nicht nachweisbar. Erst bei längerer Einwirkung von schwefelsaurer Permanganat-Lösung treten Oxydation und Spaltung des Moleküls ein. Mit Sicherheit konnte hierbei zunächst nur die eine Komponente, das Benzophenon, nachgewiesen werden. Das andere Spaltprodukt, in dem Benzaminoformaldehyd erwartet wurde, konnte nicht sicher identifiziert

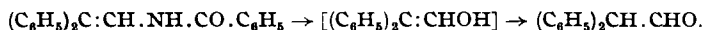
<sup>5)</sup> B. 60, 392 [1927].

werden. Statt dessen wurde manchmal Benzamid gefunden, das seine Entstehung wohl folgender Reaktionsweise verdankt:



Um eine derartige unerwünschte Weiteroxydation zu verhindern, wurde statt mit Permanganat mit Ozon gearbeitet. Eine Ozonisierung, bei der Chloroform als Lösungsmittel benutzt wurde, ergab ein festes Ozonid, das zwecks Spaltung mit siedendem Wasser behandelt wurde. Es wurden als Reaktionsprodukte hierbei nur Benzophenon und Benzamid gefunden. Also auch hier war weitergehende Oxydation durch den aktiven Sauerstoff der wäßrigen Lösung eingetreten. Deswegen wurde ein neuer Versuch in wasserfreier Ameisensäure durchgeführt. Nach dem Verdampfen der Ameisensäure hinterblieb ein Rückstand, der mittels Petroläthers in Benzophenon und Formyl-benzamid getrennt wurde. Das Keton wurde in sein Phenylhydrazon übergeführt, das Amid durch Mischschmelzpunkt mit einem nach Einhorn<sup>6)</sup> dargestellten Vergleichspräparat sowie durch die Analyse als solches nachgewiesen.

Eine Verseifung des *N*-Benzoyl-[diphenyl-vinyl]-amins wurde in alkalischer und in saurer Lösung versucht. Nach dem Kochen mit wäßrig-alkoholischem Ätzkali wurde ein helles, harziges Produkt erhalten, aus dem nichts Brauchbares isoliert werden konnte. — Die Behandlung der Substanz mit siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure führte sie nach kurzer Zeit in ein Öl über, das zur Hauptsache aus Diphenyl-acetaldehyd und Benzoesäure bzw. Benzoesäure-ester bestand. Offenbar hatte folgende Reaktion stattgefunden<sup>7)</sup>:



(Möglicherweise entsteht hierbei intermediär auch das freie Vinylamin.) Der Aldehyd wurde nachgewiesen durch sein Hydrazon vom Schmp. 160° sowie durch die Überführung in Diphenyl-methan mittels alkoholischen Kalis<sup>8)</sup>.

Die sonst bei Aminen, in denen die NH<sub>2</sub>-Gruppe an einem C-Atom mit Kohlenstoff-Doppelbindung sitzt, auftretende Frage, ob die Enamin- oder die Ketimid-Form vorliegt, scheint hier bei den *N*-acylierten Aminen auf Grund der Versuche eindeutig im Sinne der ersten Form beantwortet werden zu können. Da aber v. Auwers gezeigt hat<sup>9)</sup>, daß die Molekular-Refraktion bis jetzt die einzige Methode ist, um die beiden Formen der Ketimid-Enamin-Tautomerie sicher unterscheiden zu können, sollen an den hier besprochenen Vinyl-amin-Derivaten entsprechende Messungen noch durchgeführt werden.

Wenn die Vinyl-amine aus den Carbinolen mittels Pentoxyds dargestellt werden, so nimmt das Pentoxyd je nach der Art des angewandten Amins verschiedenartige, z. Tl. sehr intensive Färbung an. Im Beispiel des Benzoyl-[diphenyl-vinyl]-amins ist diese leuchtend gelbbraun, beim entsprechenden Formyl-Produkt schmutzig-violett. Auch bei der Behandlung des nicht-acylierten Aminocarbinols selbst mit Pentoxyd — die im Endergebnis Bis-

<sup>6)</sup> A. 343, 228 [1905].

<sup>7)</sup> vergl. Buttenberg, A. 279, 330 [1894].

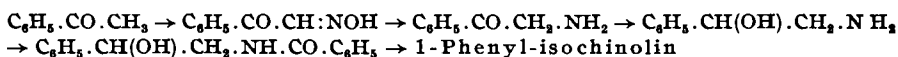
<sup>8)</sup> Breuer u. Zincke, A. 198, 156, 182 [1879].

<sup>9)</sup> K. v. Auwers u. W. Susemihl, B. 63, 1072 [1930].

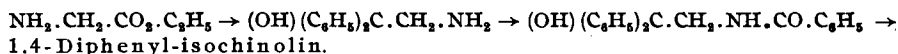
[diphenyl-vinyl]-amin<sup>10)</sup> liefert — entsteht eine besonders intensive, dunkelgrüne Färbung. Diese Farben verschwinden augenblicklich bei der Zugabe von Wasser. Ob das genannte Divinyl-amin in einem ursächlichen Zusammenhang mit der grünen Substanz steht, kann fürs erste nicht entschieden werden. Vielleicht stellt die grüne Substanz auch ein salzartiges Derivat des bisher nicht darstellbaren  $\beta, \beta$ -Diphenyl-vinylamins dar. Die zuletzt erwähnte, grüne Verbindung konnte vom Pentoxyd-Niederschlag mit Eisessig oder Aceton herausgelöst werden. Ein einheitlicher Körper konnte jedoch bis jetzt daraus nicht erhalten werden. Durch geringe Mengen Wasser oder Alkohol wird dieser grüne Auszug schnell in einen schmutzig-gelbbraunen umgewandelt. Auch mit Zinntetrachlorid geben die Vinyl-amine farbige Körper. Über alle diese farbigen Verbindungen sind z. Zt. Untersuchungen im Gange, über die später zusammenfassend berichtet werden wird.

Die im Vorstehenden genannten Isochinoline tragen sämtlich in der 4-Stellung ein Phenyl. Der Eigenart der Umsetzung von Estern mit Grignard-Verbindungen entsprechend, ist diese Substitution eine zwangsläufige. Dieser Nachteil schränkt natürlich zunächst noch die Anwendungsmöglichkeiten der Synthese von Isochinolinen aus substituierten Glykokoll-Estern stark ein. Es konnte jedoch schon festgestellt werden, daß auch dem Glykokoll entsprechende Ketone, wie z. B. das Amino-aceton, in acyliertem Zustande ebenfalls leicht mit Phenyl-magnesiumbromid reagieren und nach erfolgter Kondensation 4-Methyl-isochinolin-Derivate liefern. Wenn in Angriff genommene Versuche, entsprechende Amino-aldehyde zu verwenden, ebenfalls Erfolg hätten, so wäre auch der letzte Zwang in Bezug auf die 4-Stellung beseitigt und damit eine Isochinolin-Synthese von mannigfacher Anwendungsmöglichkeit geschaffen.

Der Vorzug der beschriebenen Synthese für 4-Phenyl-isochinoline liegt in der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien. Während z. B. zur Darstellung des 1-Phenyl-isochinolins nach Pictet<sup>1)</sup> folgender Weg nötig ist:



ist der Weg zum 1.4-Diphenyl-isochinolin z. B. nur folgender:



Dazu sind die Ausbeuten in den einzelnen Reaktionsstufen wesentlich besser als dort.

Bei der Synthese des 1-Methyl-3.4-diphenyl- sowie des 1.3.4-Triphenyl-isochinolins kann man analog vom Phenyl-glykokollester ausgehen. Präparativ noch einfacher ist hier jedoch, Desylamin durch Grignardierung mit Phenyl-magnesiumbromid in Amino-triphenyl-äthyl-alkohol<sup>11)</sup> überzuführen und dann auf normalem Wege fortzufahren. Auffallend ist bei der Synthese von 4-Phenyl-isochinolin-Derivaten die wesentlich geringere Tendenz zur Ringbildung. Um diese zu erzwingen, ist hier eine erheblich größere Menge Pentoxyd nötig als sonst in ähnlichen Fällen.

<sup>10)</sup> vergl. I. Mitteil.

<sup>11)</sup> Bis zum Aminocarbinol wurde dieser Weg schon benutzt von McKenzie, Journ. chem. Soc. London **103**, 1336 [1913].

Um die Konstitution der nach dem geschilderten Verfahren neu hergestellten Isochinoline sicherzustellen, wurde eins von ihnen, das angenommene 4-Phenyl-isochinolin, dem oxydativen Abbau unterworfen. Dieses wurde gewählt, weil hier als stickstoffhaltiges Spaltprodukt 3-Phenylpyridin<sup>12)</sup> zu erwarten war, das bereits bekannt und durch das Pikrat leicht zu identifizieren ist.

Beim oxydativen Abbau des 4-Phenyl-isochinolins wurden in siedender, soda-alkalischer Lösung fast 8 Atome Sauerstoff pro Mol. Isochinolin verbraucht, bis unter diesen Bedingungen die Reaktion zum Stillstand kam. Die sodaalkalische Lösung wurde nach beendeter Reaktion vom Mangandioxydhydrat abfiltriert, weitgehend eingedampft und salzsauer gemacht. Die Substanz, die dabei ausfiel, zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 85—87°. Sie erwies sich als Benzophenon-*o*-carbonsäure. Zu ihrer sicheren Erkennung wurden folgende Reaktionen mit ihr angestellt: 1) Mischschmelzpunkt mit einem nach H. v. Pechmann<sup>13)</sup> dargestellten Präparat ergab keine Depression. 2) Überführung in Essigsäure-[benzophenon-*o*-carbonsäure]-anhydrid. Der Schmelzpunkt dieses Präparates stimmte überein mit dem in der Literatur<sup>14)</sup> dafür angegebenen. 3) Überführung der Säure in Anthrachinon<sup>15)</sup> durch Wasserabspaltung.

Die Mutterlauge der Benzophenon-*o*-carbonsäure enthielt sehr geringe Mengen Phthalsäure, die durch die Fluorescein-Probe nachgewiesen werden konnte. Da in dieser Lösung auch die zu erwartende Pyridin-dicarbonensäure enthalten sein mußte, wurde zur Trockne gedampft und der Rückstand mit absol. Alkohol extrahiert. Die Alkohol-Auszüge hinterließen ein zunächst harziges Produkt, das nach Behandlung mit Petroläther fest wurde. Durch Umkrystallisieren aus Wasser konnte eine nur unvollständige Reinigung erzielt werden. Das Produkt schmolz in noch nicht ganz reinem Zustand bei 225—230°. Ein Pikrat konnte daraus nicht hergestellt werden. Die Substanz wurde mit Kalk destilliert. Das dabei erhaltene, dickflüssige Destillat bildete mit methylalkohol. Pikrinsäure-Lösung sofort ein Pikrat, das durch Analyse und Schmelzpunkt als das Pikrat des 3-Phenyl-pyridins erkannt wurde.

Außer den drei Reaktionsprodukten Benzophenon-*o*-carbonsäure, 3-Phenyl-pyridin-dicarbonensäure-(4.5) und Phthalsäure konnten keine weiteren isoliert werden. Das Mengenverhältnis von Benzophenon- und Pyridin-carbonsäure ist stark abhängig von den Versuchsbedingungen. Bei niedriger Temperatur wird vorwiegend der Pyridin-Ring gespalten unter Bildung einer großen Menge Benzophenon-carbonsäure; bei Siedetemperatur wird vorwiegend der Benzol-Ring gespalten unter Vergrößerung der Ausbeute an Pyridin-dicarbonensäure. Durch die Identifizierung der beim oxydativen Abbau erhaltenen Spaltprodukte ist der Nachweis erbracht, daß tatsächlich 4-Phenyl-isochinolin vorgelegen hat.

Sämtliche bisher dargestellten Isochinoline sind gut krystallisierte Substanzen, die in festem Zustande im ultravioletten Licht sehr starke grüne bis blaue Fluoreszenz zeigen. Sie bilden sämtlich Pikrate sowie Chlorhydrate. Von den letzteren sind die des 4-Phenyl-, des 1.4-Diphenyl- und des 1.3.4-Triphenyl-isochinolins zur Zersetzung geneigt, da die zu Grunde liegenden Basen

<sup>12)</sup> Skraup u. Cobenzl, Monatsh. Chem. 4, 456 [1883].

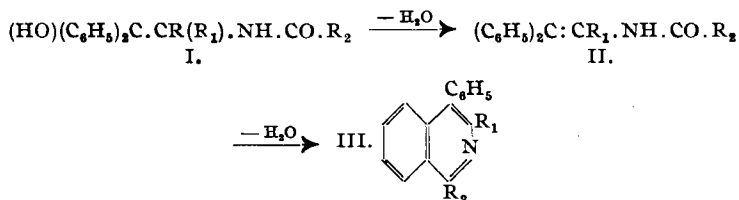
<sup>13)</sup> B. 13, 1612 [1880].

<sup>14)</sup> B. 14, 1856 [1881].

<sup>15)</sup> Ullmann, A. 291, 24 [1896].

recht schwach sind. Schon in wäßriger Lösung tritt weitgehende Hydrolyse der Salze ein. Wohl aber liefert das 1-Methyl-4-phenyl-isochinolin ein beständiges Chlorhydrat, das in Wasser gut löslich ist. Die pharmakologische Prüfung<sup>10)</sup> dieses Chlorhydrats ergab folgendes: 1-Methyl-4-phenyl-isochinolin hat etwa die gleiche Wirksamkeit auf die glatte Muskulatur — bei direkter Einwirkung — wie Papaverin, wird aber, parenteral verabfolgt, offenbar schlecht resorbiert infolge stark gewebsreizender Eigenschaften. — Die wäßrigen Lösungen der Chlorhydrate sämtlicher beschriebener Isochinoline zeigen unter der Analysenlampe eine starke blaue bis violette Fluoreszenz.

Die im Versuchsteil beschriebenen Verbindungen stehen durch folgendes Reaktionsschema miteinander in Zusammenhang:



Die Untersuchungen über diese Reaktionsfolge werden fortgesetzt, insbesondere auch über solche Isochinolin-Derivate, die in 4-Stellung keinen, bzw. einen anderen Substituenten als den Phenyl-Rest tragen. Erst danach wird sich mit Sicherheit erkennen lassen, ob der Reaktionsverlauf immer dem oben angegebenen Schema entspricht, oder ob vielleicht auch Fälle auftreten, in denen unter allen Umständen erst Ringschluß eintritt unter Bildung eines 3,4-Dihydro-isochinolin-Derivates und danach erst das zweite Mol. Wasser abgespalten wird unter Bildung des normalen Isochinolin-Ringsystems.

### Beschreibung der Versuche.

#### *N*-Acetyl-aminomethyl-diphenyl-carbinol

(I, R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>).

1.0 g Aminomethyl-diphenyl-carbinol wird unter Kühlung mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen. Die Acetylverbindung krystallisiert alsbald aus. Nach 1/2-stdg. Stehenlassen wird der Reaktionsbrei in Wasser gegossen und nach 1 Stde. abfiltriert. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser wird die Substanz in farblosen, silberglänzenden Blättchen erhalten. Schmp. 141° (unkorr.). Ausb. 0.95 g.

3.018 mg Sbst.: 0.148 ccm N (26°, 763 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 5.49. Gef. N 5.62.

#### *N*-Acetyl-[β, β-diphenyl-vinyl]-amin (II, R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>).

0.1 g Acetaminomethyl-diphenyl-carbinol wird in 20 ccm Benzol heiß gelöst und 1.7 g Phosphorpentoxyd hinzugegeben. Man erhitzt die Mischung zum kräftigen Sieden des Benzols. Nach 1 Stde. wird der Kolbeninhalt gründlich durchgerührt und die gleiche Menge Pentoxyd zugegeben.

<sup>10)</sup> Die Prüfung ist im pharmakolog. Laboratorium von E. Merck in Darmstadt durchgeführt worden. Wir danken auch an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung.

Nach einer weiteren Stunde wird das Verfahren wiederholt. Insgesamt wird so 3 Stdn. gekocht mit zusammen etwa 5 g Pentoxyd. Man läßt abkühlen, saugt das Benzol auf einer Nutsche rasch ab und wäscht mit trockenem Äther nach. Die Benzol-Lösung, die nur wenig Schmierer enthält, wird verworfen. — Der vom Benzol befreite Rückstand wird mit Äther überschichtet und mit Soda-Lösung und Natronlauge zersetzt. Dann wird mit Salzsäure kongosauer gemacht und ausgeäthert. Die gelbe Ätherlösung wird nach kurzem Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft, wobei das Vinylamin zurückbleibt. Rohausbeute 0.05 g (54% d. Th.). Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird die Substanz in fast farblosen Krystallen erhalten, die bei 166° (Kof.)<sup>17)</sup> schmelzen.

Die saure Lösung wird auf Methyl-phenyl-isochinolin weiterverarbeitet, das in einer Menge von 0.03 g erhalten wird.

5.126 mg Sbst.: 15.170 mg CO<sub>2</sub>, 2.950 mg H<sub>2</sub>O. — 3.591 mg Sbst.: 0.192 ccm N (23.5°, 747 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>ON. Ber. C 81.01, H 6.33, N 5.91. Gef. C 80.74, H 6.44, N 6.05.

### 1-Methyl-4-phenyl-isochinolin (III, R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>).

Die Darstellung dieser Substanz entspricht im wesentlichen der des *N*-Acetyl-[diphenyl-vinyl]-amins. Nur werden die Reaktionsbedingungen hier verschärft, derart, daß die Kochdauer um 1 Stde. und die Pentoxyd-Menge auf das 3-fache erhöht werden. Außerdem wird als Lösungsmittel statt des Benzols Toluol genommen, so daß die Reaktionstemperatur etwa 30° höher liegt. Nach beendeter Wasser-Abspaltung wird wie sonst mit Soda-Lösung und Natronlauge alkalisch gemacht. Dann wird mit Salzsäure kongosauer gemacht und mit Äther zur Entfernung von schmierigen Verunreinigungen gründlich extrahiert. Die Äther-Lösung wird verworfen. Die saure Lösung zeigt schon bei Tageslicht deutlich blaviolette Fluorescenz. Sie wird im Scheidetrichter mit Äther überschichtet, mit Natronlauge wieder alkalisch gemacht und gründlich ausgeäthert. Der farblose Extrakt hinterläßt nach kurzem Trocknen beim Verdampfen eine fast farblose Schmelze, die nach kurzem Reiben krystallisiert. Ausb. an roher Base 0.21 g (82% d. Th.), erhalten aus 0.3 g Carbinol in 45 ccm Toluol mit 3 × 15 g Pentoxyd. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin wird die Base in farblosen Nadelchen erhalten. Schmp. 80° (Kof.).

4.852 mg Sbst.: 15.565 mg CO<sub>2</sub>, 2.600 mg H<sub>2</sub>O, 0.006 mg Rückst. — 4.069 mg Sbst.: 0.233 ccm N (21°, 748 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N. Ber. C 87.67, H 5.94, N 6.39. Gef. C 87.62, H 5.99, N 6.55.

Chlorhydrat: 1.0 g der Base wird in 10 ccm 1.8-*n* Salzsäure gelöst und die Lösung im Vakuumexsiccator neben Ätzkali eindunsten gelassen. Der Rückstand wird in wenig Alkohol aufgenommen und vorsichtig mit trockenem Äther bis zur beginnenden Krystallisation versetzt. Die farblosen Krystalle fluorescieren im UV-Licht sehr stark blau. — Das Chlorhydrat löst sich leicht und klar in destilliertem Wasser. Leitungswasser bewirkt sofort eine starke Trübung, die von Äther aufgenommen wird. Es handelt sich dabei um die Isochinolin-Base, die infolge der schwachen Basizität des Leitungswassers ausgefällt wird. Die 1-proz. wäßrige Lösung des Chlorhydrats zeigt im Tageslicht eine schwache Fluorescenz; auch bei einer 1/100-proz. Lösung ist diese noch deutlich erkenn-

<sup>17)</sup> Die mit „Kof.“ bezeichneten Schmelzpunkte sind mit dem elektrischen Mikro-Heiztisch nach Kofler u. Hilbck bestimmt.

bar. Eine  $\frac{1}{100000}$ -proz. Lösung fluoresciert unter der Analysenlampe auf Zusatz von etwas Salzsäure noch deutlich blau.

**Pikrat:** Entsteht leicht durch Zusammengeben kalt gesättigter Lösungen der Komponenten. Nach dem Umkrystallisieren aus viel Alkohol wird es in feinen gelben Nadelchen erhalten, die bei  $206^{\circ}$  (Kof.) schmelzen.

2.075 mg Subst.: 0.235 ccm N ( $25.5^{\circ}$ , 747 mm).

$C_{22}H_{16}O_7N_4$ . Ber. N 12.50. Gef. N 12.72.

Acetamino-triphenyl-äthylalkohol (I,  $R_1 = C_6H_5$ ,  $R_2 = CH_3$ ).

4.5 g Amino-triphenyl-äthylalkohol werden mit einer Mischung von 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 40 ccm Eisessig einige Min. bis zur vollständigen Lösung gekocht. Beim Erkalten krystallisiert die Acetyl-Verbindung aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vak. über Ätzkali getrocknet wird. Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser sehr schwer löslich. Zur Analyse wurde sie aus viel Alkohol umkrystallisiert. Sie wird in kleinen Kryställchen erhalten, die unscharf bei  $260^{\circ}$  (Kof.) schmelzen.

3.895 mg Subst.: 11.36 mg  $CO_2$ , 2.28 mg  $H_2O$ .

$C_{22}H_{21}O_2N$ . Ber. C 79.76, H 6.34. Gef. C 79.54, H 6.55.

*N*-Acetyl- $[\alpha, \beta, \beta$ -triphenyl-vinyl]-amin (II,  $R_1 = C_6H_5$ ,  $R_2 = CH_3$ ).

0.5 g Acetamino-triphenyl-äthylalkohol werden fein gepulvert und mit 10 ccm Toluol angerührt. Nach Zugabe von 5 g Pentoxyd erhitzt man  $\frac{1}{2}$  Stde. zum kräftigen Sieden. Man läßt abkühlen, saugt das Toluol ab, wäscht mit Äther nach und zersetzt, wie gewöhnlich, alkalisch. Die hierbei erhaltene ätherische Lösung wird getrocknet und eingedampft. Der braune Rückstand wird mit viel Petroläther ( $30-50^{\circ}$ ) mehrfach ausgezogen. Beim langsamen Eindunsten dieser Lösung bei Zimmertemperatur bilden sich große, schwach gelb gefärbte Krystalldrüsen, die sich nur schwer reinigen lassen. Am besten löst man in wenig kaltem Methylalkohol und versetzt vorsichtig mit Wasser. Diese Operation wird noch 2-mal wiederholt. Man erhält die Substanz so in farblosen kleinen Prismen, die bei  $90^{\circ}$  schmelzen (Kof.). Das Vinylamin zeigt im UV-Licht keine Fluorescenz im Gegensatz zum zugehörigen Isochinolin, so daß sich Beimengungen des letzteren leicht erkennen lassen.

5.062 mg Subst.: 15.665 mg  $CO_2$ , 2.820 mg  $H_2O$ . — 2.854 mg Subst.: 0.118 ccm N ( $24^{\circ}$ , 750 mm).

$C_{22}H_{19}ON$ . Ber. C 84.35, H 6.07, N 4.47. Gef. C 84.44, H 6.23, N 4.69.

1-Methyl-3.4-diphenyl-isochinolin (III),  $R_1 = C_6H_5$ ,  $R_2 = CH_3$ ).

0.5 g fein gepulverter Amino-triphenyl-äthylalkohol werden mit 90 ccm heißem Toluol angerührt. Man gibt 15 g Pentoxyd zu und erhitzt 3 Stdn. zum Sieden. Danach wird gründlich verrührt und nach Zusatz von weiteren 15 g Pentoxyd noch 1 Stde. gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgetrennt und in üblicher Weise durch alkalische Zersetzung aufgearbeitet. Der aus der alkalischen Lösung erhaltene Ätherauszug hinterläßt nach dem Trocknen und Eindampfen eine gelbbraune Schmelze, die beim Anreiben mit etwas Methylalkohol bald krystallisiert. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man das Isochinolin in schönen



langen Nadeln von schwach gelblicher Farbe. Schmp. 156° (Kof.). Ausb. nach 1-malig. Umkryst. 0.26 g (58% d. Th.).

4.881 mg Sbst.: 15.960 mg CO<sub>2</sub>, 2.470 mg H<sub>2</sub>O. — 3.048 mg Sbst.: 0.134 ccm N (25°, 750 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 89.49, H 5.76, N 4.75. Gef. C 89.22, H 5.66, N 4.97.

Chlorhydrat: Man löst 1 g der Base in der nötigen Menge heißen Methylalkohols und gibt 0.5 ccm rauch. Salzsäure hinzu. Im Vak. wird über Ätzkali eingedunstet. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Äther. Die Substanz ist leicht und klar in destilliertem Wasser löslich. Leitungswasser bewirkt auch hier sofortige starke Trübung.

Pikrat: Man gibt kalt gesättigte Lösungen der Komponenten zusammen. Nach vorsichtiger Zugabe von Wasser und Reiben beginnt die Krystallisation. Man erhält das Pikrat aus Methylalkohol in gelben Krystallen, die bei 196° (Kof.) unter Zers. schmelzen.

Benzamino-triphenyl-äthylalkohol (I, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

10 g Amino-triphenyl-äthylalkohol-chlorhydrat werden in der nötigen Menge Wasser heiß gelöst. Zu der abgekühlten Lösung gibt man 10 ccm Benzoylchlorid und dann unter Umschütteln tropfenweise Natronlauge. Dabei fällt das Benzoyl-Produkt als farbloser Niederschlag aus. Wenn die Lösung dauernd alkalisch reagiert, wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Rohausbeute 10.1 g (84% d. Th.). Die Substanz ist in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Als einziges erwies sich Eisessig zum Umkrystallisieren brauchbar. Zur Analyse wurde eine kleine Menge Substanz aus viel Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 273° (Kof.).

3.762 mg Sbst.: 11.340 mg CO<sub>2</sub>, 2.080 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 82.44, H 5.85. Gef. C 82.21, H 6.19.

1.3.4-Triphenyl-isochinolin (III, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

1 g Benzamino-triphenyl-äthylalkohol wird mit 150 ccm Toluol angerührt. Nach Zugabe von 60 g Pentoxyd erhitzt man zum Sieden. Nach 1 Stde. wird gründlich verrührt und nochmals mit 60 g Pentoxyd versetzt. Man kocht weitere 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stdn.; nach dem Abkühlen wird abgesaugt, gewaschen und der Niederschlag in der üblichen Weise aufgearbeitet. Der Äther-Auszug der alkalischen Lösung hinterläßt beim Eindampfen eine gelbe Schmelze, die beim Anreiben mit Methylalkohol bald krystallisiert. Man wäscht die Krystalle mit kaltem Methylalkohol und krystallisiert aus Essigester um. Das Isochinolin kommt in schönen farblosen, rhombischen Krystallen heraus. Ausb. nach 1-maligem Umkryst. 0.19 g (21% d. Th.). Schmp. 191° (Kof.). Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Die Krystalle zeigen im UV-Licht eine prachtvolle, leuchtend blauviolette Fluorescenz.

3.890 mg Sbst.: 12.970 mg CO<sub>2</sub>, 1.945 mg H<sub>2</sub>O. — 5.001 mg Sbst.: 0.181 ccm N (21°, 751 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 90.76, H 5.32, N 3.92. Gef. C 90.93, H 5.59, N 4.15.

Chlorhydrat: 0.15 g der Base werden in einer Mischung von 3 ccm Alkohol und 4 Tropfen rauch. Salzsäure gelöst. Beim vorsichtigen Eindampfen im Vakuumexsiccator über Ätzkali hinterbleibt eine kanariengelbe Krystallmasse. Diese zeigt, solange noch ein geringer Rest überschüssiger Salzsäure vorhanden ist, im UV-Licht eine hell-gelbgrüne Fluorescenz. Sobald aber der letzte Rest freier Salzsäure entfernt ist, tritt offenbar

wieder Spaltung in Base und Säure ein, denn die Krystallmasse wird mehr und mehr farblos und zeigt dabei die blauviolette Fluorescenz der Isochinolin-Base. Die schwache Basizität des Isochinolins macht ein Umkrystallisieren des Chlorhydrats unmöglich, denn bereits in alkoholischer Lösung tritt weitgehender Zerfall in Base und Säure ein.

**Pikrat:** 0.1 g der Base wird in der nötigen Menge Essigester heiß gelöst. Dazu gibt man eine kalt gesättigte Lösung von 0.14 g Pikrinsäure in Methylalkohol. Man dunstet im Vakuumexsiccator ein, wobei man eine gelbe, klebrige Masse erhält. Das Umkrystallisieren wird am besten aus methylalkohol. Pikrinsäure vorgenommen, da sonst Spaltung des Pikrats erfolgt. Schöne dunkelgelbe Krystalle vom Schmp. 156° (Kof.).

4.078 mg Subst.: 0.348 ccm (21°, 748 mm).

$C_{33}H_{22}O_7N_4$ . Ber. N 9.56. Gef. N 9.75.

#### Ameisensaures Aminomethyl-diphenyl-carbinol.

1 g Aminomethyl-diphenyl-carbinol wird in 5 ccm Toluol heiß gelöst. Nach dem Erkalten gibt man tropfenweise 0.3 g wasserfreie Ameisensäure hinzu. Es entsteht ein dicker Brei des ameisensauren Salzes. Nach einigem Stehenlassen wird abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 153° und 157° (unkorr.) unter schwacher Zersetzung.

3.790 mg Subst.: 9.655 mg  $CO_2$ , 2.20 mg  $H_2O$ . — 5.589 mg Subst.: 0.269 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N$ . Ber. C 69.50, H 6.56, N 5.40. Gef. C 69.48, H 6.49, N 5.50.

#### N-Formyl-aminomethyl-diphenyl-carbinol (I, $R_1 = H$ , $R_2 = H$ ).

Das aus 1 g Aminomethyl-diphenyl-carbinol hergestellte ameisensaure Salz wird in einem Kölbchen im Paraffinbade auf 160° erwärmt. Nach Beendigung der Blasenentwicklung läßt man abkühlen und spült mit heißem Benzol heraus. Das formylierte Carbinol kommt aus dem Benzol in gedrungenen Nadeln. Ausb. 0.93 g (82% d. Th.). Die Substanz beginnt schon bei 140° zu sintern und schmilzt dann bei 167° (Kof.).

5.279 mg Subst.: 14.435 mg  $CO_2$ , 2.930 mg  $H_2O$ . — 3.899 mg Subst.: 0.209 ccm N (26°, 732 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N$ . Ber. C 74.66, H 6.26, N 5.81. Gef. C 74.60, H 6.21, N 5.89.

#### N-Formyl-[[ $\beta$ , $\beta$ -diphenyl-vinyl]-amin (II, $R_1$ und $R_2 = H$ ).

1 g Formamino-carbinol wird aus einem Destillationskölbchen mit niedrigem Ansatzrohr mit freier Flamme schnell destilliert. Bei langsamer Destillation erfolgt weitgehende Verharzung. Zum Schluß wird zur Entfernung des mitübergangenen Wassers evakuiert. Man spült das Vinylamin mit Aceton heraus, dampft zur Trockne und krystallisiert aus Benzol-Ligroin um. Schmp. 174° (Kof.). Ausb. 0.75 g (86% d. Th.).

4.960 mg Subst.: 14.590 mg  $CO_2$ , 2.620 mg  $H_2O$ . — 3.100 mg Subst.: 0.175 ccm N (24°, 756 mm).

$C_{18}H_{18}ON$ . Ber. C 80.69, H 5.87, N 6.27. Gef. C 80.69, H 5.94, N 6.45.

#### 4-Phenyl-isochinolin (III, $R_1$ und $R_2 = H$ ).

1 g N-Formyl-aminomethyl-diphenyl-carbinol wird in 30 ccm Xylol warm gelöst. Hierzu gibt man vor dem vollständigen Erkalten 35 g Pentoxyd. Unter Rückfluß wird bei einer Badtemperatur von 170° 7 Min. im Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen wird das Xylol dekantiert und der Rückstand mehrmals mit Äther gewaschen. Dieser wird, wie sonst, mit

Soda und Natronlauge unter Äther zersetzt. Die Äther-Lösung wird abgetrennt. Die dunkelbraune wäßrige Lösung wird so oft mit Äther ausgeschüttelt, bis sie nur noch hellgelb gefärbt ist. Die vereinigten Äther-Extrakte, die alles Isochinolin enthalten, werden mit 5-proz. Salzsäure ausgeschüttelt. Die saure Lösung wird abgetrennt und fast neutralisiert. Hierbei scheiden sich viel schmierige Substanzen ab, während die Base noch in Lösung bleibt. Diese wird mit Lauge stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Äther-Auszüge werden mit Ätzkali getrocknet und mit ätherischer Salzsäure versetzt. Bald scheidet sich das rohe Chlorhydrat ab. Zur weiteren Reinigung wird die Base nach der Zersetzung des Chlorhydrats mit Ätznatron mit Wasserdampf destilliert. Die übergegangene Base wird mit ätherischer Salzsäure wieder als Chlorhydrat ausgefällt. Durch Umfällen aus Methanol-Äther wird schließlich ein reines Präparat erhalten. Schmp. 185—195° (unkorr.) unter vorherigem Sintern. Ausb. 0.35 g (35% d. Th.). Das Präparat gibt beim Stehenlassen an der Luft allmählich Salzsäure ab.

4.193 mg Subst.: 2.37 mg AgCl.

$C_{16}H_{11}N.HCl$ . Ber. Cl 14.69. Gef. Cl 13.98.

Darstellung der freien Base: Reines Chlorhydrat wird mit Lauge zersetzt. Die Base wird mit Äther aufgenommen. Nach dem Eindampfen hinterbleibt eine Krystallmasse, die durch Umfällen aus Methylalkohol-Wasser gereinigt wird. Schmp. 82° (Kof.).

4.006, 3.649 mg Subst.: 12.950, 11.790 mg  $CO_2$ , 1.960, 1.830 mg  $H_2O$ .

$C_{16}H_{11}N$ . Ber. C 87.76, H 5.41. Gef. C 88.16, 88.12, H 5.47, 5.61.

Pikrat: Entsteht leicht in methylalkoholischer Lösung. Aus Toluol umkrystallisierbar. Schmp. 209—210° (unkorr.).

3.880 mg Subst.: 8.310 mg  $CO_2$ , 1.145 mg  $H_2O$ . — 3.511 mg Subst.: 0.398 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{21}H_{14}O_7N_4$ . Ber. C 58.05, H 3.25, N 12.90. Gef. C 58.41, H 3.30, N 12.95.

In ganz ähnlicher Weise, wie hier beim Carbinol beschrieben, läßt sich 4-Phenyl-isochinolin aus seinem Vinyl-amin gewinnen.

#### Oxydativer Abbau des 4-Phenyl-isochinolins.

0.4 g des Chlorhydrats werden in wenig Wasser gelöst. Dazu wird eine siedend heiße Lösung von 1.4 g Kaliumpermanganat und 5 ccm gesättigter Sodalösung in 200 ccm Wasser gegeben. Unter Rückfluß wird 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei das Permanganat nahezu entfärbt wird. Nach dem Abkühlen wird das gebildete Mangandioxydhydrat abfiltriert. Dieses enthält unverändertes Ausgangsmaterial, das mit Alkohol herausgewaschen und durch Überführung in das Pikrat als solches erkannt wurde. Ausb. 0.04 g.

Das Filtrat wird auf dem Dampfbade auf etwa 25 ccm eingeengt und mit Salzsäure kongosauer gemacht. Beim Stehenlassen im Eisschrank scheiden sich lange farblose Nadeln aus. Diese werden aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 85—87° (unkorr.). Ein Mischschmelzpunkt mit einem nach v. Pechmann<sup>13)</sup> hergestellten Präparat ergibt keine Depression. Ebenso stimmt der Schmp. des gemischten Anhydrids der Essigsäure und der Benzophenon-carbonsäure von 112° (Kof.) mit dem in der Literatur<sup>14)</sup> dafür angegebenen überein. Weiterhin läßt sich die Carbonsäure nach Ullmann<sup>15)</sup> eindeutig in Anthrachinon überführen. Ausb. an Benzophenon-carbonsäure 0.10 g.

Das stark salzsaure Filtrat, das beim Abfiltrieren der Benzophenon-carbonsäure erhalten wird, wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Die zurückbleibende braune Salzmasse wird mit Alkohol ausgelaugt, bis sie rein weiß geworden ist. Die Alkohol-Auszüge hinterlassen beim Eindampfen ein braunes Harz, das mit Petroläther bis zum Festwerden gewaschen wird. Dann wird aus Wasser mehrmals umkrystallisiert. Die Reinigung hierdurch ist jedoch unvollkommen, so daß die 3-Phenyl-pyridin-dicarbon-säure-(4.5) als eine braune, krümlige Masse zurückbleibt, für die kein geeignetes Krystallisationsmittel zu finden ist. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 225—230° (unkorr.). Ausb. 0.25 g.

Zur Decarboxylierung wird die Pyridin-dicarbon-säure mit der 3-fachen Menge gelöschten Kalks destilliert. Das gelbe, ölige Destillat wird in methyl-alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure versetzt. Der entstehende Niederschlag zeigt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Äthanol den im Schrifttum ange-ggebenen<sup>14)</sup> Schmelzpunkt des Pikrats vom 3-Phenyl-pyridin. Ausb. 0.028 g 3-Phenyl-pyridin-pikrat, entspr. 0.011 g 3-Phenyl-pyridin.

Analyse des Pikrats: 4.101, 3.946 mg Sbst.: 8.05, 7.735 mg CO<sub>2</sub>, 1.175, 1.160 mg H<sub>2</sub>O. — 2.820, 2.849 mg Sbst.: 0.366, 0.373 ccm N (21°, 22°, 744 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N. Ber. C 53.13, H 3.13, N 14.49.  
Gef. „, 53.53, 53.46, „, 3.20, 3.29, „, 14.75, 14.83.

#### Oxydation des *N*-Benzoyl- $[\beta, \beta$ -diphenyl-vinyl]-amins.

0.5 g Vinylamin werden in 15 ccm wasserfreier Ameisensäure, soweit wie möglich, gelöst. Es wird ein Ozon-Strom eingeleitet, der vorher eine Wasch-flasche mit Ameisensäure passiert. Nach 1-stdg. Ozonisierung wird die Lösung zur Spaltung etwa unzersetzt gebliebenen Ozonides 10 Min. gekocht. Darauf wird die Ameisensäure im Vak. abgedampft. Es hinterbleibt ein Rückstand von 0.54 g. Durch etwa 15-malige Extraktion mit Petroläther (30—50°) wird in 2 Anteile zerlegt. Die Auszüge hinterlassen nach dem Eindampfen 0.34 g unreines Benzophenon. Dieses wird in Alkohol mit Phenylhydrazin in das Hydrazon übergeführt. Schmp. 137° (unkorr.). Ausb. 0.37 g, entspr. 0.25 g Benzophenon (82% d. Th.).

Der petroläther-unlösliche Rückstand wird mit Ligroin ausgekocht. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, die noch 2-mal aus Benzol und 1-mal aus 70-proz. Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 112° (unkorr.). Misch-schmelzpunkt mit nach Einhorn und Szelinski<sup>18)</sup> aus Benzamino-methylol durch Oxydation mit Chromsäure hergestellten Formyl-benzamid ergibt keine Depression. Ausb. 0.11 g (44% d. Th.). Wegen des Widerspruchs bezüglich der Schmelzpunktsangabe ist das beim Ozon-Abbau erhaltene Produkt außerdem noch analysiert worden.

4.029, 4.160 mg Sbst.: 9.550, 9.825 mg CO<sub>2</sub>, 1.800, 1.805 mg H<sub>2</sub>O. — 3.282, 2.784 mg Sbst.: 0.265, 0.222 ccm N (21°, 741 mm), (19°, 742 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 64.44, H 4.70, N 9.40.  
Gef. „, 64.64, 64.41, „, 5.00, 4.85, „, 9.14, 9.10.

<sup>18)</sup> Da der in der Arbeit von Einhorn und Szelinski für Benzamino-formaldehyd angegebene Schmelzpunkt bei 120° liegt, so ist zur Sicherstellung jener Versuch mehrmals nachgearbeitet worden. Das dabei erhaltene Produkt schmilzt jedoch bei 112° und zeigt sich auch in jeder anderen Beziehung identisch mit dem durch Ozon-Abbau erhaltenen. Es liegt also bezüglich des um 8° zu hohen Schmelzpunktes wohl ein Irrtum jener Autoren vor.

Salzsäurespaltung des *N*-Benzoyl-[diphenyl-vinyl]-amins.

0.1 g Vinylamin wird in 10 ccm heißem Methanol gelöst. Nach Zusatz von 5 ccm 12-*n*. Salzsäure wird 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Methanol wird vorsichtig im Vak. abgedampft. Man verdünnt mit Wasser und äthert aus. Der Äther-Extrakt hinterläßt nach dem Trocknen und Eindampfen 0.07 g Öl. Durch Behandlung eines Teiles hiervon mit wäbr. Hydrazinsulfat-Lösung erhält man das Hydrazon des Diphenyl-acetaldehyds vom Schmp. 160° (unkorr.). Ein anderer Teil des Öls wird zur Identifizierung des entstandenen Benzoessäure-esters benutzt. Aus einem dritten Anteil wird schließlich durch Kochen mit alkohol. Kali Diphenylmethan erhalten, das durch Schmelzpunkt und charakteristischen Geruch als solches erkannt wird.

Bis-[1.1-diphenyl-vinyl]-amin.

0.3 g Aminomethyl-diphenyl-carbinol werden in 30 ccm Benzol gelöst und nach Zugabe von 3 g Pentoxyd 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Dann wird verrührt und nach Zugabe von weiteren 1.5 g Pentoxyd noch 2 Stdn. gekocht. Dabei färbt sich der Niederschlag intensiv dunkelgrün. Nach dem Erkalten wird das Benzol dekantiert, der Rückstand mit Äther überschichtet und vorsichtig mit Sodalösung versetzt. Dabei schlägt die grüne Farbe sofort in schmutzig-gelb um. Die zum Schluß mit Natronlauge stark alkalisch gemachte Lösung wird mit Äther extrahiert. Dieser hinterläßt beim Eindampfen 0.2 g Substanz. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zwischen 144—146° (unkorr.). Sie gibt die schon beschriebenen Reaktionen<sup>19)</sup>.

5.186 mg Subst.: 17.060 mg CO<sub>2</sub>, 2.880 mg H<sub>2</sub>O, 0.006 mg Rückst. — 3.327 mg Subst.: 0.117 ccm N (24°, 745 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>N. Ber. C 90.03, H 6.21, N 3.75. Gef. C 89.85, H 6.22, N 3.96.

1.4-Diphenyl-isochinolin (III, R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Zu der schon in der I. Mitteil. erfolgten Beschreibung dieser Base ist nachzutragen, daß ihr genauer Schmelzpunkt 131° (Kof.) beträgt und nicht 132.5°, wie dort angegeben.

Chlorhydrat: In die alkoholische Lösung der Base wird Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach dem Eindampfen im Vak. wird der verbleibende Rückstand aus heißer verd. Salzsäure umkrystallisiert. Gelbe, prismatische Stäbchen, die im UV-Licht gelbgrün fluorescieren, in wäßriger Lösung intensiv blau. Mit heißem Wasser wird sehr schnell die freie Base zurückgebildet.

## 12. I. Kabashima: Die Synthese von Phosphatiden, I. Mitteil.: Synthese von Dipalmitoyl-β-kephalin und Dipalmitoyl-β-lecithin.

[Aus d. Physik.-chem. Institut Tokio.]

(Eingegangen am 27. September 1937.)

Schon vor mehr als 50 Jahren wurden die ersten Versuche zur Synthese von Lecithinen und Kephalin unternommen<sup>1)</sup>. Wirklichen Erfolg hatten aber erst A. Grün und R. Limpächer<sup>2)</sup>, die P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf Distearine einwirken ließen und die Reaktionsprodukte mit Cholin- oder Colaminsalz umsetzten.

<sup>19)</sup> vergl. I. Mitteil. sowie P. Lipp, A. 449, 15 [1926].

<sup>1)</sup> Über ältere Versuche zur Synthese von Phosphatiden vergl. H. Tierfelder u. E. Klenk, „Die Chemie der Cerebroside und Phosphatide“ (Springer 1930), S. 120.

<sup>2)</sup> B. 59, 1350 [1926]; 60, 147, 151 [1927].