

Das Diphenylketen addirt ferner Brom, Schwefelwasserstoff, Natriummalonester; doch entsteht im letzteren Falle nach vorläufigen Untersuchungen nicht der eigentlich zu erwartende Ketodicarbonester. Keine Anlagerung trat mit Jod und Phenol ein.

Versuche mit Phenylketen.

Phenyl-chlor-essigsäurechlorid¹⁾ wurde mit Zinkspähnen in ätherischer Lösung behandelt; es trat in analoger Weise wie bei dem Diphenylketen eine heftige Reaction unter Braunfärbung ein. Das Phenylketen wurde bis jetzt nicht isolirt; seine Existenz konnte aber durch die Bildung von Phenyl-essigsäure bei Zusatz von Wasser nachgewiesen werden. Aus Petroläther krystallisirt die Säure in schönen Blättchen. Schmp. 75 – 76°.

Äquivalentgewicht:

C.1325 g Säure: 7.6 ccm Ba(OH)₂, Factor 0.1265.

C₈H₈O₂. Ber. 136. Gef. 138.

Ich werde versuchen, noch weitere Repräsentanten dieser Körperklasse darzustellen, ferner werde ich ihre Reactionen noch näher studiren.

299. H. Decker und Otto Koch: Ueber Papaveriniumbasen. III.

(Eingegangen am 13. April 1905.)

Die durch die oxydirende Spaltung der Isopapaveriniumbasen neben dem Veratrylaldehyd gewonnenen stickstoffhaltigen Basen sind als am Stickstoff alkylierte Dimethoxyisochinolone angesprochen worden^{2) 3)}. Diese Auffassung stützt sich lediglich auf die Formel der Isopapaverinbasen und auf die Analogie der in Rede stehenden Verbindungen in ihren Eigenschaften mit dem früher von dem Einen von uns dargestellten Methylisochinolon. Ein stricter Beweis für die Richtigkeit der gebrauchten Formeln stand noch aus. Unterdessen ist von Pschorr aus dem Methylmethoxyisochinolon das Benzylmethoxyisochinolon gewonnen worden, das sich vom Papaverin nur durch den Mindergehalt von zwei Methoxygruppen unterscheidet; weitere synthetische Versuche in dieser Richtung erscheinen nicht aussichtslos. Wir hielten es deshalb für geboten, die Richtigkeit der

¹⁾ Dargestellt nach der Vorschrift von Bischoff und Walden, Ann. d. Chem. 279, 122.

²⁾ Diese Berichte 37, 520 [1904]. ³⁾ Diese Berichte 37, 3397 [1904].

aufgestellten Formeln durch die Darstellung der Isochinolone aus dem Dimethoxyisochinolin nach der oft benutzten Methode des Einen von uns zu beweisen.

Jodmethyl vereinigt sich leicht bei 100° mit dem nach Goldschmidt's Verfahren¹⁾ dargestellten Dimethoxyisochinolin und liefert ein dunkelgelb gefärbtes, krystallinisches Jodmethylat, das man bequemer unter Zuhilfenahme von Dimethylsulfat darstellen kann. Beim Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Alkohol oder Wasser nimmt das quartäre Salz ein Mol. Wasser auf und zeigt nun eine hellgraue Farbe.

0.1188 g der wasserhaltigen Subst., auf 100° 5 Stdn. erhitzt, verlieren 0.0063 g H₂O.

$C_{12}H_{14}O_2NJ + H_2O$. Ber. H₂O 5.16. Gef. H₂O 5.34.

0.1125 g Subst.: 0.1766 g CO₂, 0.0419 g H₂O.

$C_{12}H_{14}O_2NJ$. Ber. C 43.50, H 4.23.

Gef. » 42.81, » 4.17.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 236—237°.

Das Dimethoxyisochinolinmethylumpikrat, das aus der alkoholischen Lösung der quartären Salze mit Pikrinsäure ausfällt, krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, gelben Nadelchen vom Schmp. 209°. Wie es sich zeigte, ist es ziemlich explosiv.

Die Lösung eines quartären Dimethoxyisochinolinmethylumsalzes wird mit einem Ueberschuss von Ferricyankalium versetzt, schwach und nach 12 Stunden stark alkalisch gemacht; es scheidet sich nun das Dimethoxy-N-methylisochinolon in Flocken aus. Mit Aether extrahirt und mit Salzsäure behandelt, liefert es das früher beschriebene charakteristische Chlorhydrat vom Schmp. 185—186°²⁾.

0.0914 g Subst. des 8 Tage im Exsiccator getrockneten Salzes gaben: 0.1666 g CO₂, 0.0503 g H₂O.

$C_{12}H_{18}O_5NCl$. Ber. C 49.38, H 6.22.

Gef. » 49.71, » 6.16.

Die Ausbeute ist gut.

Um das N-Benzyl-dimethoxyisochinolon auf gleichem Wege zu gewinnen, erhitzen wir das Dimethoxyisochinolin mit Benzylchlorid 6 Stunden im Rohr auf 100°. Das krystallinische, gelbe Additionsproduct wurde nicht weiter untersucht, sondern gelöst und gleich mit Ferricyankalium alkalisch oxydirt. Es entsteht sofort in der Kälte ein krystallinischer Niederschlag, der aus Alkohol die schönen Nadeln des gesuchten Körpers vom Schmp. 165° giebt. In jeder Hinsicht stimmten sie mit dem früher aus dem Benzylisopapaverin gewonnenen Präparat überein³⁾.

¹⁾ Monatsb. für Chem. 7, 493.

²⁾ Diese Berichte 37, 3402 [1904].

³⁾ Diese Berichte 37, 530 [1904].

0.1068 g Sbst.: 0.2877 g CO₂, 0.0563 g H₂O.

C₁₈H₁₇O₃N. Ber. C 73.22, H 5.76.

Gef. » 73.47, » 5.89.

Die Ausbeuten sind befriedigend.

Im Anschluss an die früheren Versuche, aus Veratrylchlorid nach der Grignard'schen Reaction mit Dimethoxyisochinolon quartäre Salze des Papaverins darzustellen, haben wir auch das Piperonylchlorid in dieser Richtung untersucht. Hier scheiterte die Synthese gleichfalls an dem Umstande, dass das Piperonylchlorid nicht mit Magnesium in der gewünschten Weise in Reaction zu bringen ist. Es seien einige bei dieser Gelegenheit gemachte Erfahrungen mitgetheilt.

Piperonylalkohol lässt sich viel schneller und bequemer nach der Methode von Cannizzaro, als nach den in der Literatur enthaltenen Angaben, durch kurzes Erwärmen von Piperonal mit alkoholischem Alkali, erhalten. Zugleich entsteht die entsprechende Menge Piperonylsäure vom Schmp. 219°. Man verfährt genau wie beim Veratrylaldehyd angegeben ist und erhält direct feine, weisse Nadeln des Alkohols vom Schmp. 51°.

Piperonylchlorid: $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{CH}_2\text{Cl}$. 1 g Piperonyl-

alkohol wird in 6 ccm Benzol gelöst und bei 0° Salzsäure eingeleitet. Sofort beobachtet man eine Ausscheidung von Wassertropfen. Man setzt nun 5 ccm reinen Aether zu, trocknet 24 Stunden mit Chlorcalcium, filtrirt, setzt 5 ccm Petroläther hinzu und bringt die Lösung durch Darüberleiten von trockner Luft zum Krystallisiren. Es scheiden sich feine, weisse Nadeln vom Schmp. 23° aus.

0.3153 g Sbst.: 0.6516 g CO₂, 0.1199 g H₂O.

C₈H₇O₂Cl. Ber. C 56.47, H 4.11.

Gef. » 56.37, » 4.25.

Das so gewonnene reine Chlorid löst das Magnesiumpulver weder in Aether noch in Anisol bei stundenlangem Kochen auf.

Genf, Universitätslaboratorium.