

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



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.

Homophthalimid reagiert ferner mit Diazokörpern¹⁾. Beim Eingießen einer alkalischen Lösung von 2.5 g Homophthalimid 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

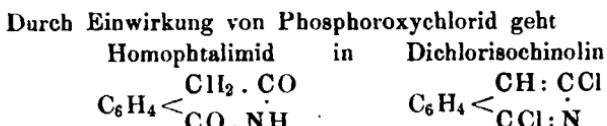


Ber. für $C_{15}H_{11}N_3O_2$		Gefunden		
		I.	II.	
C	67.92	68.19	—	pCt.
H	4.15	4.42	—	»
N	15.85	—	15.41	»

Mit Homophthalmethylimid 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.]



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.

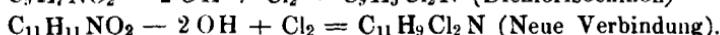
Wasserstoffatome aus der Methylengruppe eliminiert. Es war die Frage, wie sich unter gleichen Bedingungen das in der vorangehenden Mittheilung beschriebene α -Dimethylhomo-o-phtalimid $C_6H_4 < \begin{matrix} C(CH_3)_2 \cdot CO \\ CO - NH \end{matrix}$ verhalten würde, in welchem beide Methylenwasserstoffe des Homophtalimids durch Methylgruppen ersetzt sind.

Der Versuch wurde wie folgt angestellt.

8 g Dimethylhomophtalimid und 24 ccm Phosphoroxychlorid werden im Einschlussrohr 5 Stunden auf 200—210° erhitzt. Das Rohr zeigt nach dem Erkalten geringen Druck und enthält eine dunkle Flüssigkeit, welche man auf dem Wasserbade auf etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ ihres Volumen einengt. Der dickflüssige Rückstand wird allmählich mit 3—4 Volumen Alkohol versetzt, wobei sich ein Krystallbrei bildet, den man nach einigen Stunden abfiltrirt und mit kaltem Alkohol auswäscht, bis das Filtrat nahezu farblos erscheint. Das Gewicht der Krystalle beträgt ca. 4 g. Aus den alkoholischen Mutterlaugen lassen sich noch kleine Mengen (ca. 0.8 g) desselben Körpers isoliren, wenn man mit Wasser versetzt, die dadurch ausgeschiedene schwarze, harzige Masse in wenig siedendem Alkohol löst und die Lösung stehen lässt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt, stellt die neue Substanz lange, fast farblose Nadeln dar, schmilzt bei 165—166° und zeigt die Zusammensetzung:

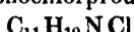
	$C_{11}H_9NCl_2$	Gefunden	
Berechnet für $C_{11}H_9NCl_2$		I	II
C	58.41	58.60	— pCt.
H	3.98	4.06	— »
Cl	31.42	—	31.47 »

die Reaction ist demnach ganz analog der am Homophtalimid beobachteten verlaufen:



Nicht blos in seiner Bildungsweise, sondern auch in seinem Verhalten zeigt der neue Körper völlige Analogie mit dem Dichlorisochinolin.

Kocht man ihn nämlich, mit dem gleichen Gewichte rothem Phosphor und 10 Theilen Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° vermischt, eine Stunde lang am Rückflusskühler und leitet darnach Wasserdampf durch das Reactionsgemisch, so geht mit den Dämpfen sehr langsam eine Substanz über, welche sich grösstentheils im Kühler zu farblosen Krusten verdichtet, bei ca. 70° zu erweichen beginnt, bei 78—80° schmilzt, und der Analyse zufolge das der neuen Dichlorverbindung entsprechende Monochlorproduct:



darstellt.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ NCl	Gefunden
Cl 18.54	18.72 pCt.

Aehnlich dem Monochlorisochinolin¹⁾ ist es eine schwache Base; es löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, um auf Wasserzusatz wieder auszufallen, und giebt in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein schönes, gelbes, krystallisirendes Doppelsalz.

Während nun die beschriebene Umwandlung der Dichlorverbindung in das Monochlorproduct eine weit geringere Ausbeute liefert als bei der Darstellung von Chlorisochinolin beobachtet wurde, ist verläuft die Reduction des Dichlorkörpers zu einer chlorfreien Base viel glatter und besser, als sie sich bei der Gewinnung des Isochinolins vollzieht.

Man schliesst ein inniges Gemisch von 6 g Dichlorverbindung C₁₁H₉N Cl₂ und 1.4 g rothem Phosphor mit 24 ccm Jodwasserstoff-säure vom Siedepunkt 127° ein, und schüttelt den Rohrinhalt tüchtig durch und erhitzt 3 Stunden lang auf 200—210°. Das Reactionsproduct, eine krystallinische Masse, wird in einen Kolben gebracht, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf abgeblasen; es gehen anfangs Oel-tröpfchen, später klare Destillate über, die man aber so lange sammelt, als eine Probe mit Pikrinsäure versetzt eine Fällung giebt. Das gesammte Destillat (sammt den Oeltropfen), welches 1—1½ L. beträgt, wird mit etwa 10 ccm Salzsäure versetzt, auf dem Wasserbade erhitzt, heiss mit einer Lösung von ca. 4 g Chromsäure vermischt und erkalten gelassen; es scheiden orangerothe, glänzende Nadeln (ca. 4.7 g) ab. Letztere werden abfiltrirt²⁾, abgewaschen und mit verdünnter Natronlauge bis zum Verschwinden der rothen Färbung digerirt, wobei sie sich in ein Oel verwandeln, welches beim Erkalten zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Das Product siedet bei 274—275° unter 763.5 mm Druck, schmilzt bei 63.5—65° und ist den Analysen zufolge nach der Formel:



zusammengesetzt:

Ber. für C ₁₁ H ₁₁ N	Gefunden	
	I.	I.
C 84.08	84.20	— pCt.
H 7.00	7.13	— »
N 8.92	—	9.22 »

Die neue Base riecht, besonders beim Erwärmen, chinolinartig. Ihr Platinsalz, (C₁₁H₁₁N)₂H₂PtCl₆ + 2 H₂O, bildet orangegelbe, flache Nadeln und wird bei 100° wasserfrei.

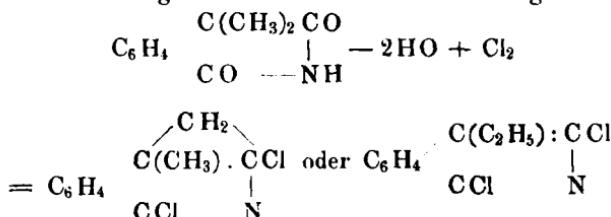
¹⁾ Vgl. l. c.

²⁾ Im Filtrat ist eine anscheinend wasserstoffreichere Base vorhanden, welche man mit Pikrinsäure ausfällen kann (ca. 1 g Pikrat).

Berechnet	Gefunden
H ₂ O 4.74	4.53 p.Ct.
Pt ¹⁾ 26.83	27.12 ,

Das vorher erwähnte Chromat ist offenbar nach der Formel $(C_{11}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$ zusammengesetzt, da es beim Glühen 29.35 statt der berechneten 28.57 pCt. Chromoxyd hinterliess. Die Base bildet ein schwerlösliches, krystallisiertes Pikrat.

Die Frage nach der Constitution der vorliegenden Base, welche ihrer Bruttoformel nach als Aethylisochinolin erscheint, wird sich voraussichtlich am besten durch das Studium ihrer Oxydationsprodukte beantworten lassen: sie würde beantwortet sein, wenn die Constitution des eingangs beschriebenen Dichlorproduktes $C_{11}H_9NCl_2$ bekannt wäre; nun können aber für letzteres, da es aus dem Dimethylhomophthalimid durch Austritt von $O_2 H_2$ und Eintritt von Cl_2 entsteht, mit anscheinend gleichem Rechte zwei Formeln aufgestellt werden:



Die Entstehung einer Verbindung der zweiten Formel (Aethyl-dichlorisochinolin) würde sich also durch die Annahme erklären, dass der Complex Isopropyliden [$:C(CH_3)_2$] in den Complex Propyliden ($:CH \cdot C_2H_5$) übergegangen ist.

254. August Berntsen und Hans Mettegang: Ueber einige Reactionen der Chinolinsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Aus dem chemischen Institut von A. Berthelsen in Heidelberg.)

(Eingegangen am 12. April.)

Die nahe Beziehung zwischen der Phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, und der Chinolinsäure, $C_5H_3N(CO_2H)_2$, legte den Gedanken nahe, zu untersuchen, wie weit die durch die Constitution dieser Verbindungen als Orthodicarbonsäuren gegebene Analogie sich experimentell verfolgen lasse.

¹⁾ Auf wasserfreies Salz berechnet.