

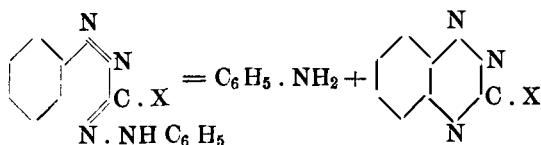
368. Eug. Bamberger und Carl Goldschmidt: Ueber eine eigenthümliche Synthese des Isochinolins.

[Mitgetheilt von E. Bamberger.]

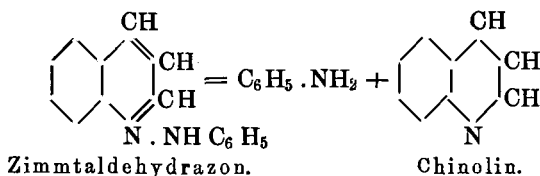
(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. G. Schulz.)

Die nachstehend mitgetheilte Beobachtung — ein Beitrag zur Kenntnis sogenannter Beckmann'scher Umlagerungen — ist aus der Beschäftigung mit den Formazyilverbindungen hervorgegangen.

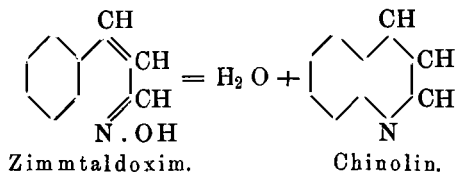
Ich habe wiederholt gezeigt, dass dieselben unter der Einwirkung concentrirter Mineralsäuren in Anilin und Phentriazinderivate zerlegt werden¹⁾:



Schon bei Gelegenheit der ersten derartigen Ringsynthese (Bildung von Phentriazin aus Formazylwasserstoff) deutete ich Versuche an, die darauf ausgingen, in analoger Weise das Phenylhydrazon des Zimmtaldehyds in Anilin und Chinolin zu zerlegen:



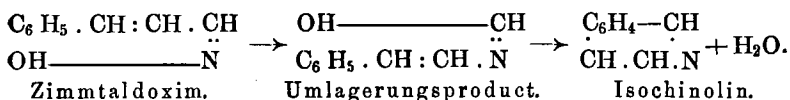
In der That wurde auch bei der Behandlung hinreichend hoch erhitzten Zimmtaldehydhydrazons mit Salzsäuregas eine Base von den Eigenschaften des Chinolins erhalten — allein in so winziger Menge, dass es nicht gelang, die Identificirung mit der wünschenswerthen Schärfe auszuführen. In Folge dessen habe ich die Versuche in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Goldschmidt in etwas abgeänderter Weise wieder aufgenommen; wir substituirt dem Hydrazon des Zimmtaldehyds sein Oxim, in der Voraussetzung, dass die Elimination von Wasser geringeren Schwierigkeiten begegnen würde, als diejenige von Anilin:



¹⁾ Diese Berichte 25, 3206, 3540; 26, 2788.

In der That entstand der basische Körper aus dem Oxim des Zimmtaldehyds in reichlicherer Menge als aus dem Hydrazon; allein derselbe war nicht Chinolin, sondern Isochinolin.

Dies unerwartete Ergebniss ist offenbar auf die spezifische Oximatur des Zimmtaldoxims zurückzuführen und unter dem Gesichtspunkt Beckmann'scher Umlagerungen zu betrachten. Zunächst findet ein Platzwechsel statt zwischen der Phenylvinylgruppe ($C_6H_5 \cdot CH:CH$) und dem Hydroxylradical; dann folgt der Austritt der Elemente des Wassers:



Das Besondere bei dieser Umlagerung besteht nur in der grossen Masse der »wandernden« Atomgruppe.

Ueberführung von Zimmtaldoxim in Isochinolin.

21 g Synzimmtaldoxim vom Schmp. 138.5° (Dollfuss 135°) werden in Portionen von je 7 g mit je 50 g Phosphorpentoxyd in einem Erlenmeyer auf dem Wasserbad erhitzt; zwischen 60 und 70° tritt eine ziemlich heftige, von deutlich wahrnehmbarer Farbenänderung begleitete Reaction ein, welche, an einem Punkt beginnend, sich schnell durch die ganze Reaktionsmasse fortpflanzt. Das braune Einwirkungsproduct wird in schwefelsäurehaltiges Wasser eingetragen und durch einen Dampfstrom von nichtbasischen Körpern (Zimmtsäurenitril) befreit. Setzt man die Wasserdampfdestillation alsdann nach hinreichendem Zusatz von Natronlauge fort, so geht Isochinolin über, welches dem Destillat durch Aether entzogen und durch viertelstündiges Erwärmen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gereinigt wird. Bei abermaliger Dampfdestillation geht es nun in so reinem Zustande über, dass es beim Abkühlen vollständig zu einer schneeweissen Krystallmasse erstarrt.

Die Base zeigte alle Eigenschaften des reinen Isochinolins. Das Quecksilbersalz — durch Zusatz von Sublimat zur alkoholischen Lösung dargestellt — schmolz unter Zersetzung (nicht ganz scharf) bei 216° ¹⁾ genau wie ein vergleichshalber bereitetes Präparat aus Theer-

¹⁾ Unter etwas anderen Bedingungen — bei Anwendung von salzsaurem Isochinolin — erhielten wir auch das von Pictet und Popovici (diese Berichte 25, 735) beschriebene Quecksilbersalz vom Schmp. 165° , das ebenfalls mit einem vergleichshalber hergestellten Theerpräparat übereinstimmte. Es existiren also zwei Quecksilbersalze, das von Pictet (165°) und das im Text beschriebene (216°). Wir haben diese Beobachtung Hrn. Pictet mitgetheilt und zu weiterer Bearbeitung überlassen.

isochinolin; das Pikrat zeigt ebenfalls den richtigen Schmelzpunkt von 222°.

Letzteres wurde mit folgendem Ergebniss analysirt:

Analyse: Ber. für $C_9H_7NC_6H_3\left(\frac{NO_2}{OH}\right)_3$.

Procente:	C 50.29,	H 2.8,	N 15.70.
Gef.	» 50.49,	» 3.33,	» 15.86.

Bei der Oximierung des Zimmtaldehyds entsteht, worüber wir demnächst genauer berichten werden, neben der bereits bekannten Syn- auch die Antimodification. Dieselbe schmilzt bei 64–65°. Wir haben auch diese mit Phosphorpentoxyd behandelt und wiederum Isochinolin erhalten. Die Analyse ergab hier folgende Zahlen:

Ber. Procente:	C 50.29,	H 2.8.
Gef.	» 50.56,	» 2.78.

Die Ausbeute an Isochinolin ist dieselbe — gleichviel, ob man Syn- oder Antioxim anhydriert, sie beträgt nicht mehr als etwa zwei Procent des verwendeten Aldoxims. Das Phosphorpentoxyd lagert die labile Antiform ohne Zweifel zunächst in die beständigere Synform um.

Die Versuche zur Ueberführung des Zimmtaldehydrazons, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : N_2HC_6H_5$, in Chinolin fielen recht unbefriedigend aus. Durch 2 stündiges Erhitzen des Hydrazons (3 g) mit Essigsäureanhydrid auf 215° und schliesslich auf 225° entstand so wenig Chinolin, dass es nur eben durch den Geruch wahrgenommen werden konnte. Ein wenig günstiger verlief der Process, als man scharf getrocknetes Salzsäuregas durch das geschmolzene Hydrazon 1—1½ Stunden streichen liess; allein auch hier entstanden so geringe Mengen der Base, dass ihre Identität mit Chinolin zwar für höchst wahrscheinlich, aber nicht als sicher bewiesen betrachtet werden darf. Die Base — aus dem erkalteten, schwarzen, harzigen Reactionsproduct mit kochender Salzsäure extrahirt, durch Dampfdestillation und dann durch Erwärmen mit Schwefelsäure und Natriumnitrit gereinigt — zeigte alle charakteristischen Eigenschaften des Chinolins: farblose Oeltropfen von völlig reinem und intensivem Chinolingeruch, leicht mit Dampf flüchtig und recht beständig sowohl gegen Bichromat und Schwefelsäure, wie gegen salpetrige Säure. Das in gelben Nadelchen krystallisirende, in heissem Wasser und heissem Benzol leicht lösliche Pikrat lag aber in so geringer Menge vor, dass wir den Schmelzpunkt nur bis auf 190—192° hinauf steigern konnten; unser Substanzvorrath war alsdann erschöpft. Reines Chinolinpikrat schmilzt bei 202°. — Die übrigen bei dieser Reaction entstehenden Producte, auf welche es uns diesmal nicht ankam, sollen gelegentlich untersucht werden. Unter ihnen befindet sich ein aus saurer Lösung langsam mit Wasser-

dampf übergehender, aus Ligoïn schön krystallisirender Körper vom Schmp. 135°, der ein Hydrazon zu sein scheint. Auch Benzaldehyd und Anilin konnten nachgewiesen werden.

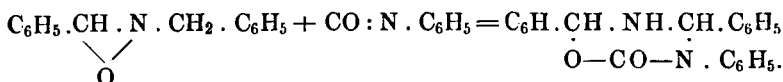
Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

369. E. Beckmann: Ueber die Reaction zwischen N-Aldoxim-äthern und Phenylisocyanat.

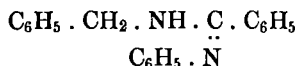
[Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Im Verlaufe eigener und mit E. Fellrath ausgeführter Untersuchungen¹⁾ bin ich zu dem vorläufigen Resultat gelangt, dass das Product, welches mit je einem Moleküle N-Benzylbenzaloxim und Phenylisocyanat entsteht, entsprechend der folgenden Gleichung zu Stande komme:

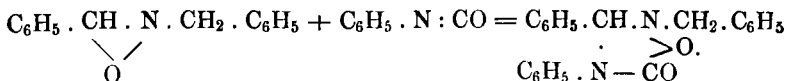


Für diese Auffassung war im Wesentlichen maassgebend, dass durch Natriumalkoholat obiges Additionsproduct unter Verlust von Kohlensäure in das Amidin,



übergeht, durch alkoholisches Ammon aber zu einem Producte führt, welches mit essigsauerm Phenylhydrazin zwei Moleküle Hydrazon liefert. Nach der obigen Formulirung lässt die untersuchte Verbindung keinen Rückschluss darauf zu, ob das Stickstoffatom in die Benzylgruppe des Stickstoffäthers eingreift oder sich mit dem Aldehydkohlenstoff vereinigt. In beiden Fällen würde die nämliche Verbindung resultiren.

Zur Aufklärung hierüber sind Stickstoffäther in Untersuchung gezogen worden, welche einen substituirten Aldehydrest bezw. substituirtes Benzyl enthalten. Dabei hat sich ergeben, dass Phenylisocyanat mit seinem Stickstoffatom stets an das typische Aldehydkohlenstoffatom tritt und somit die Reaction wie folgt verläuft:



¹⁾ Diese Berichte 23, 1683 und Ann. d. Chem. 273, 1.