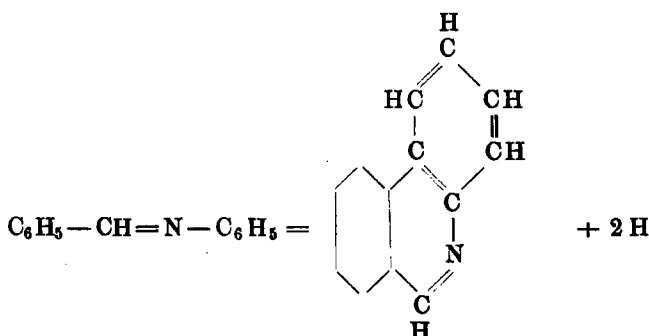


109. Amé Pictet und S. Popovici: Ueber eine pyrogene  
Bildung des Isochinolins.

(Eingegangen am 24. Februar.)

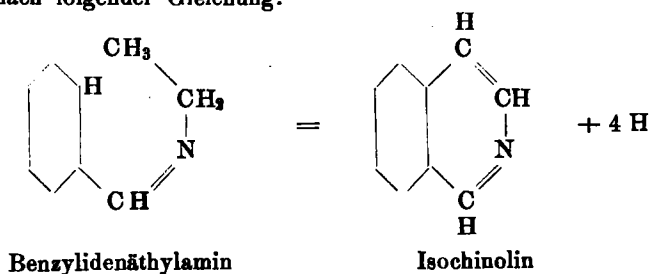
Der leichte Uebergang der Benzylidenderivate der aromatischen Amine, unter dem Einfluss der Glühhitze, in Basen der Phenanthridingruppe, welchen der Eine von uns in Gemeinschaft mit H. J. Ankersmit und S. Erlich<sup>1)</sup> kürzlich beobachtet hat, veranlasste uns, dasselbe Condensations-Verfahren auf die entsprechenden Derivate der primären Amine der Fettreihe auszudehnen. Das Phenanthridin, welches sich entsprechend folgender Gleichung bildet:



kann nämlich als ein Isochinolinderivat aufgefasst werden; es war daher zu erwarten, dass aus den Benzylidenverbindungen der aliphatischen Amine gleichfalls in ähnlicher Weise Isochinolinbasen entstehen würden.

Wir haben in dieser Absicht eine Reihe von Versuchen angestellt, die in der That das gewünschte Resultat zu geben scheinen, und möchten wir heute über die pyrogene Condensation des Benzyliden-äthylamins kurz berichten, welche uns zu einer ziemlich glatten Synthese des Isochinolins geführt hat.

Die Umwandlung erfolgt, unter Austritt von 4 Atomen Wasserstoff, nach folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 3339 und Liebigs Annalen 266, 138 und 153.

Das Benzylidenäthylamin wurde nach der Vorschrift von Zaun-  
schirm<sup>1)</sup> durch Vermischen einer 33 procentigen wässrigen Aethyl-  
aminlösung mit der berechneten Menge Benzaldehyd in der Kälte be-  
reitet. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat bildet es eine  
wasserhelle, stechend riechende, bei 195—197° unzersetzt siedende  
Flüssigkeit. Das so erhaltene Product wurde durch eine mit Bimsstein-  
stücken gefüllte und zur dunklen Rothgluth erhitzte eiserne Röhre  
langsam destillirt. In der vorgelegten Vorlage sammelte sich eine  
braune, stark nach Benzonitril riechende Flüssigkeit. Aus derselben  
wurden die basischen Bestandtheile durch Schütteln mit verdünnter  
Salzsäure entzogen, die saure Lösung mit Natron übersättigt und mit  
Wasserdämpfen destillirt. Es ging eine farblose, flüssige Base von  
ausgesprochenem Chinolingeruch über, während im Destillationskolben  
ein zweiter, öliges Körper zurückblieb und durch Aether extrahirt  
werden konnte.

Die mit den Wasserdämpfen flüchtige Base wurde aus dem  
Destillat durch Aether entzogen, über Kali getrocknet und der  
Destillation unterworfen. Die zwischen 235 und 240° übergehende  
Fraction, die fast die Gesamtheit des Destillats ausmachte, wurde  
in das saure Sulfat verwandelt, und dieses so lange aus absolutem  
Alkohol umkrystallisirt, bis es den constanten Schmelzpunkt 206°  
zeigte. Die daraus wieder abgeschiedene Base erwies sich dann  
durch ihre Eigenschaften und die ihrer Salze als reines Isochinolin.

Die frisch destillirte Base erstarrte nach wenigen Minuten bei  
Zimmertemperatur zu einer weissen Krystallmasse, die bei 23—24°  
schmolz.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	Gefunden
C	83.72	83.83 pCt.
H	5.43	5.60 „
N	10.85	11.09 „

Das Pikrat unserer Base krystallisirt aus warmem Wasser, in  
welchem es schwer löslich ist, in Form feiner, goldgelber Nadeln, die  
bei 223° unter Zersetzung schmelzen.

Das Platindoppelsalz bildet röthlich gelbe Nadeln, und ent-  
hält 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 115° entweichen.

	Ber. für (C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N · HCl) <sub>2</sub> Pt Cl <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	Gefunden
H <sub>2</sub> O	5.12	5.19 pCt.
Pt	29.15	29.05 „

Im Capillarröhrchen langsam erhitzt, nimmt das Salz zuerst eine  
rothe, dann eine hellgelbe Farbe an, und schmilzt schliesslich bei  
263° unter Zersetzung (Gabriel giebt 260—264° an).

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 245, 279.

Das Goldsalz scheidet sich aus seiner Lösung in warmem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser, in kleinen hellgelben Nadeln, vom Schmelzpunkt 225°.

Das Quecksilbersalz bildet, aus Wasser umkrystallisirt, lange, weisse Nadeln, die bei 165° schmelzen.

Das Jodäthylat wurde durch Vermischen der Base mit Aethyljodid in der Kälte erhalten und aus seiner alkoholischen Lösung durch Zusatz von Aether in Form gelber, bei 147° schmelzender Blättchen gefällt.

Die entsprechenden, von uns zum Vergleiche dargestellten Salze des Steinkohlentheer-Isochinolins zeigten genau dieselben Eigenschaften und an demselben Thermometer erhitzt dieselben Schmelzpunkte. Auch stimmen die angeführten Daten mit den Angaben von Hoogewerff und van Dorp und von Gabriel vollständig überein.

Die oben erwähnte zweite, neben dem Isochinolin entstehende und mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Base, konnten wir wegen ihrer kleinen Menge nicht genauer charakterisiren. Wir führten sie in das Chlorplatinat über, welches ein hellgelbes, krystallinisches Pulver bildet, dessen Schmelzpunkt bei ungefähr 177° liegt. Der Platingehalt dieses Doppelsalzes (21.01 pCt.) deutet auf die Formel eines Diisochinolins hin (Berechnet für  $(C_{18}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2 Pt Cl_4$  21.11 pCt.)

Ueber eine ähnliche Condensation des Benzylidenmethylamins, welche zu einem Isomeren des Indols zu führen scheint, hoffen wir in kurzer Zeit berichten zu können.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 110. Otto N. Witt: Ueber Sulfosäuren des Amido- $\alpha$ -Naphthols und $\alpha$ -Naphtochinons.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Im October vorigen Jahres machte ich der Gesellschaft Mittheilung über mehrere isomere Sulfosäuren des  $\beta$ -Naphtochinons<sup>1)</sup>. Als selbstverständliche Folge dieser Arbeit sind auch Versuche zur Darstellung von Sulfosäuren des  $\alpha$ -Naphtochinons unternommen worden. In Gemeinschaft mit Herrn Dr. R. Zaertling habe ich das Amido- $\alpha$ -Naphtol durch gelindes Erwärmen mit 66 grädiger Schwefelsäure in seine Sulfosäure und diese durch Behandlung mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3154.