

Dieses Veratrylamino-azetonitril bildete ein schwerlösliches Hydrochlorid vom Schmp. 188°.

0.1347 g Sbst.: (4 Stdn. bei 100° getrockn.): 0.0792 g AgCl.  
 $C_{11}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl$ . Ber.: Cl 14.63. Gef.: Cl 14.54.

#### Versuche der Ringschließung beim Piperonyl-amino-azetonitril.

1 g des Nitrils wurde in 20 ccm absol. Äther gelöst und 1 g frisch geschmolzenes, wasserfreies Zinkchlorid zugegeben. In die eisgekühlte Mischung wurde getrockn. Salzsäuregas 30 Min. lang eingeleitet und die Mischung dann über Nacht verschlossen stehengelassen.

Die mit 20 ccm Wasser versetzte Mischung wurde einige Zeit in einem Scheidetrichter geschüttelt. Dabei bildete sich eine schmierige Masse, die weder in der ätherischen noch in der unteren sauren Flüssigkeitsschicht in Lösung ging. Die wässrige Schicht wurde abgetrennt, 30 Min. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, abgekühlt und alkalisch gemacht. Die Mischung gab beim Extrahieren mit Benzol und nach Verdampfen dieses Lösungsmittels 0.3 g eines Öles, das an Hand des Schmelzpunktes und Mischschmelzpunktes des Hydrochlorides als Piperonylamino-azetonitril identifiziert werden konnte. Weitere Körper konnten nicht isoliert werden.

#### Zusammenfassung.

Es wurden verschiedene Versuche zur Synthese von Isochinolin-derivaten aus substituierten Benzylaminen durch Kondensation mit Glyoxal, Phenylglyoxal, Isonitrosoazeton, Milchsäure, Azetylmilchsäure usw. und aus substituierten Benzylamino-azetonitrilen mittels der Reaktion nach Hoesch durchgeführt.

Die Versuche haben nicht die gewünschten Ergebnisse gehabt, obgleich der Isochinolinring aus substituierten Phenyläthylaminen leicht gebildet wird.

Der Unterschied zwischen diesen beiden Versuchsreihen scheint von dem Unterschied in der Stellung des Stickstoffatoms zum Benzolring herzurühren. Die Ursache des Versagens in obigen Fällen kann daher dieser Tatsache zugeschrieben werden.

---

758a. B. B. Dey und T. K. Srinivasan:

#### Untersuchungen in der Reihe der Isochinoline.

##### II. Teil.

##### Isochinoline aus Opianylmethylamin.

(Aus der Presidency College, Madras\*.)

Eingegangen am 16. März 1937.

Versuche von Decker, Kropp, Becker und anderen zu Synthesen in der Isochinolinreihe zeigen, daß in den durch Methoxyl- oder Methylendioxygruppen substituierten  $\beta$ -Phenyläthylaminen — wie dem Homoveratrylamin oder Homopiperonylamin — das in para-

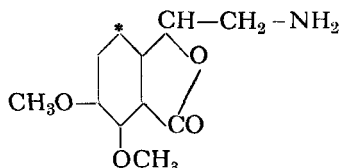
---

\*) Ins Deutsche übertragen von Dr.-Ing. J. Martinus, Altenburg, Thür.

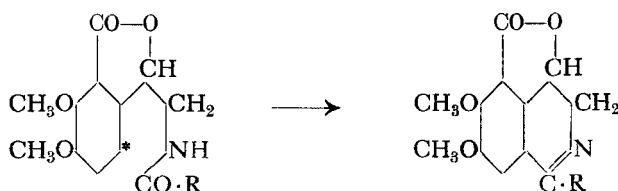
Stellung zu der Methoxyl- oder der Methylendioxygruppe stehende Wasserstoffatom sehr reaktionsfähig ist und mit den Azylderivaten der Amine eine intramolekulare Kondensation eingeht. Solche Azyldomopiperonyl- und -homoveratrylamide kondensieren in Gegenwart von ringschlußfördernden Agenzien wie Phosphoroxychlorid und Phosphorpentoxyd leicht zu Isochinolinderivaten.

Die  $\beta$ -Phenyläthylamine sind nicht zahlreich; Homopiperonyl- und Homoveratrylamin sind die meistgebrauchten Körper bei der Synthese von Isochinolinen nach der Methode von Bischler-Napieralski oder einer ihrer Abänderungen.

Opianylmethylamin ist — wie aus nachstehender Formel ersichtlich — ein substituiertes  $\beta$ -Phenyläthylamin und scheint in der Literatur noch nicht beschrieben zu sein.



Das in 6-Stellung befindliche Wasserstoffatom, das sich zu der einen der beiden Methoxylgruppen in para-Stellung befindet, müßte in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen reaktionsfähig sein, mit Azylderivaten des Amins intramolekulare Wasserabspaltung erleiden und dabei in ein Isochinolin übergehen gemäß folgender Formulierung:



Daher wurde die Darstellung dieses Amins vorgenommen, um es zu Synthesen dieser neuen, oben beschriebenen Arten von Isochinolinen zu benutzen.

Opianylmethylamin wurde sowohl durch Reduktion von Opianylnitromethan<sup>1)</sup> als auch durch Einwirkung von alkalischer Natriumhypobromitlösung auf Mekoninazetamid erhalten. Da letztere Reaktion eine schlechtere Ausbeute ergab, wurde in vorliegender Arbeit für die Darstellung der Azylamide allgemein die erstgenannte Herstellungsweise benutzt.

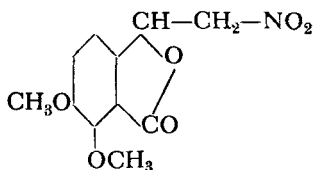
<sup>1)</sup> Rodionow, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57, 1442 (1924); Freundler, Bull. Soc. Chim. 1914, 470.

Das Formyl-opianylmethylamin widerstand allen Versuchen der Ringbildung. Nacheinander wurden Phosphoroxychlorid, Phosphor-pentoxyd und Thionylchlorid angewandt, doch führten sie lediglich zu unbrauchbaren, harzigen Produkten. Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung hydrolysierte das azylierte Amid zum Amin: Das Azetyl-opianylmethylamin und das Benzoyl-opianylmethylamin gaben das 1-Methyl- und 1-Phenyl-isochinolin in ziemlich schlechter Ausbeute.

Ebenso wurden Versuche zur Herstellung der entsprechenden Tetrahydroisochinoline aus dem Methylen-opianylmethylamin einmal mittels verd. Salzsäure und dann mit Hilfe von Salzsäuregas und entwässertem Zinkchlorid durchgeführt, doch ohne Erfolg.

#### Versuchsteil.

#### Opianyl-nitromethan.

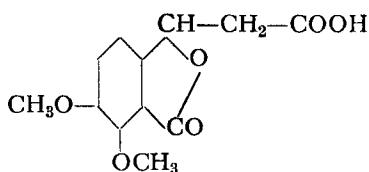


5 g Opiansäure wurden in 25 ccm heißem absol. Alkohol gelöst. Der abgekühlten Lösung wurde alkohol. Kalilauge (5 g KOH in 5 ccm Wasser und 5 ccm Methanol) zugefügt. Der lichtgelben Lösung wurden dann 2,2 ccm Nitromethan schnell unter Schütteln zugefügt. Das sich innerhalb 10 Min. ausscheidende Kaliumsalz des Opianyl-nitromethans wurde in 30 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 10 ccm konz. Salzsäure unter Schütteln angesäuert. Der kristalline Niederschlag von Opianyl-nitromethan wurde nach 20 Min. abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Es wurden schöne, farblose Flocken vom Schmp. 164° in einer Ausbeute von 4,5 g erhalten.

Opianyl-nitromethan löst sich in kalter verd. Sodalösung und in Ammoniak allmählich mit gelber Farbe auf.

#### Opianyl-methylamin.

4 g Opianyl-nitromethan, 25 ccm konz. Salzsäure und 12 g Zinkgranulat wurden 5 Stdn. auf dem Dampfbade erhitzt. Die Lösung blieb über Nacht stehen; dann wurde die ausgeschiedene kristalline Masse des Zinkdoppelsalzes in kochendem Wasser gelöst, vom unveränderten Zink abfiltriert, in Eis gekühlt und mit starkem Ammoniak alkalisch gemacht. Darauf wurde die Lösung dreimal mit Chloroform ausgezogen, die Chloroformlösung über entwässertem Kaliumkarbonat getrocknet und das Chloroform am Wasserbade abdestilliert. Es hinterblieb ein dickes, farbloses Öl in einer Menge von 2,2 g.

Mekoninessigsäure<sup>2)</sup>.

5 g Opiansäure, 3 g wasserfreie Malonsäure (dargestellt durch 3std. Erhitzen auf 100° im Trockenschrank), 5 ccm frisch destilliertes Pyridin und 8 Tropfen Piperidin wurden zusammen 1 Std. lang auf dem Dampfbade erhitzt und dann noch 15 Min. auf freier Flamme. Die Lösung wurde nach dem Abkühlen in fließendem Wasser mit 10 ccm konz. Salzsäure angesäuert. Mekoninessigsäure fiel als ein kristalliner Niederschlag aus und wurde nach 20 Min. abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und beim Umkristallisieren aus heißem Wasser in Form langer Nadeln vom Schmp. 167° gewonnen. Ausbeute: 3.7 g (62% d. Th.).

Nach der Methode von Liebermann wurde die Säure in einer Ausbeute von nur 35% d. Th. erhalten.

Der Methylester wurde dargestellt, indem eine Lösung der Säure in absol. Methylalkohol mit trockenem Salzsäuregas gesättigt wurde. Er kristallisierte aus verd. Alkohol in hexagonalen Plättchen vom Schmp. 127° aus.

## Mekoninazetamid.

2 g Mekoninessigsäure und 2 ccm Thionylchlorid wurden 10 Min. auf dem Dampfbade erhitzt und das sich ausscheidende feste Chlorid abgetrennt und in 15 ccm getrockn. Chloroform gelöst. Die Chloroformlösung wurde in starkes Ammoniak gegossen und in Eis gekühlt. Dann wurde das Chloroform auf dem Wasserbade abdestilliert und das Amid abfiltriert, gewaschen und nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol in Form länglicher Plättchen vom Schmp. 224° erhalten. Ausbeute: 1.8 g.

0.2029 g Sbst.: 10.60 ccm N<sub>2</sub> (30°, 750 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N. Ber.: N 5.57. Gef.: N 5.68.

## Opianylmethyamin.

3 g Mekoninazetamid wurden mit 2 g Brom und einer eisgekühlten Lösung von Kaliumhydroxyd (3 g KOH in 15 ccm Wasser) gemischt. Die Mischung wurde 1 Std. lang am Wasserbade auf 70 bis 80° erhitzt; dann wurde langsam abgekühlt, 3 g festes Kaliumhydroxyd zugefügt und abermals 30 Min. auf 80° erwärmt. Darauf wurde die Lösung mit 15 ccm Wasser verdünnt, abgekühlt, mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Ammoniak wieder alkalisch gemacht. Die Flüssigkeit wurde darauf dreimal mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung über wasserfreiem Kaliumkarbonat getrocknet und das Chloroform am Wasserbad abdestilliert. Die Menge des ver-

<sup>2)</sup> Liebermann und Kleemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19, 2290 (1886).

bliebenen Öles betrug 0.75 g; das Hydrobromid schmolz bei 235°. Mischschmp. mit Opianylmethylamin-hydrobromid: 235° (siehe weiter unten).

Die nach der Extraktion verbliebene alkalische Flüssigkeit wurde angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformauszug hinterließ beim Abdestillieren des Lösungsmittels 1 g eines dicken Öles, welches nicht vollständig erstarrte.

Opianylmethylamin ist eine starke, wasserlösliche Base; es bildet mit Mineralsäuren schwerlösliche Salze.

Das Hydrochlorid wurde durch Verreiben des Öles mit einigen Tropfen konz. Salzsäure dargestellt. Der weiße, feste Körper kristallisierte aus 90%igem Alkohol in Form farbloser Flöckchen vom Schmp. 248°. Das Salz wurde zur Analyse im Trockenschrank bei 120° getrocknet.

0.1724 g Sbst.: 0.0926 g AgCl.

$C_{11}H_{13}O_4N \cdot HCl$ . Ber.: Cl 13.67. Gef.: Cl 13.25.

Das Hydrobromid wurde in gleicher Weise dargestellt und kristallisierte aus 90%igem Alkohol in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 235°. Für die Analyse wurde das Salz 2 Stdn. bei 120° im Trockenschrank getrocknet.

0.2090 g Sbst.: 0.1227 g AgBr.

$C_{11}H_{13}O_4N \cdot HBr$ . Ber.: Br 26.31. Gef.: Br 26.59.

Das Pikrat kristallisierte aus heißem Wasser in schönen, kanariengelben Plättchen vom Schmp. 209°.

Das Platinchlorid fiel beim Zufügen einer 5%igen Platinchloridlösung zu einer Lösung desamins in konz. Salzsäure in Form eines orange gefärbten, kristallinen Niederschlages aus. Das Salz wurde bei 120° getrocknet.

$(C_{11}H_{13}O_4N \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Ber.: Pt 22.80. Gef.: Pt 22.37.

Das quaternäre Ammoniumjodid schied sich als ein weißer, körniger, fester Körper aus, wenn das Amin in der Kälte mit Methyljodid im Überschuß versetzt wurde. Es kristallisierte aus 90%igem Alkohol in Form dünner Plättchen vom Schmp. 178°. Zur Analyse wurde das Salz 2 Stdn. bei 120° im Heizschrank getrocknet.

0.3841 g Sbst.: 0.2018 g AgJ.

$C_{14}H_{20}O_4NJ$ . Ber.: J 32.31. Gef.: J 32.61.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Opianylmethylamin: Opianylmethylalkohol. Zu einer Lösung von 1 g desamins in 5 ccm 4 n-Salzsäure wurde tropfenweise eine Lösung von 0.5 g Natriumnitrit gegeben. Unter stürmischer Entwicklung von Stickstoff schied sich ein schmieriges Produkt aus. Nach 10 Min. Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Flüssigkeit abgegossen und der klebrige Rückstand mit ein wenig wässrigem Alkohol verrieben. Der sich bildende körnige Körper wurde abfiltriert und aus Alkohol in Form dünner Plättchen vom Schmp. 115° erhalten.

Das Formyl-opianylmethylamin wurde durch zwei-stündiges Erhitzen von 1 g desamins mit 1 ccm wasserfreier Ameisensäure auf 170 bis 180° im Ölbad dargestellt. Das erhaltene Öl erstarrte beim Stehenlassen über Nacht und kristallisierte aus verd. Alkohol in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 147° aus. Versuche, dieses Amid zum Isochinolin zu zyklisieren, schlugen fehl.

0.3574 g Sbst.: 18.2 ccm  $N_2$  (30°, 740 mm).

$C_{12}H_{13}O_5N$ . Ber.: N 5.57. Gef.: N 5.58.

Das Azetylderivat desamins wurde beim Anreiben der Base mit Essigsäureanhydrid erhalten. Das feste Produkt kristallisierte aus verd. Alkohol in Nadeln vom Schmp. 157°.

0.2420 g Subst.: 12.2 ccm N<sub>2</sub> (30°, 757 mm).

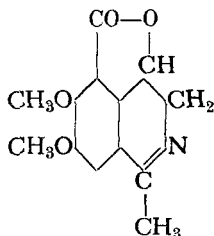
C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N. Ber.: N 5.28. Gef.: N 5.54.

Das Benzoyl-opiannylmethylamin wurde durch Versetzen einer benzolischen Lösung von 1 g desamins mit 10 Tropfen Benzoylchlorid dargestellt und kristallisierte aus verd. Alkohol in Form von Nadeln vom Schmp. 158°.

0.3429 g Subst. (lufttrocken): 14.4 ccm N<sub>2</sub> (30°, 756 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N. Ber.: N 4.28. Gef.: N 4.26.

Lakton der 1-Methyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-4-hydroxy-isochinolin-5-karbonsäure.



2 g Azetyl-opiannylmethylamin wurden in 20 ccm siedendem Xylol gelöst, 5 g Phosphorpentoxyd schnell hinzugefügt und die Lösung 1 Std. im Ölbad erhitzt. Der Inhalt des Kolbens wurde darauf in zerstoßenes Eis eingetragen; nach 30 Min. wurde das Xylol von der wässrigen Schicht abgetrennt, die wässrige Lösung von geringen Mengen einer schmierigen Substanz abfiltriert, in Eis gekühlt und mit starkem Ammoniak basisch gemacht. Die trübe Lösung wurde dreimal mit Chloroform extrahiert, der Chloroformauszug über entwässertem Kaliumkarbonat getrocknet und auf dem Wasserbade vom Chloroform befreit.

Der bernsteingelbe, ölige Rückstand wurde mit 30 ccm 4 n-Schwefelsäure versetzt, auf 50° erwärmt und von der gebildeten schmierigen Masse abfiltriert. Die saure Lösung wurde in Eis gekühlt, mit Ammoniak basisch gemacht und die trübe Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung hinterließ nach dem Trocknen mit entwässertem Kaliumkarbonat und Abdestillieren des Lösungsmittels ein blaßgelbes Öl in einer Menge von 0.6 g. Beim Stehen an der Luft dunkelte es langsam und wurde nichtbasisch.

Das Pikrat wurde durch Zufügen einer gesättigten wässrigen Pikrinsäurelösung zu einer Lösung der Base in stark verdünnter Salzsäure dargestellt. Der Niederschlag kristallisierte nach Auswaschen mit verd. Alkohol aus Eisessig in Prismen vom Schmp. 242°.

0.1544 g Subst.: 16.8 ccm N<sub>2</sub> (30°, 756 mm).

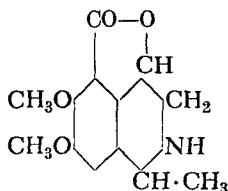
C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>11</sub>N<sub>4</sub>. Ber.: N 11.77. Gef.: N 11.93.

Das Methyljodid der Base wurde durch zweistündiges Erhitzen einer Chloroformlösung der Base mit einem geringen Überschuß von Methyl-

jodid im Druckgefäß auf 100° dargestellt. Das Chloroform wurde abdestilliert; der verbliebene dunkle, zähe Rückstand erstarrte beim Anreiben mit ein wenig absol. Alkohol. Kristallisationsversuche mit diesem Lösungsmittel und Behandeln der Lösung mit Kohle führten zu kurzen, schwach gefärbten Nadeln vom Schmp. 207°.

$C_{14}H_{16}O_4NJ$ . Ber.: C 43.19. H 4.11.  
Gef.: C 43.11. H 3.96.

### Reduktion des Laktons zur 1,2,3,4-Tetrahydrobase.



0.5 g Isochinolin, 20 ccm 4 n-Schwefelsäure und 2 g granuliertes Zink wurden zusammen auf dem Dampfbad 4 Stdn. lang erhitzt. Die zuerst tiefgelbe Lösung wurde allmählich farblos, nach Stehenlassen über Nacht wurde vom überschüssigen Zink abfiltriert, das Filtrat gekühlt, starkes Ammoniak zugegeben und dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wurde über wasserfreiem Kaliumkarbonat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es hinterblieb ein Öl im Gewicht von 0.35 g.

Das in üblicher Weise dargestellte Pikrat kristallisierte aus Eisessig in Prismen vom Schmp. 230 bis 232°.

0.1422 g Sbst.: 15.2 ccm  $N_2$  (30°, 760 mm).

$C_{19}H_{18}O_{11}N_4$ . Ber.: N 11.71. Gef.: N 11.79.

Das Methyljodid wurde durch zweistündiges Erhitzen der Komponenten unter Druck auf 100° gewonnen. Das dunkle, zähe Produkt fiel beim Kristallisieren aus absol. Alkohol in Form dünner Plättchen an, die bei 242° schmolzen, nachdem sie bei 176° schwach zu sintern begannen.

0.1762 g Sbst.: 0.2856 g  $CO_2$ , 0.0645 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{18}O_4NJ$ . Ber.: C 44.66. H 4.46.  
Gef.: C 44.20. H 4.07.

Das Azetylderivat dieser Base wurde durch einstündiges Erhitzen der Bestandteile auf dem Wasserbade und Verdünnen der trüben Lösung hergestellt. Es fiel allmählich ein brauner, fester Körper aus, der aus den üblichen Lösungsmitteln nicht in kristalline Form übergeführt werden konnte. Der Schmp. lag bei 167° (beginnendes Sintern bei 100°).

Einwirken von salpetriger Säure auf die Base. — 5 Tropfen der Tetrahydrobase wurden in 3 ccm 4 n-Salzsäure gelöst, abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 0.2 g Natriumnitrit versetzt. Nach einiger Zeit schied sich eine kleine Menge eines Öles ab, welches nicht gereinigt werden konnte und auch nicht weiter untersucht wurde.

Lakton der 1-Phenyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-4-hydroxy-isochinolin-5-karbonsäure.

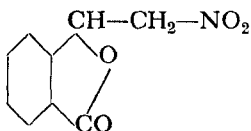
Die Zyklisierung von Benzoyl-opianylmethylamin mit Phosphoroxychlorid wurde in gleicher Weise wie bei der Azetylverbindung vorgenommen. Aus 2 g des Amides wurden 0.4 g der Isochinolinverbindung als ein blaßgelbes Öl erhalten.

Das Pikrat kristallisierte aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 158°.

0.1234 g Sbst.: 11.40 ccm N<sub>2</sub> (29°, 763 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>11</sub>N<sub>4</sub>. Ber.: N 10.40. Gef.: N 10.28.

Phthalaldehydnitromethan.



Es wurde aus Phthalsäuremonoaldehyd und Nitromethan in gleicher Weise wie das Opianaldehydnitromethan dargestellt. Ausbeute: 90% d. Th., Schmp. 130°.

0.1678 g Sbst.: 11.35 ccm N<sub>2</sub> (29°, 763 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N. Ber.: N 7.25. Gef.: N 7.52.

Phthalaldehydmethylamin wurde durch Reduktion von Phthalaldehydnitromethan mit Zink und Salzsäure in gleicher Weise wie Opianaldehydmethylamin dargestellt. Es bildet ein Öl, ist eine starke Base und löst sich nur mäßig in Wasser. Mit Mineralsäuren bildet es schwerlösliche Salze.

Das Hydrochlorid kristallisierte aus 90%igem Alkohol in Flocken vom Schmp. 253°.

Das Hydrobromid wurde in üblicher Weise dargestellt und kristallisierte aus 90%igem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 245°. Dieses Salz wurde 3 Stdn. bei 120° im Heizschrank getrocknet.

0.2444 g Sbst.: 0.1862 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N.HBr. Ber.: Br 32.78. Gef.: Br 32.42.

Das Pikrat kristallisierte aus heißem Wasser in Plättchen vom Schmp. 192°.

Das Methyljodid wurde durch Versetzen des Amins mit überschüssigem Methyljodid dargestellt. Beim Kristallisieren aus 90%igem Alkohol fielen glänzende Plättchen vom Schmp. 240° an.

Formyl-phthalaldehydmethylamin wurde als ein unlöslicher, zäher Körper erhalten, wenn das beim zweistündigen Erhitzen von Phthalaldehydmethylamin mit wasserfreier Ameisensäure auf 180° gewonnene Produkt in Chloroform gelöst, die Chloroformlösung mit verdünnter Säure gewaschen, mittels wasserfreiem Kaliumkarbonat getrocknet

und vom Lösungsmittel durch Abdestillieren befreit wurde. Dieses Produkt wurde zu Ringschlußversuchen benutzt.

Azetyl-phthalylmethylamin wurde in gleicher Weise als ein nichtkristallines, dickes Öl erhalten, das gleichfalls zu Zyklisierungsversuchen Verwendung fand.

Benzoyl-phthalylmethylamin wurde durch Versetzen einer benzolischen Lösung von 1 g Amin mit 10 Tropfen Benzoylchlorid dargestellt. Das Benzol wurde auf dem Wasserbade abdestilliert und der hinterbliebene feste Körper mit verd. Natronlauge übergossen, nach 10 Min. abfiltriert und aus verd. Alkohol kristallisiert. Es bildeten sich Flöckchen vom Schmp. 169 bis 170°.

0.2040 g Sbst.: 10.0 ccm N<sub>2</sub> (30°, 740 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N. Ber.: N 5.24. Gef.: N 5.44.

Versuche zur Zyklisierung des Formyl-, Azetyl- und Benzoyl-phthalylmethylamins zu den entsprechenden Isochinolinen schlugen fehl.

---

### 759. Walther Awe:

#### Ein Beitrag zur Konstitution der 8,9,16,17-Tetradehydro-Korydaliniumsalze.

(V. Mitteilung über Derivate des Berbins<sup>1)</sup>, nach Versuchen von H. Etzrodt und H. Unger<sup>2)</sup>.)

(Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen,  
Direktor Prof. Dr. K. Feist.)

Eingegangen am 22. März 1937.

Die Konstitution des Hauptalkaloids mehrerer Korydalisarten, des Korydalins (I), ist durch J. Gadamers und F. v. Bruchhausen<sup>3)</sup> endgültig aufgeklärt und durch die Synthesen des r-Korydalins von F. v. Bruchhausen<sup>4)</sup> sowie E. Späth und E. Kruta<sup>5)</sup> bestätigt worden. Das Korydalin ist danach als 2,3,11,12-Tetramethoxy-16-methyl-berbin zu bezeichnen. Wie alle Berbinabkömmlinge läßt sich das Korydalin mit alkoholischer Jodlösung oder Merkuriazetat-lösung<sup>6)</sup> leicht in 8,9,16,17-Tetradehydro-Korydaliniumsalze der

---

<sup>1)</sup> IV. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 70, 472 (1937).

<sup>2)</sup> Vgl. d. Diss. Göttingen, 1934 u. 1936.

<sup>3)</sup> Arch. Pharmaz. 254, 296 (1916); 259, 245 (1921); 265, 152 (1927).

<sup>4)</sup> Arch. Pharmaz. 261, 28 (1923).

<sup>5)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62, 1024 (1929).

<sup>6)</sup> Arch. Pharmaz. 253, 279 (1915); 256, 123 (1918).