

Über eine neue Isochinolinsynthese

(Vorläufige Mittheilung)

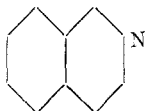
von

C. Pomeranz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. A. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1893.)

Hoogewerf und van Dorp entdeckten 1885¹ im Steinkohlentheerchinolin eine neue, mit dem Chinolin isomere, Base, welche sie Isochinolin nannten, und legten derselben, gestützt auf ihr chemisches Verhalten, die folgende Structurformel bei:



Gabriel² gelang es zuerst, diesen Körper aus dem Homophthalimid durch aufeinander folgende Behandlung mit Phosphorchlorid und Jodwasserstoff synthetisch darzustellen, und auf analoge Weise erhielt Rügheimer geringe Mengen von Isochinolin aus der Hippursäure.

Durch pyrogene Reactionen gelangten Le Blanc,³ Bamberger und Kitschelt⁵ zum Isochinolin, ersterer durch Erhitzen von Homophthalimid, die beiden letzteren von Isocarbo-styryl mit Zinkstaub, ferner Pictet und Popovici⁶ durch Leiten von Benzylidenäthylamindämpfen über glühenden Bimsstein.

¹ Recueil des trav. chimiques des Pays-Bas, 4, 125; 5, 305.

² Berl. Ber., 19, 2361, auch Berl. Ber., 25, 3563.

³ Berl. Ber., 19, 1169.

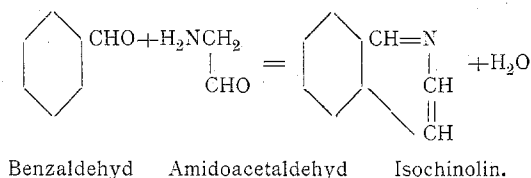
⁴ Berl. Ber., 21, 2299.

⁵ Berl. Ber., 25, 892, 1242.

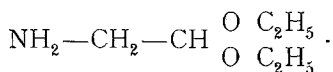
⁶ Berl. Ber., 25, 733.

Die hier angeführten Methoden, deren theoretische Bedeutung nicht gelegnet werden kann, lassen jedoch im Stiche, sobald es sich darum handelt, im Benzolkern substituirte Isochinolinderivate, namentlich die ätherartigen Verbindungen, welche durch die schönen Arbeiten von G. Goldschmied,¹ Roser,² Freund³ und Perkin⁴ als Stammsubstanzen der Alkaloide Papaverin, Narcotin, Hydrastin und Berberin erkannt wurden, synthetisch darzustellen.

Ich war daher seit längerer Zeit bestrebt, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches gestatten würde, vom Benzaldehyd und dessen Substitutionsproducten, ferner von den Phenylketonen ausgehend, zu den entsprechenden Isochinolinderivaten zu gelangen. Zu diesem Behufe versuchte ich, Benzaldehyd mit Körpern, welche Amidoacetaldehyd liefern könnten, zu condensiren, in der Erwartung, dass die Reaction nach folgendem Schema verlaufen werde:



Ich verwendete zu diesem Zwecke β -Amidomilchsäure $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CHOH—COOH}$ und Amidoacetal



Die mit dem ersten Körper angestellten Versuche lieferten ein negatives Resultat, dagegen verlief die Reaction bei Anwendung von Amidoacetal in der gewünschten Weise.

Vermischt man Benzaldehyd mit Amidoacetal in molecularem Verhältnisse, so erfolgt unter beträchtlicher Wärme-

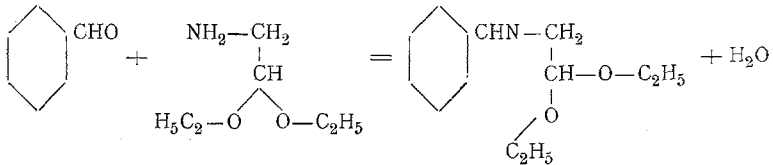
¹ Monatshefte für Chemie, 4, 704; 6, 372. 667, 954; 7, 483; 8, 510; 9, 42, 327, 679; 10, 673.

² Annalen, 245, 247, 249, 254.

³ Berl. Ber., 20, 21, 22, 23.

⁴ Chem. Soc., 1889, I, 63; 1890, 992.

entwicklung Condensation der beiden Körper zu Benzyliden-amidoacetal.



Entfernt man nun aus dem Reactionsproduct das Wasser durch Potasche und erwärmt es dann mit der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure ein halbe Stunde auf 100—120° C., dann tritt unter Entwicklung von Äthylen, Schwefeldioxyd und Abscheidung eines dunkel gefärbten Harzes und von Benzaldehyd die erwartete Ringschliessung ein.

Die durch Destillation des nach Entfernung des Benzaldehyds alkalisch gemachten Reactionsgemisches erhaltene Base riecht deutlich nach Isochinolin; die Pikrinsäureverbindung derselben stellt gelbe Nadeln dar, die bei 220° C. schmelzen.

Zur vorläufigen Identificirung der Base wurde das für das Isochinolin so charakteristische Platindoppelsalz dargestellt und analysirt.

Dasselbe stellt rothgelbe Nadelchen dar, die in Wasser schwer löslich sind und bei 258° C. schmelzen.

1. 0·4460 g des Doppelsalzes verloren, bei 115° C. getrocknet, 0·0238 g an Gewicht.
2. 0·2248 g des bei 115° C. getrockneten Doppelsalzes lieferten 0·0652 g Platin.

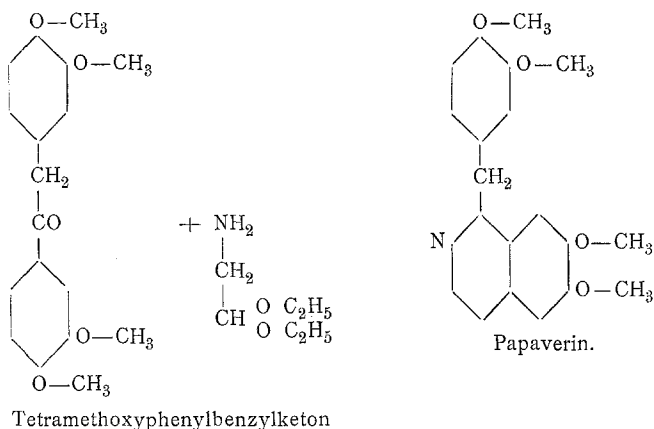
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für · $[(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
H ₂ O	5·33	·	5·12
Pt	29·00 ¹	·	29·15.

Da die Reaction bei verhältnissmässig niedriger Temperatur verläuft und die dem Hydrohydrastinin und Papaverolin zu Grunde liegenden Benzaldehydderivate Piperonal und Vanillin-

¹ Auf wasserfreies Salz berechnet.

methyläther leicht zugängliche Körper sind, so hoffe ich, auf die oben angeführte Weise zu diesen Isochinolinderivaten zu gelangen. Ja, es ist sogar die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, von dem Tetramethoxyphenylbenzylketon ausgehend, zum Papaverin zu gelangen.



Das Tetramethoxybenzylphenylketon wird sich wahrscheinlich aus dem Vanillinmethyläther auf dieselbe Weise gewinnen lassen, wie das Phenylbenzylketon (Desoxybenzoin) aus dem Benzaldehyd.

Ich bin gegenwärtig mit diesbezüglichen Versuchen beschäftigt und ersuche die Fachgenossen, mir dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit zu überlassen.