

Später gelang die Isolierung des Dimethylsulfons überraschenderweise auch aus dem Benzol-extrakt. Hier schied es sich schon beim Vertreiben der letzten Reste des Benzols im Wasserstrahlvakuum krystallin im Destillationsaufsatz ab. Das Konzentrat des Benzol-auszuges wurde hierauf zum grösseren Teil (ein Teil diente zu einem Verseifungsversuch) in Petroläther aufgenommen und mit 50-proz. Alkohol ausgeschüttelt. Die filtrierten und angesäuerten Auszüge engten wir im Vakuum ein. Die letzten 500 cm³ des Destillates und der Rückstand gaben nach längerer Ätherextraktion im Apparat etwa 1,1 g Dimethyl-sulfon.

Wahrscheinlich hatte sich das Dimethylsulfon schon über die ersten Ätherextrakte verteilt, doch wurde es dort nicht beachtet. Dies und seine grosse Flüchtigkeit beim Eindampfen seiner Lösungen machen es wahrscheinlich, dass wir nur einen Teil der in der Pflanze vorkommenden Menge erfasst haben.

Zusammenfassung.

Aus den oberirdischen Organen des Sumpfschachtelhalms (*Equisetum palustre*) wurden Dimethylsulfon und Thymol isoliert. Für Dimethylsulfon ist dies das erste im Pflanzenreich festgestellte Vorkommen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

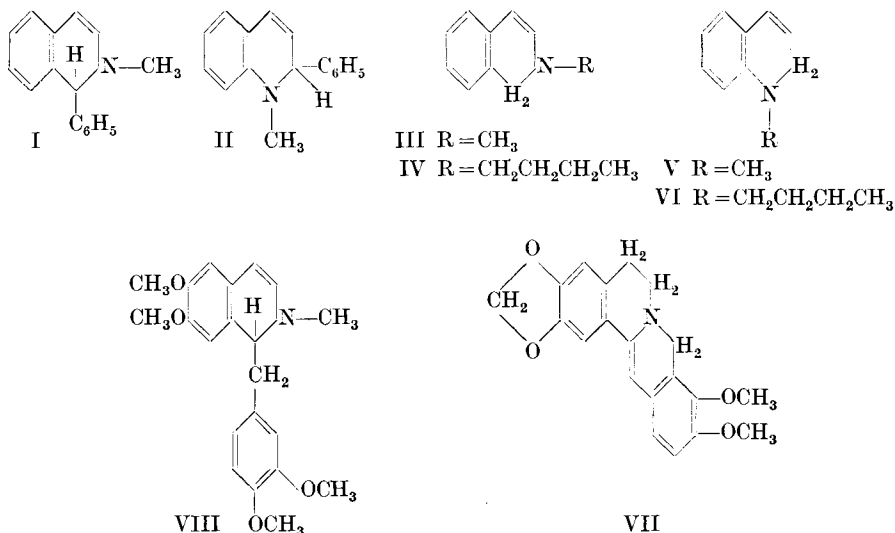
121. Reduktionen quartärer cyclischer Ammoniumsalze mit Lithiumaluminiumhydrid

von H. Schmid und P. Karrer.

(21. II. 49.)

Die Ähnlichkeit der Reaktionsweise von *Grignard*-Verbindungen und von Lithiumaluminiumhydrid veranlasste uns, die Einwirkung des letzteren auf Salze von Chinolinium- und Isochinoliniumbasen zu untersuchen. Trägt man z. B. festes 1-Phenyl-isochinolin-jodmethylat bei Zimmertemperatur in eine turbinierte ätherische Lösung von überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid (1 Mol) ein, so tritt unter momentaner Entfärbung des Salzes Reaktion ein. Die unter Ausschluss von Säure erfolgte Aufarbeitung, welche im experimentellen Teil ausführlich beschrieben wird, lieferte in guter Ausbeute das 1-Phenyl-2-methyl-1,2-dihydro-isochinolin (I) vom Smp. 58,5–59,5°. In gleicher Weise setzte sich 2-Phenylchinolin-jodmethylat zum 1-Methyl-2-phenyl-1,2-dihydro-chinolin (II) vom Smp. 89–90° um. Isochinolin-jodmethylat und n-butylat gaben das ölige 2-Methyl-1,2-dihydro-isochinolin (III) resp. 2-n-Butyl-1,2-dihydro-isochinolin (IV) in reiner Form. Aus den entsprechenden Chinoliniumsalzen bildeten sich 1-Methyl-1,2-dihydro-chinolin (V) und 1-n-Butyl-1,2-dihydro-chinolin (VI). Dass, zumindest bei den leicht verlaufenden Reduktionen, die Natur des Anions keine grosse Rolle spielt, zeigt das Beispiel des (sauren)

Berberinsulfates, das mit Lithiumaluminiumhydrid in glatter Reaktion zum bekannten Dihydroanhydroberberin (VII) reduziert wurde. Im allgemeinen wird man unter den Halogeniden die Jodide vorziehen, da das Jod-ion am wenigsten nucleophil ist. Etwas schwieriger gelang die Reduktion des Papaverin-jodmethylats. In siedendem Äther liess sich aber auch hier Reduktion erzwingen und es entstand das bisher noch unbekannte 1,2-Dehydro-laudanosisin (VIII) vom Smp. 135°. Dieser Stoff ist nicht identisch mit dem N-Methylpavin *Pyman*¹⁾.



Die Konstitution der angeführten 1,2-Dihydroprodukte folgt aus den Analysenzahlen und ihrer starken Reduktionswirkung gegenüber kalter, neutraler Silbernitratlösung, die für solche ortho-Dihydroderivate charakteristisch ist²⁾. Dies gilt auch für I und II. Werden diese Stoffe aber nur kurze Zeit mit Mineralsäuren zusammengebracht, so büssen sie ihre reduzierenden Eigenschaften ein. Auch dies ist ein bekanntes Verhalten derartiger ortho-Dihydroverbindungen²⁾. Die Konstitution I resp. II teilte *M. Freund* den Reaktionsprodukten aus Phenylmagnesiumbromid und Isochinolin-³⁾ resp. Chinolin-jodmethylat⁴⁾ vom Smp. 55–60°³⁾ resp. 89–90°⁴⁾ zu. *M. Freund* verwendete bei der Isolierung beider Verbindungen starke Salzsäure, die aber, wie erwähnt, die meisten 1,2-Dihydro-chinolin- und Isochinolinabkömm-

¹⁾ *F. L. Pyman* und *W. C. Reynolds*, *Soc.* **97**, 1320 (1910).

²⁾ *P. Karrer* und *O. Warburg*, *Bioch. Z.* **285**, 297 (1936); *P. Karrer* u. Mitarb., *Helv.* **19**, 811, 1028 (1936); **20**, 55, 72, 418, 622 (1937); **21**, 223 (1938); **29**, 1152 (1946); **30**, 1146, 1157 (1947).

³⁾ *M. Freund* und *G. Bode*, *B.* **42**, 1746 (1909). Aus dem Methylsulfat: *E. Bergman* und *W. Rosenthal*, *J. pr.* **135**, 267 (1932).

⁴⁾ *B.* **37**, 4666 (1904); ferner *J. Meisenheimer* u. Mitarb., *B.* **58**, 2320 (1925).

linge irreversibel verändert. Die Frage nach der Konstitution der *Freundschen* Produkte bleibt daher zunächst noch offen.

Von den Dihydroprodukten III, IV, V und VI, die wir zum ersten Mal in reiner Form gewinnen konnten, sind besonders V und VI sehr zersetzlich. Schon kurze Berührung mit Luft führt zu Rotfärbung und Verharzung. Unter peinlichem Luftausschluss sind sie aber längere Zeit haltbar. Auch das 2-Methyl-1,2-dihydro-isochinolin ist nur wenig beständig. Alle diese Stoffe, besonders V und VI, zeigen in verdünnter Lösung, vor allem im Ultraviolettlicht, blaue Fluoreszenz.

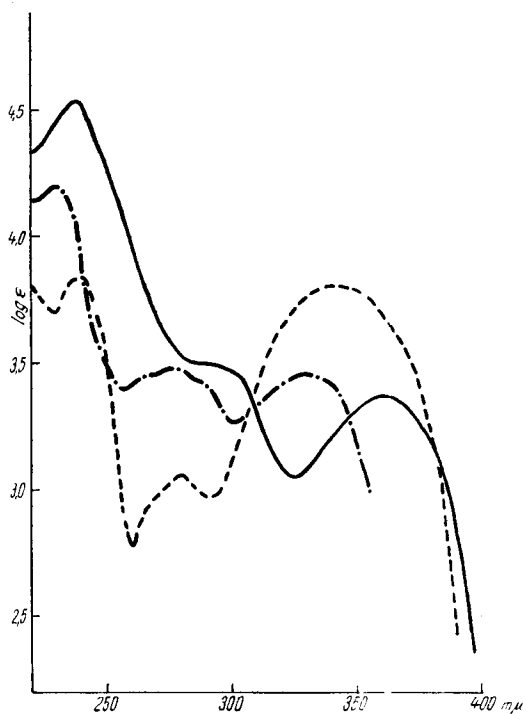


Fig. 1.

- 1-Methyl-2-phenyl-1,2-dihydro-chinolin (Alkohol)
- 2-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydro-isochinolin (Alkohol)
- · - · - · 2-n-Butyl-1,2-dihydro-isochinolin (Alkohol)

In Fig. 1 sind Absorptionsspektren von I, II und IV angeführt. Das Dihydrochinolin VI ist so zersetzlich, dass wir keine sicher (besonders in den ϵ -Werten) reproduzierbaren Spektren erhielten. Sein Spektrum lässt ein Maximum bei 233 $m\mu$ ($\log \epsilon \sim 4,3$) und zwei relativ flache Maxima bei 297 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,58$) und 357 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,23$) erkennen.

Äther gut verrieben, der Äther abgegossen und zum Ausschütteln des mit Lauge versetzten und mit Kaliumchlorid gesättigten wässrigen Filtrates verwendet. Diesen Prozess wiederholte man noch 3—4 Mal. Die vereinigten Ätherauszüge wurden über wasserfreier Soda getrocknet und hierauf unter Stickstoff abdestilliert. Es hinterließ ein braunes Öl, das im Hochvakuum destilliert wurde. Bei 140° (Badtemperatur) unter 0,01 mm Druck destillierten 1,26 g zunächst öliges, bald erstarrendes 1-Phenyl-2-methyl-1,2-dihydro-isochinolin über. Es hinterließ etwas Rückstand. Das Hydrierungsprodukt schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol und Äther-Petroläther bei 58,5—59,5° (Vakuurröhrchen).

$C_{16}H_{15}N$ (221,13) Ber. C 86,83 H 6,84% Gef. C 86,82 H 6,66%.

Das Präparat reduzierte wässrige Silbernitratlösung schon in der Kälte. Als man eine alkoholische Lösung der Verbindung mit etwas 2-n. H_2SO_4 versetzte und hierauf die Base durch Ammoniak wieder ausfällte, konnte keine Reduktionswirkung mehr beobachtet werden. Reines 1-Phenyl-2-methyl-1,2-dihydro-isochinolin gab mit 2-n. Salzsäure keine Farbreaktion. Unreine oder längere Zeit an der Luft aufbewahrte Präparate zeigen mit Säuren Violettfärbung.

1-Methyl-2-phenyl-1,2-dihydro-chinolin (II).

Diese Verbindung haben wir aus Phenylchinolin-jodmethylat in gleicher Weise wie das entsprechende Isochinolinderivat gewonnen. Zur Reinigung hat man das Reduktionsprodukt bei 135—140° (Badtemperatur) unter 0,02 mm Druck destilliert. Das fast farblose Öl fiel nach dem Umlösen aus Alkohol und aus tiefsiedendem Petroläther in Form von Prismen mit dem Smp. 89—90° an. Es reduzierte Silbernitratlösung schon in der Kälte. Das mit Säure behandelte Präparat verlor seine reduzierenden Eigenschaften.

$C_{16}H_{15}N$ (221,13) Ber. C 86,83 H 6,84% Gef. C 86,78 H 6,68%.

2-Methyl-1,2-dihydro-isochinolin (III).

4,0 g im Hochvakuum bei 80° getrocknetes Isochinolin-jodmethylat wurden mit 0,56 g Lithiumaluminiumhydrid in 25 cm³ absolutem Äther in Reaktion gebracht (zeitweise Kühlung mit Eiswasser). Nach der üblichen Aufarbeitung haben wir die mit etwas Hydrochinon versetzte Ätherlösung unter Stickstoff vorsichtig verdampft und den dunkeln Rückstand sofort bei 60—65° (Luftbadtemperatur) unter 0,03 mm destilliert. Vorlauf war keiner vorhanden; es hinterließ etwas Rückstand. Das 2-Methyl-1,2-dihydro-isochinolin fiel als leicht bewegliches, schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von etwa 70% der Theorie an. Die Verbindung reduziert Silbernitratlösung kräftig; in Berührung mit Luft tritt rasch Rotfärbung und Verharzung ein. Verdünnte Lösungen zeigen im U.V. eine schöne blaue Fluoreszenz.

$C_{10}H_{11}N$ (145,10) Ber. C 82,70 H 7,64% Gef. C 82,95 H 7,98%.

1-Methyl-1,2-dihydro-chinolin (V).

Der Reduktionsansatz bestand aus 4,0 g wasserfreiem Chinolin-jodmethylat und 0,56 g Lithiumaluminiumhydrid in 25 cm³ absolutem Äther. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Reduktionsprodukt aus einem Kugelhöhrchen bei 80° (Luftbad) unter 0,08 mm Druck destilliert. Dabei trat schon zum grossen Teil Verharzung ein. Man erhielt etwa 0,8 g reines 1-Methyl-1,2-dihydro-chinolin als leicht bewegliches, farbloses Öl, das im Hochvakuum eingeschmolzen längere Zeit beständig ist. Unter Luftzutritt fast momentane Verfärbung und Verharzung. Die ätherische Lösung zeigt am Tageslicht eine schöne, hellblaue Fluoreszenz. Silbernitratlösung wird momentan reduziert.

$C_{10}H_{11}N$ (145,10) Ber. C 82,70 H 7,64% Gef. C 82,47 H 7,54%.

2-n-Butyl-1,2-dihydro-isochinolin (IV).

Wir haben 4,40 g reines, wasserfreies Isochinolin-jodbutylat mit 0,534 g Lithiumaluminiumhydrid in 40 cm³ absolutem Äther unter zeitweiliger Eiskühlung reduziert. Nach dem Abdampfen der mit etwas Hydrochinon versetzten Ätherlösung hinterließ ein braunes Öl, aus dem sich durch zweimalige Destillation bei 80—90° (Luftbadtemperatur)

und 0,04 mm Druck 2,0 g reines 2-n-Butyl-1,2-dihydro-isochinolin als schwach gelbliches Öl gewinnen liessen. Zur Analyse wurde es nochmals bei 80–85°/0,02 mm destilliert.

$C_{13}H_{17}N$ (187,15) Ber. C 83,35 H 9,15% Gef. C 82,93 H 9,03%.

Die verdünnte Lösung fluoresciert im U.V. blau. Aus Silbernitratlösung scheidet die Verbindung rasch einen Silberspiegel ab. Sie ist an der Luft etwas beständiger als der isomere Chinolinabkömmling. Im Hochvakuum eingeschmolzen ist sie längere Zeit haltbar.

1-n-Butyl-1,2-dihydro-chinolin (VI).

4,0 g Chinolin-jodbutylat wurden mit 1 Mol. Lithiumaluminiumhydrid in der schon beschriebenen Weise reduziert. Das rohe Reduktionsprodukt haben wir bei 100–105° (Luftbadtemperatur) im Hochvakuum destilliert, wobei ein grosser Teil verharzte; man erhielt 1,03 g 1-n-Butyl-1,2-dihydro-chinolin als schwach gelblich gefärbtes Öl. Zur Analyse wurde es nochmals bei 95°/0,03 mm destilliert. Verdünnte Lösungen zeigen, besonders im ultravioletten Licht, eine stark blaue Fluoreszenz. In Berührung mit Luft ist die Verbindung sehr wenig beständig; sie wirkt stark reduzierend.

$C_{13}H_{17}N$ (187,15) Ber. C 83,35 H 9,15% Gef. C 83,22 H 9,14%.

Dihydro-anhydro-berberin (VII).

0,74 g wasserfreies Berberinsulfat ($C_{26}H_{16}O_4N$, HSO_4) wurden eine halbe Stunde mit 0,15 g Lithiumaluminiumhydrid in 25 cm³ absolutem Äther verrührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim 1-Phenyl-2-methyl-1,2-dihydro-isochinolin beschrieben, mit dem einzigen Unterschied, dass der nach dem Filtrieren der Emulsion durch Hyflo-Supercel anfallende Rückstand zuerst mit Natriumhydrogencarbonat verrieben und dann mit absolutem Äther erschöpfend ausgekocht wurde. Auch das klare wässrige Filtrat hat man mit $NaHCO_3$ alkalisiert. Die vereinigten, das Dihydro-anhydroberberin enthaltenden Ätherlösungen hat man portionenweise mit insgesamt 40 cm³ 1-n. HCl ausgeschüttelt, wobei sich das Hydrochlorid in fester Form abschied. Man trennte vom Äther ab, erwärmte den wässrigen Teil bis zur klaren Lösung auf dem Wasserbad und liess über Nacht bei 0° stehen. Man erhielt 0,666 g Dihydro-anhydroberberin-hydrochlorid als gelbe Nadelchen. (Aus der Mutterlauge schieden sich auf Ammoniakzusatz noch 23 mg unreine Dihydrobase aus.)

Zur Überführung in die freie Base haben wir das Dihydro-anhydroberberin-hydrochlorid in wenig warmem Wasser gelöst und die Base mit Ammoniak ausgefällt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, zuerst aus Methanol-Aceton und dann aus Aceton umkrystallisiert. Smp. 166–167°. Die Base reduziert Silbernitratlösung schon in der Kälte.

$C_{20}H_{19}O_4N$ (337,16) Ber. C 71,19 H 5,68% Gef. C 71,60 H 5,53%.

Dihydro-anhydroberberin schmilzt nach *J. Gadamer*¹⁾ bei 164–166°, nach *W. H. Perking jun.*²⁾ bei 168–170°.

N-Methyl-1,2-dihydro-papaverin (1,2-Dehydro-laudanosin) (VIII).

Papaverin-jodmethylat haben wir nach den Angaben von *A. Pictet* und *B. Athanasescu*³⁾ dargestellt. Das getrocknete Produkt wurde aus einem Gemisch von trockenem Methanol (wenig)-Aceton-Äther umkrystallisiert. Nach dem Trocknen bei 100° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd schmolz das wasserfreie Salz bei 151–152° (Vakuümröhrchen).

2,0 g wasserfreies, fein pulverisiertes Papaverin-jodmethylat wurden mit einer Lösung von 260 mg Lithiumaluminiumhydrid in 25 cm³ absolutem Äther 1 Stunde verrührt. Da keine sichtbare Reaktion eintrat, haben wir den Ansatz 4–5 Stunden zum Sieden erwärmt, wobei nochmals 100 mg $LiAlH_4$ zugefügt wurden. Nach zweitägigem Stehen arbeitete man in üblicher Weise auf. Den beim Zerstören der Emulsion anfallenden Rückstand haben wir mit wasserfreier Soda verrieben und öfters mit Benzol ausgekocht. Diese Benzolauszüge dienten zum Extrahieren der mit Soda und Kaliumchlorid versetzten wässrigen Phase. Die vereinigten Benzolauszüge hinterliessen nach dem Abdampfen im Vakuum eine braune

¹⁾ Arch. Pharm. **248**, 670 (1910).

²⁾ Soc. **1918**, 722.

³⁾ B. **33**, 2346 (1900).

Masse, aus der wir nach zweimaligem Umlösen aus Methanol 0,43 g 1, 2-Dehydro-*laudan*osin gewannen. Nach dem nochmaligen Umkrystallisieren aus Aceton-Petroläther lag der Schmelzpunkt der fast farblosen Krystalle bei 135° (Vakuümröhrchen). Die alkoholische Lösung der Substanz reduziert neutrale Silbernitratlösung schon in der Kälte. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist karmin, beim Erwärmen schlägt die Farbe in schmutzig-violett um, während sie auf Zusatz von Cer(IV)-sulfat intensiver wird.

$C_{21}H_{25}O_4N$ (355,21) Ber. C 70,94 H 7,10 Gef. C 70,79 H 6,96%.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass sich quartäre cyclische Ammoniumsalze, die sich vom Chinolin oder Isochinolin als Grundkörper ableiten, durch Lithiumaluminiumhydrid zu o-Dihydroderivaten reduzieren lassen. Diese Methode hat manchmal, gegenüber der klassischen Reduktionsmethode derartiger Verbindungen mit Natriumdithionit, gewisse Vorteile.

Die in der erwähnten Weise dargestellten o-Dihydroderivate sind die folgenden: 1-Phenyl-2-methyl-1, 2-dihydro-*isochinolin*, 1-Methyl-2-phenyl-1, 2-dihydro-*chinolin*, 2-Methyl-1, 2-dihydro-*isochinolin*, 2-n-Butyl-1, 2-dihydro-*isochinolin*, 1-Methyl-1, 2-dihydro-*chinolin*, 1-n-Butyl-1, 2-dihydro-*chinolin*, Dihydro-*anhydroberberin* und 1, 2-Dehydro-*laudan*osin.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

122. Sur la phényl-4-semicarbazone de β -ionone

par Yves-René Naves et Pierre Bachmann.

(23 II 49)

Nous avons décrit la phényl-semicarbazone de β -ionone comme F. 157,5—158°¹⁾ tandis que Büchi, Seitz et Jeger²⁾ indiquent F. 160° (160—162°). Ce sont ces auteurs qui sont le plus près de la vérité: cette phényl-semicarbazone F. 161,5—162° corr., comme nous l'ont appris de nouveaux essais. L'absorption des solutions alcooliques de la préparation F. 157,5—158° a été étudiée par l'un de nous et Pierre Ardizio³⁾; elle présentait un maximum à 290 μ ($\epsilon = 29550$); la préparation F. 161,5—162° montre, avec un maximum à la même longueur d'onde, $\epsilon = 30050$.

Nous avons indiqué en 1943 que, par chauffage de la semicarbazone de β -ionone à 180° avec l'aniline, il se formait une phényl-semicarbazone F. 151—152° dont le mélange avec la préparation F. 157,5—158° fond à 144—148°. L'étude de l'absorption spectrale a montré qu'il pouvait s'agir d'un mélange des dérivés de l' α -ionone et de la β -ionone. En fait, nous avons constaté que la semicarbazone de β -ionone chauffée à 180° se transforme partiellement en dérivé d' α -ionone. Mais en ramenant à 3 minutes (au lieu de 15 minutes) la durée du chauffage de la semicarbazone de β -ionone avec l'aniline, on obtient très aisément, après deux recristallisations dans l'alcool, la phényl-semicarbazone pure de la β -ionone F. 161,5—162°.

Laboratoires de recherches de
L. Givaudan & Cie., S.A., Vernier-Genève.

¹⁾ Helv. **26**, 2159 (1943).

²⁾ Helv. **32**, 42 (1949).

³⁾ Helv. **31**, 1429 (1948).