

215. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlorkalk und von unterchloriger Säure auf Chinone.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

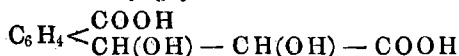
[3. Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. April.)

Ueberführung der Lactonsäure, $C_{10}H_8O_5$, in Isochinolin.

Durch die Einwirkung von Chlorkalk auf β -Naphtochinon entsteht, wie O. Scharfenberg und ich gezeigt haben, eine Verbindung, $C_{10}H_8O_5$, welche sich durch ihr Verhalten als ein Lacton der

o-Phenylglycerincarbonsäure,



zu erkennen giebt. In einer vorgefassten Meinung befangen, haben wir Anfangs die Verbindung als γ -Lacton angesprochen und die Möglichkeit, dass das δ -Lacton vorliegen könne, nicht berücksichtigt.

Die weitere Untersuchung, welche zu einer sehr einfachen Synthese des Isochinolins führte, hat diesen Irrthum bald aufgeklärt, und haben wir ihn auch schon in unserer zweiten Mittheilung, welche das erste Product der Einwirkung von Chlorkalk auf β -Naphtochinon betraf, berichtigen können¹⁾.

Näher konnten wir damals auf den Gegenstand nicht eingehen, da die Darstellung des Isochinolins aus der Lactonsäure, $C_{10}H_8O_5$, zum Patent angemeldet worden war²⁾.

Wir theilen unsere Beobachtungen jetzt kurz mit, da inzwischen auch Bamberger und Kitschelt³⁾ die Lactonsäure, $C_{10}H_8O_5$, untersucht und in Isochinolin übergeführt haben; in den wesentlichen Punkten stimmen unsere Resultate mit denen der genannten Chemiker überein; wir haben nur noch gefunden, dass die Lactonsäure direct in Isocarbostrylcarbonsäure übergeführt werden kann, wodurch die Darstellung von Isochinolin natürlich sehr vereinfacht wird.

Ueber den Verlauf der Einwirkung von Chlorkalk auf β -Naphtochinon enthielt unsere zweite Mittheilung⁴⁾ das Nöthige, wir haben dort das erste Product der Einwirkung eingehend beschrieben und

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1168.

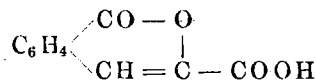
²⁾ Die Patentansprüche lauten: Verfahren zur Darstellung von Isochinolin, darin bestehend, dass man das Lacton der *o*-Phenylglycerincarbonsäure oder das Lacton der *o*-Phenyl- α -oxyacrylcarbonsäure mit Ammoniak erhitzt und die bei dieser Operation entstehende Isocarbostrylcarbonsäure mit Zinkstaub destillirt. (15. 3. 1892.)

³⁾ Diese Berichte XXV, 888 u. 1138.

⁴⁾ Diese Berichte XXV, 1168.

gezeigt, dass es einerseits in Dioxynaphtochinon (Isonaphtazarin von Bamberger), andererseits in die Lactonsäure, $C_{10}H_8O_5$, übergehen kann.

Dass diese letztere kein γ -Lacton, sondern ein δ -Lacton ist, oder mit anderen Worten eine β -Oxysäure und keine α -Oxysäure, ergibt sich aus der Leichtigkeit, mit welcher sie ein Mol. Wasser abgibt. Unsere ersten mit Schwefelsäure angestellten Versuche haben uns irre geführt, die Analysenzahlen deuteten auf eine complicirtere Reaction; durch einfaches Erhitzen erhielten wir später die ungesättigte Säure leicht rein; sie entspricht der Formel $C_{10}H_6O_4$, ist verschieden von der Phtalylelessigsäure und kann nur durch die Formel:

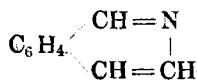
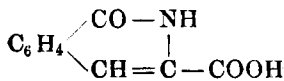
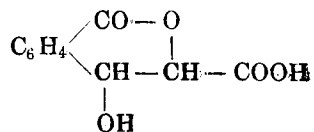
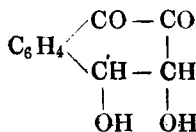
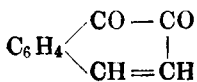


ausgedrückt werden, sie ist das Lacton einer α -Oxyzimmet-*o*-carbonsäure; in der Kälte sättigt sie ein Aequivalent Alkali, in der Wärme werden zwei Aequivalente aufgenommen, doch haben wir niemals gut stimmende Zahlen erhalten können. Eine Ueberführung der Säure in die Ketonsäure, $C_6H_4 \begin{cases} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{COOH} \end{cases}$, ist uns nicht gelungen, es wurde immer die einbasische Lactonsäure zurück-erhalten.

Bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak tritt NH an Stelle von Sauerstoff, was von vornherein im Hinblick auf die Versuche von Gabriel und Anderen bei ähnlichen Verbindungen zu erwarten war; die entstehende Säure bezeichnen wir mit Bamberger als Isocarbostyrylcarbonsäure; sie verliert beim Erhitzen leicht Kohlensäure und giebt eine indifferente, von uns nicht untersuchte, von Bamberger als Isocarbostyryl erkannte Verbindung.

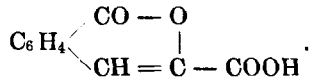
Beim Erhitzen mit viel Zinkstaub geht die Isocarbostyrylcarbonsäure glatt und leicht in Isochinolin über.

Die Isocarbostyrylcarbonsäure entsteht aber auch aus dem gesättigten Lacton $C_{10}H_8O_5$, nur muss das Ammoniak in höherer Temperatur einwirken; der einfachste Uebergang vom β -Naphtochinon zum Isochinolin findet demnach in den folgenden Formeln seinen Ausdruck:



Die Bildung einer Oxydihydroisocarbostyrylcarbonsäure haben wir nicht beobachten können.

Lacton der *o*-Phenyl- α -oxyacrylcarbonsäure
(Isocumarincarbonsäure),



Bamberger und Kitschelt haben diese Verbindung durch Erhitzen der Säure $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$ mit concentrirter Salzsäure auf 160—165° dargestellt; einfacher, aber weniger rein erhält man sie, wenn jene Säure einige Zeit auf 225—230° erhitzt wird. Man löst die Schmelze in Alkohol, fällt mit Wasser die Säure aus¹⁾ und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol, aus welchem sie in hübschen glänzenden, bei 235° schmelzenden Blättern krystallisirt (237° B. u. K.).

In kaltem Wasser ist die Säure nur wenig löslich, viel leichter löst sie sich in heissem Wasser, beim Erkalten scheidet sie sich in feinen weissen Nadelchen aus, ähnlich krystallisirt sie aus verdünntem heissem Alkohol oder verdünnter Essigsäure. In höherer Temperatur ist die Säure fast ohne Zersetzung flüchtig, man erhält ein aus kleinen verzweigten Blättchen bestehendes Sublimat; durch rasches und hohes Erhitzen scheint sich etwas Kohlensäure abzuspalten, doch ist die Darstellung des Isocumarins bis jetzt nicht gelungen.

Die Analyse ergab:

0.1759 g lieferten 0.4052 g Kohlensäure und 0.0532 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$	Gefunden
C	63.15	62.83 pCt.
H	3.16	3.37 „
O	33.69	— „

Die Säure ist einbasisch, beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali löst sich die Lactonbindung, man erhält ein Salz der zugehörigen Oxyssäure; auf Zusatz von Säure fällt die ursprüngliche Säure wieder aus.

¹⁾ Beim Schmelzen der Säure $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$ entzieht sich ein Theil derselben stets der Zersetzung; er bleibt beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser gelöst und kann durch Abdampfen zurückgewonnen werden. Anfangs glaubten wir es hier mit einer neuen isomeren Säure zu thun zu haben, die Löslichkeit war scheinbar eine andere; wir konnten die Säure nicht durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigen, sondern benutzten ein Gemisch von Aceton und Benzin, der Schmelzpunkt lag dann bei 198°, die Analyse ergab die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$. Als aber jetzt aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde, erschienen charakteristische Krystalle, ähnlich denen der ersten Säure; bei der optisch-krystallographischen Untersuchung war keine Verschiedenheit zu beobachten.

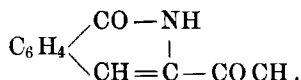
0.1207 g erforderten mit Phenolphthalein als Indicator 6.33 ccm $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge, während sich 6.35 ccm berechnen; mit überschüssiger Natronlauge erwärmt und dann mit $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure zurücktitrirt, wurden 13.7 ccm verbraucht, während die Theorie 12.7 ccm verlangt. Diese Versuche sind mehrfach wiederholt, ohne dass genauere Resultate erzielt werden konnten.

Der Methylester, $C_6H_4 \begin{cases} CO-O \\ | \\ CH=C-COOCH_3 \end{cases}$ bildet sich leicht, wenn die Säure in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäure behandelt wird. Er krystallisirt aus heissem Methylalkohol in feinen glänzenden Nadeln, welche bei $172-173^\circ$ schmelzen.

0.1818 g lieferten 0.4295 g Kohlensäure und 0.0678 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	64.69	64.43 pCt.
H	3.93	4.15 »
O	31.38	— »

Isocarbostyrylcarbonsäure



Am leichtesten lässt sich diese Verbindung aus der oben beschriebenen Säure $C_{10}H_6O_4$ darstellen; nach Bamberger und Kitschelt genügt schon die Einwirkung von Ammoniak in der Kälte, wir haben im geschlossenen Rohr kurze Zeit im Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten schied sich das Ammonsalz der Säure in weissen asbestartigen Nadeln ab.

Will man die Säure aus der Lactonsäure $C_{10}H_8O_5$ darstellen, so muss man mit 25 pCt. Ammoniak einige Zeit auf $160-170^\circ$ erhitzen, die Umwandlung ist dann eine vollständige, die Ausbeute nahezu die theoretische.

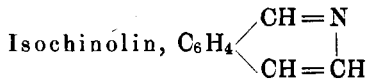
Zur Reinigung löst man das Ammonsalz in heissem Wasser und zersetzt mit verdünnter Salzsäure. Die Isocarbostyrylcarbonsäure scheidet sich in dicken aufgequollenen, schwer trocknenden Flocken aus. Das Umkrystallisiren machte Schwierigkeiten, da die Säure in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist. Wir haben heissen Eisessig benutzt, die Säure scheidet sich beim Erkalten in feinen weissen, stark verfilzten Nadeln aus, deren Schmelzpunkt über 280° liegt, bei stärkerem Erhitzen tritt unter Schwärzung Schmelzen und Sublimiren ein. Das Sublimat besteht zum Theil aus unveränderter Säure, zum Theil aus dem von Bamberger und Kitschelt beschriebenen Isocarbostyryl.

Die Analyse der Säure ergab:

- I. 0.1527 g lieferten 0.3535 g Kohlensäure und 0.0560 g Wasser.
 II. 0.1558 g lieferten 0.3602 g Kohlensäure und 0.0565 g Wasser.
 III. 0.1968 g lieferten 13 ccm Stickstoff bei 9° und 735 mm Druck.
 IV. 0.2007 g lieferten 13.2 ccm Stickstoff bei 9° in 735 mm Druck.

Ber. für C ₁₀ H ₇ NO ₃	Gefunden				pCt.
	I.	II.	III.	IV.	
C 63.47	63.13	63.05	—	—	
H 3.71	4.08	4.04	—	—	»
N 7.42	—	—	7.68	7.64	»
O 25.40	—	—	—	—	»

Die Analysen I und III sind mit Säure aus Lacton C₁₀ H₆ O₄ ausgeführt, II und IV mit Substanz aus Lacton C₁₀ H₈ O₅.



Das Isochinolin haben wir in guter Ausbeute aus der Isocarbo-
 bostyrlcarbonsäure durch Erhitzen mit viel Zinkstaub im Wasserstoff-
 strom erhalten; Nebenproducte in irgend erheblicher Menge entstehen
 nicht. Das Destillat bildete ein hellgelbes klares Oel, welches den
 charakteristischen Isochinolingeruch zeigte. Durch Darstellung des
 Pikrats und des Platindoppelsalzes wurde die Identität mit dem aus
 Theer erhaltenen Isochinolin erbracht.

Das Pikrat ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heissem
 Wasser löst es sich etwas leichter, beim Erkalten krystallisirte es in
 feinen, gelben, bei 221—223° schmelzenden Nadeln.

Das Platindoppelsalz bildet, aus heissem Wasser umkrystal-
 lisirt, feine hellröthlich-gelbe Nadeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten.
 0.2785 g verloren bei 100° 0.0142 g Wasser.

Ber. für 2 Mol. H ₂ O	Gefunden
5.12	5.10 pCt.

0.1985 g des getrockneten Salzes lieferten 0.0581 g Platin.

Ber. für (C ₉ H ₇ NHCl) ₂ Pt Cl ₄	Gefunden
Pt 29.17	29.27 pCt.

Nach den Angaben von Hoogewerff und van Dorp krystal-
 lisirt das Platindoppelsalz des Isochinolins in der beschriebenen Weise
 und enthält auch 2 Mol. Wasser.