

Äther, Essigester, Aceton, Benzol, Chloroform und wurde aus Äthanol und Wasser in schönen, farblosen verdrusteten Nadeln vom Zers.-Pkt. 147° erhalten. Ein Pikrat konnte nicht dargestellt werden.

Zur Analyse wurde bei 100°/12 mm über P₂O₅ getrocknet.

3.920 mg Sbst.: 10.47 mg CO₂, 2.34 mg H₂O.

C₁₆H₂₀O₂N₂ (296.16). Ber. C 72.97, H 6.81. Gef. C 72.80, H 6.68.

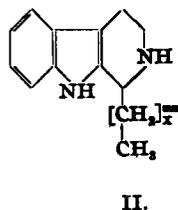
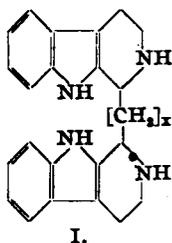
Verseifung: 300 mg des Esters wurden mit einer Lösung von 5 ccm Äthanol und 2 ccm Kalilauge (1:1) 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Auf dem Wasserbad wurde hierauf soweit eingeeengt, bis sich das Kaliumsalz der Säure als rotes Öl abschied. Es wurde in Wasser gelöst und mit Eisessig angesäuert, worauf sich die charakteristischen Rhomben der Säure vom Zers.-Pkt. 196° bis 197° abschieden. Ausb. 190 mg (67% d. Th.).

Der Mischschmelzpunkt mit reiner 3.4.5.6.5'.6'-Hexahydro-[benzo-(1'.2':3.4)-4-carbolin]-carbonsäure-(3') zeigte keine Depression.

356. Georg Hahn und Hans Friedel Gudjons: Synthese von 3-Alkyl-4-carbolinen und 3,3'-Polymethylen-di-4-carbolinen.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 6. September 1938.)

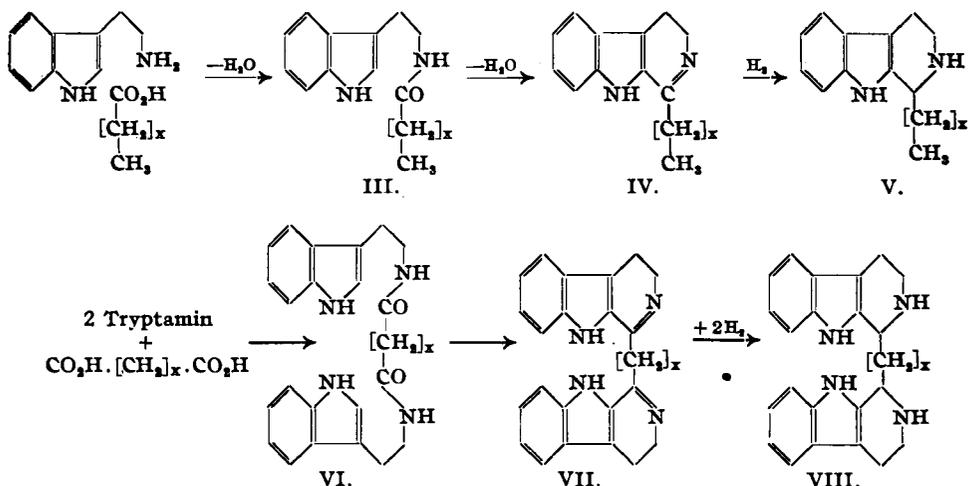
Aus der voranstehenden Arbeit mit A. Hansel geht hervor, daß die Polymethylen-di-4-carboline der allgemeinen Formel I aus Tryptamin und



α, α' -Diketo-dicarbonsäuren zwar erhalten werden können, daß aber eine allgemeinere Anwendbarkeit an der Schwierigkeit der Beschaffung der erforderlichen α, α' -Diketo-dicarbonsäuren scheitert. Da die Systeme I aber in pharmakologischer Hinsicht ein gewisses Interesse beanspruchen, war es wünschenswert, einen ergebnisreicheren Weg zu ihrer Darstellung zu finden. Das gleiche gilt für die ebenfalls interessierenden Systeme der Formel II, für deren Gewinnung nach der Ketonsäurekondensation α -Ketonsäuren mit langer aliphatischer Kette notwendig wären, deren Darstellung auf Schwierigkeiten stößt. Es lag nun nahe, die in der Isochinolinreihe so erfolgreiche und von G. Hahn und H. Ludewig¹⁾ bereits auf Tryptamin übertragene Bischler-Napieralskische Synthese zur Anwendung zu bringen, also Tryptamin mit Säuren der allgemeinen Formel CO₂H·[CH₂]_x·CO₂H bzw. CH₃·[CH₂]_x·CO₂H zu den Mono- und Diamiden III und VI zu kondensieren

¹⁾ B. 67, 2031 [1934].

und diese durch ein- bzw. zweimaligen Wasserentzug in IV bzw. VII überzuführen. Durch Absättigung der Doppelbindung würden diese dann in 3-Alkyl-3.4.5.6-tetrahydro-4-carboline V bzw. in 3.3'-Polymethylen-bis-[3.4.5.6-tetrahydro-4-carboline] VIII übergehen. Da Tryptamin ein nicht billig zu beschaffendes Ausgangsamin ist, haben wir uns bei der Körperklasse I auf die Durcharbeitung der Beispiele mit $x = 1, 2, 4, 5, 6$ und 7 beschränkt, während bei den Stoffen der Formel II Fettsäuren mit $x = 3, 14$ und 16



zur Anwendung kamen. Es sollte dabei nicht nur die Abhängigkeit der pharmakologischen Wirkung von der Länge der die Carbolinsysteme verbindenden CH_2 -Kette, sondern auch die Änderung der allgemeinen chemischen Eigenschaften studiert werden. Es zeigte sich, daß die oben skizzierte Reaktionsfolge bei den Di-4-carbolinen nur von $x = 4$ an aufwärts glatt bis zum Ringschluß durchführbar ist.

Die neutralen Salze erhält man quantitativ durch Vereinigen der Essigesterlösungen von 2 Mol. Tryptamin und 1 Mol. Dicarbonsäure. Aus diesen Salzen erhält man in allen Fällen — mit Ausnahme des malonsauren Salzes — die Diamide, wenn man über den Schmelzpunkt hinaus bis zum Aufhören der Wasserbildung erhitzt. Das malonsaure Salz dagegen zersetzt sich bei dieser Operation unter Bildung von Tryptamin, CO_2 und Essigsäure. Der Ringschluß der Amide nach Bischler-Napieralski wird in der Isochinolinreihe entweder mit Phosphorpentoxyd allein oder unter Verwendung hoch siedender Lösungsmittel wie Toluol, Xylol vorgenommen. Auch Phosphoroxychlorid ist in den gleichen Lösungsmitteln mit Vorteil angewandt worden. Keines der Verfahren konnte im Falle der 4-Carboline verwendet werden, weil die Amide in den genannten Lösungsmitteln unlöslich waren. Es hat sich nun gezeigt, daß man sehr gute Ergebnisse mit überschüss. Phosphoroxychlorid erzielt, das somit die Rolle des Lösungsmittels übernimmt. Sämtliche Amide erwiesen sich als in Phosphoroxychlorid schon in der Kälte spielend leicht löslich, und der Ringschluß verlief unter diesen Bedingungen besonders glatt. Die HCl-Entwicklung trat immer erst in der Wärme auf, und die Überführung der Amide in die Dihydro-Systeme erfolgte in allen

Fällen sehr rasch. Mit der HCl-Entwicklung, die im allgemeinen 20—40 Min. dauerte, war auch der Ringschluß beendet. Die Absättigung der Doppelbindung hat sich nun in der Monocarbolin-Reihe ohne weiteres durchführen lassen. Sowohl mit Natrium und Alkohol als auch mit katalytisch angeregtem Wasserstoff konnten die 3-Alkyl-3.4.5.6-tetrahydro-4-carboline in befriedigenden Ausbeuten erhalten werden. Anders verhalten sich hier aber die Di-4-carboline, bei denen uns die Hydrierung der Dihydro-Verbindungen zu den Tetrahydrokörpern nicht gelang. Sowohl die mehrfach hintereinander durchgeführte Reduktion mit Natrium und Alkohol, als auch die elektrochemische Reduktion nach Tafel und schließlich die katalytische Hydrierung lieferten stets neben unverändertem Ausgangsmaterial ein Gemisch schwer zu trennender Basen. Aus dem Rohprodukt konnten zwar krystalline Chlorhydrate erhalten werden, die aber nur unter größten Schwierigkeiten und Verlusten in einheitliche Individuen zerlegt werden konnten. Die wesentliche Ursache für das Scheitern der Hydrierung erblicken wir in der Eigenschaft der Basen der Dihydrostufe, sehr schwer zu krystallisieren. Ihr Schmelzpunkt liegt anscheinend z. Tl. sehr tief, weshalb sie aus allen Lösungsmitteln ölig herauskamen. Sie geben jedoch gut krystallisierende Chlorhydrate und Pikrate. Die Chlorhydrate zeigen in verdünnter methylalkohol. Lösung eine intensiv grüne Fluorescenz im ultravioletten Licht. Da für die pharmakologische Wirkung der Hydrierungsgrad keine wesentliche Rolle zu spielen scheint, kann die Aufgabe, Di-4-carboline aufzubauen, trotzdem im wesentlichen als gelöst betrachtet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Gewährung von Mitteln zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

1) Malonsäure und Tryptamin.

Neutrales malonsaures Tryptamin: 160 mg Tryptamin und 50 mg Malonsäure wurden in Essigester gelöst und die Lösungen vereinigt. Nach kurzer Zeit krystallisierte das Salz in Nadeln aus. Schmp. 162° unter Gasentwicklung. Ausb. 210 mg (99.0% d. Th.).

Versuch der Amidbildung: Das Salz wurde im Ölbad 20 Min. auf 180° erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet war. Das Reaktionsprodukt, ein zähes dunkles Öl, das nach Essigsäure roch, war leicht löslich in Methanol und Essigester, schwer löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther. Das Öl gab mit HCl in CH₃OH ein Chlorhydrat, Schmp. 247°, das als Tryptamin-chlorhydrat erkannt wurde und mit diesem keine Depression gab.

Beim Erhitzen einer weiteren Probe wurde CO₂ nachgewiesen. In wiederholten Ansätzen wurde jeweils der größte Teil des Tryptamins zurückerhalten. Das Salz zerfällt demzufolge beim Erhitzen in Tryptamin, Essigsäure und CO₂.

2) Bernsteinsäure und Tryptamin.

Neutrales, bernsteinsaures Tryptamin: 3.2 g Tryptamin und 1.2 g Bernsteinsäure wurden in Methanol gelöst. Die Lösungen wurden vereinigt und mit Essigester das Salz gefällt. Schmp. 201°. Ausb. 4.15 g (94.7% d. Th.).

Bernsteinsäure-di-tryptamid: Das Salz wurde im Ölbad auf 210° erhitzt, nach 1½ Stdn. wurde abgebrochen. Die erstarrte Schmelze krystalli-

sierte beim Anreiben mit CH_3OH . Nach dem Herauslösen von Schmierem und teerigen Produkten wurde abgesaugt, mit CH_3OH kalt gewaschen und auf Ton getrocknet. Aus 4 g Salz 2.6 g Amid (64% d. Th.). Zur Analyse wurde aus CH_3OH umkrystallisiert: Nadeln, Schmp. 199°.

5.176 mg Sbst.: 13.535 mg CO_2 , 3.070 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 71.64, H 6.63. Gef. C 71.31, H 6.63.

Versuch des Ringschlusses: Je 500 mg Amid wurden in Phosphoroxchlorid allein, dann unter Zusatz von Benzol, Toluol und Xylol bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Zeit behandelt. In keinem Falle konnte aus den stark verharzten Ansätzen ein definiertes Produkt erhalten werden.

3) Adipinsäure und Tryptamin.

Neutrales adipinsaures Tryptamin: 160 mg Tryptamin in Essigester wurden mit 73 mg in Essigester gelöster Adipinsäure zusammengegeben. Das Salz fiel sofort aus. Nadeln vom Schmp. 203° unter Gasentwicklung. Ausb. 210 mg (90.3% d. Th.).

Adipinsäure-di-tryptamid: 200 mg Salz wurden im Ölbad auf 210° erhitzt, bis die Gasentwicklung nach 30 Min. beendet war. Der entstandene Lack krystallisierte beim Anreiben mit Methanol. Ausb. 145 mg Amid (70% d. Th.). Nadeln vom Schmp. 193—194°. Zur Analyse wurde aus Methanol umkrystallisiert.

4.650 mg Sbst.: 12.245 mg CO_2 , 2.900 mg H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 71.82, H 6.98. Gef. C 72.51, H 7.03.

3.3'-Tetramethylen-bis-[5.6-dihydro-4-carbolin]: 500 mg Amid wurden in 20 ccm POCl_3 5 Stdn. unter Rückfluß in leichtem Sieden gehalten. Anschließend wurde das POCl_3 im Vak. weitgehend abgedampft. Der ölige Rückstand wurde mit 2-n. Essigsäure ausgekocht, filtriert, das klare rote Filtrat mit NaOH gefällt. Die Base wurde abfiltriert und im Vak.-Exsiccator getrocknet. Ausb. 450 mg (99.5% d. Th.).

Die Base gab in Methanol mit HCl ein krystallines Chlorhydrat, das bei 210° zu sintern begann und sich bei 306° unter Gasentwicklung zersetzte. Es konnte aus Methanol in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden.

Freie Base: Aus den wäßr. Lösungen des Chlorhydrats fiel mit NaOH die freie Base als amorphes Pulver, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Aus der freien Base in Methanol, die mehrmals über das Chlorhydrat gereinigt war, fielte methylalkohol. Pikrinsäure ein Pikrat in Nadelchen, das in allen üblichen Lösungsmitteln schwer löslich war. Es wurde gut mit CH_3OH ausgewaschen und analysiert. Schmp. 249°.

3.880 mg Sbst.: 8.78 mg CO_2 , 2.53 mg H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{O}_7\text{N}_7$. Ber. C 61.62, H 5.90. Gef. C 61.71, H 6.43.

Versuch der Hydrierung: 300 mg des Chlorhydrats wurden in 25 ccm absol. Alkohol gelöst und in der Siedehitze mit 0.9 g Na (15-facher Überschuß) nach und nach versetzt. Der Alkohol wurde abgedampft, der Rest mit Wasser versetzt, die Base in CH_2Cl_2 aufgenommen, mit Wasser gewaschen und das CH_2Cl_2 abgedampft. Der feste Rückstand wurde im Vak.-Exsiccator getrocknet. Diese Reduktion wurde 2-mal wiederholt. Der gewonnene Rückstand wurde mit Methanol und HCl ins Chlorhydrat überführt, das sich auch durch wiederholtes Fällen und Umkrystallisieren nicht einheitlich gewinnen ließ. Der Zers.-Pkt. von 100—110° kann nicht allein eine Depression durch Verunreinigung darstellen, sondern deutet auf weitergehende Hydrierung im Indolsystem hin. Auch die Reduktion nach Tafel führte zu keinem besseren Ergebnis.

4) Pimelinsäure und Tryptamin.

Neutrales pimelinsaures Tryptamin: 160 mg Pimelinsäure und 320 mg Tryptamin, in möglichst wenig Methanol gelöst, wurden zusammengegeben. Das Salz wurde mit Essigester gefällt. Ausb. nach 48-stdg. Stehenlassen: 100% d. Theorie.

Pimelin-di-tryptamid: Durch Erhitzen des Salzes auf 200° im Ölbad bis zur beendigten Gasentwicklung wurde wie bisher das Amid dargestellt. Es konnte indes auch direkt aus den Komponenten durch 1½-stdg. Erhitzen auf 200° im Ölbad gewonnen werden. 1.6 g Säure und 3.2 g Amin ergaben nach Herauslösen der Schmieren 2.5 g (56.3% d. Th.) reines Amid. Aus Methanol Nadeln vom Schmp. 170—170.5°.

3.900 mg Subst.: 10.47 mg CO₂, 2.58 mg H₂O.

C₂₇H₃₂O₄N₂. Ber. C 72.93, H 7.26. Gef. C 73.21, H 7.40.

3.3'-Pentamethylen-bis-[5.6-dihydro-4-carbolin]: 1.5 g Diamid wurden während 30 Min. in 5 ccm POCl₃ durch Kochen unter Rückfluß gelöst. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung wurde weitere 15 Min. erhitzt. Das POCl₃ wurde im Vak. abgedampft, der krystalline Rückstand 2-mal mit Wasser ausgekocht und filtriert. Die vereinigten Filtrate wurden mit NaOH versetzt, die ausgefallene Base mit CH₂Cl₂ ausgezogen und das CH₂Cl₂ abgedampft: 1.3 g Rückstand (94% d. Th.). Die Base kam beim langsamen Abdunsten des CH₂Cl₂ in farblosen Rhomben, die bei 200° sinterten und bei 210° unt. Zers. schmolzen. Eine andere Methode, die Base krystallin zu erhalten, konnte nicht gefunden werden. Die Base wurde mit CH₃OH und HCl ins Chlorhydrat übergeführt. Leuchtend gelbe 6-eckige Blättchen. Zur Analyse wurde aus Methanol umkrystallisiert. Sintern 270°, Schmp. 278° (Zers.). Ein Teil des Chlorhydrats wurde nach dem Trocknen im Exsiccator analysiert, mit dem anderen Teil wurde eine Wasserbestimmung ausgeführt.

3.240 mg Subst.: 7.735 mg CO₂, 1.89 mg H₂O. — 24.9 mg Subst. (100° über P₂O₅, 10 mm): 0.8 mg H₂O.

C₂₇H₂₈N₄, 2HCl + H₂O. Ber. C 64.91, H 6.46, H₂O 3.67.

Gef. „ 65.11, „ 6.52, „ 3.2.

Versuch der Reduktion: 400 mg Chlorhydrat in Alkohol wurden mit 1.2 g Na (15-facher Überschuß) in der Siedehitze versetzt, der Alkohol abgedampft, 50 ccm Wasser zugegeben, die Base mit CH₂Cl₂ ausgezogen und das CH₂Cl₂ mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen hinterblieb ein fester Lack. Nach 3-maliger Wiederholung der Behandlung mit Natrium und Alkohol wurde der Lack mit Methanol und HCl ins Chlorhydrat übergeführt, das noch immer bei 280° sinterte, bei 284° schmolz und mit Di-hydrochlorhydrat keine Depression gab.

5) Korksäure und Tryptamin.

Korksäure-di-tryptamid: 1.7 g Korksäure wurden im Gemisch mit 3.2 g Tryptamin 1½ Stdn. im Ölbad bei 190° Badtemperatur zusammengeschmolzen. Aus dem lackartig erstarrten Rückstand wurden mit Methanol 1.6 g teerige Schmieren herausgelöst. Es hinterblieben 3.0 g (65.4% d. Th.) Amid, das in farblosen Nadeln vom Schmp. 176° nach Sintern krystallisierte. Zur Analyse wurde aus Methanol umkrystallisiert.

3.825 mg Subst.: 10.260 mg CO₂, 2.60 mg H₂O.

C₂₈H₃₄O₂N₄. Ber. C 73.32, H 7.47. Gef. C 73.15, H 7.60.

3.3'-Hexamethylen-bis-[5.6-dihydro-4-carbolidin]: 3 g Diamid wurden in 25 ccm POCl_3 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das POCl_3 wurde im Vak. abgedampft, der Rückstand mit Wasser ausgekocht, filtriert und aus dem Filtrat mit NaOH die Base gefällt. Die Base wurde mit CH_2Cl_2 ausgezogen; nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb 1.0 g einer Base, die beim Abdunsten aus Methanol krystallisierte und bei 202° schmolz. Die Base gibt, in wenig Methanol gelöst, nach Einleiten von HCl ein gut krystallisierendes Chlorhydrat. Gelbe Prismen vom Schmp. 261° nach Sintern bei 250° . Zur Analyse wurde aus CH_3OH Essigester umkrystallisiert. Beim Trocknen über P_2O_5 verloren bei 100° und 15 mm 24.4 mg in 3 Tagen 0.6 mg. Für 0.6 mg berechnen sich $\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$. Das letzte Drittel ließ sich ohne Verfärbung der Substanz nicht entfernen.

3.875 mg Sbst.: 9.48 mg CO_2 , 2.24 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4$, $2\text{HCl} + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 67.04, H 6.43. Gef. C 66.72, H 6.47.

Versuch der Hydrierung: 400 mg des Dihydrochlorhydrats wurden in absol. Alkohol mit 1.1 g Na (15-facher Überschuß) versetzt. Der Alkohol wurde abgedampft, der Rückstand mit H_2O versetzt und mit CH_2Cl_2 ausgezogen. Das CH_2Cl_2 wurde mit Wasser gewaschen und abgedampft, der Rückstand im Vak.-Exsiccator getrocknet. Diese Operation wurde 2-mal hintereinander durchgeführt. Der Rückstand ergab danach ein schlecht krystallisierendes Chlorhydrat vom Zers.-Pkt. 140° .

200 mg Chlorhydrat wurden in Methanol mit Adams-Katalysator und H_2 geschüttelt. Selbst nach 3-tägigem Schütteln wurde nur ein Gemisch vom Ausgangsprodukt mit einem hydrierten Produkt erhalten, dessen Chlorhydrat bei 115° schmolz.

6) Sebacinsäure und Tryptamin.

Sebacinsäure-di-tryptamid: In einem langen Reagensglas wurden 1.6 g Tryptamin mit 1.0 g Sebacinsäure $1\frac{1}{2}$ Stdn. im Ölbad auf $180\text{--}200^\circ$ erhitzt. Die Schmelze erstarrte beim Erkalten zu einem Lack, der mit Methanol durchkrystallisierte. Nach Herauslösen teeriger Schmierer mit Methanol verblieben 2.1 g des Amids in Nadeln (86.5% d. Th.). Zur Analyse wurde aus Methanol umkrystallisiert, Schmp. $165\text{--}166^\circ$.

3.572 mg Sbst.: 9.61 mg CO_2 , 7.87 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 74.03, H 7.87. Gef. C 73.37, H 7.86.

3.3'-Oktamethylen-bis-[5.6-dihydro-4-carbolidin]: 2.0 g Diamid wurden mit 15 ccm POCl_3 unter Rückfluß gekocht. Nach 40 Min. wurde das POCl_3 im Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht, wobei ein großer Teil teeriger Produkte zurückblieb. Das klare Filtrat wurde mit NaOH versetzt, die ausgefallene Base in CH_2Cl_2 aufgenommen, mit Wasser gewaschen und das CH_2Cl_2 abgedampft. Es verblieb im Rückstand eine glasig erstarrte Base, die bei 195° sinterte und bei 210° schmolz. Ausb. 1.1 g (99.5% d. Th.). Die Base ist leicht löslich in Methanol, Essigester, Aceton, CH_2Cl_2 und kommt aus allen Lösungsmitteln ölig heraus. Sie gibt in Methanol ein Pikrat in gelben Krystallen. Schmp. 249° (Zers.). Zur Analyse wurde aus Methanol-Essigester umkrystallisiert. Bei der Krystallwasserbestimmung über P_2O_5 bei 100° , 10 mm verfärbte sich die Substanz allmählich, so daß kein konstantes Hydrat gefaßt werden konnte.

3.795 mg Sbst.: 9.17 mg CO_2 , 2.44 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4$, $2\text{HCl} + 1\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 65.83, H 6.82. Gef. C 65.90, H 7.19.

Versuch der Hydrierung: 500 mg Dihydrochlorhydrat wurden 2-mal mit Na und Alkohol wie oben behandelt. Dabei blieb das Ausgangsmaterial praktisch unangegriffen. Erfolgrlos waren auch die Reduktionen mit Adams-Katalysator in Methanol und nach Tafel.

7) Valeriansäure und Tryptamin.

Valeriansäure-tryptamid: 520 mg Valeriansäure und 800 mg Tryptamin wurden im langen Reagensglas im Ölbad auf 200—220° erhitzt. Nach 1 Stde. wurde das Umsetzungsprodukt abgekühlt. Es krystallisierte als bald. Weiche farblose Blättchen. Ausb. 800 mg (65.6% d. Th.). Zur Analyse wurde aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 88°.

4.110 mg Sbst.: 10.96 mg CO₂, 2.94 mg H₂O.

C₁₅H₂₀ON₂. Ber. C 73.72, H 8.25. Gef. C 72.73, H 8.00.

3-n. Butyl-5.6-dihydro-4-carbolin: 100 mg Amid wurden in 5 ccm POCl₃ 1 Stde. erhitzt und das POCl₃ im Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde unter Zusatz von etwas Methanol in kochender verd. Salzsäure aufgenommen, filtriert und im Filtrat die Base mit NaOH gefällt. Die Base wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen, mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel abgedampft. Im Rückstand verblieb eine bernsteinfarbige, lackartige Base, die nach 2 Tagen noch keine Krystallspuren zeigte. Ausb. 85 mg (91.7% d. Th.). Die Base gibt nach einigem Stehenlassen Rosetten eines Chlorhydrats, wenn man in die konzentrierte methylalkohol. Lösung HCl einleitet. Schmp. 250—251° (Zers.).

Mit Pikrinsäure in Methanol gibt die Base derbe Stäbchen eines Pikrats. Zur Analyse wurde dieses 3-mal aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 210° bis 210.5° (Zers.).

3.87 mg Sbst.: 7.845 mg CO₂, 1.62 mg H₂O.

C₁₆H₁₈N₂, C₆H₃O₇N₃. Ber. C 55.37, H 4.66. Gef. C 55.28, H 4.68.

3-n. Butyl-3.4.5.6-tetrahydro-4-carbolin: 1.0 g Base wurde in Eisessig mit Adams-Katalysator hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr langsam, nach 1½ Tgn. betrug sie 100%. Der Eisessig wurde abgedampft, wobei der Rückstand in Nadeln vom Schmp. 200° krystallisierte. Aus diesem essigsäuren Salz wurde mit NaOH die Base gefällt und mit CH₂Cl₂ ausgezogen. Die Base fiel beim Abdampfen des CH₂Cl₂ ölig an. Sie gab nach längerem Stehenlassen in Methanol ein Pikrat. Umkrystallisiert aus Eisessig: Sint.-Pkt. 230°, Schmp. 233° (Zers.). Die Base gab mit methylalkohol. Salzsäure ein Chlorhydrat. Farblose Nadeln, die bei 256° sinterten und bei 258° schmolzen. Zur Analyse wurde 4-mal aus Methanol-Essigester umkrystallisiert.

3.850 mg Sbst.: 9.62 mg CO₂, 2.74 mg H₂O.

C₁₅H₂₀N₂, HCl. Ber. C 68.03, H 7.62. Gef. C 68.14, H 7.96.

8) Palmitinsäure und Tryptamin.

Palmitinsäure-tryptamid: 770 mg Palmitinsäure und 480 mg Tryptamin wurden im Ölbad 1 Stde. auf 200° Badtemperatur erhitzt. Das Amid erstarrte krystallin. Ausb. 1.15 g (96.5% d. Th.). Schmp. 109°. Umkrystallisiert aus Methanol: Schmp. 110°.

3-n. Pentadecyl-5.6-dihydro-4-carbolin: 500 mg Amid wurden in 10 ccm POCl₃ gelöst; nach 1½-stdg. Kochen wurde das POCl₃ im Vak. abgedampft. Der Rückstand war unlöslich in Wasser. Er wurde in Methanol

aufgenommen und mit Chlorwasserstoff behandelt. Nach Abtrennung harziger Verunreinigungen fielen aus dem Filtrat auf Zusatz von wäßriger Salzsäure 470 mg Chlorhydrat (98.4% d. Th.) in Blättchen vom Schmp. 146°. Zur Analyse wurde aus Methanol-Essigester 4-mal umkrystallisiert. Schmp. 150—150.5°. Wasser hydrolysiert das Chlorhydrat.

3.820 mg Sbst.: 10.49 mg CO₂, 3.34 mg H₂O.

C₂₆H₄₀N₂, HCl. Ber. C 74.86, H 9.91. Gef. C 74.89, H 9.78.

3-*n*. Pentadecyl-3.4.5.6-tetrahydro-4-carbolin: 700 mg der Dihydrobase wurden in Methanol gelöst und unter Verwendung von Adams-Katalysator mit Wasserstoff geschüttelt; nach 6 Stdn. waren 100% d. Th. aufgenommen. Beim Abdampfen des Lösungsmittels fiel die hydrierte Base direkt krystallin aus. Nadelbüschel vom Schmp. 82—83°. Die Base gab ein gut krystallisierendes Chlorhydrat, das bei 243° schmolz. Zur Analyse wurde aus Methanol-Essigester umkrystallisiert. Auch die Reduktion mit Na und Alkohol führte zum Ziel.

3.855 mg Sbst.: 10.57 mg CO₂, 3.54 mg H₂O.

C₂₆H₄₂N₂, HCl. Ber. C 74.57, H 10.59. Gef. C 74.78, H 10.27.

9) Stearinsäure und Tryptamin.

Stearinsäure-tryptamid: 800 mg Tryptamin wurden mit 1.42 g Stearinsäure 5 Stdn. auf 160° im Ölbad erhitzt. Das Amid krystallisierte beim Erkalten. Ausb. 1.6 g (75% d. Th.). Schmp. 103°. Zur Analyse wurde aus Methanol umkrystallisiert.

3.148 mg Sbst.: 9.02 mg CO₂, 3.06 mg H₂O.

C₂₇H₄₆ON₂. Ber. C 78.38, H 10.97. Gef. C 78.17, H 10.88.

3-*n*. Heptadecyl-5.6-dihydro-4-carbolin: 1.6 g des Amids wurden mit 20 ccm POCl₃ 1½ Stdn. zu schwachem Sieden erhitzt, Anschließend wurde das POCl₃ abgedampft, der Rückstand in Methanol und wäßriger Salzsäure in der Wärme gelöst. Beim Erkalten fielen weiße Nadeln vom Schmp. 134° aus. Ausb. 80% d. Th. Zur Analyse wurde das Chlorhydrat nochmals aus Methanol und wäßr. Salzsäure umkrystallisiert, da es von Wasser allein hydrolysiert wird. Schmp. 136°.

4.987 mg Sbst.: 13.770 mg CO₂, 4.510 mg H₂O. — 3.097 mg Sbst.: 0.178 ccm N (24°, 760 mm). — 11.299 mg Sbst.: 3.655 mg AgCl.

C₂₈H₄₄N₂, HCl. Ber. C 75.60, H 10.12, N 6.30, Cl 7.98.

Gef. „ 75.60, „ 10.12, „ 6.60, „ 8.00.

3-*n*. Heptadecyl-3.4.5.6-tetrahydro-4-carbolin: 1 g Dihydrochlorhydrat wurde in 50 ccm Alkohol gelöst und 4 g Na in kleinen Stücken zu der siedenden Lösung gegeben. Nach beendeter Reduktion wurden 50 ccm Wasser zugegeben und der Alkohol abgedampft. Das ausgeschiedene Öl wurde in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen und abgedampft. Der Rückstand wurde durch Lösung in Methanol und Fällen mit wäßr. Salzsäure ins Chlorhydrat übergeführt und 2-mal aus Methanol und konz. Salzsäure umkrystallisiert. Weiße, feine Nadeln. Sint.-Pkt. 233°, Schmp. 236—237.°

5.085 mg Sbst.: 14.005 mg CO₂, 4.780 mg H₂O.

C₂₈H₄₆N₂, HCl. Ber. C 75.26, H 10.53. Gef. C 75.14, H 10.53.