

$C_{21}H_{20}N_2O \cdot C_6H_5N_3O_7$. Ber. C 59.45, H 4.22, N 12.84.

Gef. » 59.96, » 4.60, » 12.91.

Auch mit 1 Mol. Phenyl-*iso*-cyanat gibt die Base eine Verbindung, wenn man ihre benzolische Lösung mit einer ebensolchen des gleichen Gewichts (also eines großen Überschusses) von Isocyanat vermischt. Dann entsteht eine sich rasch vermehrende Ausscheidung von blaßgelblichen Aggregaten feiner Nadelchen, die abgesaugt und einmal aus Äthyl-, einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert, weiße Rosetten und Krusten bildet, die bei 188° unter Zersetzung schmelzen.

0.1881 g Sbst.: 0.5310 g CO₂, 0.1083 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 12.77 ccm N (23°, 762.3 mm).

$C_{21}H_{20}N_2O, C_7H_5NO$. Ber. C 77.24, H 5.75, N 9.65.

Gef. » 77.08, » 6.34, » 9.27.

Versuche, die Base zu acetylieren oder zu methylieren, schlugen fehl; ebenso blieb Hydroxylamin ohne jede Einwirkung.

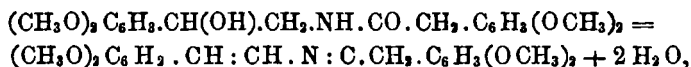
Während das isomere Chinononimid durch Einwirkung von nascentem Wasserstoff leicht entfärbt, dann aber durch den Sauerstoff der Luft alsbald wieder regeneriert wird, verschwindet die gelbe Farbe einer alkoholischen Lösung der Phenoxazinbase erst nach längerem Kochen mit Zink oder Zinn und Säure, ist dann aber durch Oxydation nicht wieder herstellbar. Es tritt also völlige Zersetzung der Base ein, als deren Endprodukt in allen Fällen *p*-Toluidin auftrat, während es trotz zahlreicher Versuche nicht gelang, ein Zwischenprodukt der Reduktion in wesentlicher Menge zu fassen.

Charlottenburg, Laboratorium für organische Chemie der Königl. Technischen Hochschule.

380. Amé Pictet und Alfons Gams: Über eine neue Methode zur synthetischen Darstellung der Isochinolinbasen.

(Eingegangen am 30. Juli 1910.)

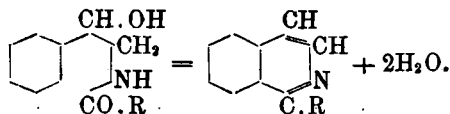
Im Anschluß an unsere Synthese des Papaverins¹⁾, welche, der Hauptreaktion nach, auf dem Anhydrieren des Homoveratryl-homoveratrylamins (tetramethoxylierten Phenacetyl-amino-methyl-phenylcarbinols) mittels Phosphorpentoxyd gemäß folgender Gleichung beruht:



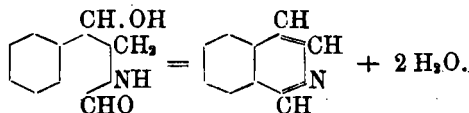
¹⁾ Diese Berichte 42, 2943 [1909].

haben wir weitere acylierte Aminocarinole der allgemeinen Formel
 $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot R$

derselben Behandlung unterworfen. In allen von uns untersuchten Fällen ($R = \text{Methyl, Phenyl und Benzyl}$) fanden wir, daß die Kondensation mit Leichtigkeit in demselben Sinne vor sich geht, woraus sich eine bequeme und ziemlich ausgiebige Darstellungsmethode der in Stellung 1 substituierten Isochinoline ergibt:



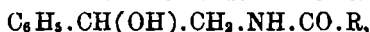
Gegen unsere Erwartung stellte es sich weiter heraus, daß auch das Formylderivat des Aminomethyl-phenyl-carbinols in derselben Weise, und ohne irgend welche Abspaltung von Kohlenoxyd reagiert und mit befriedigender Ausbeute das Isochinolin selbst liefert:



Dies dürfte wohl zurzeit das einfachste Verfahren zur synthetischen Gewinnung dieser Base sein.

Zur Darstellung der Acylaminomethyl-phenyl-carbinole sind wir vom Acetophenon ausgegangen. Dasselbe wird nach der Vorschrift von Claisen und Manasse¹⁾ in sein ω -Isonitrosoderivat, und dieses mittels Zinnchlorür und Salzsäure nach Rupe²⁾ in das ω -Amino-acetophenon-chlorhydrat, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot Cl$, übergeführt. Durch Kochen dieses Salzes mit Säuren resp. Säureanhydriden, oder durch Behandlung mit Säurechloriden in Gegenwart von Alkalien, gelangt man leicht zu den entsprechenden Acylderivaten, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot R$.

Die Reduktion dieser Ketone zu den Carbinolen,

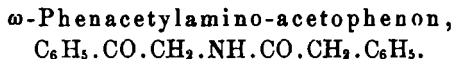


erfolgt durch Natriumamalgam in absolut-alkoholischer Lösung bei einer Temperatur von $60-70^\circ$, indem man durch Zusatz von Eisessig dafür Sorge trägt, daß die Flüssigkeit stets neutral bleibt. Nach vollendeter Reaktion wird das Produkt entweder durch Wasser gefällt oder nach Eindampfen der Lösung aus heißem Wasser umkrySTALLISIERT.

¹⁾ Diese Berichte 20, 656, 2194 [1887].

²⁾ Diese Berichte 28, 254 [1895].

Die Überführung der Carbinole in Isochinolinbasen geschieht durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd in kochender Toluol- oder Xylollösung in der bereits von Pictet und Kay¹⁾ für die Darstellung der Dihydroisochinoline angegebenen Weise. Dabei ist zu bemerken, daß die Bildung der normalen Isochinolinbasen aus den Carbinolen unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser viel leichter und glatter vor sich geht, als die Bildung der Dihydrobasen aus den acylierten Phenyläthylaminen durch Eliminierung von einem Molekül Wasser.

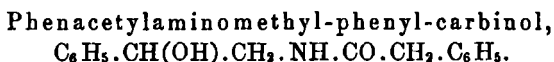


Diese Verbindung ist bereits von Robinson²⁾ durch Behandlung von ω -Aminoacetophenon-chlorhydrat mit Phenacetylchlorid und Kalilauge erhalten worden. Wir haben sie in derselben Weise dargestellt und durch Umkrystallisieren aus einem Gemische von Benzol und Petroleumäther gereinigt. Sie bildet lange, farblose Säulen vom Schmp. 101—101.5°.

0.1792 g Sbst.: 0.4970 g CO₂, 0.0975 g H₂O.

C₁₆H₁₅NO₂. Ber. C 75.89, H 5.93.

Gef. » 75.63. » 6.06.



3 g Phenacetylaminooacetophenon werden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit wenig Eisessig versetzt. Unter Erwärmen auf 60—70° auf dem Wasserbade fügt man portionenweise 25 g dreiprozentiges Natriumamalgam zu, indem man durch Zusatz von Eisessig die Lösung fortwährend neutral hält. Nach vollendeter Reduktion dampft man ein, nimmt den Rückstand in heißem Wasser auf und filtriert. Im Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Carbinol in feinen Nadeln aus, die bei 123° schmelzen. Ausbeute 1.4 g.

0.1566 g Sbst.: 0.4321 g CO₂, 0.0955 g H₂O.

C₁₆H₁₇NO₂. Ber. C 75.29, H 6.67.

Gef. » 75.25, » 6.78.

Der Körper ist in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht löslich; in Chloroform, Aceton und Essigäther löst er sich leicht, dagegen sehr schwer in Petroläther.

Vor kurzer Zeit hat Robinson (l. c.) dieselbe Reduktion des Phenacetylaminooacetophenons mittels Natriumamalgam, aber unter

¹⁾ Diese Berichte 42, 1973 [1909].

²⁾ Journ. Chem. Soc. 95, 2167 [1909]

etwas anderen Bedingungen wie wir (Anwendung einer verdünnten methylalkoholischen Lösung und Neutralisieren durch Einleiten von Kohlendioxyd) ausgeführt, und dabei einen Körper bekommen, der bei 99° schmolz und offenbar von dem von uns erhaltenen Carbinol verschieden ist. Diesen Körper versuchte Robinson durch Behandlung mit Phosphorpenoxyd in kochender Benzollösung in Benzylisochinolin überzuführen, jedoch ohne Erfolg.

1-Benzyl-isochinolin.

3 Teile Phenacetylaminomethyl-phenyl-carbinol werden in 8—10 Teilen Xylol in der Wärme gelöst, mit 15 Teilen Phosphorpenoxyd versetzt und das Gemisch am Rückflußkühler während einer Viertelstunde gekocht, wobei sich das Phosphorpenoxyd gelblich färbt und zusammenballt. Dann wird das Xylol abgossen und der halbste Rückstand vorsichtig mit Wasser behandelt, worin er sich leicht und vollständig auflöst. Beim Versetzen der Lösung mit festem Kali scheidet sich ein bräunliches Öl ab, das mit Äther extrahiert wird. Nach Abdestillieren des letzteren bleibt ein bald krystallinisch erstarrender Rückstand zurück, den man aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Benzylisochinolin bildet feine, farblose, bei 56° schmelzende Nadeln; es destilliert ohne Zersetzung etwas oberhalb 300°. Ausbeute 40% der Theorie.

0.1688 g Sbst.: 0.5421 g CO₂, 0.0916 g H₂O.

C₁₆H₁₃N. Ber. C 87.67, H 5.94.

Gef. » 87.59, » 6.03.

Die Eigenschaften der Salze stimmen mit den früheren Angaben von Pictet und Kay überein. Das Chlorhydrat krystallisiert aus seiner alkoholischen Lösung nach Zusatz von Äther in farblosen Nadeln, die bei 175° schmelzen. Das Pikrat bildet citronengelbe Prismen vom Schmp. 182—183°, das Chlorplatinat blaßrötliche Nadeln vom Schmp. 216°.

ω-Benzamino-acetophenon,

C₆H₅.CO.CH₂.NH.CO.C₆H₅.

Ist bereits von Robinson (l. c.), sowie von Gabriel¹⁾ beschrieben worden. Wie bereiteten es durch Schütteln von 3 g Aminoacetophenonchlorhydrat, in Wasser gelöst, mit 2.5 g Benzoylchlorid unter Zugabe von Natronlauge. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln, die bei 124° schmelzen.

0.1430 g Sbst.: 0.3958 g CO₂, 0.0706 g H₂O.

C₁₃H₁₃NO₂. Ber. C 75.31, H 5.44.

Gef. » 75.48, » 5.49.

¹⁾ Diese Berichte 43, 134 [1910].

Benzaminomethyl-phenyl-carbinol,
 $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Die Bildung dieses Körpers durch Reduktion des ω -Isonitroso-acetophenons mit Natriumamalgam in salzsaurer Lösung und Schütteln des Produkts mit Benzoylchlorid wurde von Kolshorn¹⁾ beobachtet. Vorteilhafter dürfte zu seiner Darstellung die von uns angewandte Methode durch Reduktion des Benzamino-acetophenons mittels Natriumamalgam in neutraler Lösung sein (0.8 g Substanz, in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, 6–8 g dreiprozentiges Amalgam). Nach vollendeter Reaktion wird die Lösung eingedampft und der Rückstand in wenig heißem Wasser aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich kleine, weiße Krystalle ab, die bei 145° schmelzen. Ausbeute 0.5 g.

0.1144 g Sbst.: 0.3121 g CO₂, 0.0662 g H₂O.

$C_{15}H_{15}NO_2$. Ber. C 74.69, H 6.22.

Gef. » 74.40, » 6.43.

1-Phenyl-isochinolin.

Seine Gewinnung aus dem Benzaminomethyl-phenyl-carbinol geschieht unter ganz denselben Bedingungen wie die des Benzylisochinolins. Man bekommt farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 93° schmelzen. Sdp. 298° (i. D.) unter 729 mm. Ausbeute 60 % der Theorie.

0.1519 g Sbst.: 0.4886 g CO₂, 0.0741 g H₂O.

$C_{15}H_{11}N$. Ber. C 87.80, H 5.37.

Gef. » 87.73, » 5.42.

Das Chlorhydrat scheidet sich aus seiner alkoholischen Lösung durch Zusatz von Äther in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 235–236° aus. Das Pikrat krystallisiert aus heißem Alkohol in hellgelben, bei 164.5° schmelzenden Nadeln. Das Platinsalz ist schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in kochendem Alkohol und krystallisiert aus letzterem in rötlichen Nadeln, die bei 242° unter Zersetzung schmelzen.

ω -Acetamino-acetophenon,
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$.

Wir stellten es her nach den Angaben von Gabriel²⁾ durch kurzes Kochen von Amino-acetophenon-chlorhydrat mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat. Durch Destillation des Produkts unter vermindertem Drucke und Umkrystallisieren aus Benzol erhält man lange Nadeln vom Schmp. 86°.

0.1916 g Sbst.: 0.4760 g CO₂, 0.1094 g H₂O.

$C_{10}H_{11}NO_2$. Ber. C 67.80, H 6.21.

Gef. » 67.75, » 6.34.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2484 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 43, 1283 [1910].

Acetaminomethyl-phenyl-carbinol,
 $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$.

2 g Keton, in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, werden unter den angegebenen Bedingungen mit 18—20 g dreiprozentigem Natriumamalgam reduziert und die Lösung mit viel Wasser versetzt. Der sekundäre Alkohol scheidet sich in weißen Flocken ab, welche, aus Benzol umkrystallisiert, sich in farblosen, bei 104° schmelzenden Nadeln verwandeln. Ausbeute 0.8 g.

0.1525 g Sbst.: 0.3746 g CO_2 , 0.1002 g H_2O .

$C_{10}H_{13}NO_2$. Ber. C 67.04, H 7.26.

Gef. » 66.99, » 7.30.

Der Körper ist in kaltem Wasser nicht, in heißem mäßig löslich. In Benzol und Chloroform löst er sich leicht und kann daraus durch Zusatz von Petroläther gefällt werden.

1-Methyl-isochinolin.

3 g Acetaminocarbinol werden in 25 ccm Xylol gelöst, mit 15 g Phosphorpentoxyd versetzt und die Lösung während einer Viertelstunde im Sieden erhalten. Die gebildete Base wird in der gewöhnlichen Weise abgeschieden und am besten durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Farbloses Öl vom Sdp. 243—245° (728 mm). Erstarrt nicht in einem Gemisch von Eis und Kochsalz.

0.2601 g Sbst.: 0.8025 g CO_2 , 0.1497 g H_2O .

$C_{10}H_9N$. Ber. C 83.92, H 6.29.

Gef. » 84.15, » 6.39.

Das Chlorhydrat bildet aus Äther-Alkohol lange, farblose Nadeln, die an der Luft zerfließen. Ihr Schmelzpunkt liegt gegen 170°.

Das Sulfat krystallisiert aus demselben Lösungsmittel in farblosen Prismen vom Schmp. 245°.

Das Pikrat bildet feine Nadeln (aus heißem Alkohol), die bei 206—208° schmelzen.

Das Dichromat ist in Wasser sehr schwer löslich. Es stellt rote Prismen dar, die sich beim Erhitzen gegen 150° zersetzen.

Das Chlorpatinat erhielten wir durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in kleinen, rotgelben Prismen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. 0.3612 g lufttrockne Sbst.: 0.0188 g Gewichtsabnahme bei 110°.

$(C_{10}H_9N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Ber. H_2O 4.92. Gef. H_2O 5.20.

Das wasserfreie Salz schmilzt bei 201.5°.

Nach diesen Eigenschaften ist es höchst wahrscheinlich, daß die beiden Methylisochinoline, die in Beilsteins Handbuch getrennt angeführt sind (Methylisochinolin von Krauss, beim Glühen von Papaverolin mit Zinkstaub erhalten, und Methylisochinolin von Pomeranz

aus Acetophenon und Amino-acetal) sowohl unter sich als mit unserer Base identisch sind.

ω -Formamino-acetophenon,
 $C_6H_5.CO.CH_2.NH.CHO.$

5 g ω -Aminoacetophenon-chlorhydrat werden in 20 g krystallisierbarer Ameisensäure gelöst und während 4 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei Chlorwasserstoff fortwährend entweicht. Dann wird die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mehrmals mit Äther extrahiert. Es bleibt dabei eine hellgelbe Masse (ca. 3 g) zurück, die der Hauptsache nach aus unverändertem Chlorhydrat besteht und zu einer neuen Operation verwendet werden kann. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterlassen durch Destillation ein bräunlichgelbes Öl, welches im Exsiccator vollständig zu Krystallen erstarrt. Dieselben werden aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert und bilden dann große, flache Prismen, die bei 70—71° schmelzen. Ausbeute 1.5 g.

0.1784 g Sbst.: 0.4327 g CO_2 , 0.0925 g H_2O .

$C_9H_9NO_2$. Ber. C 66.26, H 5.52.

Gef. > 66.15, > 5.76.

In kaltem Wasser ist der Körper unlöslich, in heißem nur mäßig löslich. Von Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform wird er leicht aufgenommen.

Formaminomethyl-phenyl-carbinol,
 $C_6H_5.CH(OH).CH_2.NH.CHO.$

1.5 g Formamino-acetophenon werden in 10 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 10—15 ccm Ameisensäure mit 15—20 g dreiprozentigem Natriumamalgam bei einer Temperatur von 60—70° reduziert. Alsdann wird die Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt, wobei sich ein rosagefärbtes Öl abscheidet, das sofort mit Äther ausgeschüttelt wird. Bei der Destillation hinterläßt die ätherische Lösung einen flüssigen Rückstand, der neben dem gebildeten Alkohol noch freie Ameisensäure enthält. Er wird über festem Kali in den Vakuumexsiccator gestellt, wobei er nach kurzer Zeit zu einer rötlichbraunen Krystallmasse erstarrt. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Wir haben sie vorläufig nicht weiter gereinigt und untersucht, sondern direkt mit Phosphorpentoxyd behandelt.

Isochinolin.

1 Teil des eben besprochenen Reduktionsprodukts wurde in ca. 8 Teilen Toluol gelöst und die Lösung mit 5 Teilen Phosphorpentoxyd in der üblichen Weise behandelt. Das vom Toluol befreite Reaktionsprodukt wurde in Wasser gelöst und mit Kalilauge im Überschuß versetzt. Das Isochinolin scheidet sich dabei als ein hellbraunes Öl ab, das mit Äther extrahiert und der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen wird. Bei 240° (730 mm) geht es als farbloses, stark lichtbrechendes Öl über und erstarrt in einer Kältemischung zu farblosen Krystallen, die bei 24—25° schmelzen.

0.1921 g Sbst.: 0.5891 g CO₂, 0.0952 g H₂O.

C₉H₇N. Ber. C 83.72, H 5.43.

Gef. » 83.64, » 5.51.

Die Ausbeute an Isochinolin war bei diesem einzigen Versuche zwar eine schwache (0.5 g aus 3 g Formamino-acetophenon), würde sich aber sicherlich durch ein besseres Studium der Reaktionen bedeutend erhöhen lassen.

Zur weiteren Identifizierung des Isochinolins wurden noch folgende Salze dargestellt:

Sulfat, farblose Prismen (aus Äther-Alkohol), Schmp. 205°.

Pikrat, hellgelbe, feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 221—222°.

Chlorplatinat, hellrotgelbe Nadeln (aus verdünnter Salzsäure), Schmp. 262° unter Zersetzung.

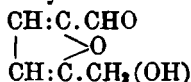
Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

381. H. Erdmann: Über ω -Oxy-symm.-methyl-furfuröl und seine Beziehungen zu Cellulose.

[Mittteilung aus dem Universitätslaboratorium für angew. Chemie zu Halle a. S.]

(Eingegangen am 4. August 1910.)

Die als ω -Oxy-symm.-methyl-furfuröl zu bezeichnende Verbindung



ist bis jetzt noch nicht bekannt, obwohl verschiedene, diesem Alkohol der Furan-Reihe nahestehende Derivate von Fenton und Gostling¹⁾ dargestellt worden sind. Diese englischen Forscher zeigten, daß durch

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 79, 361, 807 [1901].