

geringen Löslichkeit der Sulfide (1 : 450 beim P_2S_5 ; 1 : 3500 beim P_4S_7) ein Gemisch von der ungefähren mittleren Zusammensetzung PS_2 zurück. Darum sagt Seidel von den neu gefundenen Krystallen des » PS_2 «, sie seien bald hell (P_4S_7 !), bald stärker gelb (P_2S_5 !) gefärbt. Die Mischung muß, wie er es angab, zum größten Teil bei ca. 250° schmelzen. — Nimmt man das Umkrystallisieren oft genug vor, so erhält man schließlich P_4S_7 ; deshalb beobachtete Ramme, der es sechsmal wiederholte, ein allmähliches Ansteigen des Schmelzpunktes von ca. 250° bis auf ca. 300° (den Schmelzpunkt des P_4S_7). Zur Dampfdichtebestimmung hat Ramme wohl, wie nach ihm Helff, das nicht umkrystallisierte Produkt benutzt und darum ein Molekulargewicht zwischen denjenigen des P_4S_7 und des P_2S_5 gefunden¹⁾, so daß er daraus die Formel P_3S_6 ableiten konnte. Mai, der sein Material durch fraktionierte Destillation reinigte, erhielt auf P_4S_7 stimmende Werte.

Nun ist auch verständlich, daß Seidel, Rebs, Mai und v. Recklinghausen bei ihren Analysen des Phosphordisulfids häufig zu so wenig befriedigenden Zahlen kamen.

Alles stimmt also dahin zusammen, daß die früher für PS_2 (P_3S_6) gehaltenen Substanzen stets Gemenge von P_4S_7 und P_2S_5 waren.

305. Herman Decker und Walter Kropp: Über eine neue Synthese von Dihydro-isochinolin-Derivaten.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Mai 1909, mitget. in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

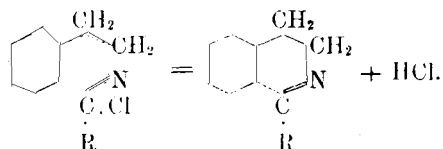
A. Bischler und B. Napieralski²⁾ haben gezeigt, daß die Acylderivate des ω -Phenyläthylamins unter dem Einfluß wasserabspaltender Mittel eine Kondensation zu den in 1-Stellung substituierten 3,4-Dihydroisochinolin-Derivaten erleiden. Dieser Synthese kommt eine außerordentliche Wichtigkeit zu. Denn die durch sie zugänglichen Verbindungen stehen in nächster Beziehung zu den meisten in ihrer Konstitution aufgeklärten Opium-Alkaloiden, sowie anderen natürlichen Alkaloiden (wie Berberin, Hydrastin usw.) und wahrscheinlich auch zu vielen Alkaloiden von noch nicht festgestellter Struktur. So läßt sich auf diesem Wege ein weites Gebiet erschließen, das bisher nur

¹⁾ Doch gibt auch reines P_4S_7 bei höheren Temperaturen ähnliche Werte, da sein Dampf dann zerfällt (vergl. diese Berichte 41, 369 [1908]).

²⁾ Diese Berichte 26, 1903 [1893].

durch das Studium der aus dem Pflanzenreich stammenden Alkaloide und ihrer Abbauprodukte bekannt war.

Indessen verläuft die Synthese von Bischler und Napieralski erst bei höherer Temperatur und scheint in einigen besonders interessanten und einfachen Fällen zu versagen. Die genannten Autoren stellten bereits Versuche an, zu den gleichen Derivaten auf andere Weise — nämlich durch innere Salzsäure-Abspaltung aus den entsprechenden Imidchloriden — im Sinne folgender Formel zu gelangen:



Nach ihren eigenen Angaben¹⁾ sind diese Versuche vollkommen resultatlos verlaufen. Wir haben nun gefunden, daß die durch die voranstehenden Formelbilder veranschaulichte Synthese dennoch durchaus glatt und unter 100° verläuft, wenn man als Kondensationsmittel Aluminiumchlorid verwendet.

Experimenteller Teil.

1-Phenyl-3.4-dihydro-isochinolin.

5 g Benzoylphenyläthylamin, die man gepulvert und gut getrocknet hat, werden mit 5.5 g zerriebenem Phosphorpentachlorid, vor Feuchtigkeit geschützt, auf dem Wasserbade erwärmt. Es tritt unter Verflüssigung der Masse Reaktion ein, und schließlich ist eine leicht gelbgefärbte Flüssigkeit vorhanden. Man entfernt das Phosphoroxychlorid vorsichtig im Vakuum (15 mm). Der Rückstand enthält das kristallisierende Imidchlorid, zu dem man Ligroin und dann 3 g frisch sublimiertes, fein zerriebenes Aluminiumchlorid gibt. Beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade (5—6 Stunden), unter Abschluß von Feuchtigkeit, scheidet sich ein Öl ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand zunächst mit Eiswasser zersetzt. Später erwärmt man ein wenig mit verdünnter Salzsäure und filtriert von einem Niederschlage (der aus Benzoylphenyläthylamin besteht) ab. Man achte darauf, daß nichts von dem ziemlich schwer löslichen Chlorhydrat darin zurückbleibt. Das Filtrat macht man stark alkalisch und äthert aus. Nach dem Trocknen mit gegläubtem Natriumsulfat dampft man den Äther ab und behält ein schwach gefärbtes Öl zurück, das schon ziemlich rein ist. Denu bei 23 mm

¹⁾ loc. cit.

Druck ging es bei 194—196° (korr.) fast ohne Rückstand zu hinterlassen über und gab dann bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1330 g Sbst.: 0.4226 g CO₂, 0.0777 g H₂O. — 0.1865 g Sbst.: 10.6 ccm N (18°, 770 mm).

C₁₅H₁₃N (207.14). Ber. C 86.89, H 6.34, N 6.76.

Gef. » 86.66, » 6.53, » 6.67.

Die Ausbeute ist recht befriedigend. In einem Präparate bildeten sich nach einiger Zeit Krystalle.

Platinchloridsalz des 1-Phenyl-3.4-dihydroisochinolins.

Es wurde in wäßriger Lösung aus der Base mit verdünnter Salzsäure und Platinchlorid erhalten. Dabei fällt das Salz sofort aus, und zwar zuerst hellfarbig; es wird aber bald orange und schön krystallinisch. Bereits Bischler und Napieralski haben es beschrieben. Sie geben den Schmelzpunkt zu 194—195° an. Wir fanden, daß es sich beim raschen Erhitzen gegen 230—233° (korr.) zersetzt. Bei 100° verlor die Substanz nicht an Gewicht.

0.2160 g Sbst.: 0.3479 g CO₂, 0.0668 g H₂O.

C₂₀H₂₅N₂Cl₆Pt (823.75). Ber. C 43.72, H 3.40.

Gef. » 43.92, » 3.46.

Das Salz ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich. Es löst sich in konzentrierter Salzsäure beim Erwärmen.

Pikrat des 1-Phenyl-3.4-dihydroisochinolins.

Man erhält das Pikrat beim Zufügen einer ätherischen Pikrinsäurelösung zu der ätherischen Lösung der Base als schönen, gelben, krystallinischen Niederschlag. Die Krystalle bestehen aus rhombisch abgeschnittenen, platten Nadeln. Für die Analyse wurde die Substanz in Chloroform gelöst und mit Äther gefällt.

0.1149 g Sbst.: 0.2425 g CO₂, 0.0391 g H₂O. — 0.1057 g Sbst.: 11.6 ccm N (15°, 759 mm).

C₁₅H₁₃N.C₆H₃N₃O₇ (436.2). Ber. C 57.77, H 3.79, N 12.85.

Gef. » 57.56, » 3.80, » 12.85.

Die Substanz wird schon in der Kälte von Chloroform aufgenommen. In Alkohol, Benzol und Aceton ist sie besonders in der Wärme leicht löslich. In viel heißem Wasser löst sie sich gleichfalls. Äther fällt aus der Chloroformlösung das Pikrat in schönen, langgestreckten Blättchen. Die Substanz schmilzt bei 175° (korr.) zu einer gelbbraunen Flüssigkeit.

Phenylacetyl- ω -phenyläthylamin.

C₆H₅.CH₂.CO.NH.CH₂.CH₂.C₆H₅.

Aus 10 g ω -Phenyläthylamin erhielten wir 19.1 g (96% der Theorie) umkrystallisiertes Phenylacetyl-phenyläthylamin. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol. Schwerlöslich in Äther, besonders in Ligroin. Sie schmilzt auf siedendem Wasser zu einem Öl zusammen. Sie läßt sich aus

verdünntem Alkohol umkrystallisieren und wird daraus in Platten vom Schmp. 94—95° erhalten.

Für die Analyse wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Konstanz getrocknet.

0.1604 g Sbst.: 0.4713 g CO₂, 0.1030 g H₂O. — 0.1851 g Sbst.: 9.4 cem N (18°, 767 mm).

C₁₆H₁₇ON (239.18) Ber. C 80.28, H 7.18, N 5.86.

Gef. » 80.14, » 7.18, » 5.93.

Pikrat des *ω*-Phenyläthylamins.

Es wird durch Vermischen der benzolischen Lösungen von Amin und Pikrinsäure dargestellt und krystallisiert in schönen Tafeln.

In Alkohol und Essigester ist es leicht löslich, schwer in Benzol, Chloroform und Äther. In Wasser löst es sich besonders in der Wärme. Beim Erkalten krystallisiert es daraus aus.

Für die Analyse wurde in nicht zu viel Essigester gelöst und mit Äther gefällt.

0.1579 g Sbst.: 21.8 cem N (17°, 760 mm).

C₈H₁₁N.C₆H₃N₃O₇ (350.18). Ber. N 16.01. Gef. N 16.06.

Die Substanz schmilzt bei 171° (korr.)¹⁾.

306. Wl. Ipatiew und W. Werchowsky: Über das Verdrängen der Metalle aus wäßrigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken.

(Eingegangen am 15. Mai 1901.)

Sehr wenig experimentell bearbeitet, aber zugleich auch von großer theoretischer Bedeutung ist die Frage über den Gleichgewichtszustand zwischen Wasserstoff und Metallen in der Reaktion nach dem folgenden Typus:



Gemäß dem Charakter des Metalls kann man diese Reaktion experimentell nach zwei verschiedenen Methoden untersuchen. Wenn das Metall mit Säuren keinen Wasserstoff entwickelt, kann die Reaktion nur derart untersucht werden, daß man die Lösung des Metallsalzes mit Wasserstoff in Berührung bringt, wobei letzterer über der Lösung unter einem gewissen Druck sein wird. Wenn das Metall dagegen aus der Säure Wasserstoff entwickelt, kann die Reaktion auch auf eine andere Weise untersucht werden, indem wir nämlich das Metall auf die Säure in einem geschlossenen Gefäß einwirken

¹⁾ Vergl. auch Michaelis, diese Berichte **26**, 2167 [1893].