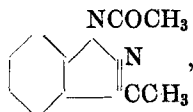


Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}N_2O$ .

Procente: C 68.96, H 5.75, N 16.09.

Gef. » » 68.87, » 5.75, » 15.81.

Der Körper zeigt die von Auwers und v. Meyenburg für das durch Wasseraustritt aus dem Acetyl-*o*-amidoacetophenonoxim entstandene Acetylmethylisindazol:



angegebenen Eigenschaften.

Gleiche Löslichkeit, gleiche Krystallisationsverhältnisse (so scheidet er sich aus Benzol in blumenkohlartigen, stark efflorescirenden Gebilden aus), die wässrige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz; besonders hervorzuheben ist der charakteristische, durchdringende, süßliche, als »honigartig« bezeichnete Geruch. Durch Natronlauge wird die Verbindung unter Abspaltung der Acetylgruppe in das Oxim des *o*-Amidoacetophenons zurückverwandelt.

Sehr charakteristisch ist für dieses Condensationsproduct, dass es mit 3 Molekülen Wasser krystallisirt. Das Wasser wird leicht abgegeben, so beim längeren Verweilen über Schwefelsäure, und wurde wahrscheinlich deshalb von Auwers und Meyenburg übersehen.

#### Krystallwasserbestimmung.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}N_2O + 3 H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  23.68.

Gef. » « 24.01.

Die wasserhaltige Substanz gab bei der Elementaranalyse:

Ber. für  $C_{10}H_{10}N_2O + 3 H_2O$ .

Procente: C 52.63, H 7.02.

Gef. » » 52.10, » 6.98.

Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei  $62^{\circ}$ , die vollkommen entwässerte bei  $103^{\circ}$ .

Universität Zürich, Laborat. des Hrn. Prof. V. Merz.

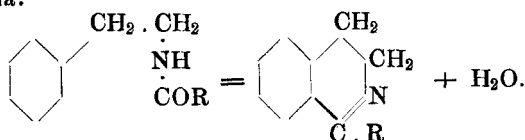
### 363. Aug. Bischler und B. Napieralski: Zur Kenntniss einer neuen Isochinolinsynthese.

(Eingegangen am 10. Juli.)

Es ist zwar schon eine stattliche Anzahl von Synthesen des Isochinolins selbst und weniger seiner Derivate bekannt, eine ergiebige Darstellungsmethode für die Homologen desselben fehlt dagegen noch.

Von der Ueberlegung ausgehend, dass eine gewisse Analogie zwischen der Säureamidgruppe — NHCO — und der Carbonylgruppe — CHCO —, gerade in dem Vermögen, in tautomerer Form zu reagiren, nicht zu verkennen ist, konnte man annehmen, dass Benzolderivate mit einer Seitenkette, in welcher das dritte und vierte Glied die Gruppe — NHCO — bildet, ähnlich den Verbindungen, welche in derselben Stelle die Gruppe — CHCO — enthalten, zur Ringschliessung gebracht werden können.

Solchen Bedingungen entsprechen die Acyldерivate des  $\omega$ -Phenyläthylamins:  $C_6H_5CH_2CH_2NHCOR$ . Diese Verbindungen lassen sich auch in Wirklichkeit zu Isochinolinabkömmlingen condensiren, gemäss dem Schema:



Diese Synthese kann aber auch nicht zu den ergiebigen gerechnet werden, denn wir haben bis jetzt nur kleine Ausbeuten von den Condensationsproducten erhalten. Die Versuche sollen unter variirten Bedingungen weiter studirt werden.

Wir haben noch nicht genügende Mengen von den Condensationsproducten bekommen, um sie durch Oxydation in das Isochinolin zurückzuführen. Obwohl also kein directer Beweis für die Constitution dieser Verbindungen erbracht ist, so ist doch kaum zu bezweifeln, dass sie Dihydroisochinolinoderivate sind, da die Wasserabspaltung, in plausibler Weise, sich nur nach dem oben entwickelten Schema vollziehen kann.

Das zu unseren Versuchen nöthige  $\omega$ -Phenyläthylamin haben wir nach einem noch nicht beschriebenen Verfahren bereitet, nämlich aus dem Phenylacetoxim durch Reduction desselben mit Natriumamalgam.

Das Phenylacetoxim,  $C_6H_5CH_2CH:NOH$ , war bei Beginn dieser Arbeiten nicht bekannt, wurde aber inzwischen von Hantzsch und Dollfus<sup>1)</sup> dargestellt; wir haben dasselbe auf die gleiche Weise erhalten.

Das aus Phenylacetaldehyd und Hydroxylamin gebildete Oxim wurde zur Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst, von verharzten Producten abfiltrirt und dann durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder gefällt. Aus Lignoïn krystallisirt es in centrisch gruppirten, weissen Nadelchen. Nach dreimaligem Umlösen aus Lignoïn Schmp. glatt 99°.

Analyse: Ber. Procente: N 10.37.

Gef. » » 10.30.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1917.

$\omega$ -Phenyläthylamin,  $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$ .

Eine alkoholische Lösung von 9.4 g Phenylacetoxim wurde nach und nach mit 500 g  $2\frac{1}{2}$  pCt. Natriumamalgam versetzt und die Flüssigkeit durch Zugießen von Eisessig stets angesäuert. Ueberschreitet die Temperatur der Lösung nicht  $20^\circ$ , so ist bei dem Zusatz der ersten Hälfte des Amalgams nur eine geringe, beim Hinzufügen der zweiten Hälfte aber eine lebhaft Wasserstoffentwicklung wahrzunehmen.

Die gelb gefärbte Flüssigkeit wurde nach der Reduction von dem Alkohol durch Eindampfen befreit und der Rückstand mit Wasser erwärmt. Ungelöst blieb etwas unverändertes Oxim; das Filtrat schied auf Zugabe von Kalilauge ein aufschwimmendes braun gefärbtes Oel ab, das nach dem Trennen mittels Aether fractionirt wurde. Farbloses Liquidum vom Siedepunkt  $197-198^\circ$  bei 725 mm Druck.

Ausbeute 7.5 g vom destillirten Amin, was etwa 90 pCt. der theoretischen Menge entspricht.

Das Phenyläthylamin wurde in die Acetyl- und Benzoylverbindung übergeführt und diese mit Phosphorpentoxyd zu den Dihydroisochinolinderivaten condensirt.

Phenyläthylacetamid,  $C_6H_5CH_2CH_2NHCOCH_3$ .

Beim Zusammenbringen von Phenyläthylamin mit Essigsäureanhydrid fand bedeutende Erwärmung statt. Die resultirende gelbe Flüssigkeit gab beim Fractioniren ein bei  $305-306^\circ$  (Bar. 725 mm) siedendes, schwach gelb gefärbtes Oel, das beim Erkalten in concentrisch gruppirten, weissen Nadeln erstarrte. Schmp.  $42-44^\circ$ .

Umkrystallisiren konnte man den Körper nicht, da er sich aus den Lösungsmitteln immer ölig abschied.

Analyse: Ber. Procente: C 73.62, H 7.97.

Gef. » » 73.83, » 7.98.

Die Acetylverbindung ist spärlich löslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Es wurde zunächst versucht, das Phenyläthylacetamid mittels Phosphorpentachlorid in das Dihydroisochinolinderivat überzuführen; es bildete sich dabei ein Imidchlorid, das beim Erhitzen für sich, oder auch beim Erhitzen mit Chlorzink uncondensirt blieb.

Dagegen erhält man beim Erwärmen des Acetylamidkörpers mit Phosphorpentoxyd oder mit Chlorzink das gewünschte



Das bis zur Verflüssigung erhitzte Säureamid wurde mit etwa dem gleichen Gewicht Phosphorpentoxyd verrührt, wobei starke Tem-

peraturerhöhung der sich dunkelbraun färbenden Mischung eintrat. Nach dem Erkalten resultirte ein halbfestes Product von rosenartigem Geruch; dasselbe wurde mit verdünnter Natronlauge digerirt und das ausgeschiedene braun gefärbte Oel mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers ein braunes Oel von wenig deutlichem Rosengeruch.

Beim Fractioniren des Oeles stieg die Temperatur allmählich von 110—300°, so dass man auf diese Weise nichts einheitliches isoliren konnte. Dagegen gelang die Reinigung durch die Destillation mit Wasserdampf. Aus der überdestillirten, trüben, wässrigen Flüssigkeit konnte mittels Aether ein gelbes Oel extrahirt werden, welches zum grössten Theile bei 237—242° destillirte.

Analyse: Ber. Procente: C 82.76, H 7.59.

Gef. » » 82.49, » 8.05.

Das Oel ist so gut wie unlöslich in Wasser und wird von den üblichen Lösungsmitteln und von Mineralsäuren leicht aufgenommen.

Die Verbindung wurde noch durch das Platindoppelsalz charakterisirt.

Platindoppelsalz,  $(C_{10}H_{11}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Dasselbe scheidet sich sofort als orangegelbes Pulver ab beim Vereinigen einer salzsauren Lösung der Base mit wässrigem Platinchlorid. Das Pulver wurde mit Wasser und warmem Alkohol gewaschen und getrocknet; es ergab bei der Platinbestimmung den für obige Formel berechneten Platingehalt.

Analyse: Ber. Procente: Pt 27.79.

Gef. » » 27.71.

Das Doppelsalz ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, auch nur wenig löslich in heissem Alkohol. In heisser verdünnter Salzsäure ist es spärlich löslich und krystallisirt daraus in kleinen, gelben Nadelchen.

$\alpha$ -Methyldihydroisochinolin wurde aus Phenyläthylacetamid auch beim Erhitzen mit Chlorzink gewonnen. Das Säureamid wurde mit entwässertem Zinkchlorid etwa 5 Stunden im Oelbade auf 240° erhitzt und die nach dem Erkalten fest gewordene, braungefärbte Masse zunächst mit Wasser und dann mit Natronlauge behandelt. Das ausgeschiedene dunkelbraune Oel wurde von der stark alkalischen Flüssigkeit mit Aether getrennt und mit Wasserdampf destillirt.

Das Destillat gab nach dem Extrahiren mit Aether und Abdampfen des letzteren ein gelbes Oel, das in Alkohol gelöst auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure mikroskopisch kleine, gelbe Nadelchen absonderte. Dieses Salz war den Löslichkeitsverhältnissen und anderen Eigenschaften nach mit dem obigen Platindoppelsalz identisch.

Analyse: Ber. Proc.: Pt 27.79.

Gef. » » 27.58.

Phenyläthylbenzamid,  $C_6H_5CH_2CH_2NHCOC_6H_5$ .

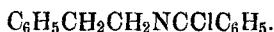
Phenyläthylamin in 10 pCt. Natronlauge wurde nach dem üblichen Verfahren mit Benzoylchlorid behandelt. Das schneeweiße, käsige Reactionsproduct krystallisirte aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 113—114°.

Analyse: Ber. Procente: C 80.00, H 6.66.

Gef. » » 79.72, « 6.87.

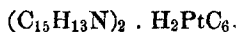
Die Benzoylverbindung ist unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Alkohol und Aether; leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Beim Erhitzen des Benzoylphenylamins auf dem Wasserbade mit Phosphorpentachlorid und Abdestilliren des Phosphoroxychlorids entstand ein gelb gefärbter Körper, der aus Ligroin in kleinen Nadelchen krystallisirte. Ihr Chlorgehalt war etwas geringer, als derjenige des Imidchlorids:



An der Luft zog es Feuchtigkeit an und verwandelte sich ziemlich rasch in das Phenyläthylbenzamid zurück. Die Condensation gelang durch Phosphorpentachlorid nicht, sie gelingt dagegen beim Erhitzen des Amids mit Phosphorperoxyd.

Zu diesem Zwecke wurde das Benzoylamid mit Phosphorsäureanhydrid einige Stunden auf 250—260° erhitzt und die nach dem Erkalten erstarrte braun gefärbte Masse mit Wasser und Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction vermischt. Das abfiltrirte dunkelgefärbte, halbfeste Product konnte nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Zusammensetzung desselben wurde durch die Elementaranalyse des Platindoppelsalzes bestimmt.

Platindoppelsalz des  $\alpha$ -Phenylidihydroisochinolins,

Das obige Reactionsproduct löste sich unvollständig in verdünnter Salzsäure; es blieb etwas harziges Product ungelöst. Das klare Filtrat gab auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure sofort einen orangegefärbten mikrokrystallinischen Niederschlag. Derselbe wurde mit Wasser und heissem Alkohol gut ausgewaschen. Schmp. 194—195°.

Analyse: Ber. Procente: C 43.72, H 3.40, Pt 23.60.

Gef. » » 43.62, » 3.84, » 23.42, 23.58.

In Alkohol und Wasser ist das Doppelsalz fast unlöslich.

Zuletzt soll noch erwähnt werden, dass auch Versuche angestellt wurden, um aus dem Phenyläthylformamid das Dihydroisochinolin darzustellen. Die Versuche misslangen aber, da die Formamidverbindung sich beim Erhitzen mit Phosphorperoxyd oder auch mit Chlorzink unter Kohlenoxydentwicklung zersetzte.

Phenyläthylformamid,  $C_6H_5CH_2CH_2NHCHO$ .

Dieses Imid wurde durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Kochen des Phenyläthylamins mit Ameisensäure und darauf folgendes Fractioniren erhalten. Unter gewöhnlichem Druck siedet der Körper gegen  $300^{\circ}$  bei theilweiser Zersetzung. Unter 15 mm Druck liegt der Kochpunkt bei  $205^{\circ}$ . Farbloses Oel.

Analyse: Ber. Procente: C 72.48, H 7.38.  
Gef. » » 72.42, » 7.46.

Das Phenyläthylformamid ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Universität Zürich. Laborat. des Hrn. Prof. V. Merz.

## 384. Otto N. Witt und Ed. S. Johnson: Ueber Azoderivate des Hydrochinons.

(Eingegangen am 13. Juli.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, dass, entgegen der herrschenden Anschauung, das Brenzcatechin befähigt ist, Azoderivate zu erzeugen, und es wurde gleichzeitig angedeutet, dass dasselbe auch für das dritte isomere Dioxybenzol, das Hydrochinon, gilt. Allerdings ist dieses wohl in Folge seiner stark reducirenden Eigenschaften nicht im Stande, sich mit Diazoverbindungen ohne weiteres zu Azofarbstoffen zu vereinigen. Es findet wohl eine Reaction statt, wenn man Diazoverbindungen zu einer Hydrochinonlösung hinzufügt, aber die entstehenden Verbindungen sind jedenfalls nicht die gesuchten Azokörper. Es muss daher, wenn man diese letzteren erlangen will, der indirecte Weg betreten werden, welcher ebenfalls in der vorerwähnten Abhandlung bereits angedeutet worden ist. In der That gelingt es mit Leichtigkeit, das Monobenzoat des Hydrochinons darzustellen und dieses mit beliebigen Diazoverbindungen zu vereinigen. Aus den so entstehenden Azofarbstoffen lässt sich dann die Benzoylgruppe mit Leichtigkeit eliminiren, wobei die gesuchten Azoderivate des Hydrochinons selbst erhalten werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1072. Otto N. Witt und Friedrich Mayer, Ueber Azoderivate des Brenzcatechins. Es sei hier nachträglich zu dieser Abhandlung erwähnt, dass auf S. 1703 durch ein Versehen vergessen worden ist, anzugeben, dass dem aus Brenzcatechinlösung und Diazobenzolchlorid bereiteten Gemisch Natriumacetat behufs Bindung der frei werdenden Salzsäure hinzugefügt werden muss.