3. 4-Methylenedioxyphenyl-di-*N*-äthyl- α -methylin-dyl-methan, $(\text{CH}_2\text{O}_2):\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}[\text{C}_8\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$.

Die Componenten, im molekularen Verhältnis 1:2, condensiren sich in alkoholischer Lösung durch wenig Salzsäure. Der beim Ausspritzen mit Wasser erhaltene Körper lässt sich aus wässrigem Aceton in Nadeln, Schmp. 175° , erhalten. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton, Chloroform, Benzol.

0.1172 g Sbst.: 0.3456 g CO_2 , 0.0699 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 80.00, H 6.66.

Gef. » 80.03, » 6.62.

Der Farbstoff färbt lebhaft braunroth.

Chlorhydrat des Diphenyl- α -methyl-indoliden-methan,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}_8\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}\cdot\text{HCl}$.

1.82 g Benzophenon und 1.3 g Methylketol wurden zusammen in ca. 5 ccm Alkohol gelöst, dann 5 ccm alkoholische Salzsäure zugegeben und bis fast zur Trockne eingekocht. Der dickflüssige Rückstand erstarrt auf Zusatz von Aether zu einer gelben, krystallinischen Masse, welche aus concentrirter alkoholischer Lösung braune Nadeln, Schmp. $205\text{--}206^\circ$, absondert.

0.1859 g Sbst.: 0.5446 g CO_2 , 0.0921 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NCl}$. Ber. C 79.64, H 5.43.

Gef. » 79.94, » 5.50.

Dieses Chlorhydrat färbt Seide intensiv braun; durch Alkali wird daraus die Base in öligem Zustande erhalten.

460. Martin Freund und Fritz Mayer: Ueber α -Methyl-tetrahydroberberin.

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium des physik. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Juli 1905.)

Durch ein Referat im Chem. Centralblatt sind wir jetzt erst auf eine im April erschienene Abhandlung von Gadamer ¹⁾ aufmerksam geworden, in welcher Versuche über das von M. Freund und H. Beck ²⁾ dargestellte α -Methyldihydroberberin in Aussicht gestellt werden. Hierauf bezugnehmend, möchten wir bemerken, dass un-

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1905, 154.

²⁾ Diese Berichte 37, 4673 [1904].

mittelbar nach der Auffindung der α -substituirten Dihydroberberine Versuche in Angriff genommen wurden, um die Richtigkeit der für jene Basen aufgestellten Constitutionsformeln zu beweisen. Diese Versuche erstreckten sich in erster Linie auf das α -Methyldihydroberberin, welches wegen seiner damals schon hervorgehobenen Beziehungen zum Corydalin besonderes Interesse darbot. Durch Hrn. Dr. Beck's Eintritt in die Technik sind jene Versuche unterbrochen worden; wir haben sie aber schon vor längerer Zeit wieder aufgenommen und möchten vorläufig das bei der Reduction erhaltene α -Methyltetrahydroberberin beschreiben, um uns das Recht zu sichern, die bei der Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Berberin entstehenden Producte weiter studiren zu dürfen.

α -Methyltetrahydroberberin.

10 g α -Methyldihydroberberin wurden in 130 ccm Schwefelsäure (50-procentig) unter Zusatz von 40 ccm Alkohol gelöst und in einem nach Tafel¹⁾ präparirten Bleibecker elektrolytisch reducirt. Die benutzte Kathodenfläche betrug 170 qcm; Stromstärke = 20 Ampère, Reductionsdauer ca. 1 Std. Die schwach gefärbte Lösung wurde mit Soda übersättigt, wobei sich die Base körnig ausschied. Sie wurde in das gut krystallisirende Chlorhydrat verwandelt und nach Abscheidung aus demselben aus Alkohol umkrystallisirt. Auf Grund der Constitutionsformeln:

würde das Methyl tetrahydroberberin zwei asymmetrische Kohlenstoffatome (C*) enthalten und müsste demzufolge in zwei Isomeren auftreten, von denen ein jedes aus einem Paar von Spiegelbildformen bestünde. Die von uns erhaltene Base schmilzt bei 166—167° unter vorherigem Erweichen. Sie besteht aus ganz schwach gefärbten Tafeln, die einen einheitlichen Eindruck machen.

0.1047 g Subst.: 0.2726 g CO₂, 0.0636 g H₂O.

C₂₁H₂₃NO₄. Ber. C 71.39, H 6.51.

Gef. » 71.01, » 6.75.

¹⁾ Diese Berichte 33, 2209 [1900].

Das Methylnetrahydroberberin ist, structurechemisch betrachtet, das genaue Analogon des Corydalins¹⁾:

¹⁾ vergl. Dobbie und Lauder, Proc. Chem. Soc. 17, 252 und Chem. Centralbl. 1902, 357.

Berichtigung.

Jahrgang 38, Heft 10, S. 2385, 113 mm v. o. statt $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ lies:
 $\gg (\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$.