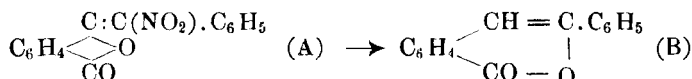


261. Arthur Ulrich: Zur Kenntniss des 4-Oxy-isocarbostyrils.

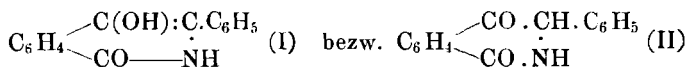
[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 20. April 1904.)

Gelegentlich der Beschreibung einer Synthese von Derivaten des Isochinolins führt S. Gabriel¹⁾ kurz an, dass bei der Reduction des Nitrobenzalphtalids (A) mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor zu Isobenzalphtalid (Phenylisocumarin) (B):

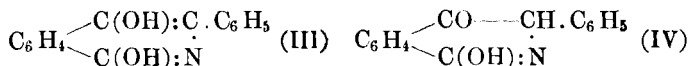


geringe Mengen eines Nebenproductes entstehen. Später²⁾ zeigte sich, dass Letzteres die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ besitzt, bei $255\text{--}257^\circ$ schmilzt und, da es über das Natriumsalz ein Methylderivat $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}(\text{CH}_3)$ liefert, voraussichtlich die Constitution:



haben dürfte.

Ausser diesen beiden tautomeren Formen, sind übrigens noch zwei weitere denkbar:



Derselben Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ begegneten S. Gabriel und R. Stelzner³⁾ als sie β -Dichlor- α -desoxybenzoin- o -carbonsäureamid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, mit Kalilauge behandelten, eine Bildungsweise, die nicht geeignet war, die Constitutionsfrage zur Entscheidung zu bringen.

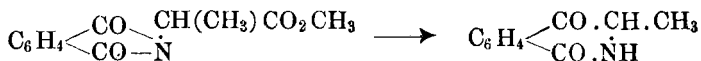
Auf Veranlassung des Herrn Professor Gabriel habe ich Versuche angestellt, diese Substanz auf einem bequemeren Wege zu gewinnen, und dabei zugleich zu entscheiden, ob thatsächlich ein Isocarbostyrilderivat obiger Constitution vorliege.

Ausgehend vom Benzaldehydcyanhydrin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CN}$, stellte ich zunächst Amidophenylessigsäure, dann deren Methyl ester und aus ihm Phtalimidophenylessigsäuremethyl ester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{N} : \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2) \text{CO}_2 \text{CH}_3$ her.

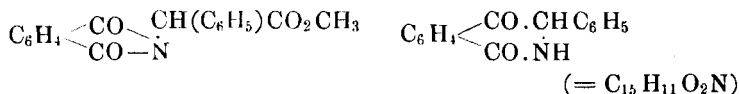
¹⁾ Diese Berichte 18, 3471 [1885]. ²⁾ Diese Berichte 20, 2867 [1887].

³⁾ Diese Berichte 29, 2746 [1896].

Wie nun nach Gabriel und Colman¹⁾ Phtalimidopropionester durch Natriummethylat in 3.4-Methyloxyisocarbostyryl,



verwandelt wird, so konnte bei analoger Behandlung aus Phtalimidophenyllessigester das 3.4-Phenylloxycarbostyryl,



hervorgehen.

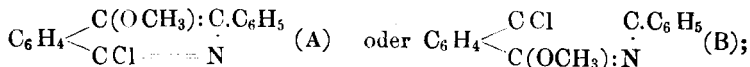
Erwies sich das so gewonnene Product $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ mit dem eingangs erwähnten Körper $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ identisch, so war der Nachweis erbracht, dass in ihm das Isochinolinderivat vorliegt.

Die Umsetzung des Esters vollzog sich in erwünschter Weise und ergab ein mit dem älteren Präparat übereinstimmendes Product, das demnach thatsächlich 3.4-Phenylloxycarbostyryl ist.

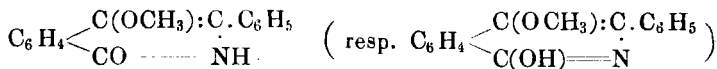
Eine Entscheidung zwischen den vier tautomeren Formeln kann auf rein chemischem Wege nicht getroffen werden. Die Verhältnisse dürften ähnlich liegen wie beim Acetessigester und verwandten Körpern, die bald in der Enol- bald in der Keto-Form reagiren. Dagegen konnte ich zeigen, dass das mit Kali und Jodmethyl erhältliche Methyl-derivat der Substanz einer Enolform entspricht, d. h. das Alkyl an Sauerstoff gebunden enthält.

Solcher Methoxyformen sind nun aber im ganzen vier möglich, und zwar leitet sich je eine von I und IV, zwei von III ab.

Diese vier a priori möglichen Formeln der Methoxyverbindung reduciren sich aber auf zwei durch folgende Beobachtung: Bei der Einwirkung von Phosphoroxchlorid tauscht der Methoxykörper ($\text{O} + \text{H}$) gegen Cl aus, giebt also $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NOCl}$, d. i. entweder



da nun B bereits bekannt (Schmp. 76°)²⁾ und von der im vorliegenden Fall erhaltenen Substanz (Schmp. 103.5°) verschieden ist, bleibt für sie nur die Formel (A), d. i. 3.4.1-Phenylmethoxychlorisochinolin, übrig. Daraus folgt weiter, dass dem chlorfreien Methoxykörper die Constitutionsformel

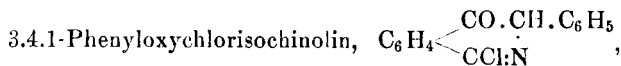


zukommt.

¹⁾ Diese Berichte 33, 980 [1900].

²⁾ Diese Berichte 19, 2357 [1886].

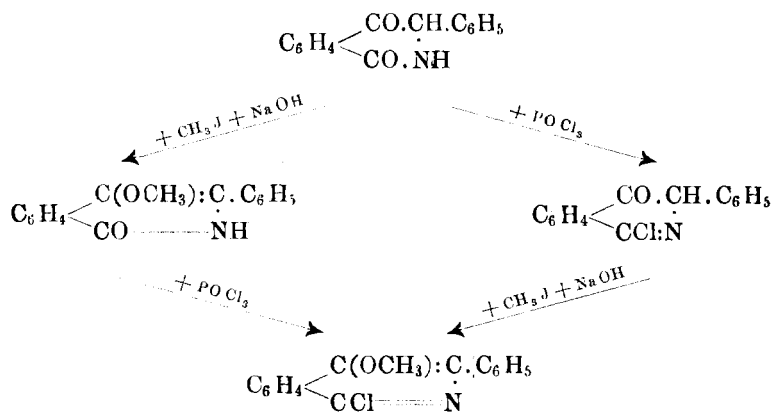
Zu einer mit (A) identischen Substanz gelangt man auch auf einem anderen Wege. Lässt man nämlich auf 3.4-Phenylxyisocarbostyryl Phosphoroxychlorid einwirken, so tritt das Chlor (für O + H) nicht in 4-, sondern in 1-Stellung, d. h. es entsteht



(nicht 3.1.4-Phenylxychlorisochinolin),

denn das Product geht durch Methylierung in die oben genannte Chlormethoxyverbindung vom Schmp. 103.5° über.

Den genetischen Zusammenhang der genannten Körper ersieht man bequem aus folgendem Schema, in welchem die möglichen Tautomeren der drei ersten Körper nicht mit aufgeführt sind:



Bei dem Versuche, die Chlormethoxybase durch Erhitzen mit Salzsäure zum noch unbekanntem 3.4.1-Phenylxychlorisochinolin zu verseifen, regenerierte sich unter gleichzeitigem Austausch von Chlor gegen Hydroxyl das 3.4-Phenylxyisocarbostyryl. Als nun an Stelle der Salzsäure Jodwasserstoff resp. Bromwasserstoff zur Anwendung kam, resultirten keine einheitlichen Halogenverbindungen.

Im Anschluss an die vorbeschriebenen Umwandlungen des Phenylxyisocarbostyryls wurde das 3.4-Aethylxyisocarbostyryl¹⁾ einer gleichen Behandlung unterworfen, wobei die Umsetzungen durchaus analog verliefen.

Ich habe schliesslich festgestellt, dass die von Gabriel und Colman an den Phtalimido-Propionsäure- und -n-Buttersäure-Estern entdeckte Ueberführbarkeit in Methyl- resp. Aethyl-Oxyisocarbostyryl auch

¹⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 33, 994 [1900].

bei den entsprechenden Derivaten höherer Glieder der Fettsäurereihe, nämlich den entsprechenden *i*-Valeriansäure- und *i*-Capronsäure-Abkömmlingen, zu beobachten ist.

Nachstehend eine Beschreibung der ausgeführten Versuche:

I. Abkömmlinge des 3,4-Phenylxyisocarbostyrils.

Phenylchloroessigsäure wurde nach R. Meyer¹⁾ aus Benzaldehydcyanhydrin und concentrirter Salzsäure in 92 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten und in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäuregas verestert. Dieser Ester setzte sich jedoch nicht mit Phtalimidkalium in erwünschter Weise um. Die rohe Phenylchloroessigsäure wurde deshalb durch Ammoniak in Amidophenylessigsäure übergeführt, wobei die Ausbeute jedoch nur etwa 12 pCt. der Theorie erreichte. Reichlicher enthält man sie unter geringer Modification des Tiemann'schen Verfahrens wie folgt:

100 g Benzaldehydcyanhydrin werden mit 200 ccm alkoholischem Ammoniak (8-procentig) in einer verschlossenen Flasche im Wasserbade innerhalb einer Stunde auf 80–90° erwärmt und dann abgekühlt, die braune Lösung mit 80 ccm ca. 12-procentiger Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann im Vacuum verdunstet und mit 400 ccm 12-procentiger Salzsäure 4 Stunden am Rückflusskühler weiter gekocht.

Nach dem Erkalten giesst man die Lösung vom Harz ab und dampft sie auf dem Wasserbade auf ein geringes Volumen ein. Danach gibt man vorsichtig verdünntes Ammoniak bis zur eben neutralen Reaction hinzu, wobei die Amidophenylessigsäure ausfällt. Zur Reinigung wird sie in Ammoniak gelöst, der dunklen Lösung etwas Bleiacetat zugesetzt und dieselbe mit Schwefelwasserstoff entbleit. Nachdem das entstandene Ammoniumsulfid durch Kochen verjagt ist, wird die Lösung mit Essigsäure neutralisirt, wobei die reine Amidosäure in einer Ausbeute von 40 pCt. ausfällt.

Phtalyl-Phenylglycin, $C_8H_4O_2:N.CH(C_6H_5).CO_2H$.

10 g Amidophenylessigsäure werden mit 10 $\frac{1}{2}$ g Phtalsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stunde auf 165° erhitzt und die Schmelze in 80 ccm kochendem Benzol gelöst, aus dem das Glycin in weissen Krystallen ausfällt.

Ausbeute: 10.3 g (= 55 pCt. der Theorie).

0.2013 g Sbst.: 0.5060 g CO_2 , 0.0730 g H_2O . — 0.1237 g Sbst.: 5.4 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{16}H_{11}O_4N$. Ber. C 68.31, H 3.91, N 4.98.

Gef. » 68.55, » 4.03, » 5.02.

Die Säure ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform leicht, schwer in heissem Wasser löslich, bildet spitze, rhombische Blättchen und schmilzt bei 168°.

¹⁾ Siehe Ann. d. Chem. 220, 42.

Zur Ueberführung in den Aethylester sättigt man 10 g Phtalimidophenyllessigsäure in 25 ccm Methylalkohol bei 0° mit trockner, gasförmiger Salzsäure. Das Product wird in Wasser gegossen, die Salzsäure mit Natriumcarbonat schwach übersättigt und das Ganze ausgeäthert. Der Ester schießt aus Methylalkohol in farblosen, aus kleinen Blättchen zusammengesetzten Kugeln an. Ausbeute 7.6 g = 72 pCt. der Theorie.

0.2007 g Sbst.: 0.5070 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.1097 g Sbst.: 4.6 ccm N (18.5°, 760 mm).

C₁₇H₁₃O₄N. Ber. C 69.15, H 4.41, N 4.75.

Gef. » 68.91, » 4.47, » 4.84.

Löst sich leicht in Methylalkohol, Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform. Schwer löslich in Ligroïn. Schmp. 99°.

Phtalyl-phenylglycin-methylester und Natriummethylat.

10 g Ester werden in 30 ccm heissem, wasserfreiem Methylalkohol mit einer Lösung von 1 g Natrium in 30 ccm Methylalkohol vermischt und am Rückflusskühler eine Stunde auf dem Wasserbade gelinde gekocht, wobei sich schon nach 10 Minuten ein gelbes Natriumsalz abscheidet. Man giebt jetzt heisses Wasser zu, bis eben Lösung eintritt, versetzt mit so viel concentrirter Salmiaklösung, dass die gelbe Farbe der Lösung verschwindet und fügt dann das gleiche Volumen Wasser hinzu. Dabei fallen weisse, glänzende, rechteckige Blättchen aus. Nach dem Erkalten saugt man sie ab und trocknet sie bei 100°.

Erhalten 6.3 g 3.4-Phenyl-oxy-isocarbostryl (78 pCt. der Theorie).

0.2001 g Sbst.: 0.5525 g CO₂, 0.0832 g H₂O. — 0.2030 g Sbst.: 10.2 ccm N (17°, 776 mm).

C₁₅H₁₁O₂N. Ber. C 75.95, H 4.64, N 5.91.

Gef. » 75.32, » 4.65, » 6.00.

Die Substanz schießt aus Alkohol in glänzenden, quadratischen Blättchen an.

In Wasser sehr schwer, in Alkohol und Methylalkohol schwer, in Eisessig leichter löslich. Giebt mit fixem Alkali ein gelbes Alkalisalz, das bei genügender Concentration in Nadeln ausfällt. Im Capillarröhrchen beginnt das 3.4-Phenyl-oxyisocarbostryl schon bei ungefähr 220° zu sintern, sich dabei gelblich färbend. Bei ca. 240° fangen die äussersten Theilchen zu schmelzen an, und erst bei ungefähr 255—257° ist die gesammte Substanz zu einer klaren, braunen Flüssigkeit geschmolzen.

Als bei einem gleichen Versuche versehentlich etwas Wasser in die Natriummethylatlösung gelangt war, blieb die resultirende Flüssigkeit auf Zusatz von Salmiak klar, gab dagegen mit Salzsäure eine

Fällung von farblosen Nadelbüscheln, welche bei 159° zu sintern begannen und bei 162—163° unter Schäumen schmolzen. Die Substanz ist löslich in Ammoniak und fixem Alkali und besteht aus Amidophenyllessigphtaloylsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

0.2008 g Sbst.: 0.4720 g CO_2 , 0.0789 g H_2O . — 0.2019 g Sbst.: 8.6 ccm N (21°, 763 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 64.21, H 4.35, N 4.68.

Gef. » 64.12, » 4.39, » 4.86.

Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt geht sie unter Wasserabgabe in Phtalimidophenyllessigsäure zurück.

3.4-Phenyl-methoxy-isocarbostyryl.

5 g 3.4-Phenylmethoxyisocarbostyryl werden in 140 ccm Methylalkohol mit einer Lösung von 0.63 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol bis zur völligen Lösung gekocht. Man fügt jetzt 3 ccm Jodmethyl hinzu und kocht eine Stunde. Dabei hellt sich die Lösung auf, und es fallen Nadelbüschel aus. Die Ausbeute beträgt etwa 68 pCt. der Theorie.

0.2017 g Sbst.: 0.5623 g CO_2 , 0.0959 g H_2O . — 0.2197 g Sbst.: 10.6 ccm N (16°, 770 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 76.49, H 5.18, N 5.57.

Gef. » 76.17, » 5.32, » 5.69.

Löst sich schwer in Wasser, Methylalkohol, leichter in Eisessig, Benzol und in etwa 70 Theilen Alkohol. Unlöslich in Natronlauge. Der Körper beginnt bei ca. 235° zu sintern und ist bei 240° zu einer klaren, gelben Flüssigkeit geschmolzen.

Durch siedende Bromwasserstoffsäure geht der Körper in Phenylisocarbostyryl zurück.

3.4.1-Phenyl-methoxy-chlor-isochinolin.

8 g 3.4-Phenylmethoxyisocarbostyryl werden mit 32 ccm Phosphoroxchlorid im Rohr 4 Stunden auf 145—155° erhitzt. Der Inhalt des Rohres, eine klare, hellgelbe Flüssigkeit, giebt auf Eis gegossen eine ölige, bald erstarrende Masse, die aus wenig heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle Prismen mit beiderseitig aufgesetzten Pyramiden liefert. Ausbeute 4.3 g = 50 pCt. der Theorie.

0.1762 g Sbst.: 0.4594 g CO_2 , 0.0743 g H_2O . — 0.1828 g Sbst.: 0.0980 g AgCl. — 0.2162 g Sbst.: 10.4 ccm N (20.5°, 749 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ONCl}$. Ber. C 71.2, H 4.45, N 5.19, Cl 13.16.

Gef. » 71.12, » 4.719, » 5.41, » 13.25.

Leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, sehr schwer in Wasser, nicht unlöslich in verdünntem Alkali. Fällt aus ihrer Lösung in concentrirter Salzsäure durch Wasser wieder aus. Schmp. 103 $\frac{1}{2}$ °.

3.4-Phenyl-äthoxy-isocarbostyryl

wird analog wie der Methoxykörper (s. vorher) gewonnen. Die Ausbeute betrug 5.6 g aus 9 g Phenyloxyisocarbostyryl.

0.1803 g Sbst.: 0.5076 g CO₂, 0.0934 g H₂O. — 0.2081 g Sbst.: 10 ccm N (11°, 741 mm.)

C₁₇H₁₅O₂N. Ber. C 76.98, H 5.66, N 5.28.
Gef. » 76.80, » 5.79, » 5.59.

Meist schwach rosa gefärbte Nadelsterne, schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig und Aether, schwerer in Ligroin und Benzol löslich. Schmilzt bei 183°.

3.4.1-Phenyl-äthoxy-chlor-isochinolin

stellt man analog dem Methoxykörper aus 2 g der vorangehenden Substanz mit 8 ccm Phosphoroxychlorid durch 5-stündige Digestion bei 150—160° dar; Ausbeute 0.9 g. Die Substanz sintert bei 82° und ist bei 83¹/₄° geschmolzen.

0.1962 g Sbst.: 0.0990 g AgCl.

C₁₇H₁₄ONCl. Ber. Cl 12.50. Gef. 12.48

3.4-Phenyloxyisocarbostyryl und Phosphoroxychlorid (5 g: 25 ccm) werden 4 Stunden im Rohr auf 150—160° erhitzt, die rothe Flüssigkeit auf Eisbrei gegossen und geschüttelt, bis das anfangs zähe Product krystallinisch geworden ist. Bläst man jetzt Wasserdampf durch die Masse, so gehen sehr langsam kleine Mengen krystallinischer Flocken über, die vielleicht aus 3-Phenyl-1.4-dichlorisochinolin bestehen. (Vergl. die Bildung des entsprechenden Dichlorisochinolins Ber. 33, 986 [1900].)

Im Destillirkolben ist neben einer braunen, zähen Masse (A) eine gelbe Flüssigkeit zurückgeblieben, aus der sich langsam Flocken abscheiden; sie wird noch heiss mit verdünntem Ammoniak bis zu ganz schwacher, alkalischer Reaction versetzt, wodurch ein weisser, krystallinischer Niederschlag ausfällt, den man trocknet und aus heissem Petroläther in durchsichtigen Prismen (0.5 g) gewinnt. Sie sind 3.4.1-Phenyl-oxy-chlor-isochinolin

0.2006 g Sbst.: 0.5194 g CO₂, 0.0749 g H₂O. — 0.1984 g Sbst.: 0.1119 g AgCl.

C₁₅H₁₀ONCl. Ber. C 70.45, H 3.91, Cl 13.89.
Gef. » 70.63, » 4.18, » 13.94.

Der Körper wird von verdünntem, kaltem, fixen Alkali mit gelber Farbe aufgenommen und fällt auf Zusatz von Ammoniumchlorid wieder aus. Er löst sich in concentrirter Salzsäure, Benzol, Eisessig, Alkohol und Methylalkohol, schwer in Aether und Petroläther, sintert bei ca.

117° und schmilzt bei 119° zu einer gelben Flüssigkeit, die sich bei längerem und stärkerem Erhitzen unter Schäumen zersetzt und theilweise verflüchtigt.

Weitere Mengen desselben Körpers lassen sich aus der Masse A (4.5 g) gewinnen, wenn man sie in heisser concentrirter Salzsäure löst, die rothe Lösung mit Thierkohle schüttelt, filtrirt und mit einer zur Neutralisation unzureichenden Menge Ammoniak versetzt, den zähen Niederschlag durch Natronlauge löst und die Lösung mit Salmiak fällt. — Meine Versuche, das Halogen dieser Base durch Erhitzen mit holzgeistigem Natriummethylat bei 100° gegen Methoxyl auszutauschen, blieben erfolglos.

Behufs Methylierung wurden 0.5 g 3.4.1-Phenylchlorisochinolin in einer Lösung von 0.08 g Na in 5 ccm Methylalkohol aufgenommen und mit 1½ ccm Jodmethyl eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gelinde gekocht. Beim Erkalten fallen Krystalle vom Schmp. 103½° aus. Der Körper ist mit 3.4.1-Phenyl-methoxy-chlor-isochinolin (s. oben) identisch.

0.1983 g Sbst.: 0.1067 g AgCl.

$C_{16}H_{12}ONCl$. Ber. Cl 13.16. Gef. Cl 13.30.

Durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 190° geht 3.4-Phenylisocarbostyryl in Phenylisocarbostyryl vom Schmp. 196° über.

II. Abkömmlinge des 3.4-Aethyl-oxy-isocarbostyryls.

Zur Darstellung des in der Ueberschrift genannten Körpers (nach S. Gabriel und J. Colman¹⁾) wurden 6.6 g α -Phtalimido-*n*-butter-säureester in 10 ccm Holzgeist mit 1.2 g Natrium in 40 ccm Holzgeist in einem verschlossenen Fläschchen 3 Stunden auf 100° erhitzt. Das gelatinöse Product versetzte man mit Wasser bis zur Lösung und fügte concentrirte Salmiaklösung hinzu. Die dadurch entstandenen Nadeln wurden abgesaugt, mit wenig Holzgeist ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. (6 g.)

3.4-Aethyl-methoxy-isocarbostyryl, $C_{12}H_{13}O_2N$.

Lösungen von 2 g 3.4-Aethylisocarbostyryl in 4 ccm Methylalkohol und 0.23 g Natrium in 8 ccm Methylalkohol werden vermischt, mit 1 ccm Jodmethyl versetzt und 2 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Beim Erkalten fallen glasglänzende Nadeln des Methoxykörpers aus, die sich zu sternförmigen Büscheln gruppieren. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol beträgt die Ausbeute 0.5 g.

¹⁾ Diese Berichte 33, 994 [1900].

0.1407 g Sbst.: 0.3644 g CO₂, 0.0810 g H₂O.

C₁₂H₁₃O₂N. Ber. C 70.93, H 6.40.

Gef. » 70.65, » 6.44.

Leicht löslich in Methylalkohol und Aceton, etwas schwerer in Alkohol. Die Krystalle sintern bei 158—159° und schmelzen bei 160—160¹/₂°.

3.4.1-Aethyl-methoxy-chlor-isochinolin, C₁₂H₁₂ONCl.

5 g 3.4-Aethylmethoxyisocarbostyryl werden mit 20 ccm Phosphoroxchlorid im geschlossenen Rohr 1¹/₂ Stunde auf 100° erhitzt. Die hellbraune Flüssigkeit giebt, auf Eis gegossen, eine röthliche, bald krystallinisch erstarrende Masse, die aus wenig heissem Alkohol in farblosen sechseitigen Blättchen anschießt.

0.2345 g Sbst.: 0.5567 g CO₂, 0.1147 g H₂O. — 0.2115 g Sbst.: 0.1302 g Ag Cl.

C₁₂H₁₂ONCl. Ber. C 65.01, H 5.42, Cl 16.03.

Gef. » 64.76, » 5.47, » 16.16.

Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aether, Ligroin, Eisessig, Aceton. Unlöslich in kaltem Wasser und kaltem, fixem Alkali. Schmp. 55.5°.

3.4.1-Aethyl-oxy-chlor-isochinolin, C₁₁H₁₀ONCl.

3 g 3.4-Aethylxyisocarbostyryl und 15 ccm Phosphoroxchlorid werden im Rohr zuerst eine Stunde auf 120°, dann ¹/₂ Stunde auf ca. 155° erhitzt. Den Inhalt des Rohres, eine dunkelbraune Flüssigkeit, giesst man auf Eisstücke. Die anfangs braune, zähe ausgeschiedene Masse wird nach einiger Zeit krystallinisch. Man leitet darauf so lange Wasserdampf hindurch, bis im Destillat keine farblosen, krystallinischen, chlorhaltigen Flocken mehr erscheinen (ca. 1¹/₂ Stunde); für eine Analyse reichte ihre Menge nicht aus: vielleicht liegt in ihr 3.4.1-Aethyl-dichlor-isochinolin vor. Die im Destillirkolben neben schwarzem Harz verbliebene gelbe Lösung wird auf dem Wasserbade concentrirt.

Hierauf giebt man etwas Wasser zu und nach dem Erkalten verdünntes Ammoniak bis zu schwach alkalischer Reaction; dabei scheidet sich eine braune, zähe Masse ab, die, einige Zeit mit der Mutterlauge gekocht, krystallinisch und beim Erkalten steinhart wird. Nach dem Trocknen und Pulvern schießt sie aus heissem Petroläther in rosafarbenen, quadratischen Säulen an, die zu unregelmässigen Büscheln verwachsen sind.

0.1605 g Sbst.: 0.3753 g CO₂, 0.0733 g H₂O. — 0.1931 g Sbst.: 0.1315 g Ag Cl.

C₁₁H₁₀ONCl. Ber. C 63.61, H 4.82, Cl 17.11.

Gef. » 63.78, » 5.11, » 16.84.

Leicht löslich in kaltem Aether, heissem Eisessig, Benzol und Alkohol, schwer löslich in Petroläther. Mit verdünnter kalter Natronlauge giebt die Substanz eine gelbe Lösung und fällt daraus auf Zusatz von Salmiak wieder aus; sie sintert von 123° an, beginnt bei 124° sich zu verflüssigen und ist bei 125 1/4° zu einer klaren, rothbraunen Flüssigkeit geschmolzen.

Die Substanz giebt, wie erwartet, beim Digeriren mit methylalkoholischem Natriummethylat das vorbeschriebene 3.4.1-Aethylmethoxy-chlor-isochinolin vom Schmp. 55.5°.

III. 3.4-Isopropyl-oxy-isocarbostyryl.

α -Phtalimido-isovaleriansäureäthylester,



Man erhitzt 86 g α -bromisovaleriansaures Aethyl und 110 g Phtalimidkalium im Kolben mit Luftkühlrohr 6 Stunden auf 170—180°. Aus dem entstandenen braunen Syrup wird der unveränderte Ester mit Wasserdampf abgeblasen. Nach dem Erkalten entfernt man durch verdünnte Natronlauge Phtalimid und schüttelt mit Aether aus. Letzterer wird abgedampft und der Rückstand fractionirt, wobei man 26 g Substanz vom Sdp. 332—337° bei 762 mm Barometerstand gewinnt. Sie wurde zur Analyse nochmals und zwar im Vacuum destillirt und ging unter 36.6 mm Druck bei ungefähr 211° als hellgelbe Flüssigkeit über. Sie mischt sich leicht mit Alkohol, Methylalkohol und Aether.

0.1980 g Sbst.: 0.4738 g CO₂, 0.1104 g H₂O. — 0.2013 g Sbst.: 8.2 ccm N (18.5°, 770.5 mm).

C₁₅H₁₇O₄N. Ber. C 65.45, H 6.18, N 5.09.

Gef. » 65.28, » 6.24, » 4.76.

10 g des Esters in 5 ccm Methylalkohol vermischt man mit einer Lösung von 2 g Natrium in 40 ccm Methylalkohol und digerirt das Gemisch in einem Fläschchen mit verschnürtem Gummistopfen 4 Stunden auf 100°. Der Inhalt ist beim Erkalten braun und gelatinös. Man filtrirt, wenn nöthig, und giebt zu dem Filtrat 1 ccm concentrirte Salmiaklösung. Erst nach längerer Zeit und Reiben mit dem Glasstab fallen farblose Tetraëder mit abgestumpften Ecken aus. Nach Zusatz von noch 10 ccm concentrirter Salmiaklösung bleibt das Gemisch einen Tag stehen, da sich die Krystalle sehr langsam vermehren. Man filtrirt sie ab, wäscht sie mit Wasser aus und trocknet sie darauf im Vacuumexsiccator über concentrirter Schwefelsäure. Die Analyse stimmt auf das erwartete 3.4-Isopropyl-oxy-isocarbostyryl.

0.1526 g Sbst.: 0.3958 g CO₂, 0.0905 g H₂O.

C₁₂H₁₃O₂N. Ber. C 70.93, H 6.40.

Gef. » 70.75, » 6.64.

Es ist leicht löslich in Eisessig und heissem Alkohol, schwerer in Aether. Löst sich in kalter, verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe und ist daraus durch Salmiak oder Salzsäure fällbar.

Die Substanz beginnt bei ca. 15^{10} zu sintern. Bei ca. 198° fangen die äusseren Theilchen an, flüssig zu werden, und bei ca. 207° ist alles zu einer rothbraunen Flüssigkeit geschmolzen.

IV. 3.4-Isobutyl-oxy-isocarbostyryl.

α -Phtalimido-isocaprone-säure, $C_8H_4O_2:N.ClH(CO_2H).C_4H_9$.

4.4 g inactives Leucin, welches ich der Güte des Hrn. Geheimraths Prof. Dr. Emil Fischer verdankte, wurden mit 5 g Phtalsäureanhydrid eine halbe Stunde auf 165° erhitzt.

Es entsteht eine ziemlich klare Flüssigkeit, die beim Erkalten zäh wird. Noch heiss löst man das Product in Aether und filtrirt. Das heisse Filtrat wird mit heissem Lignoïn versetzt und gekühlt. Nach einiger Zeit fallen langsam rhombische Blättchen aus. Sie schmelzen bei $141\frac{1}{2}$ — 142° . Ausbeute 6.75 g, d. h. 77 pCt. der Theorie. Die Veresterung zum Methylester geschieht in üblicher Weise mittels Holzgeist und Salzsäure. Der Methylester, $C_{15}H_{17}NO_4$, ergab bei der Analyse:

0.2222 g Sbst.: 9.9 ccm N (25° , 756.5 mm).

$C_{15}H_{17}O_4N$. Ber. N 5.09. Gef. N 4.97.

Er löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, Aether, etwas schwerer in Petroläther, erstarrt langsam zu Krystallen und schmilzt bei 65.5 — 66° .

Durch 3-stündige Digestion von 3.3 g Ester in 5 ccm Methylalkohol mit 0.6 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol in einem verschlossenen Fläschchen bei 100° erhält man eine braune, zähe Masse. Man löst sie im ungefähr gleichen Volumen kalten Wassers und fällt die gelbgrüne Lösung mit Salmiak. Der Niederschlag (1.3 g) krystallisirt aus viel heissem Wasser in glasglänzenden, verästelten Nadeln.

Das so gewonnene 3.4-Isobutyl-oxy-isocarbostyryl löst sich in kalter, verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe und wird daraus durch Salzsäure oder Ammoniumchlorid wieder abgeschieden. Löst sich leicht in kaltem Alkohol und schwer in Wasser.

Bei 100° verwandelt sich die Substanz allmählich in eine braune, syrupöse Masse und wurde deshalb für die Analyse über Schwefelsäure getrocknet. Sie beginnt bei 150° zu sintern, bei 171° sich zu

verflüssigen und ist bei 173° zu einer völlig klaren, rothbraunen Flüssigkeit geschmolzen.

0.1839 g Sbst.: 0.4837 g CO_2 , 0.1121 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 71.89, H 6.91.

Gef. » 71.75, » 6.82.

262. F. Giesel: Ueber den Emanationskörper¹⁾ (Emanium).

(Eingegangen am 23. April 1904.)

Die Untersuchung des Funkeenspectrums des Emanationskörpers, welche die HH. Runge und Precht freundlichst ausgeführt haben, hat bestätigt, dass die Substanz wesentlich aus Lanthan neben wenig Cer besteht. Thorium, Baryum, Radium waren nicht vorhanden. Neue Linien konnten nicht beobachtet werden, indessen lässt sich darüber vorläufig in Anbetracht der enormen Anzahl von Linien Zuverlässiges nicht sagen.

Das entwässerte Chlorid oder Bromid (weniger das Sulfat), die selbst phosphoresciren, zeigen ein discontinuirliches Phosphorescenzspectrum, bestehend aus 3 Linien, etwa vom Roth bis Blaugrün, in ungefähr gleichen Abständen. Die Lagebestimmung der Linien ist durch die Lichtschwäche sehr erschwert; es soll aber die Bestimmung auf photographischem Wege versucht werden, um zu sehen, ob das Spectrum einer neuen Edelerde vorliegt²⁾

Folgendes hat sich bezüglich der Eigenschaften des »Emanationskörpers« während der weiteren einjährigen Beobachtungszeit ergeben.

Gläser, in welchen die Substanz einige Monate aufbewahrt wurde, hatten sich, soweit dieselben angefüllt waren, violett gefärbt. Papier wird braun und zerfällt.

Vor allem habe ich mich überzeugt, dass die Activität der festen Salze absolut keine Aenderung mehr erfährt, sobald das Maximum erreicht ist, was nach etwa 1 Monat nach Abscheidung aus der Lösung eintritt. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich, wie ich sie beim

¹⁾ Diese Berichte 36, 342 [1903].

²⁾ Anmerkung: Beim selbstleuchtenden, in Glasröhren unter gewöhnlichem Druck mit Luft oder Wasserstoff eingeschmolzenen Radiumbromid, habe ich nie ein discontinuirliches Spectrum beobachten können. Das in Wasserstoffatmosphäre befindliche Radiumbromid färbt sich nicht braun wie in Luft, sondern blauschwarz. Die glänzende Eigenphosphorescenz kann hier durch kurzes Erhitzen (unter Entfärbung) beliebig oft ohne Schwächung wieder hergestellt werden, wohl weil sich das veränderte Bromid voll regeneriren kann. Siehe diese Berichte 35, 3609 [1902].