

großer Reinheit mit dem Schmp. 96°. Es stellte sich heraus, daß es nichts anderes war, als das bekannte von Pictet und Patry (diese Berichte **35**, 2535) zuerst dargestellte *N*-Methyl-dihydroacridin, wovon wir uns durch direkten Vergleich mit durch Reduktion des Acridin-jodmethylats dargestellten Präparaten überzeugten. Um ganz sicher zu gehen, haben wir noch den Weg eingeschlagen, den wir in diesen Berichten [**39**, 2722 beschrieben haben, nämlich die Hydrobase mit ganz verdünnter Salpetersäure aufgeköcht, mit Natriumhydroxyd versetzt, mit Benzol ausgeschüttelt und mit Pikrinsäurelösung ein Pikrat ausgefällt, das nach Umlösen aus Alkohol sich mit dem quaternären *N*-Methylacridinium-pikrat vom Schmp. 190° von Bünzly und Decker identisch erwies.

Wir glauben in diesem Verhalten des Rohacridins ein Hinweis auf das Vorkommen des Dihydroacridins, das Gräbe und Caro zuerst künstlich durch Reduktion von Acridin darstellten, im Steinkohlenteer¹⁾ erblicken zu müssen.

182. H. Decker und Lucas Galatty: Abbau des Laudanosins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]¹⁾

(Eingegangen am 22. März 1909.)

Das racemische Laudanosin²⁾ verbindet sich leicht mit Dimethylsulfat; wenn man molekulare Mengen auf dem Wasserbade erwärmt, ist die Reaktion nach einer halben Stunde vollendet, und die in Wasser gelöste harzartige, farblose Masse läßt auf Zusatz einer Natriumbicarbonatlösung kein Laudanosin mehr ausfallen. In einer solchen Lösung des quaternären Salzes erzeugt Jodkalium eine bald kristallinisch erstarrende Fällung des bekannten Jodmethylats des Laudanosins. Im allgemeinen sind die quaternären Salze des *N*-Methyl-laudanosiums nicht zur Untersuchung einladend.

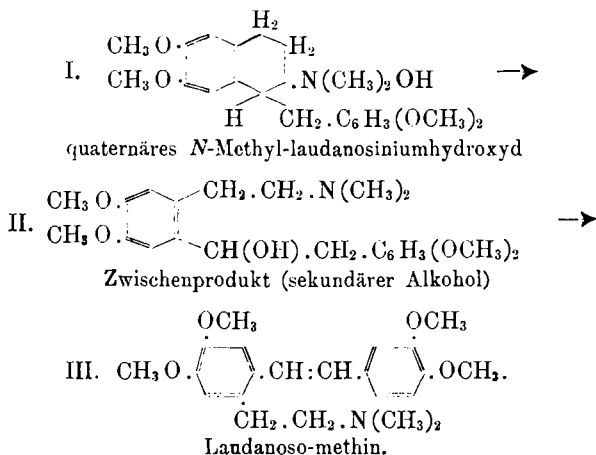
¹⁾ Eine kurze Erwähnung dieser Tatsache findet sich in dem sehr interessanten Aufsatz von Weger, Zeitschr. für angew. Chemie **22**, 391. Auf meine Anfrage teilt Hr. Dr. Weger mir gütigst mit, daß bereits Krämer und Spilker, diese Berichte **29**, 561 [1896], Hydroacridin im Teer gefunden hatten. Dasselbe ist auch eine Zeitlang im Handel gewesen. Weder in den »Beilstein« noch ins »Zentralblatt« ist diese Angabe übergegangen.

²⁾ Pictet und Athanescu, diese Berichte **33**, 1246 [1900].

Laudanos-methin (Formel III).

Das quaternäre Dimethylsulfat-Additionsprodukt wurde mit der 10-fachen Menge 15-prozentiger Kaliumhydroxydlösung zweimal je 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, nach jedem Male wird ausgeäthert. Während der Reaktion entweicht etwas Dimethylamin und es fällt ein hellgelbes Öl aus. Die Ätherauszüge werden mit Kaliumbicarbonat entwässert und hinterlassen nach Entfernen des Lösungsmittels als Rückstand ein bald erstarrendes Öl. Nach mehrfachem Umlösen aus warmem Ligroin erhält man die neue Base in laugen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 96—97°; Ausbeute: 85 %.

Die Reaktion ist offenbar im Sinne folgender Formen verlaufen:



In Wasser ist die Base sehr schwer löslich, dagegen sehr leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, Äther und Benzol. In Ligroin ist sie in der Kälte wenig, dagegen reichlich in der Wärme löslich.

0.1433 g Sbst.: 0.3740 g CO₂, 0.1010 g H₂O. — 0.2137 g Sbst.: 6 ccm N (16.5°, 774 mm).

C₂₂H₂₉NO₄ (371). Ber. C 71.11, H 7.87, N 3.77.

Gef. » 71.18, » 7.88, » 3.87.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in schmelzendem Benzol ausgeführt und gab in zwei Versuchen:

C₂₂H₂₉NO₄. Ber. 371.06. Gef. I 361.0, II 336.9. Mittel 348.9.

Die Methoxylbestimmungen wurden unter Zusatz von Eisessig ausgeführt.

0.2690 g Sbst.: 0.6661 g Jodsilber.

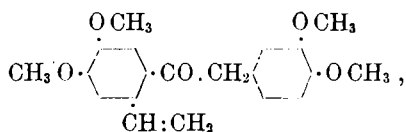
C₁₈H₁₇N[OCH₃]₄. Ber. OCH₃ 33.5. Gef. OCH₃ 32.2.

In verdünnter Essigsäure und Schwefelsäure ist das Methin leicht löslich und wird als tertiäre Base auch durch Bicarbonat oder Ammon-

niak wieder gefällt. Dagegen geben die Halogenwasserstoffsäuren schwer lösliche, sehr gut krystallisierende Salze.

Das tertiäre Methin ist nicht das einzige Produkt der Reaktion; abgesehen von dem intermediären um ein Mol. Wasser reicheren Alkohol (Formel II), dessen Gewinnung wir uns vorbehalten, ist noch ein anderer hochschmelzender (bei ca. 320°), gut krystallisierender Körper entstanden, der in verdünnten Alkalihydroxyd-Lösungen löslich ist, in konzentrierter aber in Form seines Alkalisalzes ausfällt und von den ausgeätherten Rückständen der Hofmannschen Reaktion abfiltriert werden kann. In Wasser ist das Kaliumsalz leicht löslich und die freie Verbindung wird durch Säuren krystallinisch ausgefällt, doch erhielten wir nicht genügende Mengen, um eine Analyse auszuführen.

Das Laudanosomethin und noch mehr der nicht isolierte sekundäre Alkohol (Formel II) beanspruchen insofern Interesse, als aus ihnen das dem Alkohol entsprechende Keton gewonnen werden kann, welches nach der Hofmannschen Reaction das stickstofffreie Keton Homoveratroyl-(3)-vinyl-(4)-veratrol,



geben wird. Letzteres ist eine Verbindung, die einerseits, nach der Roserschen Isochinolin-Synthese, Papaverin liefern sollte, andererseits selbst im Bereiche einer leicht ausführbaren Synthese liegt.

Da diese Überlegung den Ausgangspunkt unserer Versuche bildete, haben wir sowohl die Oxydation, als auch die Bromierung und Ozonierung des Methins studiert, worüber später berichtet werden soll. Hier wollen wir nur bemerken, daß sowohl die Permanganatoxydation als auch die Ozonierung als neutrales Bruchstück Veratrylaldehyd ergibt, wodurch die oben angeführte Formel des Methins ihre Stütze erhält (a priori könnte die Öffnung des Isochinolinringes auch so gedacht werden, daß der Stickstoff am anderen benachbarten Kohlenstoffatom stehen bliebe, unter Bildung eines dem Methin isomeren Styrolderivates, dieses würde aber bei der Oxydation kein Veratrylaldehyd ergeben).

Das Laudanosomethin gibt zum Teil sehr gut krystallisierende Salze.

Chlorhydrat. Man erhält es aus den Lösungen des Methins durch Zusatz von Salzsäure als käsigen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag oder durch Übergießen der festen Base mit Salzsäure. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, in kochendem leicht und

krystallisiert in langen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 220°. Es läßt sich auch aus Alkohol umlösen. In Chloroform ist es etwas löslich.

Die Krystallisationen aus Wasser scheinen krystallwasserhaltig zu sein. I und IV sind im Exsiccator, II und III bei 120° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

I. 0.1471 g Sbst.: 0.3465 g CO₂, 0.1027 g H₂O. — II. 0.1213 g Sbst.: 0.2852 g CO₂, 0.0846 g H₂O. — III. 0.1965 g Sbst.: 0.0671 g AgCl. — IV. 0.3276 g Sbst.: 0.1179 g AgCl.

C₂₂H₃₀NO₄Cl + H₂O. Ber. C 62.01, H 7.5, Cl 8.3.

Gef. » I 62.12, » 7.8, » IV 8.3.

C₂₂H₃₀NO₄Cl. Ber. C 64.75, H 7.36, Cl 8.7.

Gef. » II 64.24, » 7.63, » III 8.9.

Das wasserfreie Chlorhydrat zieht so energisch Wasser an, daß es im geschlossenen Röhrchen gewogen werden muß.

Aus den warmen, wäßrigen Lösungen des Chlorids kann ein hellgelbes, krystallinisches Platinat ausgefällt werden, das sich jedoch beim Umkrystallisieren leicht zersetzt; der Schmelzpunkt des Rohprodukts liegt bei ca. 180° unter vorhergehender Zersetzung und Dunkelfärbung.

Bromhydrat: Löst man das Methin in konzentrierter Bromwasserstoffsäure in der Wärme, so treten Braunfärbung und tiefergehende Veränderungen ein, beim Erkalten erfolgt keine krystallinische Ausscheidung. Man erhält aber das Salz in Form einer käsigen Masse, die aus mikroskopischen Nadelchen besteht, wenn man das feste Methin mit wenig 20-prozentiger Bromwasserstoffsäure übergießt. Es läßt sich gut aus heißem Wasser, Chloroform und Aceton umkrystallisieren und kommt aus letzterem Lösungsmittel in Form schöner, farbloser, langer Nadeln, die bei ca. 203° sich zu bräunen beginnen und bei 214° (unkorr.) geschmolzen sind.

Das Salz wurde bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0.3684 g Sbst.: 0.1523 g AgBr.

C₂₂H₃₀NO₄Br (452.2). Ber. Br 17.68. Gef. Br 17.58.

Beim Erhitzen des Chlorhydrats und des Bromhydrats entweicht Dimethylamin. Diese Reaktion vollzieht sich etwas oberhalb des Schmelzpunktes der Salze unter sichtbarer Gasentwicklung. Erwärmt man das Methin mit Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbade, so läßt sich in der wäßrigen Lösung salzsaures Dimethylamin quantitativ nachweisen und auch in Form seines Platinates isolieren. Diese Reaktionen werden verfolgt.

Doppelsalz des Bromhydrats mit Quecksilberbromid.

Durch Zusammenbringen abgewogener Mengen dieser Salze in verdünnter, wäßriger Lösung entsteht ein citronengelbes, in langen Nadeln krystallisierendes Salz, das bei 169—170° (unkorr.) schmilzt. Die Brombestimmung gab auf ein Doppelsalz stimmende Zahlen:

0.4181 g Sbst.: 0.2901 g AgBr.

C₂₂H₃₀NO₄Br₂Hg(812.4). Ber. Br 29.53. Gef. Br 29.53.

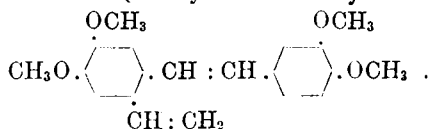
Das Pikrat ist das am meisten charakterisierte Salz des Methins. In ätherischer Lösung des letzteren fällt es auf Zusatz alkoholischer Pikrinsäure nicht aus. Durch benzolische Pikrinsäure im Überschuß entsteht dagegen eine gelbe amorphe Fällung, die sich sofort zusammenballt und von der Flüssigkeit getrennt werden kann. Aus kochendem Alkohol krystallisiert das Pikrat in gut ausgebildeten Würfeln, die ein dunkelrotes Pulver bilden und bei etwa 181° (unkorr.) schmelzen, doch tritt schon 10° niedriger Sinterung ein. Aus Benzol krystallisiert schmilzt das Pikrat beim raschen Erhitzen in der Capillare bei $106-112^{\circ}$ und enthält anscheinend Krystallbenzol.

0.1786 g Sbst. (bei 120° b. z. k. G.): 0.3631 CO_2 , 0.841 H_2O . — 0.2619 g Sbst.: 21.8 ccm N (23° , 762 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_{11}$ (600.4). Ber. C 55.96, H 5.37, N 9.3.

Gef. » 55.45, » 5.27, » 9.3.

Laudanosen (*o*-Vinyl-tetramethoxyl-stilben),



10 g Laudanosomethin werden mit einem geringen Überschuß von Methylsulfat eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digeriert, mit Alkohol versetzt und aufgeköcht, bis letzterer abdestilliert ist. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und Kaliumhydroxyd hinzugefügt, so daß eine 15-proz. alkalihaltige Lösung entsteht und $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht; es entweichen Ströme von Trimethylamin. Nach dem Erkalten wird angeäthert. In der alkalischen Flüssigkeit bleibt eine suspendierte, weiße Substanz zurück, die nicht weiter untersucht worden ist. Der nach dem Entfernen des Äthers hinterbleibende ölige Rückstand krystallisiert bald und stellt schon nach dem ersten Umlösen aus warmem Alkohol das reine stickstofffreie Laudanosen vom Schmp. $94-95^{\circ}$ dar.

Das Laudanosen löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln und krystallisiert ausgezeichnet in großen Nadeln. Die benzolische Lösung fluoresciert violett. Permanganat und chloroformische Bromlösung werden sofort entfärbt. Eine Neigung zur Polymerisation haben wir nicht beobachtet.

0.1959 g Sbst.: 0.5266 g CO_2 , 0.1185 g H_2O . — 0.2072 g Sbst. bei der Methoxylbestimmung: 0.5850 g Jodsilber.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol: M 324.1, 341.7, 335.5, 327.4.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. M 326.2, $(\text{OCH}_3)_4$ 38.0, C 73.08, H 6.79.

Gef. » 332.2, » 37.3, » 73.31, » 6.78.