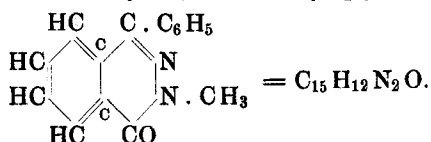


## Benzo-(1)-methyl-(3)-Phenylpyridazolons,



Dasselbe entsteht beim mehrstündigen Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid und Methylalkohol im Rohr auf 100°.

Blättchen vom Schmelzpunkt 153° aus Wasser oder sehr verdünntem Alkohol.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  Proc.: C 76.3, H 5.1, N 11.9, O 6.7; gef. Proc.: C 76.1, H 5.2, N 12.0, O 6.7.

Durch Einführung der einen Methylgruppe ist die Löslichkeit der Substanz sehr erhöht, der Schmelzpunkt dagegen um fast 80° herab gedrückt worden.

Das Pyridazon selbst zu isoliren, ist mir bisher nicht gelungen.

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf  $\gamma$ -Ketonsäureester wird weiter verfolgt.

#### 84. Paul Fritsch: Synthesen in der Isocumarin- und Isochinolinreihe<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

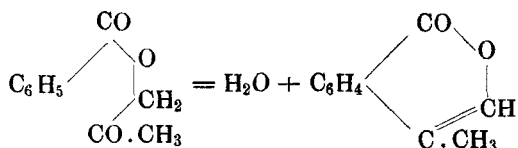
(Eingegangen am 23. Februar.)

Seitdem Hoogewerff und van Dorp das Isochinolin als Begleiter des Chinolins im Steinkohlentheer entdeckt haben, sind durch Gabriel, Zincke und Bamberger Synthesen des Isochinolins wie auch einiger Derivate desselben bewirkt und in diesen Berichten veröffentlicht worden.

Eine Reihe von Alkaloïden — Papaverin, Hydrastin, Narkotin, Berberin, vielleicht auch Morphin — sind als alkyloxylierte Derivate des Isochinolins bezw. des Tetrahydroisochinolins erkannt worden. An einer synthetischen Methode zur Darstellung von im Benzolkern substituirten Isochinolinderivaten fehlt es noch. Ich glaube einen solchen Weg gefunden zu haben.

Zunächst versuchte ich den aus benzoësaurem Natrium und Monochloraceton dargestellten Benzoësäureester des Acetols durch Condensation mittels Schwefelsäure in 4-Methylisocumarin zu verwandeln nach folgender Gleichung:

<sup>1)</sup> D. R.-P. angemeldet.



Die gewünschte Condensation trat nicht ein; zum Theil war Benzoësäure abgesalzen worden, zum Theil wurde unveränderter Ester zurückerhalten.

Auch der Acetolester der *m*-Oxybenzoësäure liess sich nicht in dem gewünschten Sinne condensiren:

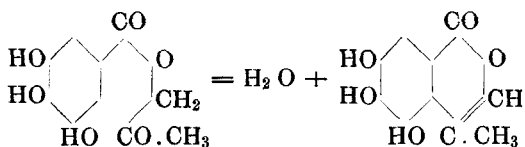
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$  Proc.: C 61.85, H 5.15; gef.: C 61.44, H 5.41.

wohl aber erwies sich der Acetolester der Gallussäure als condensationsfähig.

Das leicht darstellbare Gallacetol, welches aus Wasser mit Krystallwasser krystallisirt, wird nach dem Entwässern in gekühlte concentrirte Schwefelsäure eingetragen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  Proc.: C 42.86, H 5.71,  $\text{H}_2\text{O}$  19.29; gef.: C 43.28, H 6.03,  $\text{H}_2\text{O}$  18.53.

Nach etwa 24stündigem Stehen wird das erstarrte Gemisch auf Eis gebracht, gewaschen und abgesaugt. Durch Umkrystallisiren aus Aceton erhält man schöne rhombische Tafeln, welche von der Mutterlauge getrennt, an der Luft bald verwittern. Der neue Körper ist der Analyse gemäss aus Gallacetol durch Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden



und nach den Vorschlägen zur Nomenklatur von v. Baeyer<sup>1)</sup> und Gabriel<sup>2)</sup> zu bezeichnen als

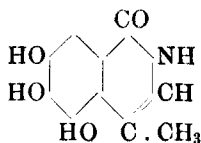
#### B-2,3,4-Trioxy-4-Methylisocumarin.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$  Proc.: C 57.7, H 3.85; gef. Proc.: C 57.35, H 4.36.

Durch Erhitzen dieses Isocumarins mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr auf 120—130° wurde eine neue Substanz erhalten, welche nach dem Analysenergebniss als

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 960.

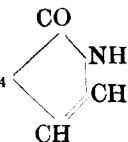
<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3564.



B-2,3,4-Trioxo-4-Methylisochinolon (bezw. isocarbostyryl).

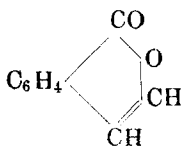
zu bezeichnen ist.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9NO_4$  Proc.: C 57.97, H 4.35, N 6.76; gef. Proc.: C 57.69, H 4.53, N 6.37.

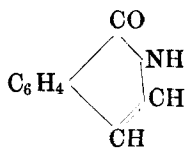
Ich möchte hiermit für den Körper  $C_6H_4$   welchen

Bamberger als Isocarbostyryl bezeichnet hat, den Namen Isochinolon in Vorschlag bringen und zwar aus folgenden Gründen:

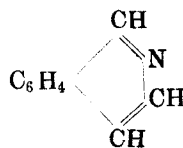
Die Abkömmlinge des Oxychinolins bezeichnet man in der Lactimform als Carbostyryl-, in der Lactamform als Pseudocarbostyrylderivate. Bamberger hätte also obigem Körper eigentlich den Namen Isopseudocarbostyryl geben müssen. Ersetzt man die Bezeichnung Pseudocarbostyryl durch Chinolon, um mit diesem Namen die Lactamform des Oxychinolins zu bezeichnen analog wie die Lactamform des Oxypyridins als Pyridon bezeichnet wird, so kommt man zu folgender Uebersicht:



Isocumarin

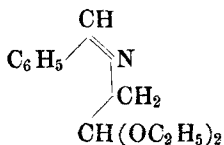


Isochinolon



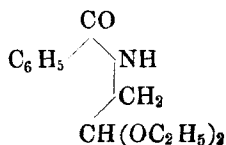
Isochinolin.

Ich stellte nun aus dem Acetalamin  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$  mit Benzaldehyd und Benzoylchlorid das



Benzalacetamin

und



Benzoylacetalamin

dar und versuchte diese beiden Körper durch Condensation in Isochinolin bezw. Isochinolon umzuwandeln.

Die beiden neuen Verbindungen, von welchen die erstere unter 150 mm Druck bei etwa  $220^\circ$ , die letztere unter 50 mm Druck bei etwa  $228^\circ$  siedet, sind dickflüssige, schwach gelb gefärbte Oele.

Aus dem Benzalacetalamin wurde durch concentrirte Schwefelsäure Benzaldehyd abgespalten. Ich versuchte nun durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid die Condensation herbeizuführen. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und mit Wasserdampf destillirt, wobei Benzaldehyd in erheblicher Menge überging. Nachdem der Rückstand mit Soda alkalisch gemacht worden war, wurde wieder Wasserdampf eingeleitet und nunmehr destillirten wenige Tropfen eines Oeles. Ob dieses etwa Isochinolin war, muss ich vorläufig dahingestellt sein lassen; es gelang weder ein Pikrat noch ein Platindoppelsalz zu erhalten.

Benzoylacetamid wurde in etwa die fünffache Menge concentrirter Schwefelsäure eingetragen und 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde auf Eis gegossen; auf Zusatz von Soda entstand ein flockiger Niederschlag in sehr geringer Menge, dessen Untersuchung noch aussteht.

Ein von Herrn Dr. W. Schumacher vor etwa 2 Jahren angestellter Versuch, einen Ester des Oxyaldehyds  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$  durch Erhitzen von Chloraldehyd mit dem Salz einer aromatischen Säure in wässriger Lösung zu erhalten, ist fehlgeschlagen.

Die vorstehend mitgetheilten Versuche wurden während des Wintersemesters 1891/92 im Universitätslaboratorium zu Rostock angestellt. Die Fortführung der Arbeit wurde unterbrochen durch vorübergehende Thätigkeit in der Technik. Ich würde von der Mittheilung der bisherigen Ergebnisse, als zu lückenhaften, abgesehen haben, wenn ich nicht annehmen müsste, dass auch von anderer Seite in gleicher Richtung gearbeitet werden könnte.

Es liegt in meiner Absicht, die substituirten Benzoëster des Acetols  $\text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  und des Oxyacetals  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , sowie die Acetalamide substituirter Benzoësäuren darzustellen und zu untersuchen, in wie weit sie in Isocumarin- bzw. Isochinolonderivate überführbar sein werden.

Die so zu erwartenden substituirten Isochinolone hoffe ich durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid einerseits und Natriumamalgam in saurer Lösung andererseits in die zugehörigen substituirten Isochinoline bzw. hydrirten Isochinoline umwandeln zu können.

Ich werde voraussichtlich in Kurzem in der Lage sein, die wissenschaftliche Beschäftigung wieder aufnehmen zu können und bitte mir die ungestörte Weiterbearbeitung in der hier angedeuteten Richtung für einige Zeit zu überlassen.

Ludwigshafen a./Rh., den 21. Februar 1893.