

frei krystallisiren. Als weiterer Unterschied von der Cyanursäure aus  $\alpha$ -Säure wird angegeben, dass die  $\beta$ -Säure beim Erhitzen keine Cyanursäure liefere, und dass sie sich bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids nicht in Cyanurchlorid verwandele. Endlich soll man mit der  $\beta$ -Säure kein schwerlösliches tertiäres Natriumsalz erhalten, wie es von Hofmann<sup>1)</sup> bei der gewöhnlichen Cyanursäure beobachtet worden ist.

Ich habe im Laufe meiner Versuche auch Herzig's  $\beta$ -Cyanursäure dargestellt, dieser Säure jedoch bisher weniger Aufmerksamkeit geschenkt als der  $\alpha$ -Cyanursäure. Ich will indessen bemerken, dass die von mir gewonnene Säure bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid unzweifelhaft Cyanurchlorid liefert, welches aus dem Reactionsproducte isolirt und durch Beobachtung seines Schmelzpunktes (144°) identificirt wurde. Auch konnte das schwer lösliche tertiäre Natriumsalz mit dieser Säure ohne Schwierigkeit erhalten werden. Dass ich indessen wirklich den von Herzig studirten Körper in Händen hatte, erschliesse ich aus dem Umstande, dass es auch mir nicht gelungen ist, durch Erhitzen im Röhrchen Cyansäuredämpfe aus diesem Körper zu erhalten, ein Versuch, der, wenn man es mit reiner Cyanursäure zu thun hat, niemals fehlschlägt.

Immerhin kann, wie die Dinge liegen, die Frage, ob die  $\beta$ -Säure von der gewöhnlichen Cyanursäure verschieden sei oder nicht, nur durch weitere Versuche zur Entscheidung gebracht werden.

---

### 341. S. Gabriel: Synthese des Isochinolins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXL; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Im Anschluss an frühere Untersuchungen<sup>2)</sup>, welche sich mit der Darstellung des Phenylisochinolins und seiner Derivate befassten, habe ich versucht, das Isochinolin selber auf synthetischem Wege zu erhalten.

Da nach dem jüngst erschienenen Hefte dieser Berichte L. Rügheimer<sup>3)</sup> mit der Synthese der nämlichen Base, allerdings auf anderem Wege, beschäftigt ist, so theile ich die erhaltenen Resultate schon jetzt mit und behalte die ausführliche Beschreibung für eine spätere Abhandlung vor.

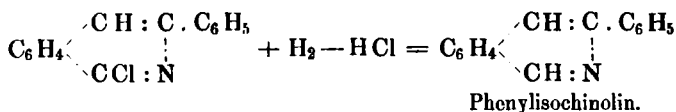
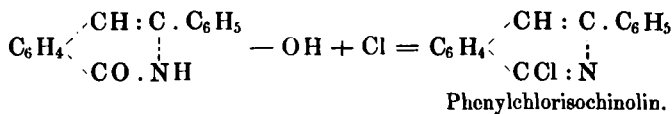
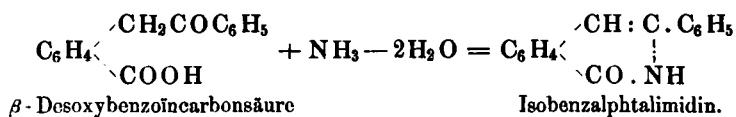
---

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte III, 769.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 3470, XIX, 830.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 1169.

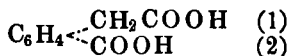
Zur Darstellung des Phenylisochinolins hatte die  $\beta$ -Desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure (resp. deren Lacton, Isobenzalptalid) gedient; ihre Umwandlung in die Base lässt sich durch folgende Gleichungen geben:



Wollte man auf analoge Weise Isochinolin selber darstellen, so musste an Stelle der Desoxybenzoïn-carbonsäure die entsprechende  $\text{C}_6\text{H}_5$ -freie Säure,



d. i. ein Aldehyd der Phenylessig-*o*-carbonsäure zur Verwendung kommen. Da aber diese Verbindung nicht bekannt ist, so wurden nachfolgende Versuche mit der der Aldehydosäure entsprechenden Dicarbonsäure:



angestellt, welche seit langem bekannt ist: Hlasiwetz und Barth<sup>1)</sup> haben sie bei der Kalischmelze der alkohollöslichen Antheile des Gummigutts aufgefunden und als Isuvitinsäure bezeichnet; ihrer Constitution nach ist sie aber erst von J. Schreder<sup>2)</sup> erkannt worden; letzterer Forscher nannte sie Homo-*o*-phtalsäure und zeigte, dass sie identisch ist mit der Phenylessig-*o*-carbonsäure, welche man nach W. Wislicenus<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Cyankalium auf Phtalid bereiten kann. —

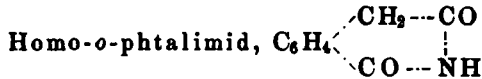
Die Lösung der genannten Säure in Ammoniak wird auf dem Wasserbade eingeeengt, dann bei höherer Temperatur eingetrocknet und die schaumige Salzmasse in einem Kölbchen über freiem Feuer erhitzt: es entweicht Wasser und Ammoniak, während eine hellgelbe Schmelze entsteht, welche bei weiterem Erhitzen zum grössten Theil destillirt. Das

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 138, 68.

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. 6, 168.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 172 und Lieb. Ann. 233, 101.

krystallinisch erstarrte Destillat, welches von langen, farblosen, sublimirten Krystallen bedeckt ist, lässt sich aus siedendem Alkohol, worin es schwer löslich ist, oder aus Eisessig in kurzen, farblosen Nadelchen erhalten, welche gegen 220° zu sintern beginnen, bei 233° schmelzen und



darstellen.

|                       |           |
|-----------------------|-----------|
| Ber. für $C_9H_7NO_2$ | Gefunden  |
| N 8.70                | 8.78 pCt. |

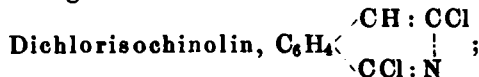
Um aus vorliegendem Imid, welches Kohlenstoff und Stickstoff in der dem Isochinolin eigenthümlichen Anordnung enthält, den Sauerstoff zu entfernen, wurde es mit 3 Theilen Phosphoroxchlorid zwei Stunden auf 150—170° erhitzt. Das etwas dunkel gefärbte, flüssige Reactionsproduct giebt mit Alkohol vermischt eine Lösung, die bald zu einem Krystallbrei erstarrt; durch Absaugen des letzteren resultiren Krystalle, welche aus siedendem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt, sehr lange, flache Nadeln bilden, bei 122—123° schmelzen, auf dem Wasserbade langsam sublimiren, beim Erwärmen eigenthümlich süßlich riechen und den Analysen zufolge die Formel



aufweisen.

|                        |       |          |         |
|------------------------|-------|----------|---------|
| Ber. für $C_9H_5Cl_2N$ | I.    | Gefunden | III.    |
|                        |       | II.      |         |
| C 54.54                | 54.64 | —        | — pCt.  |
| H 2.53                 | 2.68  | —        | — „     |
| N 7.08                 | —     | 7.07     | — „     |
| Cl 35.85               | —     | —        | 35.63 „ |

Die Verbindung ist mithin



wahrscheinlich ist aus dem Imid an erster Stelle ein Körper, der je 2 Cl an Stelle je eines Sauerstoff enthielt, entstanden und daraus durch Abspaltung von 2 HCl obige Dichlorverbindung hervorgegangen.

Das Dichlorproduct zeigt keine basischen Eigenschaften.

Unterwirft man es 3 Stunden der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor bei 170°, so entsteht eine Base, welche sich aus dem Reactionsproduct nach Uebersättigen mit Alkali durch Wasserdampf abblasen lässt. Das dabei resultirende, milchig getrübbte Destillat

riecht stark chinolinartig und scheidet beim Stehen lange, farblose, bei ca. 45° schmelzende Nadeln ab, welche

Monochlorisochinolin,  $C_9H_8ClN$ , darstellen.

|    | Berechnet | Gefunden   |
|----|-----------|------------|
| Cl | 21.71     | 22.82 pCt. |

Die Monochlorbase löst sich leicht in Säuren, wird aber durch viel Wasser wieder abgeschieden.

Es gelingt ferner, dem oben erwähnten Dichlorkörper nicht bloß ein Chloratom, sondern beide zu entziehen, wenn man ihn mit rothem Phosphor längere Zeit auf ca. 200° erhitzt und dann das Reaktionsprodukt wie zuvor angegeben behandelt; das trübe, wässrige, nach Chinolin riechende Destillat wird mit Salzsäure versetzt, zur Trockniss gebracht, der Rückstand mit Wasser gelöst und eingedampft und zwar so oft, als noch Wasserzusatz eine Trübung hervorruft: die resultierende Lösung enthält salzsaures Isochinolin; mit Pikrinsäure versetzt liefert sie ein sehr schwer lösliches, gelbes, feinnadliges Pikrat, welches bei 219—220° schmilzt; nach Hoogewerff und van Dorp<sup>1)</sup> zeigt das Pikrat des Steinkohlentheerisochinolins den Schmelzpunkt 222—223.5°. Das Platinsalz der synthetisch gewonnenen Base bildet röthlich gelbe Nadeln und Blättchen und zeigt die Formel  $(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ .

|                  | Berechnet | Gefunden                 |
|------------------|-----------|--------------------------|
| Pt               | 29.09     | 28.30 <sup>2)</sup> pCt. |
| H <sub>2</sub> O | 5.12      | 5.76 <sup>3)</sup>       |

Die Zahlen zeigen, da nicht mehr als 0.2 g des Salzes zur Verfügung standen, genügende Annäherung. Es verdient bemerkt zu werden, dass der Schmelzpunkt des getrockneten Platinsalzes bei 260—264° beobachtet wurde; Hoogewerff und van Dorp<sup>3)</sup> geben 246—248° an.

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. 4, 125.

<sup>2)</sup> Auf wasserfreies Salz berechnet.

<sup>3)</sup> l. c.