

Zur Synthese dieser Verbindung gingen wir von 2.4-Dioxy-3.6-dimethoxy-acetophenon (XIV) aus, für dessen Überlassung wir Hrn. Prof. F. Wessely auch an dieser Stelle bestens danken. 51 mg des Dioxy-ketons wurden mit 1 ccm 10-proz. wäßriger Kalilauge in Lösung gebracht, 0.5 ccm frisch destilliertes Diäthylsulfat zugesetzt und 15 Min. bei 70° geschüttelt. Dann wurde nochmals die gleiche Menge Lauge und Diäthylsulfat zugefügt, weiter geschüttelt und zur Zerstörung des überschüss. Diäthylsulfates 1 Stde. bei 60° stehengelassen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde bei alkalischer Reaktion ausgeäthert, der Äther mit 0.5-proz. wäßriger Lauge ausgeschüttelt, getrocknet und abgedampft. Das synthetische 2.4-Diäthoxy-3.6-dimethoxy-acetophenon ging bei 0.05 mm und 120—130° (Luftbad) über (28 mg) und lieferte ein bei 182—185° schmelzendes Semicarbazon, das im Gemisch mit dem aus der Verbindung XI erhaltenen Produkt der gleichen Konstitution keine Schmelzpunktsdepression ergab.

#### Partialsynthese des Kellins aus Kellinon.

118 mg Kellinon (VI) wurden mit 100 mg frisch geschmolzenem N-Acetat und 3 ccm Essigsäure-anhydrid im Metallbade bei 160° 80 Stdn. erhitzt. Dann wurde in Wasser gegossen und 3 Stdn. stehengelassen. Das entstandene 3-Acetyl-kellin (XV) wurde mit viel Äther ausgeschüttelt, der Äther getrocknet und eingedampft und der Rückstand bei 0.05 mm und 180—200° (Luftbad) destilliert. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Äther und neuerlicher Destillation im Hochvakuum: 195—196°; Ausb. 150 mg.

2.166 mg Sbst.: 2.52 ccm  $n_{30}^D$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>O 20.53. Gef. CH<sub>3</sub>O 20.05.

70 mg 3-Acetyl-kellin (XV) wurden mit 40 ccm 0.25-proz. Sodalösung und einigen Tropfen Methanol im Stickstoffstrom 15 Min. gekocht. Nach vollständigem Erkalten wurde angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Das als Nebenprodukt gebildete Kellinon wurde mit 0.5-proz. wäßriger Kalilauge entfernt, der Äther verdampft und der Rückstand destilliert (0.005 mm, 160—170° Luftbad-Temperatur). Schmp. nach dem Umlösen aus Äther unter Druck und neuerlicher Destillation: 148°. Im Gemisch mit natürlichem destillierten Kellin trat keine Schmelzpunktsdepression auf.

3.083 mg Sbst.: 7.285 mg CO<sub>2</sub>, 1.410 mg H<sub>2</sub>O. — 2.561 mg Sbst.: 3.54 ccm  $n_{30}^D$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 64.59, H 4.65, CH<sub>3</sub>O 23.83.

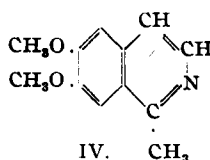
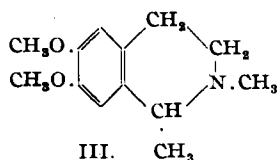
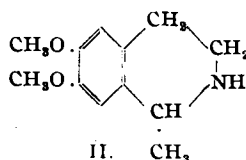
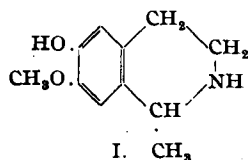
Gef. „ 64.45, „ 5.12, „ 23.82.

### 18. Ernst Späth und Ferdinand Dengel: *Synthese des Salsolidins.*

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien u. d. Laborat. d. Chem. Fabriken Knoll A.-G., Ludwigshafen a. Rh.]  
(Eingegangen am 13. Dezember 1937.)

Während Alkaloide mit dem Ringsystem des 1-Benzyl-isochinolins und dessen höher kondensierte Abkömmlinge eine große Gruppe der natürlich vorkommenden Basen bilden, fanden sich einfache Tetrahydro-isochinoline und 1-Methyl-tetrahydro-isochinoline zunächst nur in Kakteen, wie in einer Reihe

von Arbeiten von E. Späth gezeigt wurde. Derselbe Autor<sup>1)</sup> konnte dann das Hydro-hydrastinin in *Corydalis cava* (Papaveraceae) nachweisen und einige Jahre später fanden A. Orechhoff und N. Proskurnina<sup>2)</sup> in einer Chenopodiacee, *Salsola Richteri*, das Salsolin (I). Damit war gezeigt, daß die einfachen Isochinoline nicht auf die Kakteen beschränkt sind, sondern auch in anderen Familien vorkommen. In dieselbe Gruppe gehört das von R. H. F. Manske<sup>3)</sup> kürzlich in *Corydalis pallida* entdeckte Corypallin und schließlich das Salsolidin (Formel II), das N. Proskurnina und A. Orechhoff<sup>4)</sup> letztthin aufgefunden haben.



Da die natürlichen 1-Methyl-tetrahydro-isochinoline mehrfach trotz eines asymmetrischen C-Atoms in Form von Racematen aus der Pflanze isoliert worden sind, war es für uns von Interesse, eine der optisch aktiven Formen des Salsolidins auf ihre Racemisierungsgeschwindigkeit zu prüfen. Ferner schienen uns einige Angaben der Arbeit von N. Proskurnina und A. Orechhoff, die mit unseren Erfahrungen nicht in Übereinstimmung standen, der Nachprüfung wert. Da es schließlich nicht gelang, eine Verbindung mit den genannten Autoren herzustellen, haben wir eine Synthese des *d,l*-Salsolidins durchgeführt und diese Base in die optisch aktiven Formen gespalten.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir das 6,7-Dimethoxy-1-methyl-3,4-dihydro-isochinolin, das wir nach den Angaben von E. Späth und N. Polgar<sup>5)</sup>, die wir vollinhaltlich bestätigen konnten, aus *N*-Acetyl-homoveratrylamin durch Ringschluß mittels P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bereitet haben. Diese Dihydrobase haben wir sowohl mittels Zinks und Salzsäure als auch durch katalytisch erregten Wasserstoff in die tetrahydrierte Base II, das 6,7-Dimethoxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin, umgewandelt. Diese Verbindung mußte mit dem *d,l*-Salsolidin identisch sein. Um die Base wasser- und carbonatfrei zu erhalten, wurde sie im Hochvakuum destilliert und im Hochvakuum eingeschmolzen. Das anfangs ölige Produkt krystallisierte leicht und schmolz dann scharf bei 53—53.5°. Das Chlorhydrat schmolz bei 196—197°, das Pikrat bei 201° bis 201.5° (unt. Zers.) und das Pikrolonat bei 241° (unt. Zers.); schließlich fanden wir noch als Schmp. des *N*-Benzoyl-Derivates dieser Base 127—128°.

Daß in dieser von uns erhaltenen Verbindung tatsächlich die Base der Formel II vorliegt, konnte noch dadurch weiter gestützt werden, daß sie bei

<sup>1)</sup> E. Späth u. P. L. Julian, B. **64**, 1131 [1931].

<sup>2)</sup> B. **66**, 841 [1933].

<sup>3)</sup> C. **1937** II, 2841.

<sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] **4**, 1265 [1937].

<sup>5)</sup> Monatsh. Chem. **51**, 190 [1929].

der Dehydrierung mit Pd das von Späth und Polgar dargestellte 6.7-Dimethoxy-1-methyl-isoquinolin (IV) lieferte.

Zur Spaltung in die optisch aktiven Formen diente uns das *d*- bzw. *l*-Bitartrat, das in wäßriger Lösung dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Wir haben die beiden optisch aktiven Basen unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln wie das Racemat isoliert; sie schmolzen beide bei 47.5—48.5° im Vakuum; ihr Gemisch, das durch Hochvakuumdestillation gleicher Teile der Antipoden erhalten wurde, schmolz höher, nämlich bei 53°, welches der Schmelzpunkt des Racemates ist. Als Drehung der optisch reinen Antipoden fanden wir die Werte:  $[\alpha]_D$ : +59.5° bzw. —59.7° (in alkohol. Lösung). Die Chlorhydrate der beiden enantiomorphen Formen schmolzen bei 235—236°, sie besaßen die gleiche Drehrichtung wie die freien Basen und zeigten  $[\alpha]_D$ : +25.3° bzw.  $[\alpha]_D$ : —24.8° in wäßriger Lösung. Die Pikrate beider Formen zersetzten sich bei 193—194°, die Pikrolonate bei 235.5—236°.

Unsere oben angegebenen Befunde weichen in einigen Punkten — mitunter erheblich — von den Ergebnissen von Proskurnina und Orechhoff ab. Die auffälligste Divergenz zeigen die freien racemischen Basen II: Orechhoff, der diese Verbindung durch Methylierung von *d, l*-Salsolin (I) mittels Diazomethans gewonnen hat, fand ihren Schmelzpunkt bei 117—119°. Wir haben den Schmp. 53—53.5° beobachtet, den wir für den richtigen ansprechen. Etwas geringer, aber doch noch bedeutend, ist die Schmelzpunktdifferenz bei den aktiven Basen, von denen Proskurnina und Orechhoff nur die (natürliche) *l*-Form in den Händen hatten. Sie geben den Schmp. 71° bis 73° an, wir fanden sowohl für die *d*- als auch für die *l*-Form scharf 47.5° bis 48.5° und zweifeln nicht, daß auch hier unsere Angabe die zutreffendere vorstellt. Krystallwasser kann jedenfalls nicht die Ursache unseres niedrigeren Schmelzpunktes sein. Der Drehwert, welchen Proskurnina und Orechhoff für das *l*-Salsolidin angeben (—52.9° bzw. 53.1°), bleibt nicht unerheblich hinter unserem (—59.7°) zurück.

Während die Angaben der russischen Autoren über das Chlorhydrat und das Benzoylderivat des racemischen Salsolidins unseren Befunden ziemlich nahe kommen, finden sich über das Chlorhydrat der natürlichen *l*-Form bei Proskurnina und Orechhoff verschiedene Angaben, wie z. B. 200—203°, 233—235° und sogar auch 233—335°. Unser synthetisches *l*-Salsolidin gab ein bei 235—236° schmelzendes Chlorhydrat. Eine weniger bedeutende Abweichung fanden wir noch beim Schmp. des Pikrolonats der aktiven Base.

Die übrigen geprüften Angaben von Proskurnina und Orechhoff decken sich völlig mit unseren Ergebnissen. Insbesondere bestätigen wir, daß sich das aktive Salsolidin nur schwer racemisieren läßt. Es zeigt sich auch bei dieser Verbindung, daß die nichtphenolischen 1-Methyl-tetrahydro-isoquinoline in ihren optisch aktiven Formen recht beständig sind, wie seinerzeit auch beim Anhalonin und Lophophorin beobachtet wurde, während die phenolischen Alkaloide dieser Gruppe in der Regel sehr große Racemisierungstendenz erkennen lassen.

Da der Ringschluß des *N*-Acetyl-homoveratryl-amins bekanntlich nach 2 Richtungen hin denkbar ist, haben wir unser synthetisches racemisches Salsolidin mit Kaliumpermanganat oxydiert und dabei glatt *m*-Hemipinsäure erhalten, die als Äthylimid identifiziert wurde. Dieser Befund steht mit der angenommenen Formel in voller Übereinstimmung und deckt sich auch

mit den von den russischen Kollegen festgestellten Beziehungen zum Salsolin und Carnegin.

Späth und Kuffner haben seinerzeit festgestellt<sup>6)</sup>, daß das Carnegin (Pectenin) das Racemat der Base III vorstellt. Man kann als sehr wahrscheinlich annehmen, daß dessen optisch aktive Formen gleichfalls als Naturstoffe vorkommen und gelegentlich aus Pflanzenmaterial isoliert werden dürften. Daher haben wir *d*- und *l*-Salsolidin durch Behandeln mit Formaldehyd und Ameisensäure am Stickstoff zur tertiären Base methyliert und so die optisch aktiven Formen des Carnegins dargestellt. Ihre Pikrate schmolzen beide bei 222<sup>o</sup> (unt. Zers.) und die Pikronate bei 205—206<sup>o</sup>. Die Drehungen der freien Basen waren —24.4<sup>o</sup> bzw. +24.6<sup>o</sup> in alkoholischer Lösung.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung und Dehydrierung des *d, l*-6.7-Dimethoxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolins (= *d, l*-Salsolidins).

6.7-Dimethoxy-1-methyl-3.4-dihydro-isochinolin wurde aus *N*-Acetyl-homoveratrylamin nach der Vorschrift von Späth und Polgar dargestellt.

9.67 g der Dihydro-isochinolin-Base wurden in 200 ccm 2-*n*. HCl gelöst und mit überschüssigen Zink-Granalien versetzt, 1 Tropfen CuSO<sub>4</sub>-Lösung zugesetzt und auf dem Wasserbade 3 Stdn. erhitzt. Die anfangs gelbe Lösung wurde im Laufe der Reduktion nahezu farblos. Sie wurde klar filtriert, unter guter Kühlung alkalisch gemacht und mit Äther erschöpfend extrahiert. Der Abdampfrückstand der ätherischen Lösung ging bei 3 mm und 140—160<sup>o</sup> (Luftbad) als hellgelbes Öl über (80% d. Th.). Zur Reinigung wurde die Base in 35 ccm 10-proz. wäbr. Salzsäure gelöst und im Eisschrank der Krystallisation überlassen. Das in warzenförmigen Krystallen abgeschiedene Salz wurde noch 2-mal in 25 ccm warmem Wasser gelöst, das dann durch Zusatz von konz. Salzsäure auf einen Gehalt von 8% HCl gebracht wurde. Das durch Trocknen bei 70<sup>o</sup> im Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhaltene wasserfreie Salz schmolz im offenen Röhrchen bei 196—197<sup>o</sup>. Ausb. 66% d. Th.

0.4850 g Sbst.: 19.84 ccm *n*<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub> (Volhard).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. Cl 14.56. Gef. Cl 14.51.

Das Chlorhydrat wurde in Wasser gelöst, stark alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Das freie 6.7-Dimethoxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (II) ging bei 1 mm und 140<sup>o</sup> Luftbad-Temperatur als farbloses Öl über, das im Vak. eingeschmolzen wurde und rasch krystallisierte. Schmp. 53—53.5<sup>o</sup>. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, schwerer in Äther.

7.356 mg Sbst.: 18.670 mg CO<sub>2</sub>, 5.370 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 69.52, H 8.27. Gef. C 69.22, H 8.17.

Zur katalytischen Hydrierung wurden 1.3 g 6.7-Dimethoxy-1-methyl-3.4-dihydro-isochinolin in 20 ccm reinem Methanol gelöst, 1 ccm Eisessig zugefügt und mit 0.3 g aushydriertem Pd-Mohr bei 40—45<sup>o</sup> in Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgte nur träge; sie blieb nach Verbrauch von 149 ccm bei 754 mm und 17.5<sup>o</sup> (ber. 149 ccm) nach Ablauf von 60 Stdn. stehen. Nach dem Eindampfen wurde in Wasser

<sup>6)</sup> E. Späth, B. **62**, 1021 [1929]; E. Späth u. F. Kuffner, B. **62**, 2242 [1929].

aufgenommen, alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Abdampfrückstand der ätherischen Lösung wurde im Hochvakuum destilliert und wie oben über das Chlorhydrat gereinigt. Schmp. des so erhaltenen Chlorhydrates des 6,7-Dimethoxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolins (II) lag im offenen Röhrchen bei 196—197°; bei der gleichen Temperatur lag der Misch-Schmp. mit dem oben beschriebenen Chlorhydrat, das durch Reduktion der Dihydro-Base mittels Zinks und Salzsäure dargestellt worden war.

Das Pikrat schied sich beim Versetzen der wäßr. Lösung der Tetrahydro-Base (II) mit heißer wäßr. Pikrinsäure-Lösung ab. Das Salz zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methanol den Schmp. 201—201.5° (unt. Zers.) im offenen Röhrchen.

3.668 mg Sbst.: 6.670 mg CO<sub>2</sub>, 1.570 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 49.52, H 4.62. Gef. C 49.59, H 4.79.

Das Pikrolonat wurde in Methanol-Lösung dargestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol lag sein Schmp. bei 241° (unt. Zers.) im offenen Röhrchen.

Beim Schütteln der wäßrigen Lösung der Base (II) mit einem kleinen Überschuß (10%) Benzoylchlorid in Kalilauge bildete sich das Benzoylderivat, das ausgeäthert wurde. Schmp. (aus wäßr. Alkohol) 127—128° im Vak.-Röhrchen.

4.375 mg Sbst.: 11.800 mg CO<sub>2</sub>, 2.810 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 73.27, H 6.80. Gef. C 73.56, H 7.19.

Zur Dehydrierung wurden 0.23 g 6,7-Dimethoxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin mit 0.1 g Pd-Mohr im Metallbade 1 Stde. auf 180° erhitzt. Bei der anschließenden Destillation bei 0.2 mm/120° (Luftbad) ging das 6,7-Dimethoxy-1-methyl-isochinolin (IV) als farbloses, sogleich erstarrendes Öl über (0.21 g). Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 40°) bildete diese Base feine, weiße, verfilzte Krystalle vom Schmp. 107—108°. Die Mischprobe mit einer nach Späth und Polgar dargestellten Base dieser Konstitution, welche im Vak.-Röhrchen bei 109—110° schmolz, erwies die Identität der beiden Verbindungen.

Spaltung des *d,l*-Salsolidins in die optisch aktiven Komponenten.

6.6 g 6,7-Dimethoxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (*d,l*-Salsolidin) wurden mit 5.4 g *d*-Weinsäure (1.1 Mol) in 130 ccm warmem Wasser gelöst, auf etwa 10° erkalten gelassen und die erhaltenen Krystalle nach 12 Stdn. abgesaugt (Mutterlauge M). Das *d*-Bitartrat (7.1 g) wurde 2-mal aus 70 ccm Wasser umkrystallisiert und die Drehung der daraus gewonnenen freien Base in Alkohol bestimmt ( $[\alpha]_D^{20}$ : —48.4°). Das *d*-Bitartrat wurde noch 4-mal aus Wasser umkrystallisiert, womit der Endwert der Drehung der Base erreicht war ( $c = 20$ , absol. Alkohol,  $[\alpha]_D^{20}$ : —59.7°). Ausbeute an reinstem, synthet. *l*-Salsolidin: 0.8 g. Schmp. nach Destillation bei 0.01 mm/120° (Luftbad) im Vak.-Röhrchen: 47.5—48.5°.

Die Mutterlauge M wurde alkalisch gemacht, mit Äther extrahiert und die Rohdrehung der Base (2.3 g) in Alkohol bestimmt. Sie betrug  $[\alpha]_D^{20}$ : +24.4°. Diese Base wurde analog wie oben mit 2 g *l*-Weinsäure in 40 ccm warmem Wasser gelöst und das abgeschiedene *l*-Bitartrat 5-mal aus Wasser umkrystallisiert. Die Drehung der freien Base (0.7 g) lag nunmehr bei  $[\alpha]_D^{20}$ : +59.9°

( $c = 25$ , absol. Alkohol). Schmp. nach der Destillation im Hochvakuum: 47.5—48.5° (Vak.-Röhrchen).

Ein Gemisch gleicher Gewichtsteile *d*- und *l*-Salsolidin wurde im Hochvakuum destilliert und eingeschmolzen. Das Destillat erstarrte beim Abkühlen und schmolz bei 53°, also beim Schmelzpunkt des racemischen Salsolidins.

0.6 g synthet. *d*-Salsolidin ( $[\alpha]_D^{16}$ : +59.9°) wurden in 10 ccm 7-proz. wäßriger Salzsäure in der Wärme gelöst. Beim Stehenlassen im Eisschrank schied sich das Chlorhydrat aus, das im Hochvakuum bei 60° über  $P_2O_5$  zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Schmp. im offenen Röhrchen: 235—236°.

In gleicher Weise wurde das Chlorhydrat der *l*-Form dargestellt. Schmp. im offenen Röhrchen: 235—236°.

Drehung der Chlorhydrate in Wasser:  $c = 7.5$ ,  $[\alpha]_D^{15}$ : + 25.3°  
bzw.  $c = 7.0$ ,  $[\alpha]_D^{15}$ : — 24.8°.

Ein inniges Gemisch von gleichen Teilen der Chlorhydrate von *d*- und *l*-Salsolidin schmolz im offenen Röhrchen bei 196—197°, also beim Schmp. des *d, l*-Salsolidin-chlorhydrates.

Die Pikrate der optisch aktiven synthet. Salsolidine schmolzen bei 193—194° im offenen Röhrchen (unt. Zers.).

Die Pikrolonate von *d*- und *l*-Salsolidin schmolzen beide bei 235.5—236° im offenen Röhrchen (unt. Zers.).

#### Racemisierungs-Versuche mit optisch aktivem Salsolidin.

Zu den Racemisierungsversuchen diente uns reines *l*-Salsolidin, das eine kleine Menge *d, l*-Salsolidin enthielt. Drehung der angewandten Fraktion vor dem Versuch:  $[\alpha]_D^{15}$ : —44.0° (in Alkohol,  $c = 15$ ).

0.2 g des obigen Ausgangsmaterials wurden in Stickstoff-Atmosphäre mit 10 ccm 5-proz. HCl versetzt und die klare Lösung 40 Stdn. im verschlossenen Gefäß auf etwa 90° erhitzt. Die zurückgewonnene Base besaß  $[\alpha]_D^{16}$ : —41.9° (Alkohol,  $c = 8$ ).

0.2 g Ausgangsmaterial wurden in 10 ccm warmer 5-proz. KOH gelöst und wie oben 48 Stdn. auf etwa 90° erhitzt. Drehung der zurückgewonnenen Base:  $[\alpha]_D^{16}$ : —42.6° (Alkohol,  $c = 10$ ).

0.2 g Ausgangsmaterial wurden im Einschlußrohr bei 0.01 mm 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Die so behandelte Base zeigte:  $[\alpha]_D^{15}$ : —42.7° (Alkohol,  $c = 15$ ).

#### Oxydation des *d, l*-Salsolidins.

0.2 g des Chlorhydrates dieser Base wurden in 40 ccm Wasser gelöst, 1 g KOH zugefügt und auf dem schwach siedenden Wasserbade die berechnete Menge 3-proz.  $KMnO_4$ -Lösung (33.3 ccm) in kleinen Portionen zugesetzt. Das abgeschiedene Mangandioxydhydrat wurde durch Bisulfit in Lösung gebracht, angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Rückstand wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser von der Hauptmenge der Oxalsäure befreit, nochmals mit Äther extrahiert und bei 0.01 mm und 160° (Luftbad) sublimiert. Die erhaltene Substanz, die im wesentlichen das Anhydrid der *m*-Hemipinsäure vorstellt, wurde mit einem kleinen Überschuß wäßr. Äthylamins eingedampft und 5 Min. im Metallbade auf 180° erhitzt. Das *m*-Hemipinsäure-

äthylimid ging bei 0.1 mm und 150—160° (Luftbad) über und wurde durch den Schmp. 233—234° (nach Umlösen aus Methanol) und die Mischprobe identifiziert.

Methylierung der optisch aktiven Formen des Salsolidins.

137 mg *d*-Salsolidin, 0.03 ccm wasserfreie Ameisensäure und 0.08 ccm frisch destillierte, 24-proz. Formaldehydlösung wurden in einer offenen Bombe im Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt, dann die Bombe geschlossen und 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde alkalisch gemacht, mit Äther extrahiert und die freie Base III, welche das *d*-Carnegin vorstellte, bei 0.01 mm und 100° (Luftbad) als farbloses Öl überdestilliert; es wurde bisher nicht kristallisiert erhalten. Die Drehung lag in alkoholischer Lösung ( $c = 3$ ) bei:  $[\alpha]_D^{20}$ : +24.6°, Ausb. 122 mg (83% d. Th.).

5.935 mg Sbst.: 15.420 mg CO<sub>2</sub>, 4.585 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 70.54, H 8.66. Gef. C 70.86, H 8.64.

In völlig analoger Weise wurde das *l*-Salsolidin methyliert. Die Drehung des erhaltenen *l*-Carnegins (III) betrug in alkoholischer Lösung:  $[\alpha]_D^{20}$ : -24.4° ( $c = 9$ ).

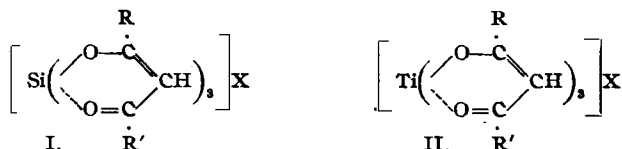
Die Pikrate der beiden aktiven Carnegine wurden in wäßriger Lösung dargestellt und schmolzen nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 222° (unt. Zers.) im offenen Röhrchen.

Die Pikrolonate wurden in Methanol hergestellt und schmolzen nach dem Umlösen aus Methanol bei 205—206°.

## 19. Paul Pfeiffer und Hermann Thielert: Innerkomplexe Titansalze.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]  
(Eingegangen am 1. Dezember 1937.)

Im Anschluß an seine bekannten Untersuchungen über die Silikoniumsalze<sup>1)</sup> der Formel I:



hat W. Dilthey im Jahre 1903 über entsprechende Titanoniums Salze (Formel II) berichtet<sup>2)</sup>. In beiden Verbindungsreihen haben die Zentralatome die Koordinationszahl 6, eine Tatsache, die beim Titan leicht verständlich ist, für das Silicium aber um so mehr auffällt, als dieses Element in sämtlichen Silikatmineralien die konstante Koordinationszahl 4 besitzt, die nie überschritten wird.

<sup>1)</sup> B. **36**, 923 [1903]; A. **344**, 300 [1906].

<sup>2)</sup> B. **37**, 588 [1904].