Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXXXVI. Ueber die Alkylat-Derivate des Isochinolins;

von

Ad. Claus.

Wie in meinen früheren Mittheilungen wiederholt ausgeführt ist, führen die bei der Umsetzung der Monoalkylate der Chinaalkaloide gemachten Erfahrungen zu dem Schluss¹⁾:

„dass in diesen Alkaloiden dasjenige Stickstoffatom, an welchem die Addition des ersten Halogenalkyl-Moleküles erfolgt — ich bezeichne es darum als I Stickstoffatom, — in seiner Function und also dem Wesen seiner Bindung nach mit dem Stickstoffatom des Isochinolins vollständig übereinstimmt.“

Um für die Eigenschaften derjenigen ätherlöslichen Basen, welche aus den Monoalkylaten der Chinaalkaloide einerseits, aus den Alkylaten des Isochinolins andererseits bei der Verseifung mit Alkalien entstehen und welche, offenbar wieder tertiärer Natur, in ihren Salzen Verbindungen repräsentiren, die nicht mit den Alkylaten identisch sind, — eine einfache Erklärung zu erhalten, dürfte, wie mir scheint, vor der Hand keine andere Auffassung so geeignet, resp. überhaupt genügend sein, wie die von mir an dem Beispiel des Isochinolin-Jodmethylats erläuterte Interpretation, nach welcher der zweiwerthige Methylenrest²⁾, der bei der Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Jodmethylat entsteht, sich in den stickstoffhaltigen Ring zwischen Stickstoff und Kohlenstoff

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 45, 399; Ann. Chem. 269, 273.

²⁾ Natürlich wird in analoger Weise aus den Aethylaten der zweiwerthige Aethylenrest ($\overset{\text{II}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$), aus den Benzylaten der zweiwerthige Benzylidenrest ($\overset{\text{II}}{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_5$) u. s. w., d. h. methylirtes, phenylirtes u. s. w. Methylen abzuleiten sein.

an Stelle ihrer directen centralen Bindung einschiebt, wie es das folgende Schema etwa zum Ausdruck bringt:

Wenn man dieser Definition der so entstehenden Methylen-, oder allgemeiner bezeichnet, Alkyliden-Basen in ihren Consequenzen näher tritt, so gelangt man nothwendig zu der Vorstellung, dass in ihnen das Stickstoffatom im Grossen und Ganzen noch dieselben Functionen haben und die gleichen Reactionsfähigkeiten in analoger Weise entwickeln muss, wie sie für die Muttersubstanzen charakteristisch sind. Denn wenn auch in der oben gegebenen Structurformel des Methylen-Isochinolins z. B. das Stickstoffatom nicht mehr ganz vollständig, so wie im Isochinolin, nämlich nicht mehr nur als Glied des einen Pyridinringes, functionirt, sondern infolge des Einschlebens des Methylenrestes in die centrale Bindung dieses Ringes nunmehr an der Bildung noch zweier neuer, dadurch entstandener Fünferinge theilhaftig ist, — so hat es doch immerhin den Charakter eines dreiwertigen, in allen seinen drei Valenzen mit Kohlenstoff in ringförmiger Bindung befindlichen Stickstoffatoms behalten, ist also im Wesentlichen dem Princip seiner Bindung nach unverändert geblieben. Es wird demnach nicht nur ebenso wie die Muttersubstanz selbst noch der Addition von Halogenalkyl fähig erscheinen müssen, sondern auch für die auf diese Weise sich ableitenden Halogenalkylate der Alkylidenbasen wird sich weiter um so mehr der gleiche charakteristische Verlauf der Umsetzung mit Alkalien von Neuem voraussehen lassen, als durch die Einschlebung eines zweiten Alkyliden-Restes von dem Stickstoffatom aus der Uebergang der durch die erste Einschlebung erzeugten Fünferinge zu Sechseringen bewirkt wird, entsprechend dem folgenden Schema:

Methylen-Isochinolin-Jodmethylat;

Bis-Methylen-Isochinolin.

Um Verwechslungen mit den früher beschriebenen Di-Alkyliden-Derivaten der Chinaalkaloide¹⁾ vorzubeugen, welche, aus den Di-Alkylaten dieser Alkaloide durch Zersetzung mit Kali oder Ammoniak entstanden, nachgewiesener Maassen die beiden Alkylidenreste auf die beiden Stickstoffatome der zweiwerthigen Chinabasen vertheilt enthalten, und welche bereits die Bezeichnung als „Di-Alkyliden-Verbindungen“ erhalten haben; nenne ich diese neuen Verbindungen, in denen die zwei Alkylidenreste auf zwei Mal in zwei getrennt auf einander folgenden Reactionen, und zwar unter zweimaliger Functionirung desselben Stickstoffatomes in das Molekül eingeführt sind,

„Bis-Alkyliden-Basen“.

Auch in ihnen wird das offenbar wieder dreiwertige und mit allen drei Valenzen in cyclischer Kohlenstoffbindung verbliebene Stickstoffatom die Additionsfähigkeit Halogenalkylen gegenüber wieder unvermindert entwickeln. Aber für die auf diese Weise gebildeten Alkylate der Bis-Alkyliden-Basen — wie z. B. für das im Verfolg des oben gewählten Beispiels sich ableitende Bis-Methylen-Isochinolin-Jodmethylat:

wird das gleiche Verhalten bei der Einwirkung von Alkalien nun nicht mehr möglich erscheinen, da von dem Stickstoffatom aus das Einschieben eines dritten Alkylidenrestes nur

¹⁾ Claus, Ann. Chem. 269, 282 ff.

noch unter Entstehung eines Siebenerringes vor sich gehen könnte. Für diese bei der drittfolgenden Addition an dasselbe Stickstoffatom erhaltenen Alkylate ist also entweder gar keine, oder eine im Sinne einer ganz andersartigen Umsetzung verlaufende Einwirkung der Alkalien zu erwarten.

Wie schon früher für die Mono-Alkyl-Derivate der Chinaalkaloide nachgewiesen ist, dass die von ihnen sich ableitenden tertiären Basen, welche man jetzt als Aethyliden-Cinchonidin¹⁾, Methylen-Chinin²⁾ u. s. w. zu bezeichnen hat, noch einmal an demselben Stickstoffatom I³⁾ ein neues Molekül Halogenalkyl zu addiren vermögen; so habe ich nun, seitdem ich diese Untersuchungen vor etwa 2¹/₂ Jahren, wie damals angekündigt⁴⁾, mit allen vier Chinaalkaloiden wieder aufgenommen, ausser der Erledigung mancher anderer Fragen namentlich die oben entwickelten theoretischen Schlussfolgerungen als mit dem Experiment durchaus übereinstimmend nachweisen können. Die betreffenden Untersuchungen, von denen ich die über das Cinchonin in Gemeinschaft mit Hrn. Ulrich, die über das Chinin gemeinschaftlich mit Hrn. Krause, über das Chinidin mit Hrn. Storek und über das Cinchonidin mit Hrn. Pychlau gleichzeitig ausgeführt habe, sind schon Ende des Sommersemesters 1893 zum Abschluss gebracht worden und sind mit Ausnahme der Arbeit über das Cinchonidin⁵⁾ bereits im Juni, resp. Juli 1893 in ausführlicher Beschreibung der hiesigen philosophischen Facultät als Dissertationen von den genannten

¹⁾ Ber. 11, 1820; vergl. das. 13, 2189 ff. u. 2286 ff.

²⁾ Das. 14, 79. — Vergl. Ann. Chem. 269, 273 u. 277.

³⁾ Inzwischen ist es uns gelungen, von diesen Alkyliden-Derivaten der Chinaalkaloide auch die Additionsprodukte mit zwei Molekülen Halogenalkyl — z. B. Methylen-Chinin-di-Jodmethylat, Aethyliden-Cinchonidin-di-Jodmethylat u. s. w. — darzustellen. Ist schon dadurch allein direct nachgewiesen, dass in den neuen tertiären Alkyliden-Basen das Stickstoffatom I wieder additionsfähig sein muss, so lassen andererseits die Eigenschaften dieser Alkylate der Alkyliden-Basen keinen Zweifel, dass auch in ihnen die zuerst eingetretene Addition wieder am Stickstoffatom I erfolgt ist.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 45, 400. — Ann. 269, 232.

⁵⁾ Herr Pychlau konnte aus anderen Gründen seine Anmeldung zur Doctorprüfung erst Ende dieses Semesters (Februar 1894) einreichen.

jungen Chemikern eingereicht worden. Diese Zeitverhältnisse bin ich zur Fixirung des Thatbestandes hier deshalb gezwungen ausdrücklich hervorzuheben, weil inzwischen in Lieb. Ann. 277, 277 von Freund und Rosenstein¹⁾ eine vom 10. September 1893 datirte Abhandlung über Methyl-derivate des Cinchonins erschienen ist, in welcher für dieses Chinaalkaloid in Betreff der oben erörterten Beziehungen seiner Methylat-Abkömmlinge im Wesentlichen dasselbe Resultat, wie es unsere Untersuchungen für alle vier Chinabasen ergeben haben, beschrieben ist. Da auf meine Einsprache hin Hr. Freund in durchaus loyaler Weise sein Eintreten in dieses von mir erschlossene Gebiet als durch ein Missverständniss veranlasst erklärt hat, so liegt für mich kein Grund zu irgend einer weiteren Bemerkung betreffs der Priorität vor, vielmehr freue ich mich, unter diesen Umständen die Untersuchung von Freund und Rosenstein als eine willkommene Ergänzung und Bestätigung unserer Beobachtungen begrüßen zu können.

Leider gestattet mir gegenwärtig meine Zeit nicht, unsere ziemlich umfangreichen Untersuchungen²⁾ nach gewohnter Weise in übersichtlicher Zusammenfassung schon jetzt zur Veröffentlichung zu bringen, ich muss mich daher hier nur auf die folgenden allgemeinen Bemerkungen, die zum Verständniss des Weiteren nothwendig sein dürften, beschränken.

Genau in Uebereinstimmung mit den Eingangs entwickelten Voraussetzungen gelingt es für alle vier Alkaloide ohne besondere Schwierigkeiten, bis zu dem Produkt der dritten Additionsphase, das heisst also bis zu den Halogenalkylaten der Bis-Alkyliden-Derivate zu gelangen. Und auch für diese Verbindungen trifft das vorausgesehene abweichende Verhalten bei der Zersetzung durch Alkalien durchaus zu, insofern dabei nicht wieder alkylreichere, tertiäre Basen mit dem

¹⁾ Vergl. Freund u. Rosenstein, Ber. 25, 880 u. Claus, dies. Journ. 45, 389.

²⁾ Dieselben beschäftigen sich auch mit neuen Darstellungsmethoden der Mono-Alkyliden-Basen und mit den speciellen Beziehungen derselben zu den quaternären Alkylhydroxyden; sodann mit den Dialkylaten der Alkaloide und mit den verschiedenen aus ihnen sich ableitenden Basen. Im Uebrigen ist die Dissertation von Ulrich bereits im December 1893 (Freiburg, Wagner's Univers.-Buchdruckerei) im Druck erschienen, und die anderen befinden sich zur Zeit noch unter der Presse.

ganzen Kohlenstoffgehalt entstehen, sondern unter der forcirten Einwirkung des Alkalis eine tiefergehende Zersetzung unter Entwicklung flüchtiger, intensiv riechender Basen veranlasst wird. Ob diese den charakteristischen Geruch von Alkylaminen besitzenden Basen wirklich Trialkylamine sind, ob z. B. in den Fällen, in denen dreimal Jodmethyl zur Addition gekommen ist, glatt Trimethylamin aus dem Stickstoffatom I entsteht — müssen wir vor der Hand noch unerörtert lassen: Wir konnten bisher, trotz der Aufwendung von reichlich Material, nicht die zu einer genaueren Untersuchung erforderliche Menge der flüchtigen Produkte beschaffen, und ebenso wenig gestattete bisher die allerdings nur oberflächliche Untersuchung der nichtflüchtigen Zersetzungsprodukte irgend einen sicheren Schluss auf den Verlauf der Reaction zu ziehen. — Im Uebrigen haben wir schon vor längerer Zeit einen anderen bedeutend bequemerem Weg gefunden, der, ohne den umständlichen und opferreichen Aufbau der Bis-Alkyliden-Base und ihres Alkylates vorauszusetzen, zu der gleichen oder zu einer ganz ähnlichen Zersetzung führt. Er besteht einfach darin, dass man die Chinaalkaloide mit einem Ueberschuss über drei Moleküle Jodmethyl und mit der nöthigen Menge concentrirter Kalilauge mehrere Stunden im Autoclaven auf 220° bis 230° erhitzt. Schon Bruchtheile von einem Gramm eines Chinaalkaloïdes sind hinreichend, um auf diese Weise den charakteristischen Geruch der entstehenden flüchtigen Basen für längere Zeit deutlich zur Wahrnehmung zu bringen. — Ich wurde auf diese Reaction durch Zufall geführt, indem bei einem Versuch, aus rohem Methylen-Cinchonidin-Jodmethylylat, wie es direct als Additionsprodukt erhalten war, durch Erwärmen mit Kali die Bis-Alkyliden-Base darzustellen, in überraschender Weise der widrige Fischgeruch penetrant sich entwickelte. Da das gleiche Präparat nach dem Reinigen diese Reaction nicht mehr erkennen liess, so konnte kein Zweifel sein, dass anhängendes Jodmethyl die Ursache der auffallenden Erscheinung gewesen sein musste, und damit war es denn klar, dass auch direct das Alkaloïd selbst beim Erhitzen mit Jodmethyl und Alkali unter den geeigneten Verhältnissen zu dem gleichen Ergebniss führen musste.

In weiterer Verfolgung dieses Gedankens hat sich dann

das gewiss nicht minder interessante, wie für die ganze Frage nach den Stickstoff-Functionen in den Chinaalkaloïden wichtige Resultat ergeben, dass der gleichen Reaction, beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und Kali im Rohre unter tiefergehender Zersetzung flüchtige Basen von eigenthümlichem, fischähnlichem Geruch zu entwickeln, das Isochinolin in analoger Weise fähig ist, während das Chinolin unter den gleichen oder ähnlichen Umständen keine Spur von derartigen flüchtigen Alkylamin-Basen entstehen lässt.

Kann es nach dieser Beobachtung wohl kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dass auch die gradatim ausgeführte Alkylierung des Isochinolins zu einem entsprechenden Ergebniss führen muss, dass also auch das, oben in der theoretischen Erörterung seiner Formel nach abgeleitete, Bis-Methylen-Isochinolin-Jodmethyleat bei der Einwirkung von Alkali unter Entstehung einer flüchtigen Alkylamin-Base zerfallen wird, so musste es doch bei der fundamentalen Wichtigkeit des Gegenstandes geradezu unerlässlich erscheinen, dass nicht nur das Endprodukt der dreimaligen Jodmethyl-Addition, sondern auch ebenso die einzelnen intermediären, aus dem Methylen-Isochinolin gradatim entstehenden Derivate wirklich in Substanz dargestellt und durch die Analyse festgestellt werden. Und man könnte vielleicht fragen, warum ich überhaupt nicht gleich von vorneherein zur Prüfung der Eingangs dieses Aufsatzes besprochenen, theoretischen Auffassungen auf ihre Berechtigung das Isochinolin selbst benutzt, sondern für die experimentellen Nachweisungen und Ausführungen, wenigstens zunächst, die complicirter zusammengesetzten Chinaalkaloïde zu wählen vorgezogen hätte? — Die Antwort auf diese Frage ist eine zweifache: Einmal nämlich ist es der immer noch, trotz des Zincke'schen Patenten, so sehr hohe Preis des reinen Isochinolins, der es überhaupt wünschenswerth macht, dasselbe da, wo es irgend möglich ist, durch ein billigeres Material zu ersetzen; zweitens aber liessen die von uns auf diesem Gebiete bisher gemachten Erfahrungen voraussetzen, dass gerade in diesem Falle die bedeutend billigeren Chinaalkaloïde zugleich auch, nicht trotz, sondern vielmehr eben

wegen ihrer complicirteren Zusammensetzung das günstigere und bequemere Material abgeben würden, insofern gerade der zweite weitere Complex, welcher bei den Reactionen der das Stickstoffatom I enthaltenden (Isochinolin?)-Gruppe unangegriffen bleibt, dem ganzen Molekül eine gewisse Solidität, eine äussere Festigkeit verleiht und somit die Entstehung handlicherer Produkte bedingt, als man nach den bekannten Eigenschaften des einfachen Methylen-Isochinolins in den weiteralkylylirten Abkömmlingen dieser Base zu erwarten hatte.

Die Untersuchungen über das Isochinolin, welche ich in dieser Richtung seit einiger Zeit gemeinschaftlich mit Herrn Jutzler wieder aufgenommen habe, haben in der That diese Erwartung im Allgemeinen durchaus bestätigt. Wie schon das Methylen-Isochinolin entsprechend der Beschreibung von Claus und Edinger¹⁾ eine kaum krystallinische, eher teigige, dazu sehr zersetzliche Substanz ist, die sich jedenfalls nicht so leicht in einer analysen-tauglichen Form erhalten lassen dürfte, so gilt das in noch höherem Grade für die bei der Einführung eines weiteren Alkylrestes entstehenden Derivate. Immerhin aber treten bei den einzelnen Umsetzungsreactionen selbst die sie begleitenden Erscheinungen so unzweideutig hervor und andererseits sind auch die allgemeinen Eigenschaften der aus ihnen hervorgehenden Edukte so charakteristisch, dass man, auch ohne dieses durch Analysen der einzelnen im reinen Zustand isolirten Produkte speciell nachgewiesen zu haben, zu dem Schlusse berechtigt ist, dass wirklich der Verlauf dieser Alkylationsreactionen auch für das Isochinolin im Sinne der oben entwickelten Umsetzungsgleichungen erfolgt.

Wenn daher unsere Untersuchungen auf diesem Gebiet auch noch weit von einem Abschluss entfernt sind, so möchte ich bei der Bedeutung, welche dieser Gegenstand für die Chemie der Chinolinreihe im Allgemeinen und der Chinaalkaloide im Speciellen ohne Zweifel hat, mit einer, wenn auch nur kurzen und vorläufigen Veröffentlichung der erhaltenen Resultate um so weniger zurückhalten, als dieselben auch noch nach anderer Richtung hin, den Untersuchungen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 493.

über die Methylierung der Hydrochinoline¹⁾ gegenüber nicht ohne besonderes Interesse sein dürften.

Für die Darstellung des Methylen-Isochinolines selbst zunächst haben wir trotz zahlreicher Versuche, die zum Theil auf die neuerdings mit den Chinaalkaloïden gewonnenen Erfahrungen gestützt waren, eine wesentliche Verbesserung nicht auffinden können. Zur Verseifung des Isochinolin-Jodmethylates mit Kalilauge verwendet man vortheilhaft das Erstere in der feinkrystallinischen oder pulverigen Form, in der man es durch Fällen der alkoholischen Lösung mittelst Aether erhält, und trägt dieses Präparat, noch feucht vom Abwaschen mit Aether, in eine mit Aether überschichtete concentrirte Kalilauge in der Kälte unter Schütteln nach und nach ein. Auf diese Weise geht die Umsetzung ganz glatt ohne jede Erwärmung vor sich und es wird namentlich das lästige Zusammenballen, das Bilden von Klumpen, in denen die entstehende ölförmige Base zum guten Theil eingeschlossen ist, vollständig vermieden. Allein aus der gelben ätherischen Lösung, die nach dem Abheben und nach dem Trocknen mit Aetzkalistücken vollkommen blank erscheint, hinterbleibt das Methylen-Isochinolin doch immer wieder nur in der früher beschriebenen unhandlichen Form als ein dickflüssiges, beim Abkühlen butterartige Consistenz annehmendes, röthlich gelbes Oel, das sich auch beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen schnell immer dunkler färbt. — Ebenso haben auch die, bei der Verarbeitung der Chinaalkaloïd-Monoalkylate auf ihre Alkylenderivate zur Erzielung reiner krystallisirter Präparate bewährt gefundenen, neuen Methoden für das Methylen-Isochinolin zu keinem anderen Ergebniss geführt. Diese Methoden bestehen darin, einerseits durch Verseifen der Jodmethylate mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte zunächst die krystallisirten Alkoholate der quaternären Ammoniumbasen, — andererseits durch Umsetzung der Bichromatmethylate mittelst Baryhydrat zunächst die quaternären

¹⁾ Vergl. z. B. A. Ferratini, Gazz. chim. 23, 409.

Ammoniumhydroxyde selbst, oder deren Carbonate¹⁾ darzustellen und dann aus diesen quaternären Verbindungen durch Erwärmen, oder durch Behandeln mit Alkalien, oder auch durch bloßes Stehenlassen die Alkylen-Basen zu gewinnen. — Alle diese Reactionen verlaufen, wie schon die sie begleitenden äusseren Erscheinungen auf das unzweideutigste erkennen lassen, für die entsprechenden Derivate des Isochinolins genau in dem gleichen Sinn, wie für die Alkylate der Chinaalkaloide; aber auch aus den auf diesem Wege gewonnenen Produkten des Isochinolins, dem Methyloxydalkoholat, dem Methyloxydhydrat und dem Methylcarbonat, mit deren genauerem Studium Hr. Jutzler noch beschäftigt ist, lässt sich die Methylen-Base nicht in anderer, als in der oben beschriebenen unliebenswürdigen Form gewinnen. — Als besonders zugänglich sei von den genannten Verbindungen hervorgehoben das:

Dasselbe fällt beim Vermischen der wässrigen Lösungen von Jodmethylat und Kaliumbichromat in der Kälte als orangegelber krystallinischer Niederschlag aus, ist in kochendem Wasser löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in prächtigen glänzenden, orangefarbenen Schüppchen und Blättchen, die sich beim Erhitzen über 218° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. — Die Krystalle sind wasserfrei und liessen bei der Analyse zu folgendem Resultate gelangen:

	Berechnet:	Gefunden:
Cr_2O_3	30,16	30,13 %.

¹⁾ Es gelingt dieses namentlich gut, wenn man die Bichromatalkylate der Chinaalkaloide mit einem Ueberschuss von krystallisirtem Aetzbaryt und mit absolutem Alkohol, event. unter vorsichtigem schwachen Erwärmen abreibt, die sodann vom Baryumchromat abfiltrirte alkoholische Lösung mit Kohlensäure übersättigt, bei event. eintretender Trübung von neuem filtrirt und das Filtrat mit Aether überschichtet stehen lässt. Es krystallisiren die kohlensauren Salze der quaternären Alkylderivate — die Carbonatalkylate der Alkaloide — in schönen, farblosen, wasserhaltigen Krystallen heraus, die zur quantitativen Bestimmung der Beziehung zwischen den Alkylen-Basen und den quaternären Ammoniumoxydhydraten dienen konnten.

Methylen-Isochinolin-Jodmethylat:

Versetzt man die entwässerte ätherische Lösung von Methylen-Isochinolin mit Jodmethyl, so tritt sehr bald eine Trübung der klaren Lösung ein, und nach und nach erfolgt die Bildung einer gelb bis roth gefärbten Ausscheidung, welche zu ihrer Vollendung immerhin einige Zeit in Anspruch nimmt. Der von der ätherischen Lösung getrennte und mit Aether ausgewaschene Niederschlag, offenbar das erwartete Jodmethylat, ist in Wasser wie in Alkohol vollkommen löslich, bleibt aber selbst beim vorsichtigsten Eindunsten dieser Lösungen bei niederer Temperatur in Form einer rothen bis braunen unkrystallinischen, zerfliesslichen Masse zurück, wie sie auch, wenn die Methylenbase ohne Aetherverdünnung mit Jodmethyl direct zusammenkommt, sogleich unter heftiger Einwirkung gebildet wird. Mit scheinbar besserem Erfolg wird das in ätherischer Lösung dargestellte Additionsprodukt nach dem Abspülen mit Aether noch feucht direct in absolutem Alkohol gelöst und dieser Lösung bis zur entstehenden Fällung absoluter Aether zugesetzt. Beim Stehen fällt dann ein körniger, oder eigentlich ein mehr krümliger Niederschlag von gelber Farbe aus; allein die Verbindung in dieser Form der Analyse zugänglich zu machen, hat bis jetzt auf keine Weise gelingen wollen, denn sobald man das Präparat auf ein Filter bringt, oder sonstwie aus der alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit zu isoliren versucht, zerfliesst es, so zu sagen, zusehends unter den Händen zu klebrigen, halbfüssigen Klumpen von rothbrauner Farbe.

Ebenso haben wir auch das Bichromatmethylat des Methylen-Isochinolins durch Umsetzung des Jodmethylats bisher nicht in krystallisirtem, zur analytischen Bestimmung Vertrauen erweckendem Zustand gewinnen können, dasselbe vielmehr immer nur als zusammengefllossene, zähharzige, braune Ausscheidung erhalten, die beim Erhitzen mit Wasser offenbar Zersetzung erleidet, daher an ein Umkrystallisiren nicht denken lässt.

So sehen wir uns vor der Hand in Betreff der analytischen

Belege für die Produkte der zweiten Jodmethyl-Addition auf die Mittheilung der Bestimmung des einzigen bisher krystallinisch erhaltenen Derivates beschränkt, nämlich des, aus dem Jodmethylat in der gewöhnlichen Weise durch Umsetzung mit Chlorsilber und Fällen der so erhaltenen Chlormethylat-Lösung mit Platinchlorid dargestellten,

Methylen-Isochinolin-Methylchloroplatinat:

Das nach dem Umkrystallisiren ein krystallinisches, lehmgelbes Pulver bildende Präparat ist wasserfrei und beginnt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, erst bei 230° sich zu zersetzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	26,86	26,98 %.

Bis-Methylen-Isochinolin: $\text{C}_9\text{H}_7(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{N}$. —

Wenn man das frischbereitete Methylen-Isochinolin-Jodmethylat unter denselben Vorsichtsmaßregeln, wie sie oben für die Verseifung des Isochinolin-Jodmethylats (S. 303) angegeben sind, in concentrirte Kalilauge unter einer Aetherschicht einträgt und bei gewöhnlicher Temperatur tüchtig durchschüttelt, so erfolgt die Umsetzung ersichtlich genau ebenso glatt und schnell, wie es für das Jodmethylat des einfachen Isochinolins beobachtet ist, und beim Eindunsten der von der wässrigen Kalilauge abgehobenen und mittelst Kalistücken getrockneten ätherischen rothen Lösung hinterbleibt in der erwarteten Ausbeute die neu gebildete Base, das Bis-Methylen-Isochinolin, in Form eines braunen, in Wasser durchaus unlöslichen, dicken Oeles. — Wir haben diese, wie es scheint in diesem Zustand recht leicht veränderliche, neue Base noch nicht im Einzelnen auf ihre Salze und sonstige Derivate untersucht, sondern dieselbe nur auf ihre zunächst wichtigste Reactionsbeziehung, nämlich auf ihre Additionsfähigkeit Jodmethyl gegenüber geprüft.

Dabei hat sich denn mit aller Bestimmtheit das wichtige Ergebniss herausgestellt, dass ihr Additionsvermögen ein noch grösseres ist, als das des Mono-Methylen-Isochinolins, inso-

fern in ihrer trocknen, ätherischen Lösung nach Zugabe von Jodmethyl die Ausscheidung des Additionsproduktes wesentlich schneller vor sich geht und nach verhältnissmässig kurzer Zeit im Wesentlichen beendigt ist. —

Sieht das so entstandene Abscheidungsprodukt als röthlich gelber, bröcklicher oder flockiger Niederschlag dem früher beschriebenen Jodmethylat der Mono-Methylen-Base recht ähnlich, so theilt es mit dem letzteren auch vollkommen die so unliebsame Eigenschaft, sofort zu einer weichen, ölarartig in das Fliesspapier sich einsaugenden Masse zu zerfliessen, sobald beim Filtriren etc. die einzelnen Bröckchen und Flocken die sie einhüllende Aetherschicht verlieren. — Dass aber hier das Jodmethylat einer ganz anderen, neuen Base vorliegt, dass überhaupt bei dieser dritten Jodmethyladdition ein quaternäres Alkylat von ganz andersartiger Reactionsbeziehung, als sie den Produkten der ersten und der zweiten Addition zukommt, entstanden ist, das bringt sich in geradezu unwiderstehlicher Art durch den penetranten, an Häringslake erinnernden Geruch zur Ueberzeugung, welchen auch geringe Mengen dieses Alkylates unter der Einwirkung von Kalilauge sofort in frappanter Weise entwickeln.

Auch die bei dieser mit einer Zerspaltung des Isochinolinkernes verbundenen Umsetzung entstehenden Produkte bleiben dem weiteren Studium des Hrn. Jutzler vorbehalten. Und nur das eine mag hier schon besonders hervorgehoben werden, dass nämlich bei der complexen Reaction, welche die Spaltung des Isochinolins durch Erhitzen mit überschüssigem Jodmethyl und Kali im Rohr auf einmal in einer Operation bewirkt, nicht immer die gleichen Zersetzungsprodukte gebildet zu werden scheinen.

Freiburg, Ende Februar 1894.