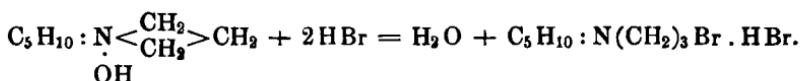


Analyse: Ber. für C₈H₁₆NAuCl₄.

Procente: Au 42.4.

Gef. » » 42.3.

Bemerkenswerth ist, mit welcher Leichtigkeit der Trimethylen-iminring des Trimethylenpiperylumhydroxyds sich wieder aufspaltet. Dampft man nämlich die wie oben erwähnt mittels Silberoxyd hergestellte Lösung mit einem Ueberschuss von Bromwasserstoffsäure ein, so hinterbleibt ein partiell krystallinischer Syrup, aus welchem durch Umkristallisiren aus wenig Alkohol das vorher erwähnte Brom-propylpiperidinbromhydrat in Krystallen vom Schmp. 212° anschiesst; man hat also die Umsetzung:



Wird der analoge Versuch mit überschüssiger Salzsäure vorgenommen, so resultirt beim Eindampfen ebenfalls ein krystalldurchsetzter Syrup; auf Thon gestrichen und dann aus Alkohol + Aether umkristallisiert, liefert er farblose Schuppen, welche bei 220° unter Schäumen schmelzen und der Chlorbestimmung zufolge das erwartete

N-γ-Chlorpropylpiperidinchlorhydrat,



darstellen.

Analyse: Ber. für C₈H₁₇NC₂

Procente: Cl 35.9.

Gef. » » 35.8.

450. Jacques M. Albahary: Synthese des 3-Propylisochinolins.

[Aus dem I. Berliner Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. October.)

Die von S. Gabriel und A. Neumann¹⁾ aufgefundene Synthese alkylirter Isochinoline aus *o*-Cyanbenzylcyanid und den Anhydriden sowie Alkalosalzen der Fettsäuren ist von den Entdeckern zur Darstellung des 3-Methylisochinolins und von F. Damerow²⁾ zur Gewinnung des 3-Aethylisochinolins benutzt worden.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel habe ich unter Benutzung derselben Methode das 3-Propylisochinolin dargestellt, indem ich *o*-Cyanbenzylcyanid und Buttersäureanhydrid als Ausgangsmaterialien in Anwendung brachte.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3563.

²⁾ Diese Berichte 27, 2232.

1. *o*-Cyanbenzylcyanid, *n*-Buttersäureanhydrid und
Natriumbutyrat.

10 g sorgfältig getrocknetes *o*-Cyanbenzylcyanid werden mit 6 g *n*-buttersaurem Natron und 20 g *n*-Buttersäureanhydrid in einem Kolben mit Steigrohr im Paraffinbade eine Stunde auf 160 — 170° C. erhitzt; während dieser Zeit löst sich das buttersaure Salz nahezu völlig auf und die Lösung färbt sich dabei schwach hellbraun. Es empfiehlt sich, nicht grössere Mengen als oben angegeben in Anwendung zu bringen, weil sonst die Bildung von Nebenproducten zunimmt, welche die Aufarbeitung der Masse erschweren.

Zur Zersetzung und Entfernung des überschüssigen Anhydrids schüttet man das Product in circa 200 ccm kochend heißes Wasser und schüttelt das Ganze anhaltend durch. Dabei erhärtet die Masse zu einem dunkelgelben, festen, krystallinischen Kuchen. Das Wasser wird abdecantirt, der Kuchen zwischen Filtrirpapier durch schwaches Pressen so viel als möglich vom Wasser befreit und mit möglichst wenig eiskaltem Alkohol zu einem Brei angerieben. Dabei gehen die harzigen Zersetzungspoducte in Lösung; man saugt sie ab und wäscht mit kaltem Alkohol nach. Es bleibt eine schwach gelb gefärbte krystallinische Masse zurück, welche theilweise bei 105° und vollkommen erst bei 261° schmilzt, also aus einem Gemenge von verschiedenen Körpern besteht.

Zur Trennung derselben wird sie mit warmem Alkohol behandelt unter der Vorsicht, dass man ein anhaltendes Erhitzen mit dem Lösungsmittel vermeidet, da sonst eine Veränderung des Productes stattfindet¹⁾. Nun wird heiß von dem in Alkohol unlöslichen, gelben, Körper²⁾ abfiltrirt. Aus dem klaren, gelben Filtrat scheidet sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, schon nach kurzer Zeit eine Verbindung in langen, feinen, perlmutterglänzenden, verfilzten Nadeln ab, die bei 105° C. zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

Die Verbindung löst sich in Methylalkohol, Aethylalkohol, Essigsäure, Essigäther, Chloroform, Aceton, Aether sehr leicht, weniger in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Ligroin, fast gar nicht in Wasser.

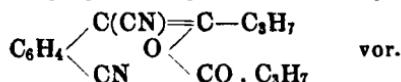
Die Ausbeute beträgt 50 pCt. des angewandten Gewichts *o*-Cyanbenzylcyanid.

¹⁾ Von einer Analyse des auf diese Weise entstandenen Umsetzungspoductes musste ich leider Abstand nehmen, da es mir nicht gelang, dasselbe von constantem Schmelzpunkt zu erhalten.

²⁾ Dieses Nebenproduct krystallisiert aus Eisessig in gelben Krystallen vom Schmp. 260 — 261° und ist identisch mit dem polymeren *o*-Cyanbenzylcyanid, welches F. Damerow, diese Berichte 27, 2241 beschreibt.

Der Elementaranalyse zufolge liegt das erwartete

Pseudodibutyryl-o-cyanbenzylcyanid,

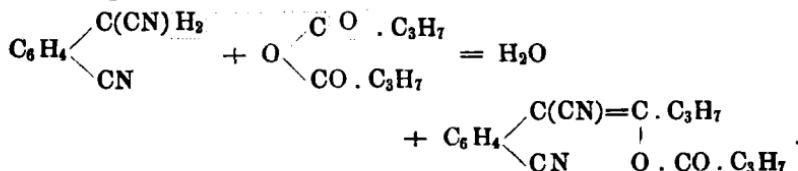


Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$.

Procente: C 72.35, H 6.38, N 9.92.

Gef. * * 72.45, * 6.55, * 10.23.

Die Entstehung der Dibutyrylverbindung findet in folgender Gleichung¹⁾ ihren Ausdruck:



2. Verhalten der ψ -Dibutyrylverbindung gegen Alkali.

Eine Lösung von 20g rohem Dibutyrylproduct in 150ccm 1.5fach normalem alkoholischen Kali wird 10—15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und hierauf in ein halbes Liter heisses Wasser gegossen. Es entsteht eine Trübung, welche beim Abkühlen in ein gelbes kry-stallinisches Pulver (X) übergeht, das man nach dem vollständigen Erkalten absaugt; von ihm wird weiter unten die Rede sein.

Aus dem Filtrat fällt durch Salzsäure ein weisser, stark voluminöser, feinpulveriger Niederschlag, den man nach dem Erkalten ab-saugt und auswäscht; er stellt im trocknen Zustande eine weisse, kreideähnliche Masse dar, welche aus einer grossen Menge siedenden Alkohols in kleinen feinen Nadeln auskristallisiert und alsdann bei 221° unter Braufärbung schmilzt.

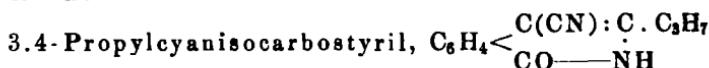
Die Verbindung löst sich schwer in Methylalkohol, Aethylalkohol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, gar nicht in Wasser, sehr leicht in den anderen üblichen Lösungsmitteln, wie Aether, Eisessig, Essigäther, Aceton, Benzol, Chloroform und in kochendem Alkali.

Die Verbindung hat die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}$.

Analyse: Ber. Procente: C 73.58, H 5.66, N 13.21.

Gef. * * 73.94, * 5.78, * 13.50,

ist also



Ausbeute: 70 pCt. der Theorie.

Das beim Behandeln der ψ -Dibutyrylverbindung mit Kalilauge und Alkohol erhaltene Nebenproduct (X) ist in Wasser unlöslich, in

¹⁾ Vgl. S. Gabriel u. Th. Posner, diese Berichte 27, 827.

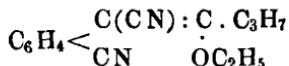
Schwefelkohlenstoff und Ligroin sehr schwer, gut in Methyl-, Aethyl-Alkohol, Aether, Eisessig, Essigäther, Chloroform, Aceton und Benzol löslich. Aus Alkohol krystallisiert es in grossen, gelblichen rhombischen Krystallen aus, die bei 80° C. schmelzen und der Analyse zufolge die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}N_2O$ besitzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$.

Procente: C 75.0, H 6.6, N 11.6.

Gef. » » 75.4, » 6.9, » 11.9.

Die Verbindung sollte, wie man nach früheren Beobachtungen vermuten durfte, die Constitution



besitzen, sich also aus der ψ -Dibutyrylverbindung durch Austausch des Butyryls gegen Aethyl gebildet haben. Mit dieser Annahme harmoniert denn auch das Verhalten des Körpers gegen Bromwasserstoffsäure, welche sich mit ihm beim Kochen zu Bromäthyl und Propylcyanisocarbostyrl umsetzt.

3. Verhalten des Propylcyanisocarbostyrls gegen Schwefelsäure.

Um aus dem Propylcyanisocarbostyrl das Propylisochinolin zu erhalten, sind noch zwei Reactionen nothwendig. Zunächst muss das Cyan abgespalten werden, was sich durch Behandlung mit Schwefelsäure leicht erzielen lässt. Zu diesem Zwecke werden 20 g 3.4-Propylcyanisocarbostyrl mit 200 ccm Schwefelsäure und 100 ccm Wasser übergossen und bis zur Gasentwicklung erwärmt. Wenn nach etwa einer Stunde die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, wird die Flüssigkeit unter Umrühren vorsichtig in heisses Wasser (ca. 1 L.) geschüttet und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wird das graue sandige Krystallpulver abfiltrirt und getrocknet.

Aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet der Körper schwach gelbgefärzte Nadelchen vom Schmp. 130 — 131°.

Die Ausbeute beträgt 72 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}NO$.

Procente: C 77.00, H 6.95, N 7.48.

Gef. » » 76.74, » 7.09, » 7.75.

Das Propylisocarbostyrl ist in allen üblichen Lösungsmittel mehr oder weniger leicht löslich mit Ausnahme von Ligroin, in welchem es schwer löslich ist; von heissem Wasser wird nur wenig aufgenommen.

Um aus dem Isocarbostylderivat das entsprechende Isochinolin zu erhalten, ist es nun noch nöthig die Gruppe .CO.NH. in die Gruppe .CH:N. überzuführen. Man kann, um dieses Ziel zu er-

reichen, denselben Weg einschlagen, welchen E. Bamberger¹⁾ und Th. Zincke²⁾ beschritten haben, um Isocarbostyrol in Isochinolin zu verwandeln, nämlich die Zinkstaubdestillation. Da ich hierbei aber sehr schlechte Ausbeuten erzielte, so zog ich den indirekten Weg vor, der über das Chlorpropylisochinolin führt.

4. Darstellung des 1,3-Chlorpropylisochinolin,
 $\begin{array}{c} \text{CH : C. C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_6\text{H}_4 < \text{CCl : N} \end{array}$

In einem mit Steigrohr versehenen Kolben werden 10 g 3-Propylisocarbostyrol mit 30 ccm Phosphoroxychlorid 15 Minuten lang zum schwachen Sieden erhitzt; alsdann wird die klare dunkle Lösung allmählich in kaltes Wasser (ca. $\frac{1}{2}$ L.) unter Umrühren gegossen und mit Natronlauge übersättigt. Es scheidet sich ein schwach chinolinartig riechendes Öl aus, das zu seiner Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben und darnach mit Aether dem Destillate entzogen wird. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt es als gelbe Flüssigkeit, welche bei $302 - 303^{\circ}\text{C}$. (Barometerstand 746 mm) destilliert.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NCl}$.

Procente: C 70.08, H 5.84, N 6.81.

Gef. * * 69.63, * 5.91, * 7.12.

Die Ausbeute beträgt fast 50 pCt. der angewandten Menge Propylisocarbostyrs. Das Chlorpropylisochinolin erstarrt noch nicht bei -10°C . und hat einen eigenthümlichen, nur schwach an Chinolin erinnernden Geruch.

Es ist eine schwache Base, bildet mit concentrirter Salzsäure ein salzaures Salz, welches sich im Ueberschuss derselben löst. Diese Lösung verwendete ich zur Darstellung einiger Salze.

Das Chlorplatinat, $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NCl})_3\text{H}_3\text{PtCl}_6$ fällt aus der stark salzauren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid in schönen gelben Krystallen aus, die bei 195°C . unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{PtCl}_6$.

Procente: Pt 23.7.

Gef. * * 23.5.

Das Goldsalz, $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NCl} \cdot \text{HCl})\text{AuCl}_3$, bildet zunächst eine Emulsion, gesteht jedoch schon nach kurzer Zeit zu schönen hellgelben Krystallnadelchen, die bei 135° zusammensintern und bei $140 - 141^{\circ}\text{C}$. schmelzen.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NCl} \cdot \text{HCl})\text{AuCl}_3$.

Procente: Au 36.09.

Gef. * * 36.00.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1146.

²⁾ Diese Berichte 25, 1493.

Beide Salze wurden durch heisses Wasser unter Abscheidung der Base zerlegt.

Das Halogen des Chlorpropylisoquinolins lässt sich, wie vorauszusehen, leicht durch Oxyalkyle resp. Phenoxy ersetzen, wenn man es mit den entsprechenden Natriumsalzen in Berührung bringt. So wurden die folgenden drei Körper dargestellt:

1.3-Methoxypropylisoquinolin, $C_{12}H_{12}N(OCH_3)$, bildet sich, wenn man die Chlorbase mit Holzgeist und Natriummethylat im Schiessrohr auf 100° 1 Stunde erhitzt. Die Base ist ein schwach gelbgefärbtes Öl, das bei 281° C. (756 mm Barometerstand) siedet. Es hat einen blumenartigen Geruch und zeigt ähnlich dem Chlorisoquinolin schwach basische Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}NO$.

Procente: C 77.61, H 7.46,

Gef. » » 77.49, » 7.51.

Salze der Methoxylbase:

Das Pikrat, $C_{13}H_{15}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, fällt als gelber Niederschlag (krystallinisch) bei Versetzen der Base mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure. Es schmilzt bei $130-134^\circ$ C. unter Braunkfärbung.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}N_4O_8$.

Procente: N 13.02.

Gef. » » 13.15.

Das Platinat, $(C_{13}H_{15}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$, welches aus stark salzsaurer Lösung der Base ausfällt, bildet schöne rothgelbe Krystallnadelchen, die bei $169-170^\circ$ aufschäumend sich zersetzen.

• Analyse: Ber. Procente: Pt 23.94.

Gef. • » 24.08.

Das Goldsalz, $(C_{13}H_{15}NO \cdot HCl)AuCl_3$, fällt aus stark salzsaurer Lösung unter vorheriger Bildung einer Emulsion in blassgelben Krystallblättchen, die bei $130-132^\circ$ C. unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}NOCl_4Au$.

Procente: Au 36.36.

Gef. » » 36.55.

Das Chromat bildet ein rothbraunes zähflüssiges Öl, das selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt.

1.3-Aethoxypropylisoquinolin, $C_{12}H_{12}N(OC_2H_5)$, analog der Methoxybase bereitet, siedet bei 287° C. (Barometerstand 756 mm) und stellt eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit dar, die einen würzigen eigenthümlichen Geruch besitzt. Es wird ebenso wie das Methoxylderivat aus seiner Lösung in Chlorwasserstoffssäure durch Wasser wieder ausgefällt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}NO$.

Procente: C 78.13, H 7.90.

Gef. » » 77.85, » 7.88.

Salze der Aethoxybase:

Pikrat, $C_{14}H_{17}NO \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$.

Versetzt man die Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, so fällt schon nach kurzer Zeit ein in feinen, gelben Nadelchen kry-stallisiertes Salz aus, das bei 130° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}N_4O_8$.

Procente: N 12.61.

Gef. » » 12.49.

Das Platinat, $(C_{14}H_{17}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$ schiesst in kleinen roth-gelben Nadeln an, die ohne zu schmelzen bei $178-182^\circ C$. unter Aufschäumen sich zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{36}N_2O_9PtCl_6$.

Procente: Pt 23.13.

Gef. » » 23.00.

Das Goldsalz, $(C_{14}H_{17}NO \cdot HCl)AuCl_3$ scheidet sich aus stark salzsaurer Lösung anfangs als Emulsion aus, die nach kurzer Zeit in schönen blassgelben Krystallblättchen erstarrt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}NOAuCl_4$.

Procente: Au 35.44.

Gef. » » 35.60.

1.3 - Phenoxypropylisochinolin, $C_{12}H_{13}N(O C_6H_5)$. 2 g Chlorpropylisochinolin werden mit einer Lösung von 0.7 g Natrium in 16 g Phenol in einem mit Steigrohr versehenen Kölbcchen etwa 1 Stunde auf 145° erhitzt. Dann übersättigt man mit Natronlauge und zieht mit Aether aus. Nach Verdunsten des letzteren hinterbleibt eine schwach gelbfärbte ölige Flüssigkeit, die nicht unzersetzt siedet und in einer Kältemischung nicht erstarrt. Da demnach eine Reinigung der Base unmöglich war, so musste ich mich mit der Analyse ihres Pikrates begnügen, welches aus alkoholischer Lösung ausfällt.

Das Pikrat, $C_{12}H_{12}N(O C_6H_5)C_6H_3N_3O_7$ bildet feine Krystall-nadeln, die bei $96-98^\circ$ schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{20}N_4O_8$.

Procente: N 11.38.

Gef. » » 11.21.

5. Reduction des 1.3-Chlorpropylisochinolins.

Zunächst versuchte ich die chlorirte Base in der Weise zu reduciren, dass ich ein Gemenge von 8 g Chlorisoquinolin, 4 g rothen amorphen Phosphor und 50 g Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° in einem mit seitlich angeschmolzenem Luftkühlrohr und eingeschliffenem Stöpsel versehenen Kolben $3\frac{1}{2}$ Stunden kochte; doch war auf diesem Wege eine völlige Eliminirung des Halogens nicht zu erreichen. Ich

erhitzte deshalb dasselbe Gemenge im Schiessrohr und zwar 3 Stunden lang auf 160—170° C.

Nachdem das Reactionsproduct, wie vorhin, mit Kali übersättigt und mit Aether extrahirt worden ist, hinterbleibt nach dem Verdunsten des letzteren ein halogenfreies Oel, das bei 271° C. (760 mm Barometerstand) constant siedet und einen ganz charakteristischen angenehmen, nur sehr wenig an Chinolin erinnernden Geruch besitzt. Das specifische Gewicht beträgt bei 24° = 1.01561. Der Analyse zufolge liegt das erwartete 3-Propylisochinolin,
 $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH : C . C}_3\text{H}_7 \\ \text{CH : N} \end{matrix}$ vor.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$.

Procente: C 84.21, H 7.60, N 8.19.

Gef. » » 83.96, » 7.80, » 8.42.

Bei der Reaction wird eine geringe Menge (0.8 g) von Propyl-isocarbostyrl rückgebildet.

Das Platinat, $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N . HCl})_2\text{PtCl}_4$ bildet schöne dunkelgelbe Krystallnadeln, die bei 189° sich zersetzen ohne vorher zu schmelzen.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N . HCl})_2\text{PtCl}_4$.

Procente: Pt 25.87.

Gef. » » 25.70.

Das Goldsalz, $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N . HCl})\text{AuCl}_3$, bildet zunächst eine Emulsion, die nach einiger Zeit zu blassgelben Nadeln erstarrt, die bei 104° zu sintern beginnen und erst bei 118° unter Aufschäumen schmelzen.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N . HCl})\text{AuCl}_3$.

Procente: Au 38.50.

Gef. » » 38.36.

Das Pikrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N . C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, wurde durch Behandeln der Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung hergestellt. Es fällt in schönen gelben Nadeln vom Schmp. 161° aus.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_7$.

Procente: N 14.00.

Gef. » » 14.11.