

Über die Reactionsproducte von Benzylamin und Glycolchlorhydrin

von

Prof. Guido Goldschmiedt und Dr. R. Jahoda.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Februar 1891.)

Seitdem der Eine von uns durch die Aufklärung der Structur des Papaverins festgestellt hat, dass das Isochinolin an dem Aufbaue von Alkaloiden theilhaftig sein könne, hat das Studium dieser Base ein erhöhtes Interesse gewonnen.

Die damals ausgesprochene Vermuthung, dass auch andere Opiumalkaloide, namentlich das Narcotin, auf dieselbe Base zurückzuführen sei, hat sehr bald durch die schönen Arbeiten Roser's¹ eine erfreuliche Bestätigung gefunden; und vom Hydrastin haben E. Schmid und seine Schüler, sowie Freund und Will,² vom Berberin Perkin jun.³ dieselbe Beziehung nachgewiesen.

Während aber das Papaverin sich vom Isochinolin selbst ableitet, sind die drei anderen Pflanzenbasen Derivate des Tetrahydroisochinolins.

Es wurden seitdem von dem Einen von uns verschiedene synthetische Versuche gemacht, die als Vorstudien zur Synthese des Papaverins gelten können. Dieselben haben aber bis jetzt keinen günstigen Erfolg gehabt.

Nachstehender Versuch wurde in der Absicht ausgeführt, das Tetrahydroisochinolin synthetisch darzustellen; die Reaction verläuft aber nicht in gewünschter Weise. Da aber hiebei einige

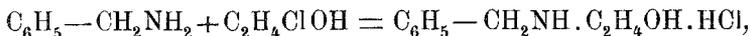
¹ Annalen, 254, S. 351.

² Ber. d. deutsch. chem. Ges., XIX, 2800.

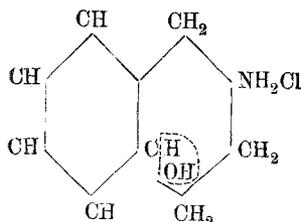
³ Transactions of the Chemical Society, 1889 und 1890.

neue Verbindungen aufgefunden wurden, so sei er in Kürze mitgetheilt.

Es sollte aus Benzylamin und Glycolchlorhydrin das Äthoxylbenzylaminchlorhydrat dargestellt werden:



welchem nachstehende Constitution zugeschrieben werden musste:



Wenn es durch geeignete Mittel gelänge, eine Wasserabspaltung im durch die punktirten Linien angedeuteten Sinne zu bewirken, so wäre das Problem in einfacher Weise gelöst.

Bei der Einwirkung von molecularen Mengen Benzylamin und Glycolchlorhydrin, bei Wasserbadtemperatur am aufsteigenden Kühler, tritt nach kurzer Zeit eine heftige Reaction ein, indem sich dicke weisse Nebel entwickeln, die Flüssigkeit lebhaft kocht und die lichtgelbe Farbe in eine dunkelrothe übergeht. Wird die Reaction jetzt unterbrochen, so bildet sich beim Erkalten eine gleichartig aussehende feste Masse, die das Aussehen und die Beschaffenheit des gelben Wachses besitzt, und die beim Erwärmen weich und zähflüssig wird.

Wird das Erwärmen nach eingetretener Reaction fortgesetzt und bis auf 150° gesteigert, so scheidet sich in der Reactionsmasse ein Haufwerk von weissen Krystallblättern aus.

Auffallend ist dabei das Auftreten eines intensiven Geruches nach bitteren Mandeln.

Das Reactionsproduct wurde in Wasser gelöst, mit Äther geschüttelt; der Ätherrückstand bildet eine kleine Menge dunkelroth gefärbte syrupartige Flüssigkeit, die auffallend den Bittermandelgeruch zeigt.

Aus der eingedampften wässerigen Lösung scheiden sich die früher erwähnten weissen Krystallblättchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform blendend weiss

werden und den Schmelzpunkt 230° zeigen. Der Analyse zufolge ist dieser Körper salzsaures Benzylamin.

I. 0·3043 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6488 g Kohlensäure und 0·1865 g Wasser.

II. 0·2769 g Substanz gaben 0·2680 g Chlorsilber.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_5CH_2NH_2HCl$
	I.	II.	
C	58·14	—	58·53
H	6·80	—	6·97
Cl	—	23·90	24·73.

Die amorphe gelbe Masse, in der das salzsaure Benzylamin eingebettet war, und aus der Krystallinisches zu gewinnen auf keine Weise gelingen wollte, wurde in wenig Wasser gelöst und unter 0° mit Salzsäure gesättigt, im geschlossenen Rohr durch 5 Stunden auf 170° erhitzt. Die Farbe der Lösung wird auffallend dunkler. Nach dem Eindampfen hinterbleiben weisse nadelförmige Krystalle. Aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, zeigen sie den Schmelzpunkt 192° .

I. 0·1562 g Substanz gaben 0·3011 g Kohlensäure und 0·0866 g Wasser.

II. 0·1596 g Substanz gaben 0·2210 g Chlorsilber.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_5CH_2NHC_2H_4ClHCl$
	I.	II.	
C	52·57	—	52·42
H	6·16	—	6·31
Cl	—	34·26	34·46.

Es wäre diese Verbindung somit das Chloräthylbenzylaminchlorhydrat $C_6H_5CH_2NHCH_2CH_2Cl.HCl$. Es ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich.

Aus der Bildung dieses Körpers durch Salzsäure geht klar hervor, dass das amorphe Ausgangsmaterial, wenn auch in

unreiner Form, Oxäthylbenzylamin ist, welches daher zu weiteren Condensationsversuchen verwendet werden konnte.

Es wurde in verschiedenen Partien mit concentrirter Schwefelsäure, sowie auch mit Chlorzink im offenen Kölbchen, und auch im geschlossenen Rohr, die Ringschliessung zu bewirken versucht. Die Reactionsmasse wurde in allen Fällen in Wasser gelöst, durch Filtriren von einer öligen Schmiere befreit, das alkalische Filtrat mit Äther ausgeschüttelt, der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt und mit Salzsäure eingedampft.

Es blieben weisse Krystallblättchen zurück; diese zeigten ziemlich differente Schmelzpunkte; sie wurden daher zerlegt und die Base fractionirt destillirt. Ein grosser Theil scheint Benzylamin zu sein. Die Partie, die oberhalb 230° übergang, dabei aber durchaus keinen scharfen Siedepunkt zeigte, bildet eine klare ölige Flüssigkeit, die zu feinen Nadeln erstarrt, und deren Geruch an Ammoniak erinnert. Das salzsaure Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und hatte den Schmelzpunkt um 200° . Die Verbrennungsanalysen des Chlorhydrates und des Platindoppelsalzes lassen auf die Formel $C_{11}H_{15}NO$ schliessen.

0·1563 g Substanz gaben 0·3520 g Kohlensäure und 0·0980 g Wasser.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{15}NOHCl$
C	61·85	61·82
H	6·97	7·49.

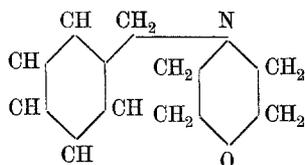
Das Platindoppelsalz bildet rothgelbe Nadeln, die sehr schwer in Alkohol löslich sind und bei 192° sich zersetzen.

0·2715 g Substanz gaben 0·3420 g Kohlensäure, 0·1042 g Wasser und 0·0700 g Platin.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$
C	34·35	34·60
H	4·26	4·18
Pt	25·78	25·42.

Dieser Körper dürfte Benzylmorpholinchlorhydrat sein und es käme ihm somit folgende Constitutionsformel zu:



Während Knorr¹ bei der Darstellung von Morpholin-derivaten in allen Fällen die Condensation zwischen einer Hydroxylgruppe und Chlor durch Kochen mit Kali bewirkte, geschah dies in unserem Falle zwischen zwei Hydroxylgruppen durch Wasserentziehung.

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges., XXII, 2084.