

## 421. F. Damerow: Synthese des 3-Aethylisochinolins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

Eine Methode zur Darstellung von Homologen des Isochinolins ist vor zwei Jahren von S. Gabriel und A. Neumann <sup>1)</sup> veröffentlicht worden, welche von der Beobachtung ausgeht, dass im *o*-Cyanbenzylcyanid,  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Reste organischer Säuren ersetzt werden können. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *o*-Cyanbenzylcyanid erhielten sie z. B. das sogen. Diacetyl-*o*-cyanbenzylcyanid,  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{COCH}_3)_2 \text{CN}$ , welcher jedoch nach den neueren Untersuchungen von S. Gabriel und Th. Posner <sup>2)</sup> als  $\psi$ -Diacetyl-*o*-cyanbenzylcyanid,  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} = \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_3$

aufzufassen ist, und hieraus konnte durch mehrfache Umbildungen schliesslich 3-Methylisochinolin,

$\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH} : \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH} : \overset{\cdot}{\text{N}} \end{matrix}$  bereitet werden.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. S. Gabriel habe ich die Synthese des nächst höheren Homologen, des 3-Aethylisochinolins <sup>3)</sup> unter Anwendung von Propionsäureanhydrid und *o*-Cyanbenzylcyanid ausgeführt.

Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf *o*-Cyanbenzylcyanid.

Ein Gemisch von 50 g *o*-Cyanbenzylcyanid, 26 g trockenem propionsaurem Natron und 100 g Propionsäureanhydrid wird in einem Kolben mit Rückflusskühler im Oelbade auf 150° erhitzt. Das *o*-Cyanbenzylcyanid löst sich hierbei leicht auf, und die anfangs farblose Lösung färbt sich allmählich dunkler.

Wenn sich nahezu alles propionsaure Natrium gelöst hat, was nach ungefähr einer Stunde der Fall ist, so wird die dunkelbraune Flüssigkeit in circa 1 L heisses Wasser gegossen, und die zu Boden gesunkene Reaktionsmasse so lange tüchtig durchgerührt, bis sie zu braunen, krystallinischen Brocken erstarrt ist. Nach völliger Abkühlung werden sie abgesaugt, über Schwefelsäure getrocknet und mit 96 procentigem, kaltem Alkohol zur Lösung der harzigen Bestandtheile sorgfältig verrieben, abermals abgesaugt und so lange mit kaltem Alkohol gewaschen, bis dieser farblos abläuft. Auf dem Filter verbleiben 45 g einer gelb gefärbten Masse, die ein Gemisch darstellt, in welchem ein ungefähr bei 135° schmelzendes Hauptproduct enthalten ist, während der Rest ( $\alpha$ ) bedeutend höher schmilzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3563 ff.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 827.

<sup>3)</sup> Vergl. F. Damerow, Inaug.-Dissertation Rostock 1894.

Die niedriger schmelzende Substanz wird dem Gemenge mit warmem Essigäther entzogen; sie scheidet sich beim Erkalten der Lösung in farblosen, zarten, seideglänzenden, verfilzten Nadeln ab, die bei 135.5° schmelzen und beim Reiben stark elektrisch werden. Von der ungelöst verbliebenen gelben Substanz ( $\alpha$ ) wird später die Rede sein.

Die bei 135.5° schmelzende Verbindung ist löslich in Methyl- und Aethylalkohol, leicht löslich in Benzol, Eisessig, Essigäther, Aceton, sehr leicht in Chloroform, schwer in Ligroin.

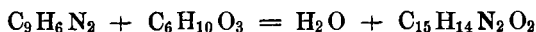
Den Analysen zufolge besitzt sie die Formel  $C_{15}H_{14}N_2O_2$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}N_2O_2$ .

Procente: C 70.86, H 5.52, N 11.02.

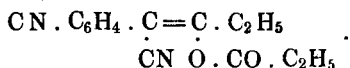
Gef. » » 71.05, » 5.79, » 11.13.

Sie hat sich nach der Gleichung:



gebildet, ist im Hinblick auf das weiterhin beschriebene Verhalten ein Analogon des oben erwähnten  $\psi$ -Acetylderivates und soll daher

$\psi$ -Dipropionyl-*o*-cyanbenzylcyanid,



genannt werden.

#### I. Verhalten des Körpers $C_{15}H_{14}N_2O_2$ gegen Alkali.

Für die folgende Umsetzung in Aethylcyanisocarbostryl braucht die  $\psi$ -Dipropionylverbindung nicht gereinigt zu werden, da das gelbe Nebenproduct von Alkali nicht verändert wird.

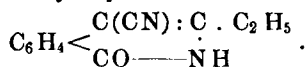
11 g der rohen  $\psi$ -Dipropionylverbindung werden mit 33 ccm 96 procentigem Alkohol<sup>1)</sup> und 33 ccm 10 procentiger Natronlauge in einer Porzellanschale gelöst und zu der klaren gelben Lösung unter Umrühren allmählich 110 ccm Wasser hinzugesetzt. Die trübe Lösung wird bis zur Entfernung des Alkohols gekocht, wobei ein flockiger Niederschlag A<sup>2)</sup> ausfällt. Aus dem heissen Filtrat scheidet Salzsäure einen schneeweissen, voluminösen Niederschlag in feinen Nadeln ab, welcher nach dem Absaugen und Trocknen eine weisse, kreideähnliche Masse darstellt. Aus vielem Alkohol (96 pCt.) schießt er beim Erkalten in flachen, rhombischen, schwach hellbraunen Täfelchen an, die bei 261 — 262° unter Bräunung schmelzen. Die Ausbeute beträgt 70 pCt.

<sup>1)</sup> Der Zusatz von Alkohol schien geeignet, die Propionylverbindung schneller in Lösung zu bringen und der Natronlauge den Angriff zu erleichtern. Im Uebrigen s. weiter unten S. 2242.

<sup>2)</sup> Ueber die Untersuchung von A vergl. S. 2241.

Die Verbrennungen stimmen auf das erwartete

3.4-Aethylcyanisocarbostyryl,



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 72.73, H 5.05, N 14.14.

Gef. » » 72.93, » 5.32, » 14.08.

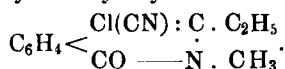
Das Aethylcyanisocarbostyryl ist schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, sehr wenig in Methyl- und Aethylalkohol, leicht löslich in Eisessig. Es löst sich ferner nicht in Ammoniak, wohl aber in kochenden fixen Alkalien und fällt auf Zusatz von Säuren wieder aus.

a) Jodmethyl und 3.4-Aethylcyanisocarbostyryl.

Die Methylierung des Aethylcyanisocarbostyryls verläuft glatt unter folgenden Bedingungen: 4 g Aethylcyanisocarbostyryl werden mit 14 ccm Wasser, 44 ccm Alkohol und 11.2 ccm einer 1.8 fach normalen alkoholischen Kalilösung durchgeschüttelt, die rothbraune Lösung mit 6.6 g Jodmethyl versetzt und  $\frac{1}{4}$  Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die nunmehr neutral und heller gewordene Lösung wird auf dem Wasserbade eingeengt, wobei sie zu einer festen Krysmasse erstarrt, welche man zur Entfernung des Jodkaliums mit Wasser und, wenn nöthig, zur Entfernung des Jods mit wässriger schwefliger Säure wäscht. Aus Alkohol schießt das Product in farblosen Nadeln an, welche bei  $134^\circ$  erweichen und bei  $135\text{---}136^\circ$  schmelzen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Die neue Verbindung ist das

2.3.4-Methyläthylcyanisocarbostyryl,



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 73.58, H 5.66, N 13.21.

Gef. » » 73.41, » 6.13, » 13.44.

Eine Aethylirung des Aethylcyanisocarbostyryls hat sich unter analogen Bedingungen mittels Jodäthyls weder durch Kochen des betreffenden Gemisches noch durch Digestion im Rohr bei  $100^\circ$  erreichen lassen; vielmehr wurde unter diesen Umständen unverändertes Aethylcyanisocarbostyryl zurückgewonnen.

b) Verhalten des Aethylcyanisocarbostyryls gegen Schwefelsäure.

Die Ueberführung des Aethylcyanisocarbostyryls in das Aethylisocarbostyryl beruht auf der leichten Abspaltung der Cyangruppe, welche bereits von S. Gabriel<sup>1)</sup> bei der Darstellung des 3-Methylisocarbostyryls aus 3.4-Methylcyanisocarbostyryl beobachtet worden ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3569.

5 g Aethylcyanisocarbostyryl werden mit einem Gemisch von 50 ccm conc. Schwefelsäure und 25 ccm Wasser in einem Kolben mit Luftkühlrohr so hoch erhitzt, dass die Lösung zu perlen beginnt. Nach einer Stunde giesst man sie in ca.  $\frac{1}{2}$  L Wasser und filtrirt das ausgefallene, graue, sandige Krystallpulver am nächsten Tage ab. Nach dem Umkrystallisiren aus vielem Wasser erhält man



in farblosen, flachen, mikroskopischen Täfelchen vom Schmelzpunkt 140 — 141°. Die Ausbeute beträgt 77 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{11}NO$ .

Procente: C 76.30, H 6.36, N 8.09.

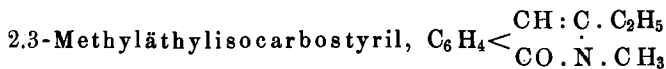
Gef. » » 76.17, » 6.64, » 8.01.

Das Aethylisocarbostyryl ist löslich in vielem heissen Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig, leicht löslich in Essigäther, schwer in Ligroin.

Da die Schwefelsäure bei der hohen Temperatur nicht bloss verseifend, sondern auch oxydirend und sulfonirend wirken konnte, stellte ich folgenden Versuch mit Phosphorsäure an, bei welcher derartige Nebenreactionen ausgeschlossen sind: 1.7 g Aethylcyanisocarbostyryl wurden mit 25.5 ccm 90 procentiger Phosphorsäure in derselben Weise, wie oben, eine Stunde lang erhitzt und dann in 75 ccm Wasser gegossen: es fiel Aethylisocarbostyryl aus, dessen Menge in der That etwas höher war als zuvor, nämlich 85 pCt. der Theorie betrug.

Auch aus dem 2.3.4-Methyläthylcyanisocarbostyryl kann man die Cyangruppe mit Schwefelsäure leicht abspalten.

Zu dem Zwecke werden 2.5 g Methyläthylcyanisocarbostyryl mit 25 ccm conc. Schwefelsäure und 12.5 ccm Wasser in einem Kölbchen am Rückflusskühler eine Stunde lang auf 150 — 160° erhitzt. Man giesst nun das Gemisch in ca. 100 ccm Wasser, worauf sich



ausscheidet. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird es in prachtvollen, farblosen Nadeln erhalten, welche bei 113—113.5° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{13}NO$ .

Procente: N 7.49.

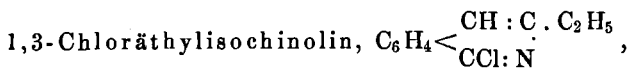
Gef. » » 7.53.

Das Methyläthylisocarbostyryl ist löslich in heissem Wasser und Benzol, leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Aether, Eisessig und Essigäther.

c) Verhalten des Aethylisocarbostyrils gegen Phosphoroxchlorid.

Zur Darstellung des 1,3-Chloräthylisochinolins werden 5 g rohes 3-Aethylisocarbostyril mit 15 ccm Phosphoroxchlorid 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, die klare Lösung dann allmählich in kaltes Wasser gegossen und mit Natronlauge übersättigt. Das ausgeschiedene Oel wird mit Wasserdampf übergetrieben und dem Destillat mit Aether entzogen. Die Ausbeute beträgt 77 pCt. der Theorie.

Das so gewonnene



stellt eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche bei 288° (751.5 mm Barometerstand) siedet und einen angenehmen Blumengeruch besitzt. In der Kälte erstarrt sie zu farblosen, centrisch gruppirten Nadeln vom Schmp. 24°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}NCl$ .

Procente: C 68.93, H 5.22, Cl 18.54.

Gef. » » 69.01, » 5.44, » 18.66.

Der Körper besitzt nur schwach basische Eigenschaften, denn er wird aus seiner Lösung in rauchender Salzsäure durch Wasser wieder abgeschieden; dagegen bildet er eine Anzahl gut krystallisirender Salze, z. B. die folgenden:

Das Pikrat,  $C_{11}H_{10}NCl \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , fällt auf Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung zu der alkoholischen Lösung der Base in citronengelben, prismatischen Krystallen aus, welche bei 112° erweichen und bei 113—114° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}N_4ClO_7$ .

Procente: N 13.32.

Gef. » » 13.21.

Das Chloroplatinat,  $(C_{11}H_{10}NCl)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ , bildet sich in der stark salzsauren Lösung der Base zunächst als helle Emulsion, welche in kurzer Zeit zu fleischfarbenen Nadelchen erstarrt; sie zersetzen sich ohne zu schmelzen allmählich zwischen 290° und 300°.

Analyse: Ber. für  $(C_{11}H_{10}NCl)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  4.35, Pt 23.43.

Gef. » » 4.37, » 23.30.

Das Golddoppelsalz,  $(C_{11}H_{10}NCl \cdot HCl)AuCl_3$ , fällt aus der stark salzsauren Lösung der Base als hellgelbe Emulsion, die bald zu goldgelben Nadelchen erstarrt; sie schmelzen bei 160—161° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{11}NAuCl_5$ .

Procente: Au 37.06.

Gef. » » 36.88.

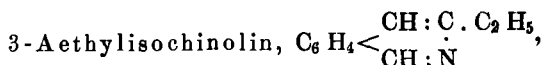
Das Chromat der Base bildet ein dunkelbraunes Oel, das selbst bei längerem Stehen nicht erstarrt.

Sämmtliche Salze des Chloräthylisochinolins zersetzten sich beim Kochen mit Wasser in ihre Componenten.

## II. Zur Darstellung des 3-Aethylisochinolins

kann man sich entweder des 1,3-Chloräthylisochinolins oder des 3-Aethylisocarbostyrils bedienen.

a) Reduction des Chloräthylisochinolins. 4 g 1,3-Chloräthylisochinolin werden mit 2 g rothem Phosphor und 24 ccm Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) in einem Destillirkolben, dessen seitliches Ansatzrohr nach dem Vorschlage von Gabriel dicht neben der Einmündung senkrecht in die Höhe gebogen ist und in einem längeren Steigrohr endigt, 3 Stunden im Sieden erhalten. Dann verdünnt man den Inhalt mit dem gleichen Volumen Wasser, filtrirt vom Phosphor ab, übersättigt das Filtrat mit Natronlauge und extrahirt das ausgefallene Oel mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers und Fractioniren des öligen Rückstandes erhält man



als ein farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum, welches bei 255—256° (752 mm Barometerstand) siedet und scharfen Chinolingeruch besitzt. Die Ausbeute beträgt 84.5 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{11}N$ .

Procente: C 84.08, H 7.01, N 8.91.

Gef. » » 83.12, 83.45, 83.78, » 7.18, 7.13, 7.02, » 8.81.

Zur Kennzeichnung der Base wurden folgende Salze dargestellt:

Das Pikrat,  $C_{11}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , scheidet sich aus der alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung in gelben, rhombischen Tafeln aus, die bei 171—172° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{14}N_4O_7$ .

Procente: N 14.51.

Gef. » » 14.46.

Das Chloroplatinat,  $(C_{11}H_{11}N)_2H_2PtCl_6$ , fällt in feinen, fleischfarbenen Nadeln aus, welche unter starkem Aufschäumen und völliger Zersetzung bei 180° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(C_{11}H_{11}N)_2H_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 26.83.

Gef. • » 27.02.

Das Golddoppelsalz,  $(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)AuCl_3$ , bildet zunächst eine Emulsion, die bald zu hellgelben Nadeln erstarrt; sie schmelzen zwischen 115—117° zu einer rothbraunen Flüssigkeit.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{12}NAuCl_4$ .

Procente: Au 39.65.

Gef. » » 39.41.

Das Chromat stellt ein rothbraunes Oel dar, das zu gelbrothen Nadeln erstarrt; letztere zersetzen sich bei längerem Stehen. Das Ferrocyamid bildet eine gelblich-grüne krystallinische Fällung.

b) Reduction des 3-Aethylisocarbostyrils. 2 g 3-Aethylisocarbostyril werden mit 30 g Zinkstaub innig gemischt, in ein Rohr geschüttet, eine Schicht Zinkstaub vorgelegt, und dann das Ganze auf dem Verbrennungsofen zur dunklen Rothgluth erhitzt. Es destilliren ca. 1.1 g braunes Oel, welchem man mit Salzsäure eine Base entzieht, die sich durch Siedepunkt und die Schmelzpunkte ihrer Salze sowie durch die Analyse ihres Platinats (ber. 26.83, gef. 27.04 pCt. Pt) mit dem oben beschriebenen 3-Aethylisochinolin identisch erwies. Die Ausbeute betrug nahezu 50 pCt. der Theorie.

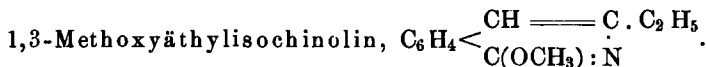
Analyse: Ber. für  $(C_{11}H_{11}N)_2H_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 26.83.

Gef. » » 27.04.

### III. *Derivate des 3-Aethylisochinolins.*

Aehnlich anderen in der Stellung 1 halogenisirten Isochinolinen<sup>1)</sup> tauscht das 1,3-Chloräthylisochinolin sein Halogen leicht gegen gewisse Atomcomplexe aus. Ich habe auf diesem Wege die im Folgenden beschriebenen Methoxyl-, Aethoxyl- und Phenoxylderivate bereitet.



1.7 g 1,3-Chloräthylisochinolin wird mit einer methylalkoholischen Lösung von 0.5 g Natrium eine Stunde im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, der Rohrinhalt in eine Schale gespült, der Alkohol verjagt, der hinterbliebene Rückstand mit Wasser verrührt und das farblose Oel mit Aether ausgezogen. Die neue Verbindung siedet bei 266—267° (765 mm Barometerstand) und ist eine farblose, stark lichtbrechende, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruche.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{13}NO$ .

Procente: C 77.00, H 6.95.

Gef. » » 76.68, » 7.09.

Aehnlich dem Chloräthylisochinolin wird sie aus ihrer Lösung in starker Salzsäure durch Wasser wieder ausgeschieden. Von ihren Salzen wurden das Pikrat und Platinat näher untersucht.

<sup>1)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 18, 3476; 19, 2357; J. Ephraim, diese Berichte 25, 2709.

Das Pikrat,  $C_{12}H_{13}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , fällt aus der alkoholischen Lösung der Base in feinen, gelben Nadelchen, die bei  $129^{\circ}$  zu einer röthlich-gelben Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}N_4O_8$ .

Procente: N 13.46.

Gef. » » 13.79.

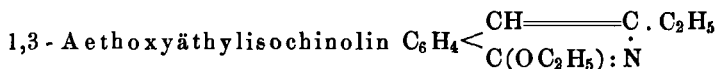
Das Chloroplatinat  $(C_{12}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$  scheidet sich aus der stark salzsauren Lösung der Base in fleischfarbenen Nadeln aus, welche sich ohne zu schmelzen bei  $167^{\circ}$  unter starkem Aufschäumen zersetzen.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{28}N_2O_2PtCl_6 + 2H_2O$ .

Procente: Pt 23.69,  $H_2O$  4.39.

Gef. » » 23.71, 23.45, » 4.52.

Das Goldsalz bildet eine helle Emulsion, die nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Das Chromat fällt aus stark salzsaurer Lösung in mikroskopischen, röthlich-gelben Nadeln.



bereitet man ganz analog der Methoxybase und reinigt es durch Destillation mit Wasserstoff.

Es siedet bei  $274^{\circ}$  (764.5 mm Barometerstand) und stellt eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruche dar.

Auch das Aethoxyäthylisochinolin besitzt eine geringere Basicität als das Aethylisochinolin, bildet jedoch eine Anzahl Salze, von denen die folgenden untersucht wurden.

Das Pikrat  $C_{13}H_{15}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$  fällt beim Mischen der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure in citronengelben, derben Prismen aus, die bei  $148^{\circ}$  zu einer rothgelben Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{18}N_4O_8$ .

Procente: C 53.02, H 4.19, N 13.02.

Gef. » » 52.84, » 4.53, » 13.45.

Das Chloroplatinat scheidet sich aus der stark salzsauren Lösung der Base in fleischfarbenen, mikroskopischen Nadelchen ab, welche sich bei  $176^{\circ}$  unter starkem Aufschäumen zersetzen.

Analyse: Ber. für  $(C_{13}H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$ .

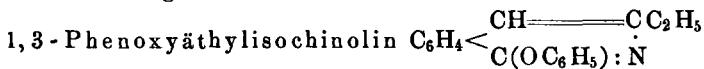
Procente: Pt 23.92.

Gef. » » 23.95.

Das Goldsalz entsteht in stark salzsaurer Lösung als Emulsion, die bald krystallinisch erstarrt. Das Chromat bildet eine dunkelgelbe krystallinische Fällung.



Zur Bereitung von



werden 0.5 g Natrium in 8 g Phenol gelöst und mit 1 g Chloräthylisochinolin im Kolben auf 140—150° erhitzt. Die braune Lösung scheidet bald Chlornatrium aus. Nach einer Stunde wird das Ganze mit überschüssiger Natronlauge tüchtig durchgeschüttelt und das dabei ausgeschiedene Oel mit Aether abgehoben. Er hinterlässt die Base als braunes, dickflüssiges Oel, das bei —10° noch nicht erstarrt.

Als schwache Base löst es sich nur allmählich in starker Salzsäure und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus.

Der Analyse wurde es in Form des Pikrates und des Bromderivates unterworfen.

Das Pikrat  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{NH}$  scheidet sich aus der alkoholischen Lösung der Componenten nach einiger Zeit als gelbes, krystallinisches Pulver ab, welches bei 135—136° zu einer gelbrothen Flüssigkeit schmilzt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8$ .

Procente: N 11.72.

Gef. » » 11.88.

Bringt man die Base mit Brom, beides in Eisessig gelöst, zusammen, so scheidet sich ein dunkelbraunes Oel ab, welches allmählich krystallinisch erstarrt, während sich die überstehende Lösung mit braunrothen Blättchen derselben Substanz erfüllt.

Sie ist ein sehr unbeständiges Perbromid, giebt schon beim Absaugen und Auswaschen mit Eisessig Brom ab, wird nach mehreren Tagen im Exsiccator gelb und beim Stehen an der Luft allmählich völlig farblos.

Schneller vollzieht sich dieser Uebergang durch Erhitzen auf dem Wasserbade: Dabei wird die Substanz anfangs noch dunkler und schmilzt dann unter ständiger Bromabgabe zu einer hellen Flüssigkeit, welche in der Kälte zu einem farblosen, krystallinischen Körper erstarrt. Nach Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bildet er farblose Nadeln vom Schmp. 58—59°, während das Perbromid unscharf zwischen 127—30° zu einer rothgelben Flüssigkeit schmilzt.

Der farblose Körper ist der Analyse zufolge

1-Bromphenoxy-3-äthylisochinolin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NOBr}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NOBr}$ .

Procente: N 4.27, Br 24.39.

Gef. » » 4.22, » 24.14.

Das Halogen befindet sich offenbar am Phenolrest, da bei der Spaltung des Körpers mit rauchender Salzsäure bei 100° unverkennbar der widerwärtige Geruch eines Bromphenols auftritt.

IV. *Untersuchung des Nebenproductes A.*

Es ist oben (S. 2233) erwähnt worden, dass ein gelber Rückstand verbleibt, wenn man rohes Isodipropionyl-*o*-cyanbenzylcyanid mit Alkali behandelt. Die genauere Untersuchung zeigte, dass er ein Gemisch ist, welches man wie folgt trennen kann.

Der von mehreren Darstellungen herrührende Rückstand A (16.5 g) wurde mit Chloroform auf dem Wasserbade erhitzt und die braune Lösung filtrirt. Auf dem Filter verblieben 2 g des gelben Körper ( $\alpha$ ), während das Filtrat, auf dem Wasserbade verdunstet, 14.5 g einer braunen, geschmolzenen Masse hinterliess, die in der Kälte zu einem festen, krystallinischen Körper ( $\beta$ ) erstarrte.

1. Der gelbe Körper ( $\alpha$ )

wird in Eisessig gelöst und durch Zugeben von Essigäther in gelben Krystallen erhalten, die bei 260—261° unter Zersetzung schmelzen.

Ein Blick auf die Analysenzahlen zeigt, dass in der Verbindung ein polymeres *o*-Cyanbenzylcyanid ( $C_9H_6N_2$ ) $_x$  vorliegt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_6N_2$ .

Procente: C 76.06, H 4.22, N 19.72.

Gef. » » 76.03, » 4.73, » 19.71.

Zur Ermittlung der Moleculargrösse wurden zwei Bestimmungen nach der Raoult'schen Methode ausgeführt, die folgendes Resultat ergaben:

I. 0.1509 g Substanz, in 24.023 g Eisessig gelöst, bewirkten eine Depression von 0.094°.

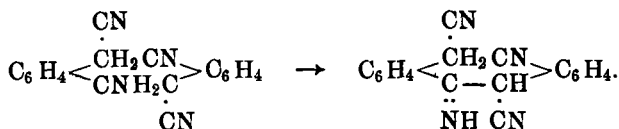
II. 0.2006 g Substanz, in 38.435 g Eisessig gelöst, bewirkten eine Depression von 0.07°.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_6N_2)_2$ .

Procente: N 284.

Gef. » » 258, 288.

Der Körper ist demnach ein dimoleculares Cyanbenzylcyanid. Seine Entstehung aus dem *o*-Cyanbenzylcyanid kann ähnlich wie bei den von E. v. Meyer beobachteten Condensationen in der Weise verlaufen sein, dass ein Wasserstoffatom der Methylengruppe des einen Moleküls sich mit dem Stickstoff einer Cyangruppe des andern Moleküls zur Imidogruppe vereinigt hat, während die übrigen Reste gleichzeitig zusammengetreten sind; z. B.:



Derselbe Process kann sich, da noch ein Methylene und mehrere Cyangruppen vorhanden sind, noch einmal wiederholt haben. Leider

reichte die sehr geringe Menge Substanz zu weiterer Untersuchung nicht aus.

## 2. Der chloroformlösliche Antheil ( $\beta$ )

wird vortheilhaft durch Destillation unter vermindertem Druck (60 mm) gereinigt.

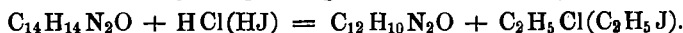
Das Destillat erstarrt in der Kälte zu einer farblosen Krystallmasse. Aus 96 proc. Alkohol umkrystallisirt, liefert sie farblose Prismen, die unter vorhergehender Sinterung bei  $58^{\circ}$  schmelzen und in den üblichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich sind.

Den Analysen zufolge besitzt der Körper die empirische Formel  $C_{14}H_{14}N_2O$ .

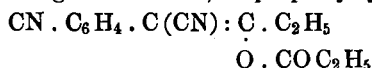
Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_2O$ .

Procente: C 74.34, H 6.19, N 12.39.  
Gef. » » 73.60, 73.76, 74.12, » 6.45, 6.22; 6.36, » 12.92, 12.46.

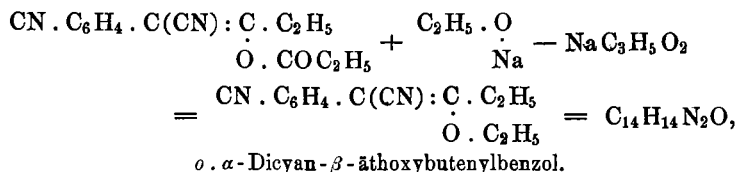
Ueber die Constitution dieses Körpers giebt sein Verhalten gegen Salzsäure resp. Jodwasserstoffsäure Aufschluss: er wird nämlich durch Salzsäure bei  $100^{\circ}$  in Chloräthyl und 3.4-Cyanäthylisocarbostyryl,  $C_{12}H_{10}N_2O$ , vom Schmp.  $261-262^{\circ}$  und durch Kochen von Jodwasserstoffsäure (Sdp.  $127^{\circ}$ ) ebenfalls quantitativ in das letztgenannte Product und Jodäthyl gespalten gemäss der Gleichung:



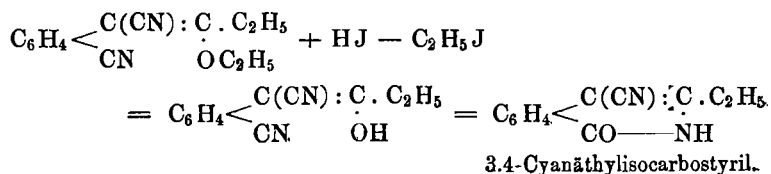
Der Körper  $C_{14}H_{14}N_2O$  enthält also eine Aethoxylgruppe: ihre Anwesenheit musste also offenbar darauf zurückgeführt werden, dass bei der Behandlung des rohen  $\psi$ -Dipropionylecyanbenzylcyanids,



mit Natron etwas Alkohol (s. Note S. 2233) zugesetzt worden war (in der Absicht, die Einwirkung des Alkalis zu erleichtern); dabei hatten Alkohol und Natron gleichsam wie Natriumalkoholat gewirkt:



Der oben geschilderte Zerfall dieses Körpers durch Halogenwasserstoff versteht sich jetzt leicht:



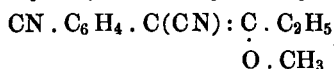
Entsprach die vorher gegebene Bildungsgleichung des Körpers  $C_{14}H_{14}N_2O$  den Thatsachen, so musste er sich auch aus reinem  $\psi$ -Dipropionylcyanbenzylcyanid und zwar, wenn man Wasser möglichst ausschloss, z. B. statt wässrig-alkoholischen Kalis absolut-alkoholisches Kali anwandte, in noch besserer Ausbeute als zuvor bereiten lassen. Der Versuch hat diese Voraussicht bestätigt: immerhin trat jedoch, da gewisse Mengen Wasser vorhanden waren, neben der Oxäthylverbindung auch Cyanäthylisocarbostyryl auf.

Weit bessere Ausbeuten an ersterer Verbindung werden sich zweifellos durch Anwendung von Natriumalkoholat statt des alkoholischen Kalis erzielen lassen.

Dies lässt sich aus folgendem Versuch schliessen, welcher zugleich zeigt, dass man unter Anwendung anderer Alkoholate zu analogen Oxyalkylverbindungen gelangt:

Man versetzt eine Lösung von 2 g Isodipropionylverbindung in 20 ccm Methylalkohol mit einer Lösung von 0.25 g Natrium in 10 ccm Holzgeist. Nach einiger Zeit wird der Alkohol zum Theil auf dem Wasserbade verjagt und der Rest mit Wasser versetzt, wodurch sich ein farbloser, krystallinischer Körper abscheidet, der nach dem Filtriren und Umkrystallisiren aus Methylalkohol in centrisch gruppirten, farblosen, rhombischen Täfelchen anschießt. Sie schmelzen bei  $66-67^{\circ}$  unter vorhergehendem Sintern und bestehen aus der erwarteten Methoxylverbindung, d. h.

*o.*  $\alpha$ -Dicyan- $\beta$ -methoxybutenylbenzol,



Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}N_2O$ .

Procente: C 73.59, H 5.66.

Gef. » » 73.24, » 5.96.

Das Filtrat wurde zum Sieden erhitzt und heiss mit Salzsäure versetzt. Es fiel unter Aufschäumen ein weisser Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $261-262^{\circ}$  unter Bräunung schmolz und sich als 3.4-Aethylcyanisocarbostyryl erwies.

Die Reaction ist zwar auch hier nach zwei Richtungen verlaufen, doch muss bemerkt werden, dass diesmal, wie erwartet, die Methoxylverbindung das Hauptproduct der Reaction ausgemacht hat.