

Über Isocarbestyryl

von

Albert Fernau.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Jänner 1893.)

Nachdem Weidel¹ durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin eine Condensation desselben herbeiführte, habe ich das Isochinolin der gleichen Behandlung unterworfen, um das dem Dichinolyl entsprechende Diisochinolyl darzustellen.

Das Isochinolin, welches ich zu meinen Versuchen verwendete, wurde zunächst sorgfältig getrocknet und wiederholt fractionirt. Das Destillat geht zwischen 237° C.—238° C. (uncorr.) über, erstarrt bei 0° C. vollständig, schmilzt bei 22° C. und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2293 g Substanz lieferten 0·702 g Kohlensäure und 0·1135 g Wasser.

In 100 Theilen

		$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$
C	83·49	83·72
H	5·50	5·42

Das Präparat ist demnach chemisch reines Isochinolin.

Bei Einwirkung des Natrium auf Isochinolin beobachtet man dieselben Erscheinungen, wie sie Weidel² bei der Bildung des Dichinolyl beschrieben hat, und es gelingt auch, aus der Reaktionsmasse ein krystallisirtes Product vom constanten Schmelzpunkt 209° C. (uncorr.) abzuscheiden, welches seiner Entstehungsweise nach als Diisochinolyl anzusprechen wäre. Die Ausbeute ist indess so gering, dass an eine ausführliche

¹ Monatshefte 2, S. 491; 7, S. 326.

² Monatshefte 2, S. 491; 7, S. 326.

Untersuchung des Körpers nicht zu denken war, und ich versuchte daher, durch Verwendung anderer Condensationsmittel die Ausbeute zu steigern. In der That wird dieselbe weit günstiger, wenn man an Stelle des Natriums, Kalium auf Isochinolin einwirken lässt; denn schon bei gewöhnlicher Temperatur werden bis 10% der bei 209° C. schmelzenden Substanz gebildet. Nach mehrfachen Versuchen habe ich folgende Darstellungsweise als die vortheilhafteste befunden:

In einem geräumigen Kochkolben trägt man vollkommen wasserfreies Isochinolin (50 g) und beiläufig den vierten Theil mit einer Presse in Fadenform geschnittenes Kalium ein. Das Isochinolin erwärmt sich von selbst beim Eintragen des Metalls auf 70—80° C. und wird dunkelbraun. Man erwärmt zunächst im Wasserbade durch 4—5 Stunden unter wiederholtem Schütteln; hierauf überträgt man den Kolben in ein Ölbad und erhitzt eine Stunde auf 170—180° C.; es tritt hiebei mässiges Schäumen ein. Vortheilhaft ist es, während dieses letzten Stadiums noch kleine Mengen von Kalium (0·5 g) zuzusetzen. Beim Erhitzen mit Kalium wird das Isochinolin immer dunkler und dickflüssiger und erstarrt beim Erkalten zu einer zähen, violettbraunen Masse. Man leert den Kolbeninhalt noch warm in eine der Luft reichlich Zutritt gestattende Schale und lässt durch circa 12—15 Stunden stehen. Die anfangs violettbraune Masse wird dabei immer heller und verwandelt sich schliesslich in ein dickflüssiges gelbrothes Öl, das in Alkohol leicht und vollständig löslich ist. Dadurch wird das noch etwa unveränderte Kalium zerstört; es empfiehlt sich, absoluten Alkohol anzuwenden, da sonst leicht Entzündung eintreten kann. Von der dunkelgefärbten Lösung wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser vertheilt und mit grossen Mengen Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen desselben resultirt eine rothbraune, ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten Krystalle (*a*) abscheidet, die von der öligen Lauge durch Absaugen getrennt werden. Der in Lösung bleibende Antheil von *a* wird durch Destillation gewonnen, wobei vorerst ein zwischen 225—240° C. siedendes Öl (*b*) übergeht; bei circa 400° C. endlich verflüchtigt sich die obenerwähnte Verbindung, welche im Retortenhals und in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden mit

wenig Äther gewaschen und gemeinsam mit der Partie *a* gereinigt. Die Reinigung gelingt sehr leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol unter Anwendung von etwas Thierkohle. Es erscheint von Vortheil, die Substanz, welche nicht allzu leicht von Alkohol aufgenommen wird, in grösserer Menge desselben zu lösen. Im reinen Zustande krystallisirt der Körper in farblosen, prächtig glitzernden, langen Nadeln, die den scharfen Schmelzpunkt 209° C. (uncorr.) zeigen, welcher auch beim Umkrystallisiren aus anderen Lösungsmitteln keine Veränderung erfährt. Die Base ist unzersetzt flüchtig, sublimirt bereits unter dem Schmelzpunkt. In kaltem Wasser ist sie kaum, in kochendem etwas leichter löslich. Siedender Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther nehmen die Substanz leicht auf, in Ligroin dagegen ist dieselbe fast unlöslich. Die Verbindung kann in wohl ausgebildeten, monoklinen Tafeln erhalten werden, wenn eine Lösung derselben in grösserer Menge Alkohol langsam über Schwefelsäure verdunsten gelassen wird. Herr Hofrath v. Lang hatte die Güte, die Verbindung einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen; er theilt hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem monoklin.

Elemente $a : b : c = 1.8500 : 1 : 1.25995$.

$a/c = 93^{\circ} 22'$.

Beobachtete Flächen 100, 001, 110, 121, $\bar{1}21$, $\bar{1}01$.

Die Krystalle bilden lange, der Axe *b* parallele Nadeln.«

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

1. 0.1975 g Substanz lieferten 0.5315 g Kohlensäure und 0.085 g Wasser.
2. 0.2276 g Substanz lieferten 0.6206 g Kohlensäure und 0.0982 g Wasser.
3. 0.201 g Substanz gaben bei 752 mm Barometerstand und 19° C. 17.5 cm^3 Stickstoff.
4. 0.298 g Substanz lieferten bei 753 mm Barometerstand und 18° C. 25.6 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
C	74.38	74.36	—	—
H	4.78	4.79	—	—
N	—	—	9.8	9.9

Diese Werthe beweisen, dass die durch Einwirkung von Kalium auf Isochinolin entstehende Base nicht das erwartete Diisochinolyll vorstellt und ergeben das überraschende Resultat, dass Sauerstoff in das Molekül des Isochinolin eingetreten ist.

Die gefundenen Zahlen führen zur Formel eines Oxyisochinolin — C_9H_7NO , wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

In 100 Theilen:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für C_9H_7NO
C	74·35	74·49
H	4·75	4·83
N	9·85	9·66

Die gegebene Formel konnte durch die Ermittlung des Moleculargewichtes im Eykman'schen Depressimeter bestätigt werden; die Bestimmungen ergaben folgendes Resultat:

1. 0·3345 g der bei 100° C. getrockneten Substanz in 17·32 Phenol gelöst, führte eine Depression von 0·975° herbei.
2. 0·335 g der bei 100° C. getrockneten Substanz in 18·02 Phenol gelöst, führte eine Depression von 0·92° herbei.

Daher Moleculargewicht:

I.	II.	C_9H_7NO
151·2	153·6	145

Zur weiteren Erhärtung der Formel versuchte ich, das Chlorhydrat der Base zu analysiren; dasselbe wird durch Abdunsten einer Lösung der Base in nicht allzu verdünnter Salzsäure in Form farbloser, feiner, schwach seidenglänzender langer Nadeln erhalten, die sowohl durch Wasser als auch beim Trocknen vollständig zersetzt werden.

Das Platindoppelsalz ist sehr schwer löslich und fällt daher beim Zusammenbringen einer Lösung der Base in concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid in gelben Krystallnadeln aus. Die Verbindung wird durch Wasser in ihre Componenten zerlegt. Die Analyse der abgesaugten und mit concentrirter Salzsäure gewaschenen, hierauf im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

1. 0·37758 g Salz gaben 0·10925 g Platin.
2. 0·513 g Salz gaben 0·149 g Platin.
3. 0·3095 g Salz gaben 0·3845 g Chlorsilber

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$(C_9H_7NOHCl)_2 + PtCl_3$
Pt	28·94	29·04	—	27·99
Cl.	—	—	30·7	30·45

Der zu hoch gefundene Plattingehalt erklärt sich daraus, dass das Salz wegen seiner Unbeständigkeit nicht genügend von Platinchlorid gewaschen werden konnte.

Das Oxyisochinolin verbindet sich auch mit Metallen; die Kaliumverbindung kann durch Auflösen der Substanz in concentrirter Kalilauge erhalten werden, bei Zugabe von Wasser jedoch scheidet sich das Phenol wieder aus. Desshalb habe ich auf die Untersuchung dieser Substanz verzichtet und mich bemüht, durch andere Reactionen die Natur der Verbindung aufzuklären.

Die Ansicht, dass ein Phenol des Isochinolin vorliegt, findet eine gewichtige Stütze dadurch, dass ich bei der Reduction des Körpers mit Zinkstaub Isochinolin erhielt.

Destillation mit Zinkstaub.

Ein Gemisch der Substanz mit der zehnfachen Menge Zinkstaub wurde in einem knieförmig gebogenen Rohr erhitzt; es ist von Vortheil, eine längere Schicht Zinkstaub vorzulegen, um eine möglichst durchgreifende Reduction zu erzielen. Dieselbe tritt schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur ein. Zunächst entweicht Wasser, späterhin weisse Dämpfe, die in der Vorlage zu einem braunrothen Öl condensirt werden. Durch Destillation im Dampfstrom kann das Product gereinigt werden. Das wässerige Destillat wurde in verdünnter Salzsäure aufgenommen, eingedampft, mit Kali zersetzt und die abgeschiedene Base mit Äther ausgezogen. Man erhält nach dem Verdunsten desselben und Trocknen des hinterbleibenden Öls schon durch einmalige Destillation reines Isochinolin, welches bei 237° C. (uncorr.) siedet, bei 0° C. erstarrt und den Schmelzpunkt 22° C. besitzt.

Die Analyse lieferte Zahlen, die mit den für Isochinolin gerechneten vollkommen übereinstimmen:

0·286 g Substanz verbrannte zu 0·874 g Kohlensäure und 0·144 g Wasser.

In 100 Theilen:

		C_9H_3N
		⏟
C	83·34	83·72
H	5·59	5·42

Die Ausbeute ist eine befriedigende; man erhält aus 6 g Oxyisochinolin bei $1\frac{1}{2}$ g reines Isochinolin.

Dieses Verhalten liefert den Beweis, dass die durch Einwirkung von Kalium auf Isochinolin entstehende Verbindung ein Oxyisochinolin darstellt, welche Thatsache durch die

Einwirkung von Jodmethyl bei Gegenwart von freiem Alkali

bestätigt wurde.

3 g des Phenol werden in 8—10 Theilen Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd und Jodmethyl bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht (5—6 Stunden). Hierauf wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Äther extrahirt. Nach dem Abdestilliren des letzteren hinterbleibt ein gelbliches Öl, das im Vacuum bei 120° getrocknet und dann bei gewöhnlichem Druck fractionirt wurde. Zuerst gehen einige Tropfen Wasser und Äther über, bei circa 340° C. destillirt ein farbloses dickflüssiges Öl, das beim Abkühlen zumeist zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, manchmal aber sehr lange flüssig bleibt und nur durch anhaltendes Reiben oder Einbringen eines Kryställchens zur Erstarrung gebracht werden kann. Schon durch einmaliges Destilliren erhält man den Äther völlig rein, denn durch Wiederholung dieser Operation findet eine Veränderung im Schmelzpunkte nicht mehr statt. Der Körper schmilzt bei 54° C., siedet über 300° C., ist in Wasser und in Kalilauge unlöslich, wird dagegen leicht von Alkohol, Äther und Säuren aufgenommen.

Die Analyse der bei 120° C. im Vacuum getrockneten Substanz erweist dieselbe als den erwarteten Methyläther.

0·2355 g Substanz gaben 0·65 g Kohlensäure und 0·121 g Wasser.

In 100 Theilen:

		$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$
C	75·39	75·47
H	5·71	5·66

Zur Abspaltung der Methoxylgruppe habe ich den Äther im Zeisel'schen Apparat mit Jodwasserstoffsäure erhitzt. Die Bestimmung ergab ein negatives Resultat, woraus sich mit Bestimmtheit folgern lässt, dass diese Verbindung keine Methylgruppe enthält, sondern dass die Anlagerung der Methylgruppe am Stickstoff gemäss der Formel $\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}-\text{CH}_3$ stattgefunden hat, dass hier demnach der Pseudoäther des Oxychinolins vorliege.

Dieser Äther gibt ein gut krystallisirendes Quecksilberdoppelsalz, welches erhalten wird, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Sublimatlösung versetzt. Es scheidet sich ein weisses Krystallpulver aus, welches aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurde. Das Quecksilberdoppelsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt nicht sehr scharf bei 131°C . (uncorr.).

Da bekanntlich das α -Oxychinolin mit Jodmethyl bei Anwesenheit von freiem Alkali den Pseudoäther¹ liefert, das Silbersalz jedoch des α -Oxychinolin mit Jodmethyl den wahren Äther² gibt, so habe ich versucht, den voraussichtlich existenzfähigen wahren Äther meines Oxyisochinolin durch die

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz

herzustellen.

Da die Kaliumverbindung des Phenols mit Wasser dissociirt, muss man zur Darstellung des Silbersalzes alkoholisches Kali anwenden. 2 g Oxyisochinolin wurden in der nothwendigen Menge kalten Alkohol gelöst, die berechnete Menge Kali zugefügt und das nun in Lösung befindliche Kalisalz mit der berechneten Menge Silbernitrat umgesetzt. Das Silbersalz ist

¹ Berichte, XX, 2010.

² Berichte, 14, 1917; 15, 335 und 2103.

in Alkohol und Wasser unlöslich, scheidet sich als mikrokrystallinischer weisser Niederschlag aus, es ist licht- und luftunempfindlich und kann durch Waschen mit Wasser gereinigt werden. Das bis zur Gewichtsconstanz im Vacuum getrocknete Silbersalz wird mit Äther durchgefeuchtet und mit der berechneten Menge Jodmethyl im Rohr bei 100° C. erhitzt. Die Umsetzung erfolgt nur allmählig und wird bis zur vollständigen Abscheidung des Jodsilber fortgesetzt, was circa 12—15 Stunden erfordert. Der Rohrinhalt wird in Äther aufgenommen, die Lösung von Jodsilber filtrirt und der Äther abgedunstet. Das zurückbleibende dünnflüssige Öl wurde im Vacuum bei 120° C. getrocknet und hierauf bei gewöhnlichem Druck destillirt. Hierbei geht erstlich Wasser und Äther über, bei circa 240° C. ein farbloses Öl, welches trotz längeren Verbleibens in einer Kältemischung nicht erstarrte. (Wegen zu geringer Menge konnte eine genaue Siedepunktbestimmung nicht vorgenommen werden.)

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

0·2015 g Substanz verbrannte zu 0·5545 g Kohlensäure und 0·1078 g Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_9NO$
C	75·05	75·47
H	5·89	5·66

Dass dieser Äther als der wahre anzusehen ist, erweist der Umstand, dass derselbe bei der Zeisel'schen Methoxylbestimmung quantitativ Jodmethyl abspaltet, wie die folgenden Zahlen bestätigen:

0·1445 g Substanz gaben 0·210 g Jodsilber.

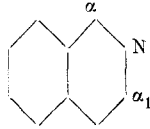
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
	$C_9H_6NO - CH_3$	$C_9H_6NO - CH_3$
OCH ₃	19·24	19·49

Dieser Äther gibt auch ein Quecksilberdoppelsalz, welches in gleicher Weise, wie es beim Pseudoäther angegeben ist, dargestellt wird. Das Salz ist im Wasser schwer löslich und schmilzt bei 156° C. (uncorr.).

Mein Oxyisochinolin gibt, wie aus den vorstehenden Angaben hervorgeht, zwei isomere Äther, vermag daher tautomer aufzutreten.

Da das Isochinolin zwei Oxyproducte liefern kann, welche die



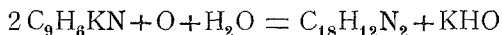
Hydroxylgruppe in der α_1 - oder α -Stellung besitzen, somit zwei Verbindungen existiren können, die tautomer zu reagiren vermögen, so ist durch die bisherigen Beobachtungen die Stellung der OH-Gruppe in meinem Oxyisochinolin noch nicht sicher gestellt.

Von den beiden Oxyisochinolinen ist zur Zeit nur das α -Oxyisochinolin (Isocarbostryl) bekannt und wurde erst jüngst von E. Bamberger¹ gelegentlich seiner schönen Untersuchung der Oxydationsproducte des β -Naphthochinon erhalten; die α -Stellung der OH-Gruppe erscheint durch diese Bildungsweise mit Sicherheit erwiesen. Da mein Oxyisochinolin den gleichen Schmelzpunkt (209° C.) wie das von Bamberger dargestellte Product zeigt, auch, soweit ein Vergleich möglich war, dieselben Eigenschaften bezüglich Löslichkeit, Sublimirbarkeit, Aussehen der Krystalle besitzt, so kann wohl an der Identität der beiden Substanzen kaum gezweifelt werden und ist demnach das durch Kalium und Sauerstoff aus dem Isochinolin entstehende Product als Isocarbostryl zu betrachten.

Aus den erwähnten Resultaten ergibt sich die bemerkenswerthe Thatsache, dass das Isochinolin sich in Bezug auf sein Verhalten gegen die Alkalimetalle und Sauerstoff wesentlich vom Chinolin unterscheidet.

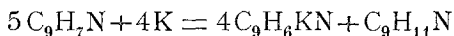
Letzteres bildet bei der Einwirkung der Alkalimetalle eine labile Metallverbindung, die durch den Sauerstoff im Sinne der Gleichung:

¹ Berichte XXV (1892), Bd. 6.

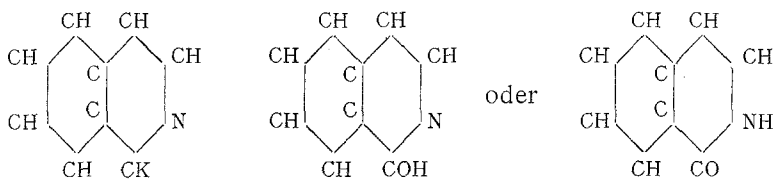


zu Dichinolyll condensirt wird.

Das Isochinolin hingegen dürfte zunächst wohl auch bei Behandlung mit Kalium ein Metallderivat gemäss der Gleichung:



intermediär bilden, welches aber durch Sauerstoff nicht condensirt wird, sondern vielmehr die Fähigkeit besitzt, Sauerstoff anzulagern, so dass ein Oxyisochinolin entsteht:



Dass das Isochinolin wirklich das Vermögen besitzt, leicht Sauerstoff anzulagern, geht unzweifelhaft daraus hervor, dass ich durch Einwirkung von Sauerstoff auf ein Gemisch von salzsaurem Isochinolin¹ und Isochinolin in höherer Temperatur Isocarbostyryl erhielt.

Ich habe zu diesem Versuche ein Gemisch von 10 g Isochinolin und 10 g Chlorhydrat, dem etwas platinirter Asbest zugesetzt war, auf 280° C. erhitzt und trockenen Sauerstoff durchgeleitet. Die Anfangs geschmolzene Masse wird allmählig dunkelbraun und dickflüssig und bildet nach zwölfstündigem Erhitzen ein zähflüssiges Product, welches, in verdünnter Salzsäure aufgenommen, vom Asbest und harzigen Bestandtheilen filtrirt wurde. Die salzsaure Lösung, welche viel unverändertes Isochinolin enthält, wird eingedampft, mit Kali zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt ein nach Isochinolin riechendes Öl, aus welchem durch Fractioniren der grösste Theil der Base wiedergewonnen werden konnte, während die höher siedenden Partien beim Stehen Krystalle abschieden, die nach entsprechender Reinigung den Schmelzpunkt 209° C. (uncorr.) und mit dem Isocarbostyryl identische Eigenschaften zeigten.

¹ Vergl. Monatshefte 8, S. 121.

Untersuchung von *b*.

Nach der vorher aufgestellten Bildungsgleichung wird bei der Einwirkung von Kalium auf Isochinolin neben der Kaliumverbindung eine Hydrobase gebildet.

Zur Isolirung derselben wurde das zwischen 232—240° C. übergehende Destillat (Partie *b*) getrocknet, hierauf destillirt und durch Abkühlen auf 0° C. zum Erstarren gebracht. Die Krystalle wurden mittelst der Pumpe abgesaugt. (Selbstverständlich muss der Trichter während dieser Operation kalt erhalten werden.) Der flüssig bleibende Antheil, der ein Gemisch von Hydrobase und Isochinolin darstellt, wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Durch wiederholtes Abkühlen und Absaugen der einzelnen Fractionen konnte endlich ein Öl erhalten werden, das bei 233—235° C. siedet und selbst bei —10° C. noch nicht erstarrt. Die Substanz ergab bei der Analyse folgende Werthe:

0·2325 *g* Substanz lieferten 0·7005 *g* Kohlensäure und 0·1565 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	C_9H_7N	C_9H_9N	$C_9H_{11}N$
C	82·13	83·72	82·44	81·2
H	7·4	5·42	6·87	8·27

Vergleicht man diese Zahlen, so zeigt sich, dass der verbrannte Körper entweder ein Gemisch von Isochinolin mit Tetrahydroisochinolin¹ oder Dihydroisochinolin² darstellt.

Mit Rücksicht darauf, dass der Siedepunkt mit dem des Tetrahydroisochinolin fast übereinstimmt, dürfte das Product hauptsächlich Tetrahydroisochinolin enthalten. Jedenfalls beweist die Bildung dieses wasserstoffreicheren Productes, dass der durch das Kalium verdrängte Wasserstoff des Isochinolin zur Hydrirung eines andern Molekül desselben Verwendung findet. Da die mir zur Verfügung stehende Menge der wasserstoffreicheren Base sehr gering war, eine weitere Reinigung daher nicht möglich erschien, so habe ich einen Theil derselben in ver-

¹ Berichte XX, Referate 65.

² Berichte XX, Referate 65.

dünnter Schwefelsäure gelöst, mit Natriumnitrit versetzt und in das Nitrosamin übergeführt. Dasselbe scheidet sich als röthlichgelbes Öl ab, welches in Äther gelöst mit Wasser gewaschen wurde und die Liebermann'sche Reaction zeigt, sich dadurch also als Tetrahydroisochinolin-nitrosamin charakterisirt.

Was die Ausbeute an Isocarbostyryl anbelangt, welches man durch die Einwirkung von Kalium auf Isochinolin erhält, so ist dieselbe als nicht ungünstig zu bezeichnen, denn zunächst werden 22—25% desselben gewonnen, dadurch, dass ein grosser Theil des Isochinolin wiedergewonnen wird, der durch abermalige Behandlung mit Kalium zum Theil wieder in Isocarbostyryl verwandelt wird, erhöht sich dieselbe auf 30—35%.

Schliesslich fühle ich mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hugo Weidel für die vielfache Unterstützung, die er meiner Arbeit angedeihen liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.
