

Thoriumbromidbromwasserstoffsäure,  $(C_5H_5N)_2H_2ThBr_6$ , erhalten. Es ist äusserlich dem entsprechenden chlorwasserstoffsäuren Salze ausserordentlich ähnlich und krystallisirt wie dieses in weissen, zu festen Krusten vereinigten Krystallen. Weniger luftbeständig als das Chlorid, giebt es ziemlich schnell Bromwasserstoffsäure und Brom unter intensiver Gelbfärbung ab.

$(C_5H_5N)_2H_2ThBr_6$ . Ber. Th 26.64, Br 55.02, N 3.21.

Gef. » 27.03, » 55.09, » 3.30.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, sowie in absolutem Alkohol.

Unsere weiteren Untersuchungen werden zunächst dem eingehenden Studium der hier beschriebenen Verbindungen gewidmet sein, dann aber sich auch auf die Darstellung anderer Salze des Thoriums, vor Allem der Jodide und Sulfate, erstrecken.

Berlin N., 28. März 1900. Wissenschaftl.-chem. Laboratorium.

## 160. S. Gabriel und J. Colman: Ueber die Einwirkung von Natriumalkylaten auf Phtalylglycinester und dessen Homologe.

(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.)

[Vorgetragen von Hrn. S. Gabriel in der Sitzung vom 22. Januar.]

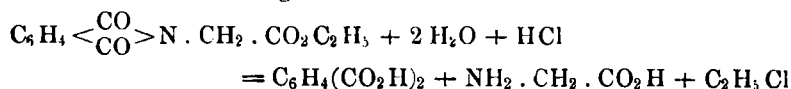
(Eingegangen am 27. März.)

Als Ausgangsmaterial für gewisse Versuche, über welche später berichtet werden soll, bedurften wir der Phtalimidofettsäuren, z. B.

des Phtalylglykocolls,  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

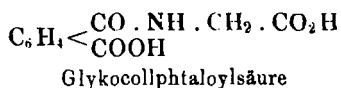
Wir glaubten diese Säuren am bequemsten durch Verseifung der zugehörigen Ester darstellen zu können, welche sich, wie bereits am Phtalylglykocoll ester<sup>1)</sup> erprobt worden ist, in sehr guter Ausbeute aus Phtalimidkalium und Halogenfettsäureestern gewinnen lassen.

Allerdings konnte es Schwierigkeiten bieten, die Verseifung auf die Carboxäthylgruppe zu beschränken, da zu befürchten war, dass durch das verseifende Agens gleichzeitig sich eine Carbonylgruppe oder beide vom Stickstoff unter Anlagerung von Wasser trennen würden; so wird bekanntlich der genannte Ester durch Salzsäure bei 200° nach der Gleichung



<sup>1)</sup> C. Goedeckemeyer, diese Berichte 21, 2688; S. Gabriel und K. Kröseberg, ebenda 22, 427.

zu Phtalsäure, Glycin und Chloräthyl und durch Kochen mit Kalilauge zu

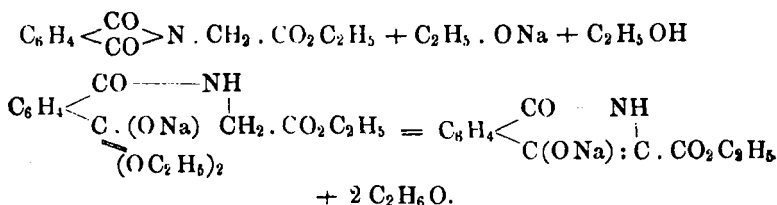


verseift.

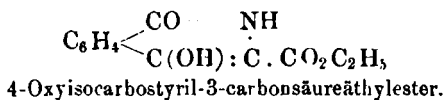
Wir prüften daher, ob sich nicht mit Natriumalkoholat, welches nach A. Kossel und K. Obermüller<sup>1)</sup>, resp. A. Kossel und M. Krüger<sup>2)</sup> Ester sehr leicht verseift, die gewünschte Umsetzung würde bewerkstelligen lassen.

Die Versuche ergaben nun, dass die erwartete Verseifung durch Natriumalkoholat nicht eintritt; vielmehr findet bei dem Phtalylglykocoll ester lediglich eine Umlagerung in ein Isochinolinderivat statt. Die beobachteten Umsetzungen lassen sich wie folgt formuliren:

*I. Phtalylglykocoll ester und Natriumäthylat:*



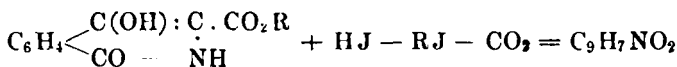
Aus dem Natriumsalz wird durch Säure freigemacht



*II. Phtalylglykocoll ester und Natriummethylat*

geben unter gleichzeitiger Verdrängung des Aethyls durch Methyl den entsprechenden Methylester der 4-Oxyisocarbostyryl-3-carbonsäure, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub> · CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

Der Beweis für die angenommene Formel liegt in der Beobachtung, dass sowohl der neue Aethylester wie (noch bequemer) der Methylester durch Kochen mit Halogenwasserstoff (HJ resp. HBr) nach der Gleichung



<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, Ref. 419, 672.

<sup>2)</sup> Ebenda 25, Ref. 171.



d. h. es wird aus dem intermediär entstandenen Additionsproduct der Componenten 1 Mol. Alkohol und 1 Mol. Alkylcarbonat abgespalten unter Bildung des Natriumsalzes von 4-Oxy-3-methylisocarbostyryl,  $C_9H_5ON(OH)CH_3$ . Letzteres liess sich nach bekannten Methoden in neue, sowie in bekannte Derivate des 3-Methylisochinolins überführen.

Wie zu erwarten, vollzieht sich die analoge Einwirkung zwischen

#### IV. $\alpha$ -Phtalimidobuttersäureester auf Natriummethylat.

Dagegen ist sie nicht zu erwarten bei dem  $\alpha$ -Phtalimidoisobuttersäureester,  $C_8H_4O_2:N.C(CH_3)_2.CO_2R$ ; wir gedenken die Versuche mit letzterem Ester später anzustellen, da es uns vorläufig nicht gelungen ist, ihn aus Phtalimidkalium und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester zu bereiten.

Nach der bekannten Erfahrung, dass in manchen Fällen die Phenylgruppe ähnlich der Carboxäthylgruppe die benachbarten Methylenwasserstoffe beweglich macht, haben wir schliesslich geprüft, ob analog

dem Phtalylglycinester,  $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO_2R$ ,

das Benzylphtalimid,  $C_8H_4O_2:N.CH_2.C_6H_5$ ,

umgelagert werden kann in  $C_6H_4 \begin{cases} C(OH):C.C_6H_5 \\ CO \cdots NH \end{cases}$ ; es ergab sich

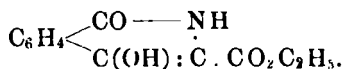
aber, dass Benzylphtalimid durch Erhitzen mit methylalkoholischem Natriummethylat zu Benzylphtalaminsäure aufgespalten wird.

Nachstehend die Beschreibung der Versuche.

#### I. Phtalylglykocollester und Natrium-Aethylat resp. -Methylat.

a) *Natriumäthylat*. Eine Lösung von 13.5 g des Esters in 60 ccm heissem absolutem Alkohol wurde mit einer Lösung von 1.4 g Natrium in 60 ccm absolutem Alkohol vermischt und die gelatinirte Mischung im Rohr 2 Stunden lang auf  $100^\circ$  erhitzt. Es ist aldann ein gelber, feinkörnig krystallinischer Brei eines Natriumsalzes entstanden, welches sich aber wegen der schleimigen Beschaffenheit der Mutterlauge nicht gut filtriren lässt. Man versetzt daher das Ganze mit heissem Wasser und fügt zur gelben, völlig klaren Flüssigkeit eine Auflösung von ca. 6 g Salmiak, wodurch ein Krystallbrei entsteht. Die abgesogenen, schneeweissen, verfilzten Nadeln (7.5 g) sintern unter Grünfärbung von ca.  $190^\circ$  an, schmelzen bei  $194^\circ$ , lösen sich leicht in Alkali mit gelber Farbe, nicht in verdünntem Ammoniak und schwer in siedendem Alkohol. Sie sind den Analysen zu Folge

4-Oxyisochinolin-3-carbonsäureäthylester,



0.1824 g Sbst.: 0.4115 g  $CO_2$ , 0.0808 g  $H_2O$ .

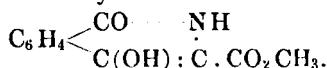
$C_{12}H_{11}NO_4$ . Ber. C 61.80, H 4.72, N 6.00.

Gef. » 61.53, » 4.92, » 6.10.

Der Ester wird durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure ( $d = 1.49$ ) nur sehr langsam und unvollständig, schneller (in einer Stunde) durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure vom Sdp.  $127^{\circ}$  (10 ccm auf 1 g) verseift und unter gleichzeitiger Kohlensäureabgabe in das weiter unten beschriebene Oxyisocarbostyryl zerlegt. Die jodwasserstoffsäure Lösung erstarrt beim Erkalten zu glasglänzenden Nadelchen, offenbar das Jodhydrat des Oxyisocarbostyryls, welches aber schon beim Uebergiessen mit Wasser die Säure verliert.

b) *Natriummethylat*. Die Umsetzung des Esters mit methylalkoholischem Natriummethylat vollzieht sich schon beim Kochen im offenen Gefäss am Rückflusskühler; da die Mischung aber sehr bald heftig zu stossen beginnt, ist es zweckmässiger, sie im geschlossenen Gefäss zu erhitzen. Es werden 18 g Phtalylglycinester in 60 ccm Holzgeist mit 4 g Natrium in 120 ccm Holzgeist in einer verschlossenen Flasche 2 Stunden im Wasserbade erwärmt. Den entstandenen, gelben, feinpulverigen Brei (A) saugt man ab, löst ihn in heissem Wasser und fügt Salzsäure oder Salmiak hinzu, wodurch die Lösung zu einem Brei farbloser Krystalle (11–12.5 g) geseht. Abgesogen und aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt, bilden sie seidenglänzende verfilzte Nadeln vom Schmp.  $221-222^{\circ}$ , geben mit Alkalien eine gelbe Lösung, lösen sich nicht in verdünntem Ammoniak und in etwa 100 Th. kochendem Alkohol. Sie sind

4-Oxyisocarbostyryl-3-carbonsaures Methyl,



0.1703 g Sbst.: 0.3771 g  $\text{CO}_2$ , 0.0673 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1955 g Sbst.: 0.4316 g  $\text{CO}_2$ , 0.0765 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1918 g Sbst.: 0.4249 g  $\text{CO}_2$ , 0.0734 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1418 g Sbst.: 8 ccm N ( $13^{\circ}$ , 759 mm). — 0.2195 g Sbst.: 12 ccm N ( $13^{\circ}$ , 755 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_4$ . Ber. C 60.27, H 4.11, N 6.39.  
Gef. » 60.39, 60.02. 60.41, » 4.39, 4.34, 4.25. » 6.67, 6.43.

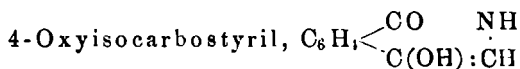
In dem gelben krystallinischen Pulver (A) liegt die Natriumverbindung des Esters von der Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na}$  vor; der zur Analyse bestimmte Antheil derselben wurde mit Holzgeist gewaschen bei  $100^{\circ}$  getrocknet und im Wäggefässchen gewogen, da die Substanz an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht.

0.9014 g Sbst.: 0.2152 g  $\text{NaCl}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na}$ . Ber. Na 9.54. Gef. Na 9.39.

Durch dreistündiges Kochen mit 100 ccm Bromwasserstoffsäure ( $d = 1.49$ ) am Rückflusskühler geht der Methylester (20 g) meist völlig in Lösung unter Entwicklung von Kohlensäure und Brommethyl, doch scheidet sich zuweilen schon in der Hitze wieder ein Krystallpulver ab; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit völlig zu Krystallen,

die man absaugt und mit Wasser wäscht, wobei sie unter Abgabe locker gebundener Bromwasserstoffsäure in ein kreideähnliches Pulver (15 g) übergehen. Dieses giebt mit Alkali eine gelbe Lösung, die sich von der Oberfläche aus schnell mit einer violetten, goldig schimmernden Haut überzieht<sup>1)</sup>; löst sich nicht merklich in Alkohol und schießt aus etwa 50 Th. siedendem Eisessig in beiderseits zugespitzten Nadeln an, die oft schwach röthlich gefärbt sind. Der Körper ist



0.2029 g Sbst.: 0.4987 g CO<sub>2</sub>, 0.0840 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 67.08, H 4.34.

Gef. » 67.03, » 4.60.

Beim Erhitzen färbt es sich von den Wandungen des Röhrchens her gegen 200° roth und ist bei 250° noch nicht geschmolzen.

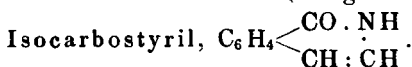
#### 1. Oxyisocarbostyryl und Jodwasserstoff.

3 g Oxyisocarbostyryl, 0.8 g rother Phosphor und 15 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) geben nach dreistündigem Erhitzen auf 190° eine klare Lösung, die beim Erkalten zu farblosen Krystallen (1.5 g) erstarrt. Die abgesogene und aus kochendem Wasser umkrystallisirte Substanz bildete haarfeine Nadelchen und erwies sich durch ihren Schmelzpunkt 207—208°, durch die Analyse:

0.1422 g Sbst.: 11.8 ccm N (13.5°, 751 mm).

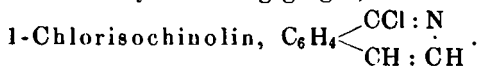
C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO. Ber. N 9.66. Gef. N 9.93,

und ihre Reducirbarkeit (mit glühendem Zinkstaub) zu Isochinolin als



Die Reduction zu Isochinolin lässt sich aber mit weit besserer Ausbeute auf folgendem Umwege bewirken.

Isocarbostyryl (1.6 g) und Phosphoroxychlorid (6 ccm) werden 1/2 Stunde am Luftkühlrohr gekocht, wobei unter Salzsäureentwicklung eine Lösung entsteht; man giesst sie in Eiswasser, übersättigt die klare Flüssigkeit mit fester Soda und bläst das dadurch abgeschiedene Oel mit Dampf ab. Es erstarrt bereits im Kühler zu farblosen Krystallen (1.3 g), destillirt unzersetzt bei 274—275° unter 768 mm Druck, bildet nach dem Festwerden eine farblose, blättrige, harte Masse von schwachem Chinolingeruch, schmilzt bei 37—38° und ist, da es aus dem Isocarbostyryl hervorgegangen,



0.1804 g Sbst.: 0.1601 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>ClN. Ber. Cl 21.71. Gef. Cl 21.96.

<sup>1)</sup> Vgl. die folgende Abhandlung.

Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure giebt mit Kaliumbichromat orangegelbe, feine Nadeln.

Ein bereits bekanntes, im Pyridinring monochlorirtes Chlorisochinolin, welches durch partielle Reduction des 1.3-Dichlorisochinolins entsteht, schmilzt bei 47–48°, d. h. 10° höher als das neue 1-Chlorisochinolin, ist also von Letzterem verschieden und mithin sicher als 3-Chlorisochinolin,  $C_6H_4 \begin{matrix} CH : N \\ < \\ CCl : CH \end{matrix}$ , zu bezeichnen; diese Constitution war ihm schon früher aus Wahrscheinlichkeitsgründen ertheilt worden<sup>1)</sup>.

Das 1-Chlorisochinolin liess sich durch 3-stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 170–180° in guter Ausbeute zu Isochinolin reduciren; durch 2-stündiges Kochen mit diesen Reagentien am Rückflusskühler war die Reduction nicht zu bewirken.

## 2. Oxyisocarbostyryl und Phosphoroxychlorid.

3 g Oxyisocarbostyryl und 15 ccm Phosphoroxychlorid werden 5 Stunden lang im Rohr auf 160–170° erhitzt. Die bräunliche klare Lösung giesst man unter Kühlung in ca. 80 ccm Wasser und destillirt die nur wenig getrübe Lösung so lange mit Wasserdampf, als noch eine weisse, krystallinische Substanz (A) im Destillat resp. im Kühler erscheint. Letztere geht nur sehr langsam über und ihre Menge ist nur gering (ca. 0.1 g). Das Hauptproduct ist in der sauren, im Destilliergefäss verbliebenen Flüssigkeit enthalten und wird daraus durch Ammoniak als Krystallbrei (B) niedergeschlagen.

Das aus mehreren Darstellungen gesammelte Präparat (A) löst sich leicht in den üblichen Mitteln, scheidet sich aus seiner ätherischen Lösung in farblosen Krystallen vom Schmp. 88–89° und ist im Hinblick auf seine Entstehungsweise und Analyse:

0.1616 g Sbst.: 0.2295 g AgCl. — 0.1633 g Sbst.: 9.4 ccm N (14°, 768 mm).

$C_9H_5Cl_2N$ . Ber. Cl 35.85, N 7.08.

Gef. » 35.13, » 6.87,

als

1.4-Dichlorisochinolin,  $C_6H_4 \begin{matrix} CCl : N \\ < \\ CCl : CH \end{matrix}$ ,

anzusprechen.

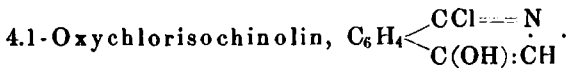
Das isomere 1.3-Dichlorisochinolin<sup>2)</sup> schmilzt bei 122–123°.

Das Hauptproduct (B) schießt, aus siedendem Eisessig (15 ccm) unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt, in langen, seiden-

<sup>1)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 19, 2357.

<sup>2)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 19, 1655, 2355.

glänzenden Nadeln an, die bei 100° trübe werden. Die Analyse der Substanz stimmte auf



0.2038 g Sbst.: 0.1645 g AgCl. — 0.2434 g Sbst.: 15.8 ccm N (15°, 756 mm).

$C_9H_6ClNO$ . Ber. Cl 19.77, N 7.80.

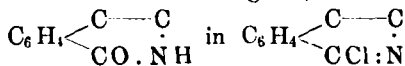
Gef. » 19.97, » 7.58.

Die Base löst sich in starker Salzsäure und fällt durch Wasser wieder aus; aus ihrer Lösung in fixem Alkali wird sie durch Salmiak niedergeschlagen, ist also unlöslich in Ammoniak. Sie schmilzt bei 195—196° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, aus der langsam Gasblasen aufsteigen.

Dass die oben angegebene Constitutionsformel zutrifft und nicht das im Hinblick auf das Ausgangsmaterial (4-Oxyisocarbostryl) ebenfalls mögliche 1-Oxy-4-chlorisochinolin vorliegt, lässt sich aus Analogie schließen: bei der Chlorirung des Homophtalimids tritt nämlich neben 4.3-Dichlorisochinolin ebenfalls ein in der Stellung 1 chlorirtes

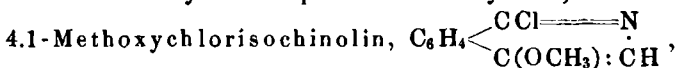
Oxyisochinolin, d. h.  $C_6H_4 \begin{cases} CH=C(OH^1) \\ CCl:N \end{cases}$  auf, ferner ist die schnelle

Ueberführung des Isocarbostryls (s. oben) resp. seiner Homologen in Chlorisochinolin resp. Homologe beim Kochen mit Phosphoroxychlorid ein Beweis für die Leichtigkeit, mit der die Gruppierung



übergeht.

Um den der Oxybase entsprechenden Methyläther, d. h.



zu gewinnen, kochten wir eine Lösung von 1.2 g Oxybase in 5 ccm 1.4-fach normalem methylalkoholischem Kali 2 Stunden am Rückflusskühler, verdampften dann den Alkohol, lösten den zähen Rückstand in Salzsäure, filtrirten die Lösung vom Harz ab, machten das Filtrat alkalisch und bliesen Dampf durch die entstandene Emulsion, wobei sehr langsam und in kleinen Mengen (0.2—0.3 g) die gewünschte Substanz in krystallinischen Flocken theils im Destillat, theils im Kübler sich absetzte. Der Körper löst sich leicht in den üblichen Mitteln, schmilzt bei 77°, erstarrt zu einer radialfaserigen Masse, löst sich in 10-procentiger Salzsäure und wird daraus durch Wasser wieder gefällt.

0.1630 g Sbst.: 0.1210 g AgCl.

$C_{10}H_8NOCl$ . Ber. Cl 18.35. Gef. Cl 18.36.



Der vorliegende Methyläther wird durch 2-stündiges Kochen mit starker Salzsäure nicht merklich verändert, dagegen durch Sieden mit Jodwasserstoffsäure (Sdp.  $127^{\circ}$ ) unter Entwicklung von Jodmethyl in 4.1-Oxychlorisochinolin zurückverwandelt, welches an seiner Alkali-löslichkeit und durch den Schmelzpunkt ( $191^{\circ}$  statt  $195^{\circ}$ ) erkannt wurde.

Reducirt man das Oxychlorisochinolin (0.4 g) mit Jodwasserstoffsäure vom Sdp.  $127^{\circ}$  (3 ccm) und rothem Phosphor (0.2 g) im Rohr durch 2-stündiges Erhitzen auf  $200^{\circ}$ , so liefert die entstandene klare Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit Alkali und Abblasen mit Dampf ein stark alkalisch reagirendes Destillat, welches Tetrabydroisochinolin enthält; diese Base wurde an dem Schmelzpunkt des Chlorhydrates ( $193-194^{\circ}$  statt  $195-197^{\circ}$ ) und an dem des Chloroplatinats (ca.  $230^{\circ}$  [unter Zerfall] statt  $231-232^{\circ}$ ) erkannt.

## II. $\alpha$ -Phtalimidopropionester und Natriummethylat.

Zur Darstellung des Esters werden je 100 g Phtalimidkalium und  $\alpha$ -Brompropionester in einem Erlenmeyer-Kolben tüchtig verrührt und dann im Oelbade auf  $150-160^{\circ}$  so lange (ca. 3 Stunden) unter zeitweiligem Durchmischen erhitzt, bis das Product einen durchscheinenden homogenen Syrup darstellt. Dann rührt man es noch vor dem Erkalten in siedendes Wasser ein, wobei das Bromkalium sich löst und die neue Verbindung als dickes Oel (ca. 130 g) ungelöst bleibt. Die nach dem Erkalten erstarrte und getrocknete Substanz wird mit etwa  $1\frac{1}{2}$  L Ligroin ausgekocht, welches die Verunreinigungen zurücklässt und beim Abkühlen den

$\alpha$ -Phtalimidopropionester,  $C_8H_4O_2:N.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$ ,

in farblosen Krystallen vom Schmp.  $61-63^{\circ}$  abscheidet; Ausbeute ca. 85 g, d. h. ca. 60 pCt. der Theorie.

0.1650 g Sbst.: 7.8 ccm N ( $14^{\circ}$ , 762 mm). — 0.1956 g Sbst.: 0.4536 g  $CO_2$ , 0.965 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{13}NO_4$ . Ber. C 63.16, H 5.26, N 5.67.

Gef. » 63.25, » 5.48, » 5.60.

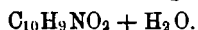
Der Ester löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, wenig in kochendem Wasser und kaltem Ligroin.

Seine Umsetzung mit Natriummethylat nahmen wir wie folgt vor.

6 g Ester in 12 ccm Holzgeist werden mit einer Lösung von 1.2 g Natrium in 50 ccm Holzgeist 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, dann die grünlich-braune Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingengt und darauf mit warmem Wasser vermischt. Die gelbe Lösung erstarrt, wenn man sie mit Salmiaklösung versetzt, zu einem Brei farbloser Krystalle (ca. 3.2 g).

Dieselben beginnen gegen 180° unter Röthung zu sintern, und schmelzen gegen 240° zu einer trüben Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen zu einer gelblichen, undurchsichtigen Masse erstarrt, alsdann noch nicht bei 270° wieder schmilzt und sich von obenher braunroth färbt. Der zur Analyse bestimmte Antheil wurde durch Umkrystallisiren aus etwa 150 Theilen kochendem Wasser in haarfeinen, schwach gelblichen Nadeln erhalten und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

0.1763 g Sbst.: 0.4020 g CO<sub>2</sub>, 0.00971 g H<sub>2</sub>O. — 0.1863 g Sbst.: 0.4275 g CO<sub>2</sub>, 0.0983 g H<sub>2</sub>O. — 0.2019 g Sbst.: 0.4597 g CO<sub>2</sub>, 0.103 g H<sub>2</sub>O. — 0.2097 g Sbst.: 0.4779 g CO<sub>2</sub>, 0.1111 g H<sub>2</sub>O. — 0.1492 g Sbst.: 9.2 ccm N (18°, 764 mm). — 0.2155 g Sbst.: 12.9 ccm N (10°, 774 mm).



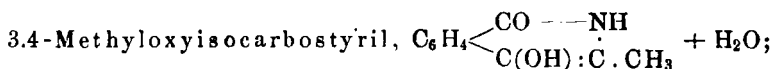
Ber. C 62.18,

H 5.69,

N 7.25.

Gef. » 62.19, 62.58, 62.10, 62.15, » 6.12, 5.86, 5.69, 5.89, » 7.16, 7.32.

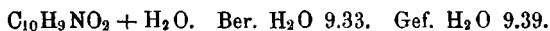
Die Substanz ist:



sie löst sich nicht in verdünntem Ammoniak, leicht in fixen Alkalien mit gelber Farbe, wird daraus durch verdünnte Säuren oder Salmiak wieder niedergeschlagen und ziemlich leicht von heissem Alkohol aufgenommen.

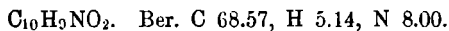
Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde die Substanz im Vacuum auf 200° bis zur Gewichtsconstanz erhitzt:

0.4341 g Sbst. verloren 0.0408 g.



Da die bei dieser Bestimmung hinterbliebene wasserfreie Substanz sich durch die lang andauernde Erhitzung ziemlich stark verfärbt hatte, wurde eine Portion der Substanz bei niedrigerer Temperatur entwässert und zwar wie folgt: wir kochten 5 g Substanz mit 50 ccm Xylol so lange, bis sich im Halse des Kolbens nicht mehr Wassertropfen condensirten. Der Körper war dabei nicht in Lösung gegangen und völlig farblos geworden. Nach dem Absaugen und Waschen mit Benzol wurde er bei 100° getrocknet.

0.1615 g Sbst.: 0.4091 g CO<sub>2</sub>, 0.0788 g H<sub>2</sub>O. — 0.2060 g Sbst.: 13.9 ccm N (16°, 768 mm).



Gef. » 69.09, » 5.42, » 7.98.

Die wasserfreie Substanz löst sich in siedendem Aethylbenzoat und scheidet sich daraus, wenn nur sehr kurze Zeit erhitzt worden ist, in derben Nadeln wieder ab, die aber, wie ihre gelbe Farbe verrieth, bereits Zersetzungsproducte enthalten. Länger andauerndes Kochen mit Aethylbenzoat zersetzt die Substanz völlig.

Das Methyloxyisocarbostyryl ist eine schwache Base: sie löst sich in starker, heisser Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure auf und diese Lösungen geben beim Erkalten einen Brei glasglänzender Nadeln der entsprechenden Salze, die aber schon durch Wasser wieder zerlegt werden. Das Chlorhydrat,  $C_{10}H_9NO_2 \cdot HCl$ , liess sich annähernd rein gewinnen, indem man die aus der Lösung in warmer, rauchender Salzsäure abgeschiedenen Krystalle absog und über Kalk und Schwefelsäure trocknete:

0.1857 g Sbst.: 0.1190 g AgCl.

$C_{10}H_9NO_2 \cdot HCl$ . Ber. Cl 16.74. Gef. Cl 15.85.

### 1. Methyloxyisocarbostyryl und Jodmethyl.

Zur Methylierung kocht man 1.2 g Methyloxyisocarbostyryl (krystallwasserhaltiges) mit 10 ccm normal-methylalkoholischem Kali unter Zusatz von 2.5 ccm Jodmethyl eine Stunde lang, wobei die anfangs gelbe Lösung hellgrün und neutral wird. Auf dem Wasserbade verdunstet, hinterlässt sie eine Krystallkruste; nach dem Auswaschen mit Wasser aus wenig warmem Alkohol umkrystallisirt, liefert diese glasglänzende spitze Nadeln, welche gegen  $193^\circ$  erweichen unter langsamer Röthung, bei  $195^\circ$  zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen und sich nicht in Alkali lösen. Sie besitzen die Formel  $C_{10}H_9ON(OCH_3)$ . Dieselbe Substanz wird auf gleichem Wege aus dem entwässerten Methyloxyisocarbostyryl erhalten.

0.1848 g Sbst.: 0.4725 g  $CO_2$ , 0.0999 g  $H_2O$ . — 0.1630 g Sbst.: 10.9 ccm N ( $14.5^\circ$ , 760 mm). — 0.2070 g Sbst.: 14.3 ccm N ( $16.5^\circ$ , 760 mm).

$C_{11}H_{11}NO_2$ . Ber. C 69.84, H 5.82, N 7.40.

Gef. » 69.73, » 6.01, » 7.85, 8.07.

Da das Isocarbostyryl selber bei der Methylierung mit Kali und Jodmethyl den *N*-Methyläther,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH:CH \\ CO:N.CH_3 \end{array} \right. ^1)$ , liefert, so wurde zur Ermittlung, ob das neu eingetretene Methyl am Sauerstoff oder am Stickstoff hafte, die Verbindung mit Jodwasserstoff gekocht; dabei spaltete sich unter Rückbildung des Methyloxyisocarbostyryls Jodmethyl ab; somit liegt eine Methoxyverbindung vor und zwar:

3.4-Methylmethoxyisocarbostyryl,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \text{-----} NH \\ C(OCH_3): \dot{C}.CH_3 \end{array} \right.$

Träfe die Formel  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(OCH_3): N \\ C(OH): \dot{C}.CH_3 \end{array} \right.$  zu, so sollte die Substanz alkalilöslich sein.

<sup>1)</sup> A. Fernau, Wien. Monatsh. 14, 64.

### 2. Methyloxyisocarbostyryl und Jodwasserstoff.

Werden 2 g Methyloxyisocarbostyryl mit 0.8 g rothem Phosphor und 15 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° etwa 3 Stunden auf 180° erhitzt, so entsteht eine klare Lösung, welche beim völligen Erkalten farblose Krystalle absetzt. Aus Wasser, Alkohol und schliesslich Benzol umkrystallisirt, stellt das Product ein farbloses Krystallpulver vom Schmp. 210—211° dar; es erwies sich hiernach, sowie durch die Analyse:

0.2190 g Sbst.: 16.3 ccm (12°, 748 mm).

$C_{10}H_9NO$ . Ber. N 8.80. Gef. N 8.72,

als 3-Methylisocarbostyryl,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO.NH} \\ \text{CH:}\dot{C}.\text{CH}_3 \end{matrix}$  <sup>1)</sup>, und konnte demnach, wie erwartet, durch Kochen mit Phosphoroxychlorid leicht in das bei 280—281° siedende 1.3-Chlormethylisochinolin <sup>2)</sup> übergeführt werden.

### 3. Methyloxyisocarbostyryl und Phosphoroxychlorid.

9 g des durch Kochen mit Xylol (s. oben) entwässerten Methyloxyisocarbostyryls wurden mit 45 ccm Phosphoroxychlorid 6 Stunden im Rohr auf 150—160° erhitzt. Die schwärzlich-braune Flüssigkeit gießt man auf Eisstücke und bläst, nachdem sich das Chlorid zersetzt hat, solange Wasserdampf hindurch, als noch im Kühler resp. Destillat farblose, krystallinische Flocken (A) erscheinen. Die im Destillirkolben verbliebene, von dunklem Harz abgegossene, gelbe Lösung wird nun auf dem Wasserbade etwas eingeengt, dann mit Wasser versetzt und mit Ammoniak schwach übersättigt, worauf sich ein bräunliches Harz abscheidet, das beim kurzen Kochen in der Mutterlauge krystallinisch erstarrt. Aus siedendem Benzol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, stellt der Körper ein farbloses Pulver dar, das aus rhombischen und sechsseitigen Blättchen (ca. 5.5 g) besteht und bei 163° unter Dunkelfärbung schmilzt. Es ist

3.4.1-Methyloxychlorisochinolin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CCl} \cdots \text{N} \\ \text{C(OH):}\dot{C}.\text{CH}_3 \end{matrix}$

0.2040 g Sbst.: 0.1520 g AgCl. — 0.1858 g Sbst.: 0.4248 g CO<sub>2</sub>, 0.0736 g H<sub>2</sub>O.

$C_{10}H_8NClO$ . Ber. Cl 18.35, C 62.01, H 4.13.

Gef. » 18.43, » 62.35, » 4.40.

Die Base löst sich in Säuren und fixen Alkalien auf.

Sie lässt sich leicht methyliren. Zu dem Ende kocht man sie (1.9 g) mit 8 ccm 1.4-fach normalem methylalkoholischem Natrium-methylat und 1.5 ccm Jodmethyl 1 Stunde lang am Rückflusskühler,

<sup>1)</sup> S. Gabriel und A. Neumann, diese Berichte 25, 3566, 3569.

<sup>2)</sup> loc. cit. 3569.

dampft die neutrale Flüssigkeit ein und bläst Wasserdampf durch den Rückstand, wobei mit dem Dampf ein schnell erstarrendes, farbloses Oel übergeht. Das Product (1.25 g) bildet eine klingend harte Krystallmasse, schmilzt bei 49°, siedet bei 302—304° unter 754 mm Druck, löst sich leicht in den üblichen Mitteln und schießt aus wenig Holzgeist in verfilzten Nadelchen an, welche beim Erwärmen fruchtartig riechen. Das so gewonnene

3.4.1-Methylmethoxychlorisochinolin,  $C_6H_4 \begin{cases} CCl \cdots N \\ C(OCH_3) : C \cdot CH_3 \end{cases}$ ,

0.1898 g Subst.: 0.1304 g AgCl.

$C_{11}H_{10}NClO$ . Ber. Cl 17.10. Gef. Cl 17.00,

löst sich in ca. 15-procentiger Salzsäure, fällt daraus durch Wasser wieder aus und giebt in der stark sauren Lösung ein schönes Platinsalz.

Um zu einer chlorfreien Base zu gelangen, erhitzten wir 1.3 g Methyloxychlorisochinolin (Schmp. 163°) mit 0.5 g rothem Phosphor und 10 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) 3 Stunden lang im Rohr auf 200°. Das Product war eine hellgelbe Flüssigkeit und ein braunes Oel (Perjodid), welches beim Erwärmen mit wässriger Schwefligsäure sich klar löste. Das Ganze ward nun mit Alkali übersättigt und die entstandene Emulsion mit Dampf abgeblasen. Das Destillat reagirte stark alkalisch, roch nach Methylisochinolin und enthielt Oeltropfen, welche beim Vermehren des Destillates ebenfalls in Lösung gingen. Letztere ward mit Salzsäure angesäuert und eingedampft; die hinterbleibende krystallinische Kruste gab mit festen Kali als farbloses Oel,

Tetrahydro-3-methylisochinolin,  $C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \cdot NH \\ CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \end{cases}$ .

0.1522 g Subst.: 0.4526 g  $CO_2$ , 0.1211 g  $H_2O$ . — 0.2090 g Subst.: 16.8 ccm N (13°, 765 mm).

$C_{10}H_{13}N$ . Ber. C 81.63, H 8.84, N 9.52.

Gef. » 81.10, » 8.84, » 9.59.

Die Base riecht stark nach Methylisochinolin, siedet bei 236—237° unter 751 mm Druck und löst sich nicht unerheblich in Wasser, dem sie alkalische Reaction ertheilt; in salzsaurer Lösung giebt sie mit Chlorplatin ein gelbliches Krystallpulver, mit Chlorgold gelbe Oeltropfen und mit Natriumnitrit eine Emulsion des Nitrosamins,  $C_{10}H_{12}N \cdot NO$ , welches sich bald zu Nadelchen verdichtet und aus warmem verdünntem Alkohol in farblosen, flachen, zugespitzten Spiessen vom Schmp. 77—78° anschießt.

$C_{10}H_{12}N_2O$ . Ber. N 15.90. Gef. N 15.88.

Bei der Darstellung des Methylchloroxyisochinolins vom Schmp. 163° tritt, wie oben angegeben worden ist, ein flüchtiges, mit (A) bezeichnetes Nebenproduct auf. Seine Menge ist nur sehr gering, sodass

es mehrerer Darstellungen bedurfte, um das für die Analyse nöthige Material zu gewinnen. Der Körper siedet zwischen 300—312° bei 766 mm Druck, erstarrt zu einer harten, farblosen, krystallinischen Masse und schmilzt bei 95—95.5°; er ist nach der Analyse:

0.1954 g Sbst.: 0.4068 g CO<sub>2</sub>, 0.0633 g H<sub>2</sub>O. — 0.2005 g Sbst.: 0.2686 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>N. Ber. C 56.60, H 3.30, Cl 33.49.  
Gef. » 56.78, » 3.59, » 33.14.

3.1.4-Methyldichlorisochinolin, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\left\{ \begin{array}{l} \text{CCl:N} \\ \text{CCl:C.CH}_3 \end{array} \right.$

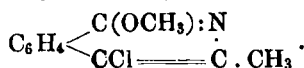
Unsere Versuche, die Ausbeute an dieser Verbindung, die nur etwa 0.2—0.3 g aus 5 g Methoxyisocarbostryl betrug, dadurch zu steigern, dass wir Letzteres mit Phosphoroxchlorid auf höhere Temperatur als 160° unter gleichzeitiger Zugabe von Phosphorpentachlorid — und event. mit diesem ausschliesslich — erhitzen, oder dass wir Methylchloroxyisochinolin (Schmp. 163°) mit Phosphorpentachlorid digerirten, führten nicht zum Ziele.

Unser Material reichte aber noch zu zwei Versuchen aus:

1. *Jodwasserstoffsäure* (rauchende) reducirte durch etwa 4-stündige Einwirkung bei ca. 240° die Dichlorbase zu dem 3-Methylisochinolin, welches durch seinen Schmelzpunkt (65—66.5° statt 68°) und seinen charakteristischen anhaftenden Chinolingeruch erkannt wurde. Die nämliche Base bildet sich übrigens, aber in geringer Ausbeute, wenn man das Methoxyisocarbostryl (s. oben) mit Zinkstaub destillirt.

2. *Natriummethylat* wirkt auf die 1.4-Dichlorbase mit Leichtigkeit ein, wobei eines der Chloratome durch 1 Methoxyl ersetzt wird: man braucht die Componenten in holzgeistiger Lösung nur  $\frac{3}{4}$  Std. im Rohr auf 100° zu erhitzen, so scheidet sich Kochealz ab und geseht die Lösung beim Erkalten zu einem farblosen Krystallfäz. Die neue Substanz ist leicht flüchtig mit Dampf, schiesst aus Holzgeist in feinen Nadeln vom Schmp. 57—58° an und löst sich in 15-procentiger Salzsäure, aus der sie durch Wasser gefällt wird. Sie besteht aus

3.1.4-Methylmethoxychlorisochinolin,

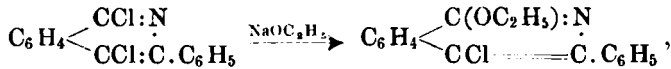


0.1870 g Sbst.: 0.1325g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>NOCl. Ber. Cl 17.11. Gef. Cl 17.53.

Dass die Methoxylgruppe in Stellung 1 (nicht 4) obiger Formel entsprechend eingetreten ist, lässt sich schliessen aus der grösseren

Beweglichkeit, die das in dieser Stellung befindliche Halogen auszeichnet; beispielsweise wird das ganz analog gebaute Phenyldichlorisochinolin im Sinne der Zeichen:



umgesetzt<sup>1)</sup>.

Wäre das Methoxyl nicht in 1, sondern in 4 getreten, so musste das Product identisch sein mit der weiter oben beschriebenen Methoxybase; Letztere schmilzt aber fast 10° niedriger (49°): und so stützen sich die den beiden Isomeren ertheilten Formeln gegenseitig:



### III. $\alpha$ -Phtalimido-*n*-buttersäureester und Natriummethylat.

Die *Darstellung* des genannten Esters bewirkt man in der Weise, dass man ein Gemenge von 19 g  $\alpha$ -Brombuttersäureester und 18 g Phtalimidkalium 2 Stunden lang unter zeitweiligem Umrühren im Oelbade auf 150—160° erhitzt. Durch das entstandene syrupöse Product wird zur Verjagung des unveränderten Esters Wasserdampf geleitet; im Kolben verbleibt neben Wasser ein dickes Oel und Krystalle von Phtalimid; zur Entfernung des Letzteren schüttelt man das Ganze nach dem völligen Erkalten mit verdünnter Natronlauge durch und extrahirt dann die Oelschicht mit Aether. Beim Verdunsten hinterlässt sie den

$\alpha$ -Phtalimidobuttersäureester,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , als zähe Flüssigkeit, welche bei 333—337° destillirt und in der Winterkälte allmählich zu einer schon bei Handwärme schmelzenden Krystallmasse erstarrt.

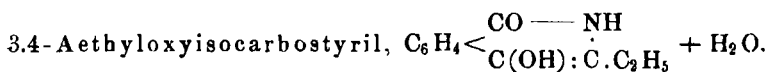
0.2296 g Sbst.: 11.4 ccm N (14°, 758 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ . Ber. N 5.36. Gef. N 5.85.

Zur Unlagerung wurde der Ester (3.3 g) in 5 ccm Holzgeist mit 0.6 g Natrium in 20 ccm Holzgeist im Rohr ca. 3 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct ist, so lange es heiss, braun und dünnflüssig und gelatinirt beim Erkalten. Mit Wasser vermischt, bildet es eine grünlichgelbe Lösung, die nach Zusatz von Salmiaklösung zu einem Brei langer, glasglänzender Nadeln gesteht. Zur Analyse wurden sie im Vacuum getrocknet, da sie bei 100° sich in eine

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte 19, 2357.

braune, zähe Masse verwandeln. Sie bestehen, wie sich nach den Beobachtungen am Phtalimidopropionester erwarten liess, aus



0.1997 g Sbst.: 0.4690 g CO<sub>2</sub>, 0.1182 g H<sub>2</sub>O. — 0.1682 g Sbst.: 0.3968 g CO<sub>2</sub>, 0.1034 g H<sub>2</sub>O. — 0.1702 g Sbst.: 0.3975 g CO<sub>2</sub>, 0.0965 g H<sub>2</sub>O. — 0.2083 g Sbst.: 11.1 ccm N (15°, 749 mm). — 0.1491 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 747 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 63.77, H 6.28, N 6.76.  
Gef. » 64.00, 64.28, 63.69, » 6.58, 6.83, 6.30, » 6.17, 7.49.

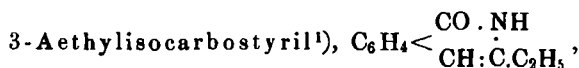
Die Substanz löst sich in viel kochendem Wasser und wird leicht von fixem Alkali aufgenommen. Ihre Lösung in heisser, ca. 15-procentiger Salzsäure giebt, mit rauchender Salzsäure vermischt, einen Anschluss glasglänzender Nadeln, die sich nach dem Trocknen über Kalk als das entsprechende Chlorhydrat, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>.HCl, erwiesen.

0.1799 g Sbst.: 0.1111 AgCl. — 0.1976 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 745 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 15.74, N 6.38.  
Gef. » 15.28, » 6.30.

Das Salz wird durch Wasser in seine Componenten zerlegt.

Die vorher gegebene Constitutionsformel wird erwiesen durch die Beobachtung, dass der Körper (2 g) durch zweistündiges Erhitzen mit 0.5 g rothem Phosphor und 10 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) auf 200°



vom Schmp. 140° lieferte, welches sich identificiren liess durch Ueberführung in 1.3 g Chloräthylisochinolin, dessen Pikrat den richtigen Schmelzpunkt 113–114° aufwies.

<sup>1)</sup> F. Damerow, diese Berichte 27, 2235.