

Producten Bernsteinsäure entsteht und dass die anormale Molekularrefraction auf das Vorhandensein einer Isopropylgruppe hindeutet, Dipenten mit der Isopropenylgruppe besitzt eine normale Molekularrefraction.

Bei der Beständigkeit dieser Verbindung ist anzunehmen, dass sie auch in natürlichen Terpenen vorkommt, nur hat man sie bis jetzt nicht isoliren können, weil sie keinerlei krystallisirende Derivate bildet.

Herrn Dr. Wilhelm Haarmann, der mich bei dieser Untersuchung seinerzeit sehr eifrig unterstützt hat, danke ich noch nachträglich herzlich.

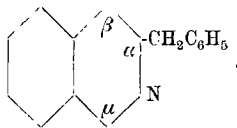
Mittheilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Kiel.

Ueber α -Benzyloisochinolin;

von L. Rügheimer.

(Eingelaufen am 25. Mai 1903.)

Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoyltetrahydroisochinolin bildet sich neben β -Benzyloisochinolin ein isomerer Körper, das α -Benzyloisochinolin,



Die Begründung für diese Auffassung ist früher¹⁾ gegeben. Sie stützt sich auf die aus der Entstehung zu folgernde Annahme, dass in dem Körper ein Py-Benzyloisochinolin vorliegt, dass weiter theoretisch nur drei isomere Py-Benzyloisochinoline

¹⁾ Diese Annalen **326**, 264.

möglich sind und für zwei Isomere mit Sicherheit nachgewiesen worden ist, dass sie als β - resp. μ -Benzylisochinolin anzusprechen sind.

Das α -Benzylisochinolin wurde von Rügheimer und Friling²⁾ in den Mutterlaugen aufgefunden, welche bei der Reinigung des β -Derivates erhalten werden, und durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol von letzterem getrennt. Es bildet sich bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoyltetrahydroisochinolin nur in sehr untergeordneter Weise, und da bei jener Art der Trennung von dem Isomeren weiter ein grosser Theil verloren geht, wurden nur so kleine Mengen erhalten, dass wenig mehr als durch die Analyse des Körpers und seines Chloroplatinats die Zusammensetzung mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Bei Gelegenheit der Fortsetzung der Untersuchung über das β -Benzylisochinolin in Gemeinschaft mit Herrn E. Albrecht³⁾ wurden dann in der gleichen Weise wieder kleine Mengen isolirt und der Körper durch sein Sulfat und Pikrat charakterisirt. Indessen erst gelegentlich einer gemeinschaftlich mit Herrn L. Schaumann ausgeführten Untersuchung gelang es, ein besseres Trennungsverfahren der Isomeren aufzufinden. Die hierdurch gewonnenen, etwas grösseren Quantitäten des Körpers gestatteten die Möglichkeit, eine exacte Siedepunktsbestimmung auszuführen; ausserdem wurde er durch die weiteren, unten ausgeführten Salze charakterisirt. Sie dienten ferner für die Molekulargewichtsbestimmung und die krystallographische Untersuchung.

Nachdem im Obigen dargelegt worden ist, welchen Antheil meine Herren Mitarbeiter an den folgenden Untersuchungen genommen haben, wende ich mich zunächst zur Darstellung des Körpers, wie sie zuletzt ausgeführt wurde.

Die Mutterlaugen, welche bei der Isolirung des β -Benzylisochinolins aus den Producten der Einwirkung von Benzaldehyd

²⁾ Diese Annalen **326**, 267.

³⁾ Diese Annalen **326**, 285.

auf Benzoyltetrahydroisochinolin erhalten werden (siehe diese Annalen 326, 266), hinterliessen beim Eindunsten eine syrupartige Masse, die abgesehen von färbenden Verunreinigungen neben β - und α -Benzylisochinolin hauptsächlich Benzaldehyd und daraus durch Oxydation entstandene Benzoësäure enthält. Man nimmt in Aether auf, schüttelt die ätherische Lösung mit genügenden Mengen etwa 40procentiger Schwefelsäure durch und lässt längere Zeit stehen. In der ätherischen Lösung verbleibt ein grosser Theil der färbenden Verunreinigungen, der Benzaldehyd und die Benzoësäure, während die Basen in Form ihrer schwer löslichen Sulfate während des Stehens fast vollständig krystallinisch abgeschieden werden. Man hebert den Aether ab und trennt die saure Lösung von der Krystallmasse durch Abgiessen. Sie enthält nur geringe Mengen der β -Verbindung, die man nach dem Entfärben mit Thierkohle durch Zusatz von Alkali abscheiden kann.

Eine Trennung der Sulfate der Benzylisochinoline kann durch Krystallisation aus heissem, mit etwas Schwefelsäure versetztem Wasser bewirkt werden. Während das Sulfat der α -Verbindung sich beim Erkalten sehr rasch wieder abscheidet, erfolgt das Wiederauskrystallisiren des Sulfats des β -Benzylisochinolins erst nach längerem Stehen der Lösung.

Das stark dunkelbraun gefärbte Gemenge der Sulfate wird abgesaugt, einigermassen an der Luft getrocknet und zur Entfernung eines grossen Theiles der färbenden Verunreinigungen mit wenig absolutem Alkohol durchgearbeitet und abgewaschen. Man löst sodann in kochendem, mit etwas Schwefelsäure versetztem Wasser. Es sind hierzu ziemlich bedeutende Mengen erforderlich, da beide Sulfate schwer löslich sind. Beim Erkalten scheidet sich alsbald das α -Benzylisochinolinsulfat in Form feiner Nadeln aus, während das schwefelsaure Salz der β -Verbindung erst nach längerem Stehen zu krystallisiren beginnt. Filtrirt man daher bald nach vollständigem Erkalten, so hat man auf dem Filter fast reines α -Benzylisochinolinsulfat. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus schwefelsäurehaltigem

Wasser scheidet man aus dem Salz die Base ab. Man bringt dasselbe am besten zu dem Behufe in einen Scheidetrichter, übergiesst mit etwas Wasser und fügt Chloroform hinzu. Nach Zusatz von Natronlauge gelingt es durch längeres Schütteln, das Sulfat allmählich zu zersetzen und die Base in dem Chloroform zur Auflösung zu bringen. Man trennt die Chloroformlösung, lässt das Lösungsmittel verdunsten und krystallisirt den Rückstand zur vollständigen Reinigung aus Alkohol um.

I. 0,1549 g gaben 0,4980 CO_2 und 0,0830 H_2O .

II. 0,1183 g „ 0,3802 CO_2 „ 0,0668 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}$	Gefunden	
		I.	II.
C	87,67	87,68	87,67
H	5,94	5,99	6,32

Das α -Benzylisochinolin krystallisirt aus heissem Alkohol in schiefwinkligen Prismen, ebenso scheidet es sich beim Verdunsten der ätherischen Lösungen ab, aus heissem Methyalkohol fällt es in Form glänzender, strahlig gruppirter Nadeln aus. Es gelingt weit schwerer als bei den beiden Isomeren, den Körper in grösseren, gut ausgebildeten Formen zu erhalten. Einige durch Krystallisation aus Alkohol bzw. Aether erhaltene, etwas besser ausgebildete, allerdings zum Theil noch durch geringe Mengen Verunreinigungen gefärbte Individuen hatte Herr Dr. Fock die Güte, einer krystallographischen Untersuchung zu unterwerfen. Er theilt darüber Folgendes mit:

„ α -Benzylisochinolin.

Krystallsystem: Triklin.

Beobachtete Formen:

$$a = (100); b = (010); c = (001); n = (1\bar{1}0).$$

Die zum Theil etwas gelblich gefärbten Krystalle sind meist dick tafelförmig nach dem Pinakoïd $b(010)$ und etwa bis zu 3 mm gross. Von den angegebenen Formen wurde $n(1\bar{1}0)$ seltener beobachtet und zeichnet sich überdies durch starke

Rundung aus; auch die übrigen Formen gaben regelmässig mehrfache Spiegelbilder.

Beobachtet:

$$\begin{aligned} a : b &= (100) : (010) = 68^{\circ} 47' \\ a : c &= (100) : (001) = 81^{\circ} 22' \\ b : c &= (010) : (001) = 85^{\circ} 43' \\ b : n &= (0\bar{1}0) : (\bar{1}10) = 79\frac{1}{2}^{\circ} \text{ ca.} \end{aligned}$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.“

Der Körper ist leicht löslich in Benzol, leichter noch in Chloroform, dagegen wenig in Ligroin, selbst bei Siedehitze. Er schmilzt bei 104° und siedet unter 23 mm Druck bei 311° (Thermometer ganz im Dampf). Der Siedepunkt erscheint auffallend hochliegend, wenn man denselben mit demjenigen der beiden Isomeren vergleicht — β -Benzylisochinolin siedet unter denselben Verhältnissen bei $238^{\circ 4)}$ und μ -Benzylisochinolin bei $228^{\circ 5)}$. Es war daher die Möglichkeit nicht abzuweisen, dass dem Körper nicht ein der einfachen Formel $C_{16}H_{13}N$ eines Benzylisochinolins entsprechendes, sondern ein höheres Molekulargewicht zukommen könnte. Nun hat aber die erwähnte Beweisführung für die Constitution des Körpers die Annahme zur Voraussetzung, dass hier in der That ein Benzylisochinolin vorliegt, im anderen Falle war sie hinfällig. Auf meine Veranlassung hat daher Herr Toeche-Mittler bei Gelegenheit der gemeinschaftlichen Ausarbeitung eines Verfahrens der Bestimmung des Molekulargewichts aus dem Dampfdruck siedender Lösungen, das wir demnächst veröffentlichen werden, einige Versuche über die Molekulargrösse des fraglichen Körpers ausgeführt. Er gelangte zu folgenden Resultaten: Bei Verwendung von 25,81 g Alkohol als Lösungsmittel und jeweilig 0,4288, 0,8468, 1,2038 g gelöster Substanz ergaben sich die Werthe 269, 277 resp. 299 und von 22,41 g Aether als Lösungsmittel und 0,8862 g gelöster Substanz der Werth 305. Sie liegen bedeutend höher als das sich aus der Formel $C_{16}H_{13}N$

⁴⁾ Diese Annalen **326**, 271.

⁵⁾ Vergl. die folgende Notiz.

berechnende Molekulargewicht 219. Trotzdem wird man sie nicht als gegen diese Formel sprechend ansehen dürfen. Denn das Atomzahlenverhältniss darf auf Grund der Analysen der Base, die durch diejenigen einer Reihe von Salzen eine Bestätigung gefunden haben, als mit genügender Sicherheit festgestellt gelten, so dass es sich nur darum handeln kann, ob dem Körper das Molekulargewicht 219 oder das doppelte, 438 ⁶⁾ zukommt. Es liegt offenbar in dem α -Benzylisochinolin ein in jenen Lösungsmitteln associirender Körper vor.

α -Benzylisochinolinchlorhydrat.

Beim Erwärmen der Base mit verdünnter Salzsäure geht sie allmählich in Lösung und beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat in Form langer, glänzender, farbloser Nadeln ab.

α -Benzylisochinolinnitrat, $C_9H_6(CH_2C_6H_5)N.HNO_3$.

Versetzt man eine heisse, concentrirte, alkoholische Lösung der Base mit verdünnter Salpetersäure, so krystallisirt beim Erkalten das Nitrat in zarten, aus farblosen Nadelchen bestehenden Flocken aus. Es wurde aus einem mit Salpetersäure angesäuerten, heissen Gemisch aus zwei Vol. Wasser und einem Vol. Alkohol umkrystallisirt.

0,1480 g gaben 12,5 ccm Stickgas (über 25procentiger Kalilauge gemessen) bei 15° und 750 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{14}N_2O_3$	
N	9,95	9,81

Das α -Benzylisochinolinnitrat schmilzt bei 136—137°. Es ist in Wasser, selbst in kochendem, sehr schwer löslich, leicht dagegen in heissem Alkohol.

⁶⁾ Oder ein um wenige Einheiten davon verschiedenes in Anbetracht dessen, dass bei solch' hohem Molekulargewicht Analysen würden nicht mehr darüber entscheiden können, ob ein Körper einige Wasserstoffatome mehr oder weniger enthält.

α -Benzylisochinolinsulfat, $C_{16}H_{13}N.H_2SO_4$.

Erhitzt man α -Benzylisochinolin mit schwefelsäurehaltigem Wasser längere Zeit zum Kochen, so geht nach und nach alles in Lösung und beim Erkalten scheidet sich das Sulfat in Form feiner, weisser Nadeln aus.

0,1346 g, auf dem Wasserbade getrocknet, gaben 0,0986 $BaSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{13}N.H_2SO_4$	
H_2SO_4	30,92	30,76

Das Sulfat ist in kaltem, schwefelsäurehaltigem Wasser ziemlich wenig löslich und selbst von heissem Wasser wird es nicht leicht aufgenommen. Versucht man das reine, von anhaftender Schwefelsäure freie Salz in heissem Wasser zu lösen, so wird es — offenbar weil es hierdurch theilweise hydrolytisch dissociirt wird — zum Theil ölig.

 α -Benzylisochinolinchloroplatinat, $(C_{16}H_{13}N)_2H_2PtCl_6 + H_2O$.

Das Chloroplatinat, durch Versetzen einer Lösung von α -Benzylisochinolin in heisser verdünnter Salzsäure mit einer heissen Platinchloridlösung erhalten, krystallisirt in kleinen Nadeln. Lufttrocken enthält es ein Mol. Krystallwasser. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 216—217°.

0,2530 g, lufttrocken, verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0047 g und hinterliessen beim Glühen 0,0573 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{16}H_{13}N)_2H_2PtCl_6 + H_2O$	
H_2O	2,08	1,86
Pt	22,50	22,65

Quecksilberdoppelsalz.

Uebergiesst man α -Benzylisochinolin mit stark verdünnter Salzsäure, erwärmt und fügt Alkohol hinzu, bis eben alles in Lösung gegangen ist, und versetzt siedend heiss mit fünfprocentiger wässriger Quecksilberchloridlösung im Ueberschusse, so entsteht alsbald eine Abscheidung eines Salzes in Form schöner, glänzender, farbloser Blättchen. Der Körper wurde

dreimal aus einem heissen Gemisch von drei Theilen salzsäurehaltigem Wasser mit zwei Theilen Alkohol umkrystallisirt. Er bildete dann farblose, flache Nadeln, die beim Erhitzen im Capillarrohre sich bei 205° zu verfärben begannen und bei 213 — 214° unter Braunfärbung schmolzen. Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

I.	0,1174 g	gaben	0,0447 HgS.
	0,1342 g	„	0,2180 CO ₂ und 0,0461 H ₂ O.
II.	0,2831 g	„	0,1055 HgS.
	0,1800 g	„	0,2921 CO ₂ und 0,0603 H ₂ O.
III.	0,2237 g	„	0,0848 HgS.
	0,1491 g	„	0,2420 CO ₂ und 0,0480 H ₂ O.

	Gefunden		
	I.	II.	III.
Hg	32,82	32,12	32,67
C	44,30	44,26	44,27
H	3,84	3,75	3,60

Aus diesen Daten lässt sich eine einfachere Formel nicht ableiten; angenähert würde ein solcher Procentgehalt an den bestimmten Bestandtheilen einem Salz von der complicirten Zusammensetzung $(C_{16}H_{13}N)_7(HCl.HgCl_2)_5$ entsprechen, aus welcher sich 32,60 pC. Hg, 43,75 pC. C und 3,15 pC. H berechnen. Es möge daher dahingestellt bleiben, ob hier in der That ein einheitlicher Körper oder ein Gemenge vorliegt. Nicht unbemerkt soll indessen bleiben, dass verschiedentliche Darstellungen stets zu dem gleichen Producte führten.

α -Benzylisochinolinpikrat, $C_{16}H_{13}N.C_6H_5(NO_2)_3.OH$.

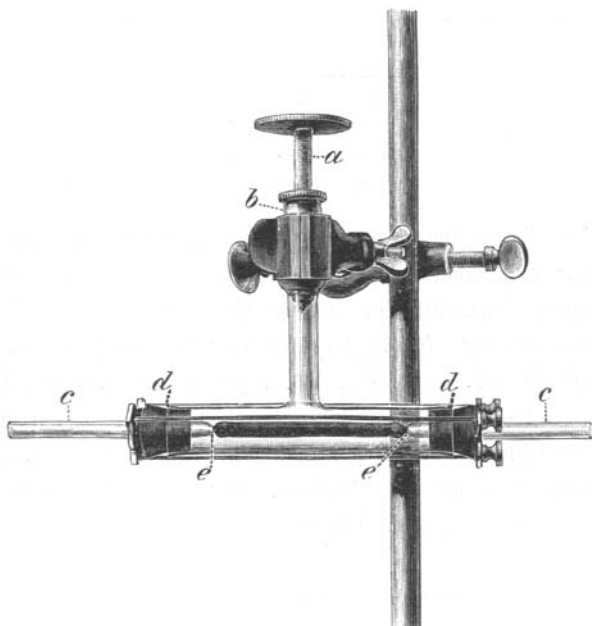
Werden heisse alkoholische Lösungen von α -Benzylisochinolin und Pikrinsäure vermischt, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung des Pikrats in Form feiner, zu kugelförmigen Aggregaten zusammengelagerter Nadeln. Beim Erhitzen im Capillarrohre schmilzt das Salz bei 199° , nachdem bereits vorher kleine, an den Wänden haftende Theilchen sich verflüssigt haben.

0,1797 g, auf dem Wasserbade getrocknet, gaben 18,8 ccm Stickgas (über 25 procentiger Kalilauge gemessen) bei 14° und 760 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden
$C_{16}H_{13}N.C_6H_5(NO_2)_3OH$		
N	12,53	12,38

Anhang 7).

Es möge hier ein kleiner Apparat beschrieben werden, der mir als *Druckregulator* bei solchen Siedepunktsbestimmungen unter bestimmtem, vom herrschenden abweichenden Druck, so-



wie bei der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume gute Dienste geleistet hat. Er stellt einen Quetschhahn dar, dessen Construction eine sehr feine Einstellung gewährleistet.

In dem einen Schenkel eines T-Rohres (siehe obige Abbildung) von etwa 12 cm Länge ist ein möglichst gleichmässig

7) Zu Seite 330.

gearbeiteter, englumiger Kautschuckschlauch *e e* zwischen zwei englumigen, dickwandigen Glasröhren *c c*, die zwei Gummistopfen *d d* durchsetzen, in schwacher Spannung aufgezogen, sodass der Schlauch die Tendenz besitzt, sich zu öffnen. Die beiden Glasröhren sind an der nach innen liegenden Seite im Glase verjüngt und endigen in Schnäuzchen, über die der Schlauch gezogen und hinter welchen er festgebunden ist. Diese, beim Zusammenfügen des Apparates mit ihrem grösseren Durchmesser parallel gestellt, ohne dass der Schlauch dabei eine Drehung erfährt, bewirken, dass derselbe, wenn von aussen ein Druck auf ihn ausgeübt wird, stets in der gleichen Weise sich zusammenlegt. *a* ist eine Schraube von geringer Ganghöhe, die in einer in den zweiten Schenkel des **T**-Rohres eingesetzten Stopfbüchse *b* (mit Kork oder Leder gedichtet) luftdicht auf- und abbewegt werden kann. Nach dem Herausnehmen der Schraube *a* wird das **T**-Rohr mit einer geeigneten Flüssigkeit (ich habe dazu destillirtes Wasser benutzt) unter Zuhülfenahme eines Trichters mit genügend langem und dünnem Rohr so weit gefüllt, dass, wenn die Schraubspindel wieder eingesetzt worden ist, im Innern des **T**-Rohres neben der Flüssigkeit eine kleine Menge Luft verbleibt, die verhindert, dass bei etwaiger sehr starker Ausdehnung der Flüssigkeit durch Wärme oder bei zu unvorsichtig tiefem Eindrehen der Spindel in die Flüssigkeit der Apparat gesprengt werden könnte. Es ist klar, dass bei dieser Anordnung die Einstellung des Schlauchlumens mit grosser Feinheit durch Ein- resp. Ausdrehen der Schraube geschehen kann. Die Gummistopfen werden durch eine geeignete Vorrichtung (etwa wie an dem abgebildeten Apparate durch aufgelegte Metallplatten, die mit Hülfe dreier, an ihren Enden mit Gewinde und Muttern versehener Messingdrähte aufgepresst werden können) gegen ein Herausgetriebenwerden geschützt.

Für die Abbildung bin ich Herrn Dr. Schaumann zu Dank verpflichtet.

Man benutzt den Apparat bei der Destillation unter vermindertem Druck zweckmässig in der Weise, dass man ihn an

einem Stativ befestigt und die eine der beiden Glasröhren mit Hülfe kurzer, enger Schlauchstücken und dazwischen gelegtem Glashahn mit der Flasche verbindet, wie sie in den Laboratorien gewöhnlich hinter die Pumpe eingeschaltet wird, um gleichzeitig als Schutz gegen von der Pumpe aus eindringendes Wasser und als „Vacuumreservoir“ zu dienen. Man schliesst den eingeschalteten Glashahn, lässt die Pumpe wirken und bringt durch Eindrehen der Schraubspindel den Schlauch zur Quetschung und probirt, indem man den Hahn von Zeit zu Zeit öffnet, ob dies in genügender Weise geschehen ist. Ein unvorsichtiges, zu tiefes Eindrehen der Spindel ist wegen der damit verbundenen Gefahr für den Apparat möglichst zu vermeiden. Ist der Druck etwas niedriger geworden als der gewünschte, so stellt man ihn mit Hülfe der Schraubspindel ein und hält ihn damit während der Destillation constant. Nach Gebrauch ist der Apparat stets wieder durch Zurückdrehen der Schraube ausser Druck zu setzen.

Bei guter Construction des Apparates ist seine Wirkungsweise sehr befriedigend. Er wird überall da gute Dienste leisten, wo es sich um eine in ihrem Lumen beliebig zu verändernde Capillare handelt. Für ein gutes Funktioniren ist es namentlich wichtig, dass der eingezogene, englumige Schlauch eine recht gleichmässige Wandstärke besitzt. Sehr dünnwandige folgen den Bewegungen der Schraube ganz besonders exact. Indessen wird um so mehr die Gefahr vorhanden sein, dass der Schlauch undicht wird, je dünnwandiger er ist. Dieselbe ist jedoch gering, wenn die Wandstärke nicht allzumässig gewählt wird. Ich habe Apparate fast zwei Jahre im Gebrauch, ohne dass der erste Schlauch hätte erneuert werden müssen. Uebrigens ist auch das Einziehen eines neuen Schlauches offenbar mit sehr geringer Mühe verknüpft. Mit der Zeit wird es nöthig, etwas Wasser nachzugiessen; man entfernt zu dem Behufe die Schraubspindel und lässt durch einen Trichter, dessen Röhre durch die Stopfbüchse hindurchragt, einige Tropfen einfliessen; etwa zu viel eingebrachtes Wasser wird durch Eintauchen von Fließ-

papierbäuschchen wieder entfernt. Auch ist es zweckmässig, die Schraubspindel von Zeit zu Zeit etwas einzufetten.

Mit Hülfe des Apparates lässt sich auch bequem der Siedepunkt experimentell für den normalen Druck von 760 mm corrigiren; man liest zu dem Behufe den Barometerstand ab, reducirt ihn auf 0° und destillirt unter Einschaltung eines geeigneten Manometers unter einem um die Differenz von 760 mm geringeren oder höheren Druck. Zur Druckerniedrigung kann man dabei wie oben die Wasserluftpumpe, zur Druckerhöhung ein Wassergebläse oder eine grössere eingeschaltete Flasche verwenden, die durch einen Stopfen mit zwei eingesetzten Röhren, einer dicht unterhalb desselben mündenden und einer bis auf den Boden der Flasche reichenden, geschlossen ist und in die man durch die längere Röhre Wasser aus der Leitung eintreten lässt. In beiden Fällen wird zunächst der Schlauch des Regulators zur Quetschung gebracht, sodann der Hahn der Wasserleitung behutsam sehr allmählich geöffnet, bis eben ein etwas grösserer Effect als der gewünschte erzielt ist und sodann die Feinregulirung mit Hülfe des Druckregulators bewirkt. Dies vorsichtige Oeffnen des Wasserhahnes ist nöthig, weil wegen des engen Lumens des Schlauches und der denselben tragenden Glasröhren eine Einstellung des Druckes durch den Regulator nur innerhalb gewisser Grenzen möglich ist. Es ist zweckmässig, bei solchen Siedepunktsbestimmungen ein grösseres Gefäss als Luftreservoir hinter die Vorlage einzuschalten; auch ist durch Siederleichterer für ein ruhiges Sieden zu sorgen⁸⁾.

⁸⁾ Den beschriebenen Druckregulator liefern die Herren Max Kaehler & Martini in Berlin.
