

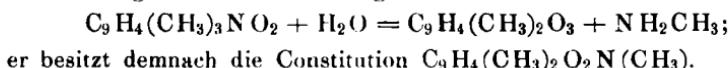
252. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Homo-*o*-phthalimids.

[Zweite Mittheilung].

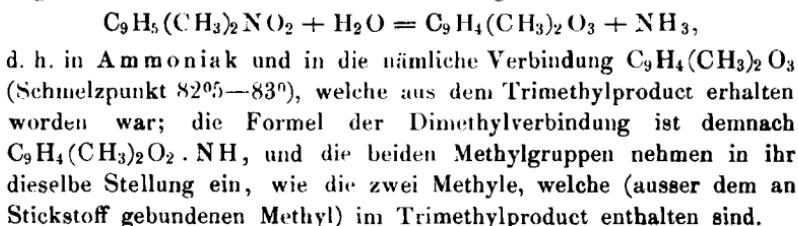
[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCLXXIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. März.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass man durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine alkalische Lösung des Homo-*o*-phthalimids $C_6H_4\left\{CH_2\cdot CO\atop CO\cdot NH\right.$ nach Belieben 2 oder 3 Methylgruppen einzuführen, d. h. ein Dimethylhomophthalimid $C_9H_5(CH_3)_2NO_2$ (Schmelzpunkt 119—120°) resp. ein Trimethylhomophthalimid $C_9H_4(CH_3)_3NO_2$ (Schmelzpunkt 102—103) darzustellen vermag. Es wurde darnach versucht, die Stellung der eingetretenen Methylgruppen zu ermitteln, und dabei ergab sich, dass in dem Trimethylkörper eine Methylgruppe am Stickstoffatom haftet, denn einerseits liess er sich auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine alkalische Lösung von Homophthalmethylimid $C_6H_4\left\{CO\cdot N\cdot CH_3\atop CH_2\cdot CO\right.$ (aus Methylamin und Homophtalsäure entstehend) erhalten, andererseits wurde er durch Einwirkung von Salzsäure über 200° unter Bildung von Methylamin zerlegt nach der Gleichung:



Was die Constitution des Dimethylhomophthalimids angeht, so unterscheidet es sich von dem Trimethylkörper dadurch, dass es an Stelle der Gruppe (NCH_3) den Complex NH enthält, denn es zerfiel durch Digestion mit Salzsäure nach der Gleichung:



Die Stellung dieser beiden Methylgruppen selber blieb noch im Unklaren; sie konnten im Phenylkern, oder in der Seitenkette stehen oder auf beide vertheilt sein; die vorliegende Untersuchung des Spaltungsproductes $C_9H_4(CH_3)_2O_3$ vom Schmelzpunkt 82°5—83° ergiebt nun, dass die beiden Methylgruppen sich in der Seitenkette befinden.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2363.

Ehe ich auf diese neuen Versuche eingehe, möchte ich einiges über die Darstellung und Eigenschaften der methylirten Körper den früheren Angaben hinzufügen.

Die Darstellung des Dimethylhomophthalimids kann bequemer im offenen Gefäß vorgenommen werden; man bringt zu dem Ende 48 g feingepulvertes Homo-*o*-phthalimid (1 Molekül), 50 ccm Wasser, 35 g gepulvertes Kaliumhydrat (2 Moleküle) und 200 ccm Aethylalkohol¹⁾ in einen Kolben, erwärmt ihn auf dem Wasserbade bis eine klare Lösung entstanden ist und kühlt die Flüssigkeit soweit ab, dass sie noch lauwarm bleibt; darnach wird der Kolben mit Rückflusskühler versehen und alsdann portionsweise Methyljodid (ca. 87 g) zugegeben, die Mischung circa 1 Stunde stehen gelassen und dann zur Vollendung der Reaction noch circa $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Darauf dampft man den nunmehr neutral reagirenden Kolbeninhalt ein, bis der grösste Theil des Alkohols entwichen ist, versetzt den Rückstand mit heissem Wasser, filtrirt die krystallinische Fällung nach mehrstündigem Stehen ab und trocknet sie bei milder Wärme (circa 40 g Ausbeute). Der Destillation unterworfen geht das Product von 316—322° als farblose, bald erstarrende Masse über (circa 36.5 g), welche noch nicht völlig rein, aber für die meisten Zwecke bereits brauchbar ist; sie enthält nämlich noch gewisse Mengen Trimethylhomophthalimid beigemischt, welches sich durch den zu niedrigen Schmelzpunkt (circa 110° statt 119—120°) verräth. Zur völligen Reinigung muss man das destillierte Product in lauer Natronlauge lösen, die filtrirte Lösung mit Salmiaklösung versetzen, so lange eine Fällung erfolgt, und alsdann letztere nach etwa halbstündigem Stehen abfiltriren, trocknen, destilliren und eventuell aus einem Gemisch von Wasser und Eisessig (1:5 Volumen) umkrystallisiren. Die reine Dimethylverbindung schmilzt bei 119—120° und siedet unzersetzt 318°⁵ unter 770 mm Druck.

Das Trimethylhomo-*o*-phthalimid, welches sich sowohl aus dem Dimethylproduct wie direct aus dem Homophthalimid durch Methylierung bereiten lässt, siedet unzersetzt bei 294°⁵ unter 770 mm Druck und schmilzt bei 102—103°.

Zur Gewinnung der Verbindung $C_9H_4(CH_3)_2O_3$ ²⁾ eignet sich das Dimethylhomophthalimid weit besser als die Trimethylverbindung; letztere wird nämlich durch circa 4 Theile rauchende Salzsäure und 4—5ständiges Erhitzen selbst bis auf 230° noch nicht völlig gespalten, während die Dimethylverbindung in derselben Zeit bereits bei 210—220° durch Digestion mit 4 Theilen rauchender Salzsäure vollständig in den Körper $C_9H_4(CH_3)O_3$ übergeht.

¹⁾ Mit Methylalkohol werden keine besseren Resultate erzielt.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2366.

Die Untersuchung des Spaltungsproductes $C_9H_4(CH_3)_2O_3$,

welches bei $85^{\circ}5 - 83^{\circ}$ schmilzt und bei $311 - 312^{\circ}$ unter 759 mm Druck siedet, hat zunächst die früher ausgesprochene Vermuthung bestätigt, dass das Anhydrid einer zweibasischen Säure vorliegt. Man erhält nämlich das Kalisalz der zugehörigen Säure, wenn man das Anhydrid in wenig alkoholischem Kali unter Zusatz einiger Tropfen Wasser löst, die Lösung mit 5—10 Volumen Alkohol versetzt und im verschlossenen Gefäss stehen lässt. Die im Verlaufe einiger Stunden abgeschiedenen Krystallblättchen werden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet; sie zeigen die Zusammensetzung $C_9H_4(CH_3)_2O_4K_2 + H_2O$:

Ber. für $C_{11}H_{10}K_2O_4 + H_2O$	Gefunden
K 25.88	25.45 pCt.
H_2O 5.92	5.92 »

Das Krystallwasser wird nicht (oder doch sehr langsam) bei 125° , schnell dagegen bei $180 - 190^{\circ}$ abgegeben. Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Kupfersulfat eine hellblaue pulverige, mit Chlorcalcium eine weisse, krystallinische, mit Chlorbaryum sowie mit Bleinitrat eine pulverige bis schleimige Fällung; versetzt man die siedende Lösung des Kaliumsalzes mit siedender Silbernitratlösung, so fällt ein pulverig-krystallinisches Silbersalz von der Zusammensetzung $C_9H_4(CH_3)_2O_4Ag_2$:

Ber. für $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$	Gefunden
Ag 51.18	51.01 pCt.

Die freie Säure wird erhalten, wenn man das Anhydrid in siedender Natronlauge löst, die Lösung abkühlt, verdünnt und mit Salzsäure übersättigt: darnach scheiden sich sehr bald glasglänzende Nadeln ab, welche man in der Luft trocknet; sie lösen sich in Aether, Chloroform und warmem Wasser; zur weiteren Reinigung wurden sie aus ihrer Lösung in Chloroform durch Zusatz von Ligroin wieder abgeschieden und gaben alsdann bei der Analyse die folgenden Werthe, welche auf die Formel



deuten:

Berechnet	Gefunden	
für $C_{11}H_{12}O_4$	I.	II.
C 63.46	62.69	63.03 pCt.
H 5.77	5.85	5.78 »

Die Verbindung löst sich mit Leichtigkeit in Alkalien und Ammoniak; ihr Schmelzpunkt variiert mit der Schnelligkeit des Erhitzens; sie schmilzt nämlich bei schnellem Erwärmen in der Nähe von 123° , bei langsamem Erwärmen niedriger, z. B. 115° zu einer klaren Flüssigkeit zusammen, welche sich sehr bald unter Wasserabscheidung trübt, dann aufschläumt, wieder klar wird, alsdann bei genügender Ab-

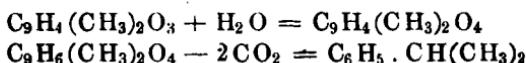
kühlung wieder erstarrt und nun den Schmelzpunkt des Anhydrids 82.5—83° zeigt. Diese Rückbildung des Anhydrids aus der freien Säure findet jedoch nicht blos beim Erhitzen der freien Säure statt, sondern vollzieht sich merkwürdiger Weise auch im Schoosse heißer, wässriger Flüssigkeiten: denn bei der Zersetzung des Dimethylhomophthalimids mittelst Salzsäure hatte sich nicht die freie Säure, sondern ihr Anhydrid aus dem Reactionsgemisch abgeschieden (s. o.); die Säure ähnelt durch dies Verhalten gewissen Oxysäuren, z. B. der Toluylhydrat-*o*-carbonsäure¹⁾, welche schon beim Kochen mit Wasser unter Wasserabgabe in Lactone übergehen. Die vorliegende Säure ist indess keine Oxysäure sondern eine Dicarbonsäure, wie bereits oben erwähnt wurde und wie aus den nachstehenden Versuchen erhebt.

Wenn man das Anhydrid (5 g) mit Natronkalk und Kalk gemischt der Destillation unterwirft, so erhält man ein nahezu farbloses Öl, welches der Hauptmenge nach (3 g) zwischen 150—160° resp. 150 bis 157° siedet und der Analyse zufolge einen nahezu reinen Kohlenwasserstoff C_9H_{12} darstellt.

	Berechnet	Gefunden
C	90.0	89.94 pCt.
H	10.0	9.84 "

Zur Entscheidung der Frage, ob die an dem Benzolring haftenden drei Kohlenstoffatome des vorliegenden Kohlenwasserstoffs nur eine Seitenkette oder deren mehrere bildeten, wurde der Kohlenwasserstoff durch mehrstündigtes Kochen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydiert; dabei entstand reichlich Benzoësäure und somit ist erwiesen, dass der fragliche Kohlenwasserstoff die Constitutionssformel $C_6H_5 \cdot C_3H_7$ besitzt, also ein propylirtes Benzol ist. Die weitere Untersuchung des Kohlenwasserstoffs hat ergeben, dass nicht Normal- sondern Isopropylbenzol $C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2$ vorliegt, denn er lieferte, in die Sulfosäure verwandelt ein Baryumsalz mit 1 Molekül Krystallwasser (berechnet 3.26, gefunden 3.20 pCt. Wasser; Baryum: berechnet 24.77, gefunden 25.41 pCt.), während das Baryumsalz der Normalpropylbenzolsulfosäure wasserfrei krystallisiert.

Die Entstehung des Isopropylbenzols aus dem Säureanhydrid beim Erhitzen mit Natronkalk und Kalk, welche durch folgende Gleichungen



veranschaulicht wird, zeigt also, dass die beiden im Säureanhydrid und folglich auch die beiden im Dimethylhomophthalimid enthaltenen Methylgruppen in der Seitenkette stehen und an einem Kohlenstoff-

¹⁾ Gabriel, Diese Berichte XVII, 3480.

atom haften. Somit ergaben sich für die im Vorstehenden beschriebenen Körper die aus folgender Tabelle ersichtlichen Constitutionsformeln resp. Bezeichnungen:

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{cases}$	Homo- <i>o</i> -phthalimid
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \quad \text{N}(\text{CH}_3) \end{cases}$	<i>α</i> -Dimethylhomo- <i>o</i> -phthalimid (Trimethylhomo- <i>o</i> -phalimid). Schmp. 102—3°.
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{cases}$	<i>α</i> -Dimethylhomo- <i>o</i> -phthalimid (Dimethylhomo- <i>o</i> -phthalimid). Schmp. 119—120°.
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \quad \text{O} \end{cases}$	<i>α</i> -Dimethylhomo- <i>o</i> -phthaläure-anhydrid. Schmelzpunkt 82,5—83°.
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$	<i>α</i> -Dimethylhomo- <i>o</i> -phthaläure. Schmelzpunkt schwankt (123—115°).
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Isopropylbenzol.

Wie aus dem Vorangehenden ersichtlich, kann man also durch Einwirkung von Jodalkyl auf eine Lösung des Homophthalimids in 2 resp. 3 Molekülen Alkali zunächst beide Wasserstoffe der Methylengruppe und darnach den Imidwasserstoff durch Methylgruppen substituiren. Es war demnach anzunehmen, dass es auch gelingen werde, nur ein Wasserstoffatom des Methylen durch Methyl zu ersetzen, wenn man auf eine Lösung von 1 Molekül Imid in 1 Molekül Kali Jodmethyl würde reagiren lassen.

Derartige Versuche sind denn auch in grösserer Zahl und unter verschiedenen Bedingungen angestellt worden, haben jedoch nicht zum gewünschten Resultat geführt: es ergab sich nämlich, dass bei dem erwähnten Mischungsverhältnisse der eine Theil des Homophthalimids unverändert bleibt, der andere zweifach methylirt wird, d. h. in Dimethylhomophthalimid (Schmelzpunkt 119—120°) übergeht. Ähnliche Beobachtungen sind bereits an anderen Verbindungen gemacht worden: bringt man nämlich 2 Moleküle Natracetessigester nach Emil Fischer und Koch¹⁾ mit 1 Molekül Phtalylchlorid resp. nach Allen und Köllicker²⁾ mit 2 Molekülen Triphenylcarbinbromür resp. nach Bischoff und Rach³⁾ mit 2 Molekülen *o*-Nitrobenzoylchlorid zusammen, oder lässt man auf 2 Moleküle Natriummalonsäureester nach Wislicenus⁴⁾

¹⁾ Diese Berichte XVI, 651.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 154, Ref.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2788.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 529, Ref.

1 Molekül Phtalylchlorid resp. nach Lellmann und Schleich¹⁾
 2 Moleküle *o*-Nitrobenzylchlorid wirken, so bleibt in allen Fällen ein Theil des Esters unangegriffen, während der andere Theil verändert wird in einer Weise, als ob nicht die Mono-, sondern Dinatriumverbindung vorgelegen hätte.

Ebenso wenig wie in das Homophtalimid liess sich übrigens in das Homophtalimid nur noch eine Methylgruppe einführen: auch hier wurden vielmehr theils unverändertes Methylimid, theils Trimethylimid erhalten.

Gelegentlich der weiteren, ebenfalls erfolglosen Versuche, das Homophtalimid einfach zu methyliren, wurden noch die folgenden Verbindungen dargestellt.

1. Homophtalimidnatrium $C_9H_6O_2NNa$ wird erhalten, wenn man 1.7 g Homophtalimid in 80—100 ccm siedendem Alkohol löst, dazu eine Lösung von 0.23 g Natrium in 10 ccm Alkohol fügt und das sich bald ausscheidende, den Wandungen fest anhaftende, körnig-krystallinische, gelbe Pulver mit Alkohol auswässert und bei ca. 80° trocknet, wobei es eine grünliche Farbe annimmt; der Natriumgehalt betrug

12.30 pCt.; berechnet für $C_9H_6O_2NNa$: 12.57 pCt. Natrium.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes giebt mit Salzsäure ver- setzt eine Fällung von Homophtalimid und liefert mit Silbernitrat eine anfangs grüngelbe Fällung, welche bald nachdunkelt und beim Er- wärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade tiefschwarz und pulvrig wird.

Aus dem Natriumsalz und Jodmethyl konnten mit oder ohne Zu- satz von Methylalkohol nur dunkelgefärbte unkrystallinische Producte gewonnen werden.

2. Homo-*o*-phthalaminsäure $C_6H_4\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \\ < \\ COOH \end{matrix}$ entsteht, wenn man Benzoylcyanid-*o*-carbonsäure²⁾ $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ in etwa 10 Theile concentrirte Schwefelsäure allmählich einträgt, die Flüssigkeit ca. 1/2 Stunde auf 70° erwärmt, darnach die Lösung in Wasser giesst und den sich abscheidenden Krystallbrei auswässert, trocknet und aus siedendem Alkohol, worin die Substanz sich schwer löst, umkrystallisiert. Man erhält farblose Nadeln, welche die erwartete Zusammensetzung haben:

Ber. für $C_9H_9NO_3$	Gefunden	
	I.	II.
C 60.34	60.54	— pCt.
H 5.03	5.15	— ,
N 7.82	—	7.22 ,

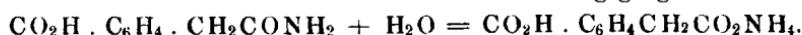
¹⁾ Diese Berichte XX, 438; vergl. auch Kues und Paal, ebendaselbst XIX, 3144.

²⁾ W. Wislicenus, Diese Berichte XVIII, 172.

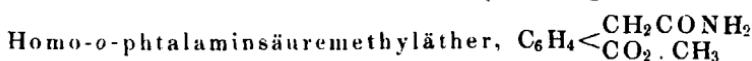
Bei 185.—187° schmelzen die Krystalle unter lebhaftem Schäumen, erstarren dann wieder, um bei weiterem Erhitzen erst gegen 230° zu schmelzen, d. h. sie gehen beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Wasserverlust in Homo-*o*-phtalimid über:



Die Aminsäure erleidet beim Kochen mit Wasser ebenfalls eine Zersetzung und zwar durch Aufnahme von Wasser: sie geht nämlich erst allmälig in Lösung, scheidet sich aber, wenn man einige Zeit gekocht hat, nicht mehr aus; wird die erkaltete Lösung nun mit verdünntem Alkali versetzt, so tritt der Geruch nach Ammoniak auf, wird sie mit Salzsäure versetzt, so fällt Homo-*o*-phtalsäure, mithin ist die Aminsäure in das saure Ammoniaksalz übergegangen:



Zur Methylirung der Aminsäure wird eine Lösung von 1.8 g Säure in 50 ccm Alkohol mit einer Lösung von 0.56 g Kali in 10 ccm Alkohol vermischt, mit ca. 2 ccm Jodmethyl versetzt und am Rückflusskühler oder in einer Druckflasche im Wasserbade $\frac{3}{4}$ Stunde erhitzt. Nach Verdunsten des Alkohols löst man den Rückstand in warmem Wasser, versetzt mit Salmiaklösung und lässt die Flüssigkeit stehen; über Nacht haben sich Krystalle abgeschieden, die man trocknet, zweimal aus Benzol umkristallisiert und mit Aether auswäscht; sie schmelzen bei 110.—112° und sind der Analyse zufolge



Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	62.18	61.79	— pCt.
H	5.70	5.73	— »
N	7.25	—	7.60 »

Die Annahme, dass sich beim Destilliren der Substanz vielleicht unter Abspaltung von Wasser und Wanderung der Methylgruppe ein methylirtes Homophtalimid bilden würde, hat sich nicht bestätigt: vielmehr wird ein im wesentlichen aus Homo-*o*-phtalimid bestehendes Destillat erhalten.

Die leichte Austauschbarkeit des Methylenwasserstoffes im Homo-*o*-phtalimid hat mich veranlasst das Verhalten von

Homo-*o*-phtalimid gegen Benzaldehyd

zu prüfen. Ein Gemisch beider Substanzen im Gewichtsverhältniss von 1 : 2 giebt, wie erwartet, beim Erhitzen Wasser ab. Man erhält die Mischung etwa 10 Minuten am Sieden, versetzt sie dann mit heissem Alkohol und gewinnt nach dem Erkalten Krystallnadeln, welche nach zweimaligem Umkristallisiren aus heissem Alkohol bei

173—174° schmelzen und sich mässig in Benzol, besser in Chloroform lösen. Wie die Analyse zeigt, liegt eine aus gleichen Molekülen Imid und Aldehyd unter Wasseraustritt gebildete Verbindung

Benzalhomoo-*o*-phtalimid $C_{16}H_{11}NO_2$

vor:

Ber. für $C_{16}H_{11}NO_2$		Gefunden
C	77.11	76.87 pCt.
H	4.42	4.60 »
N	5.62	5.92 »

Die Verbindung löst sich beim Erwärmen in Natronlauge unter Verbreitung von Bittermandelölgeruch; derselbe tritt auch auf, wenn man die Substanz mit Jodwasserstoffsäure kocht.

Homophtalimid reagiert ferner mit Diazokörpern¹⁾. Beim Ein-
giessen einer alkalischen Lösung von 2.5 g Homophtalimid in eine Lösung von 5 g Anilin, welches durch Zusatz der geeigneten Mengen Salzsäure und Kaliumnitrit in Diazobenzolchlorid verwandelt war, entstand eine gelbe Fällung, welche aus siedendem Eisessig in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 258—260° anschoss und den Analysen zufolge aufzufassen ist als

Homo-*o*-phtalimidazobenzol, $C_9H_6NO_2 \cdot N_2C_6H_5$.

Ber. für $C_{15}H_{11}N_3O_2$		Gefunden		
		I.	II.	
C	67.92	68.19	—	pCt.
H	4.15	4.42	—	»
N	15.85	—	15.41	»

Mit Homophtalmethylimid wird eine ähnliche Azoverbindung erhalten.

253. S. Gabriel: Ueber ein Homologes des Isochinolins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXXIV; vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 14. März.]

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid geht
Homophtalimid in Dichlorisochinolin

$$C_6H_4 < \begin{matrix} Cl_2 & CO \\ CO & NH \end{matrix} \quad C_6H_4 < \begin{matrix} CH & CCl \\ CCl & N \end{matrix}$$

über²⁾; es wird demnach unter anderem bei dieser Reaction eines der

¹⁾ Herr Professor V. Meyer hat mich auf diesen Versuch gütigst aufmerksam gemacht.

²⁾ Gabriel, Diese Berichte XIX, 1653: 2354.