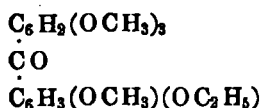


Durch Einwirkung von Jodmethyl und Kali gelingt die vollständige Aetherificirung leicht; dem bei 162° schmelzenden Product kommt ohne Zweifel die Constitution



zu.

Bologna, den 14. März 1892.

Laboratorio di chimica generale della Università.

166. Eug. Bamberger und M. Kitschelt: Ueberführung von Naphtalin in Isochinolin.

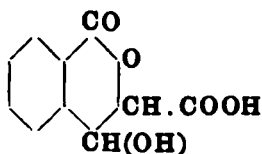
(III. Mittheilung über β -Naphtochinon.)

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

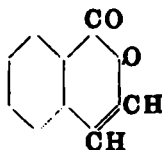
(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben kürzlich nachgewiesen, dass β -Naphtochinon durch unterchlorige Säure je nach den Bedingungen, unter welchen sich die Einwirkung derselben vollzieht, entweder in Farbstoffe (Mono- und Dioxynaphtochinon) oder aber in farblose Säuren übergeführt wird, von welchen bisher nur eine, die in Aether am schwersten lösliche, untersucht werden konnte.

Aus den Betrachtungen der letzten Mittheilung geht hervor, dass diese Säure (Schmp. 204.5°) als δ -Lacton der Orthocarbonphenylglycerinsäure

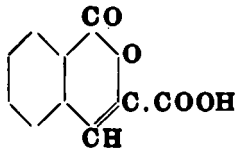


aufzufassen ist. Wir bezeichnen dieselbe in Zukunft als Oxydihydroisocumarincarbonsäure, indem wir für das ihr zu Grunde liegende Ringgebilde



den Namen Isocumarin in Vorschlag bringen.

Die Säure verliert leicht die Elemente des Wassers und verwandelt sich in eine zweite vom Schmp. 237°,



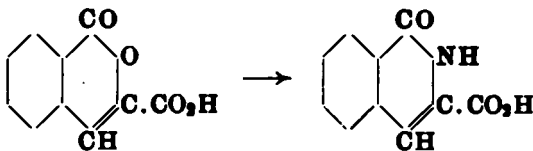
deren Bezeichnung als »Isocumarincarbonsäure« sich unmittelbar aus der Formel ergibt.

Die von uns für diese Symbole beigebrachten Beweise waren indirecte. Der Wunsch, dieselben durch Hinzufügung directer zu verstärken, hat die nachstehenden Versuche veranlasst.

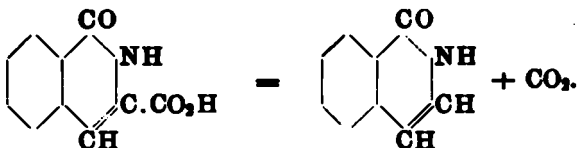
Sind nämlich die beiden Lactonsäuren vom Schmp. 204.5° resp. 237° Abkömmlinge des Isocumarins, so war die Möglichkeit gegeben, das ringbildende Sauerstoffatom in ihnen durch die Imidgruppe ersetzen — mit anderen Worten: sie in Derivate des Isochinolins und schliesslich wohl auch in diese Base selbst überführen zu können.

Diese Möglichkeit hat sich leichter verwirklichen lassen, als man erwarten durfte.

Löst man Isocumarincarbonsäure $C_{10}H_5O_4$ in Ammoniak auf, so fällt bei nachfolgendem Ansäuern eine Säure $C_{10}H_7NO_3$ aus, von welcher wir beweisen konnten, dass sie die Carbonsäure eines isomeren Carbostyrils ist:



Dieses selbst, das Carbostyril der Isochinolinreihe, erhält man durch Erhitzen der stickstoffhaltigen Säure (oder ihres Silbersalzes); sie zerfällt dabei — und zwar schon weit unterhalb ihres Schmelzpunkts — im Sinne der Gleichung:

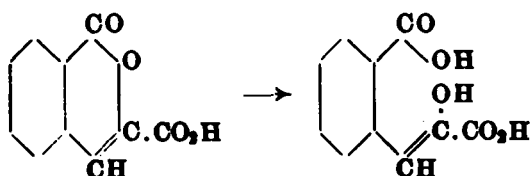


Bekanntlich ist diese leichte Decarboxylierbarkeit eine allgemeine Eigenschaft der α -Carbonsäuren stickstoffhaltiger Ringkerne.

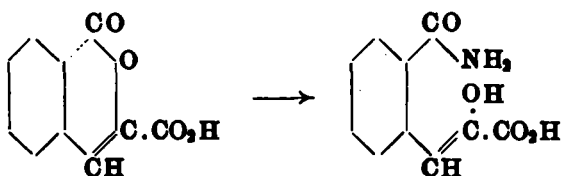
Destilliert man das »Isocarbostyryl« oder noch einfacher die zugehörige Säure über erhitzten Zinkstaub, so resultiert Isochinolin.

Der Eintritt der Imidogruppe an Stelle eines dem Ringskelett des Isocumarins angehörenden Sauerstoffatoms erfolgt so leicht, dass er bereits durch momentane Berührung der Isocumarincarbonensäure mit Ammoniak herbeigeführt wird. Der Mechanismus dieses Vorganges, welcher bekannte Analogien in der Pyron- und Cumalingrouppe besitzt, dürfte folgender sein:

Isocumarincarbonensäure wird — wie aus der letzten Mittheilung ersichtlich ist — in ihrer Eigenschaft als Lactonsäure durch Alkalien in α -Oxyzimmtcarbonensäure übergeführt:



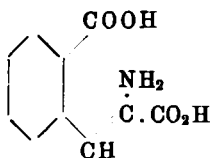
Wenn nun Ammoniak in analoger Weise wirkt, so bildet sich zunächst das Amid der Oxyzimmtcarbonensäure¹⁾:



welches von selbst — gerade wie die Dicarbonensäure beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung — die Elemente des Wassers verliert und in Isocarbostyrylcarbonensäure übergeht.

Im Lichte dieser Erklärung erscheint die Leichtigkeit, mit welcher die Substitution innerhalb des Ringcomplexes erfolgt, nicht merkwürdiger als die Verwandlung eines Lactons in die zugehörige Oxy-säure.

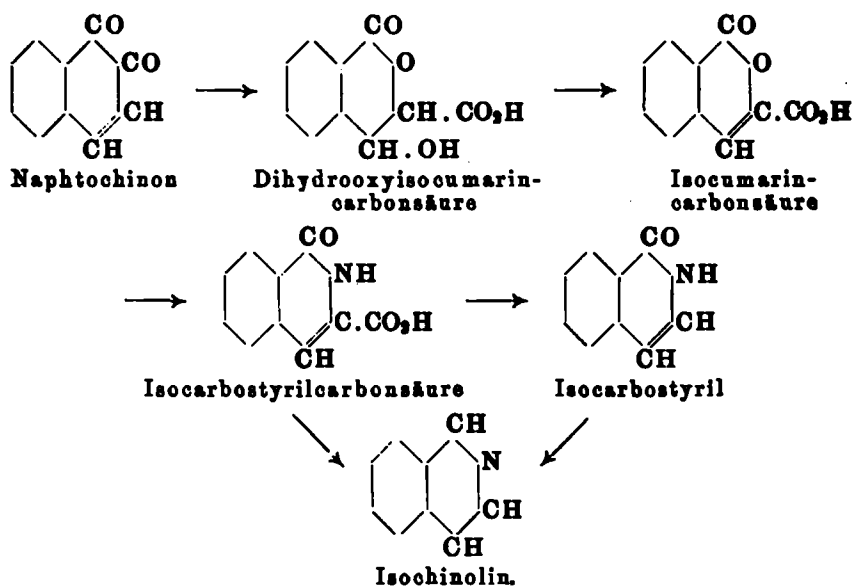
¹⁾ Oder vielleicht



Versuche über die Einwirkung secundärer Aminbasen auf Isocumarincarbonensäure werden wohl darüber Aufschluss geben.

Dass die entsprechenden Beziehungen zwischen der Cumarin- und Chinolinreihe nicht in analoger Weise experimentell verfolgt werden können, hat vielleicht darin seine Ursache, dass in diesem Falle die Oeffnung des Lactonringes zur Bildung eines Phenolhydroxyls führt.

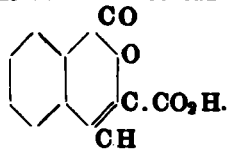
Nicht ohne praktisches Interesse ist es, dass der Weg vom Naphtalin zum Isochinolin verhältnissmässig leicht zurückgelegt werden kann;



Aus β -Naphtol werden 75 pC. β -Naphtochinon und aus diesem 70—75 pCt. Dihydroxyisocumarincarbonsäure¹⁾ erhalten. Die Umwandlung der letzteren in Isocumarincarbonsäure und weiter in Isocarbostyrylcarbonsäure sind nahezu theoretisch verlaufende Prozesse. Die letzten Vorgänge, Isocarbostyryl- und Isochinolinbildung, haben wir allerdings nicht quantitativ verfolgt, auf Grund annähernder Schätzung lässt sich aber behaupten, dass auch sie sich in ziemlich befriedigender Weise abspielen.

Die Ueberführung von Naphtalin in Isochinolin ist ein experimenteller Beweis für die seit Körner's Vorgang allgemein angenommenen, verwandtschaftlichen Beziehungen der verschiedenen cyclischen Systeme.

¹⁾ Wenn man nach Zincke's Methode (Diese Berichte XXV, 405) arbeitet. Nach unserer Methode (s. das letzte Heft) entsteht viel weniger.

Isocumarincarbonensäure,

Entstehungsweise und Eigenschaften dieser (auch als δ -Lacton der Orthocarbon- α -oxyzimmtsäure bezeichneten) Substanz sind bereits in unserer letzten Mittheilung beschrieben. Wir haben nur nachzutragen, dass wir Schwermetallsalze der Lactonsäure von der Formel $C_{10}H_8RO_4$ nicht darzustellen vermochten. Das aus einer mit Natron unter Kühlung neutralisirten Säurelösung gefällte Bleisalz ergab stets einen zu hohen Metallgehalt¹⁾, weil sich offenbar ein Theil der Lactonsäure in die Dicarbonensäure $C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ CH : C(OH) \end{matrix} . COOH$ verwandelt. Dieselben Erfahrungen haben wir bei der Oxydhydroisocumarincarbonensäure (Schmp. 204.5°) gemacht; während sich aber dort die Schwierigkeiten, welche in der Erhaltung des Lactonringes besteht, durch Anwendung von Ammoniak als Neutralisierungsmittel überwinden liessen, war dies bei der Isocumarincarbonensäure nicht möglich, da dieselbe durch Ammoniak augenblicklich in ein Isochinolinderivat verwandelt wird. Wir haben uns daher begnügt, die Monobasicität durch einen (schon früher mitgetheilten) Titrationsversuch festzustellen.

Die Darstellung reiner dicarbonsaurer Schwermetallsalze bietet dagegen keine Schwierigkeit.

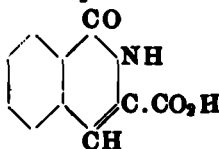
Das Bleisalz, $C_6H_4 < \begin{matrix} COO - Pb \\ CH : C(OH) - COO \end{matrix}$, fällt auf Zusatz von

Bleizucker zu der in der Hitze bereiteten Lösung von isocumarincarbonensäurem Natrium als käsiger, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag aus.

0.1672 g lieferten 0.1240 g Bleisulfat.

Ber. für $C_{10}H_6PbO_5$
Pb 50.00

Gefunden
50.40 pCt.

Isocarbostyrlcarbonensäure,

Isocumarincarbonensäure wird in Ammoniak gelöst. Beim Ansäuern scheidet sich die in der Ueberschrift bezeichnete Säure in Form thon-

¹⁾ So fanden wir (bei Anwendung von Natron zum Neutralisiren) in dem Bleisalz 43.20 pCt. Blei und bei Anwendung von Natriumcarbonat 40.80 pCt. Blei, während sich für das Monobleisalz 35.3 pCt. und für das Dibleisalz 50 pCt. Blei berechnen.

erdehydratähnlicher, gelatinöser Flocken aus, welche bei nicht zu grosser Verdünnung den Gefässinhalt in eine steife Gallerte verwandeln. Um vollständiger Substitution sicher zu sein, haben wir die ammoniakalische Lösung in der Regel eine viertel Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Isocarbostyrylcarbonsäure krystallisirt in weissen, seideglänzenden, sehr feinen Nadeln, welche sich gegen 300° bräunen und bei 320° zu einer schwarzen Flüssigkeit zusammenschmelzen. Schon weit unterhalb des Schmelzpunkts beginnt Isocarbostyryl in prächtig glitzernden, flachen Nadeln abzusublimiren.

In kaltem Wasser löst sich die Säure sehr wenig, in kochendem spärlich; durch Abkühlung der wässerigen Lösung wird sie in schleimig aussehenden Flocken erhalten. Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, Aether und Aceton nehmen sie in der Kälte schwer, etwas reichlicher beim Kochen auf. Die schönsten Krystalle werden aus langsam verdunstendem oder erkaltendem Aceton erhalten. Aus Alkohol erscheint sie in stark verfilzten, feinen Krystallfäden, welche nach dem Trocknen eine seideglänzende, papierähnliche Masse darstellen. — Concentrirte Mineralsäuren nehmen die Säure leicht auf, um sie auf Zusatz von Wasser in gallertigen Flocken wieder abzuschneiden.

Die aus Spirit umkrystallisirte Substanz ergab — bei 100° getrocknet — folgende Werthe:

I. 0.1330 g lieferten 0.3090 g Kohlenstoff und 0.0481 g Wasser.

II. 0.1228 g lieferten 8.4 ccm Stickstoff, Barom. 707 mm, Temp. 10° .

Ber. für $C_{10}H_7NO_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	63.5	63.36	— pCt.
H	3.7	4.01	— „
N	7.4	—	7.60 „

Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine intensiv gelbrothe Färbung. (Empfindliche Reaction.) Kaliumpermanganat wird bei Gegenwart von Soda nach einigen Augenblicken — nicht sofort — entfärbt.

Salze.

Wir haben von diesen nur die metallhaltigen in Substanz dargestellt.

Das Silbersalz, $C_{10}H_6AgNO_3$, fällt als gelatinös durchscheinender Niederschlag aus, welcher in Wasser, auch kaltem, erheblich löslich ist und durch Eindampfen der wässerigen Lösung ohne Gefahr der Zersetzung in gallertigen Flocken erhalten werden kann. Im Luftbade erhitzt, giebt es schon bei $150-160^{\circ}$ ein Sublimat von langen, glänzenden Nadeln, welche bei $208-209^{\circ}$ schmelzen und chemisch reines Isocarbostyryl darstellen.

0.271 g lieferten 0.0988 g Silber.

Ber. für $C_{10}H_8AgNO_3$	Gefunden
Ag 36.48	36.46 pCt.

Das Bleisalz, $C_{10}H_8pbNO_3$, ist ein voluminöser, krystallinischer Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser ziemlich leicht löst, um beim Abkühlen zum grössten Theil wieder auszufallen.

0.1258 g — bei 100° getrocknet — gaben 0.0650 g Bleisulfat.

Ber. für $C_{10}H_8pbNO_3$	Gefunden
Pb 35.3	35.2 pCt.

Das Kupfersalz, $C_{10}H_8cuNO_3$, fällt als schweres, krystallinisches Präzipitat von grünlich blauer Farbe. Fast unlöslich in Wasser.

0.2238 g — bei 100° getrocknet — hinterliessen 0.0399 g Kupferoxyd.

Ber. für $C_{10}H_8cuNO_3$	Gefunden
Cu 14.39	14.23 pCt.

Das Baryumsalz, $C_{10}H_8baNO_3$, erscheint aus concentrirten Lösungen sofort, aus verdünnten nach kurzem Stehen in glänzend weissen Krystallflocken, welche sich leicht in kochendem Wasser lösen und in irisirenden Häutchen wieder herauskommen.

0.1349 g — bei 100° getrocknet — gaben 0.0604 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_8baNO_3$	Gefunden
Ba 26.7	26.32 pCt.

Das Zinksalz scheidet sich nach längerem Stehen in harten, fest an der Wandung haftenden Krystallwarzen ab.

Das Cadmiumsalz fällt nach kurzer Zeit in krystallinischen Flocken aus, welche aus erkaltendem Wasser in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisiren.

Das Quecksilberoxydsalz ist ein im ersten Moment gelatinös durchscheinender Niederschlag, welcher sich sehr schnell in glänzende Krystallflocken verwandelt. Leicht löslich in heissem Wasser, beim Erkalten mattglänzende, kleine Nadelchen.

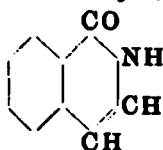
Das Calciumsalz scheidet sich nach einigen Augenblicken, besonders schnell beim Schütteln, in glänzenden Krystallflocken aus, welche sich beim Erwärmen noch vermehren und in viel kochendem Wasser auflösen.

Das Ammoniumsalz bildet dendritisch verzweigte, leicht lösliche Nadeln.

Acetylchlorid wirkt auf Isocarbostyrlcarbonsäure nicht ein. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 180° war letztere unverändert (Schmp. 320°, Stickstoffgehalt 8 pCt.) in Form schwach gelblicher, blumenkohlartig gruppirter kleiner Nadelchen auskrystallisirt. Diese, ihr sonst nicht eigene Form behielt die Säure sonderbarer Weise auch nach wiederholter Krystallisation aus kochendem Alkohol bei.

Auch Erwärmen mit überschüssigem Alkali ist ohne Wirkung auf Isocarbostyrylcarbonsäure. Nachdem sie 3—4 Stunden mit Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt worden war, fiel sie beim Ansäuern unverändert aus.

Isocarbostyryl,



Die Carbonsäure zerfällt beim Erhitzen schon weit unterhalb des Schmelzpunkts in Kohlensäure und Isocarbostyryl, welches in prächtig glitzernden, weissen Nadeln, zum grösseren Theil aber als mehlfines, schwach gelb gefärbtes Krystallpulver sublimirt. Es enthält in der Regel geringe Mengen unzersetzter Säure, welche leicht durch sodahaltiges Wasser zu entfernen sind. Der Schmelzpunkt des rohen Sublimats liegt daher etwa 10° zu niedrig. Durch Krystallisation aus siedendem Benzol oder Wasser ist es leicht zu reinigen.

Ebenso leicht erhält man die in der Ueberschrift bezeichnete Substanz durch Erhitzen von isocarbostyrylcarbonsaurem Silber nach der vortrefflichen Methode von Koenigs. Im Luftbad auf $150-160^{\circ}$ erwärmt, entlässt dieses Salz ein Sublimat von chemisch reinem Isocarbostyryl, welches sich in glänzenden, langen, weissen Prismen am Tiegeldeckel absetzt.

Es schmilzt bei $208-209^{\circ}$ und sublimirt ausserordentlich leicht in prachtvoll glänzenden, flachen Nadeln. In kaltem Wasser löst es sich schwer, ziemlich leicht in heissem; beim Abkühlen scheidet es sich in dünnen, seidenglänzenden Nadeln aus. Alkohol und noch mehr Aceton, Chloroform und Eisessig nehmen es leicht, Benzol und Aether dagegen — namentlich in der Kälte — schwer auf. Keine dieser Lösungen fluorescirt — was wir besonders hervorheben, weil man bei einem nicht vollkommen reinem Präparat hellblaue Fluorescenz beobachtet.

Die hübschesten Krystalle — lebhaft atlasglänzende, silberweisse Nadeln — werden aus erkaltendem Benzol erhalten. Concentrirte Mineralsäuren nehmen Isocarbostyryl unter Salzbildung auf.

I. 0.1244 g gaben 0.3383 g Kohlensäure und 0.0569 g Wasser.

II. 0.1036 g gaben 9.2 ccm Stickstoff, Barom. 705 mm, Temp. 10° .

	Ber. für C_9H_7NO	Gefunden		
		I.	II.	
C	74.48	74.17	—	pCt.
H	4.82	5.08	—	›
N	9.65	—	9.84	›

Die typischen Alkaloïdreagentien erzeugen in der wässerigen Lösung des Isocarbostyrils folgende Fällungen:

Phosphorwolframsäure — einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser leicht auflöst und beim Abkühlen in glänzenden Nadeln herauskommt.

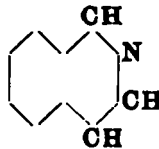
Phosphormolybdänsäure — im Verlauf weniger Augenblicke einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Jodwismuth, Jodkalium — voluminöse, schwarze Flocken.

Jod, Jodkalium — ebenso.

Mercurinitrat — ein voluminöses, weisses, auch in kochendem Wasser schwer lösliches Präcipitat.

Isochinolin,



wurde erhalten, als man ein Gemisch von Isocarbostyryl mit seinem siebenfachen Gewicht Zinkstaub auf dem Verbrennungsofen in knieförmig gebogenen Röhren erhitze. Wegen der stark ausgeprägten Sublimationsfähigkeit des Isocarbostyrils ist es zur Erzielung vollständiger Reduction nothwendig, eine lange Schicht reinen Zinkstaubs vorzulegen. Arbeitet man in kleinem Maasstab (so dass die gesammte Schichtlänge 13—14 cm nicht übersteigt), so sind die Ausbeuten ziemlich befriedigend.

Das Destillat ist ein braungelbes Oel, welches sich in Aether mit gelbgrüner Fluorescenz auflöst. Durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure entzieht man der ätherischen Lösung das Isochinolin. Im Aether verblieben nichtbasische, leicht krystallisirende Producte, welche vorläufig zurückgestellt wurden.

Das Isochinolin wird durch Natronlauge aus seiner sauren Lösung abgeschieden und durch Destillation im Dampfstrom gereinigt. Man erhält es so als wasserhelles, farbloses Oel, dessen Geruch von demjenigen des Theerisochinolins nicht zu unterscheiden ist. Auf Eis gebracht, erstarrt es im Verlauf weniger Minuten vollständig zu einer weissen Krystallmasse.

Das Pikrat ist ein krystallinischer, in kochendem Wasser ziemlich schwer, in kaltem Wasser ausserordentlich schwer löslicher Niederschlag, welcher durch Krystallisation aus Wasser die Form langer, seideglänzender Nadeln vom Schmp. 220—221° annimmt. (Gabriel 220—221°, Hoogewerff und van Dorp 222—223.5°, Pictet und

Popovici¹⁾ 223^o). Uebrigens ist das Tempo des Erhitzens von Einfluss auf den Schmelzpunkt: geschieht dasselbe sehr langsam, so findet man ihn 1—2^o niedriger.

Das Goldsalz ist in kaltem Wasser fast garnicht und in siedendem ausserordentlich schwer löslich; diese Lösungen erscheinen daher nahezu farblos. Durch Abkühlung derselben erhält man es in Form mattglänzender, sehr feiner gelber Nadelchen, welche sich grösstentheils als schweres Präcipitat zu Boden setzen. Sie erweichen und dunkeln bei etwa 210—215^o, um bei 224—226^o zu einer schwarzen Flüssigkeit zusammenzuschmelzen.

Das Goldsalz des Theerisochinolins verhält sich ebenso.

Beim Erhitzen mit Natrium verwandelte sich unser Präparat — genau wie das Theerproduct — in eine schwarze Masse, welche vermuthlich polymere (mit Wasserdampf nicht flüchtige) Basen enthält. Bei längerem Erhitzen trat Ammoniakgeruch auf.

Durch ein bedauerliches Versehen ging unser ganzer Isochinolin-vorrath, welcher für Analysen, Siedepunkt- und Schmelzpunktsbestimmungen dienen sollte, verloren. Wir werden die betreffenden Daten später nachtragen.

167. Eduard Buchner und Hans Dessauer: Ueber Carbon-säuren des Phenyltrimethylens.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns eine Phenyltrimethylen-dicarbonssäure beschrieben²⁾, welche aus dem Additionsproducte von Diazoessigäther und Zimmtsäureäther, dem Phenylpyrazolindicarbon-säureäther³⁾, durch Stickstoffabspaltung und Verseifen erhalten worden war. Die Natur dieser Verbindung als Trimethylenderivat wurde damals aus ihrer Beständigkeit gegen Permanganat in alkalischer Lösung gefolgert.

¹⁾ Diese Berichte XXV, 734.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2646.

³⁾ Die Beweise für die Constitution dieses Körpers sollen in einer späteren ausführlichen Abhandlung niedergelegt werden. Vergl. auch E. Buchner, Habilitationsschrift. München 1891. 62.