©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Synthese des Isochinolins und seiner Derivate

(II. Mittheilung)

Dr. **C. Pomeranz.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Vor einiger Zeit habe ich ein Verfahren angegeben, welches gestattet, vom Benzaldehyd und Amidoacetal ausgehend, das Isochinolin in sehr guter Ausbeute zu gewinnen.[1] Gleichzeitig zeigte ich, dass man durch Ersatz des Benzaldehyds durch Acetophenon zu einem im Pyridinkern substituirten Methylisochinolin gelangt, dessen Structur schon durch die Synthese gegeben ist. Ich habe mich bemüht, die angegebene Methode zu verallgemeinern und durch Anwendung verschiedener aromatischer Aldehyde (Derivate des Benzaldehyds) und Ketone im Benzol-, respective Pyridinkern substituirte Isochinolinderivate darzustellen. In der vorliegenden Abhandlung will ich nun die bisherigen Resultate meiner diesbezüglichen Untersuchungen mittheilen.

B-1-Methyl-Isochinolin.

Bei der Synthese dieses Körpers ging ich vom Orthomethylbenzaldehyd $C_6H_4 < \begin{matrix} CHO & 1 \\ CH_3 & 2 \end{matrix}$ aus, welcher aus dem Orthoxylol nach der von Bornemann modificirten Etard'schen Methode dargestellt wurde. Derselbe reagirt, mit der äquimolecularen Menge von Amidoacetal zusammengebracht, ebenso wie Benzaldehyd:

---

[1] Monatshefte, 1894, S. 299—303.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$C_6H_4<\begin{matrix}CHO\ 1\\ CH_3\ \ 2\end{matrix} + H_2N-CH_2-CH<\begin{matrix}O-C_2H_5\\ O-C_2H_5\end{matrix} =$$

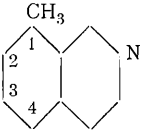
Orthomethylbenzaldehyd Amidoacetal

$$= C_6H_4<\begin{matrix}CH=N-CH_2-CH<\begin{matrix}O-C_2H_5\\ O-C_2H_5\end{matrix}\\ CH_3\end{matrix} + H_2O.$$

Orthomethylbenzylidenamidoacetal

Die Überführung dieses Condensationsproductes in das entsprechende Isochinolinderivat gelingt, im Gegensatze zum Benzylidenamidoacetal, welches verhältnissmässig leicht in Isochinolin umgewandelt werden kann, nur äusserst schwierig. Hält man die beim Isochinolin angegebenen Bedingungen ein, so bekommt man nur Spuren der erwarteten Verbindung. Eine bei weitem bessere Ausbeute an Base — 18—20% der Theorie — erzielte ich nach folgendem Verfahren: Das Methylbenzylidenamidoacetal wurde in der vierfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure unter Eiskühlung gelöst, die schwefelsaure Lösung etwa 2 Stunden sich selbst überlassen, hierauf mit dem halben Volumen Phosphoroxychlorid vermengt und eine Viertelstunde über freier Flamme erhitzt. Aus dem Reactionsgemisch isolirte ich dann die Base in der bekannten Weise.

Das *B*-1 Methylisochinolin



stellt eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, die bei 258° C. siedet und einen dem Isochinolin ähnlichen Geruch besitzt.

Die Analyse des Körpers ergab folgendes Resultat:

0·1367 *g* Substanz lieferten 0·4193 *g* Kohlensäure und 0·0745 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9N$
C	83·65	83·92
H	6·06	6·29

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die salzsaure oder schwefelsaure Lösung der Base fluorescirt blau.

Das Chloroplatinat stellt hellrothe Nadeln dar und krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser.

0·3062 *g* des Platindoppelsalzes verloren, bei 110° getrocknet, 0·0148 *g* an Gewicht.

0·2019 *g* des wasserfreien Chloroplatinates lieferten nach dem Glühen 0·0558 *g* Platin.

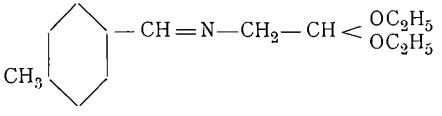
In 100 Theilen des Doppelsalzes:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{10}N)_2PtCl_6$
H_2O	4·83	4·92
Pt	27·63	27·97

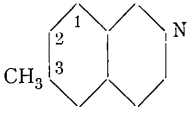
Das Pikrat, dargestellt durch Fällen einer salzsauren Lösung der Base mittelst wässeriger Pikrinsäurelösung, bildet zarte, gelbe Nadeln, die, aus Wasser umkrystallisirt, bei 204° bis 205° C. schmelzen.

B-3-Methyl-Isochinolin.

Diese Verbindung wurde auf dieselbe Weise dargestellt wie die vorstehend beschriebene, nur mit dem Unterschiede, dass in diesem Falle statt des Orthomethylbenzaldehyds der Paramethylbenzaldehyd $C_6H_4\begin{matrix}CHO\ 1\\CH_3\ \ 4\end{matrix}$ zur Verwendung gelangte. Die Constitution der Base ergibt sich in unzweideutiger Weise aus der Synthese:



Paramethylbenzylidenamidoacetal



B-3-Methyl-Isochinolin

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das *B*-3-Methyl-Isochinolin ist ein weisser krystallinischer Körper, der bei 83° C. schmilzt und bei 263—264° C. (uncorr.) siedet. Es riecht schwach nach Isochinolin; die Lösungen desselben in Salz- oder Schwefelsäure fluoresciren nicht.

Die Verbrennungsanalyse lieferte folgendes Resultat:

0·1824 *g* Substanz gaben 0·1040 *g* Wasser und 0·5605 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9N$
C	83·80	83·92
H	6·33	6·29

Das Platindoppelsalz verhält sich genau so wie das der vorher beschriebenen Base.

0·1360 *g* des Chloroplatinats verloren durch Trocknen bei 110° 0·066 *g* an Gewicht.
0·1294 *g* des wasserfreien Salzes lieferten 0·0358 *g* Platin.

In 100 Theilen Chloroplatinat:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4·80	4·92
Pt.	27·66	27·97

Das Pikrat ist ähnlich dem des *B*-1-Methyl-Isochinolins und schmilzt bei 212°

B-1-Chlor-Isochinolin.

Diese Verbindung und das weiter unten beschriebene Py-α-Phenyl-Isochinolin gelang es mir nur mit grossen Opfern an Ausgangsmaterial und in so geringer Menge zu gewinnen, dass ich dieselben gerade noch diagnosticiren konnte.

Das Chlor-Isochinolin erhielt ich durch Condensation des Orthochlorbenzaldehyds mit Amidoacetal und Behandlung des Condensationsproductes mit concentrirter Schwefelsäure in der schon oft angegebenen Weise. Dasselbe krystallisirt in langen,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dünnen Prismen, die bei 55° C. schmolzen, und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Das Platindoppelsalz bildet hellrothe Nadeln.

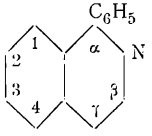
Der Platingehalt des bei 100° getrockneten Salzes zeigt, dass die gesuchte Verbindung vorlag.

0·0611 *g* Doppelsalz lieferten 0·0161 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7Cl)_2PtCl_6$
Pt.	26·35	27·16

Py-α-Phenyl-Isochinolin



Die Synthese dieses Isochinolinderivats wurde aus Benzophenon $C_6H_5—CO—C_6H_5$ und Amidoacetat in derselben Weise ausgeführt wie die des Py-α-Methyl-Isochinolins.

Das Phenyl-Isochinolin krystallisirt in kurzen Prismen, schmilzt bei 87—88° und ist mit Wasserdämpfen nur sehr schwer flüchtig. Das Chloroplatinat bildet rothe Nadeln.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Platindoppelsalzes ergab folgendes Resultat:

0·1240 *g* Doppelsalz gaben 0·0288 *g* Platin.

In 100 Theilen Doppelsalz:

	Gefunden	Berechnet
Pt	23·23	23·76

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1897

Band/Volume: 106_2b

Autor(en)/Author(s): Pomeranz C.

Artikel/Article: Synthese des Isochinolins und seiner Derivate. 5-9