

Schwefeltetrachlorid und Tellurtetrachlorid. Während das erstere nur in niederer Temperatur beständig ist, lässt sich das Selentetrachlorid bei nicht zu hoher Temperatur unzersetzt verdampfen und das Tellurtetrachlorid zeigt auch bei relativ hoher Temperatur noch die richtige Dampfdichte.

Die beiden im Dampfzustande beständigen Chloride des Tellurs sind ein prägnantes Beispiel für den Wechsel der Valenz eines Elementes, in Verbindung mit demselben anderen Element.

Auch bei dieser Untersuchung hatte ich mich der werthvollen Unterstützung des Hrn. Franz Schmidt zu erfreuen, dem ich dafür meinen besten Dank sage.

Aachen, im August 1887.

527. Georg Pulvermacher: Ueber Homo-*o*-phtalimid.

[Aus dem I. Berl. Univers.-Labor. No. DCLXXXV.]

(Eingegangen am 13. August.)

Durch die Einwirkung von Alkali und Jodmethyl auf Homophtalimid erhielt S. Gabriel¹⁾ Derivate dieses Körpers, welche an Stelle der Wasserstoffatome in der Seitenkette Methylgruppen enthielten, und zwar gelang es, nach Belieben 2 oder 3 Methylgruppen einzuführen, d. h. ein Dimethylhomophtalimid $C_9H_5(CH_3)_2NO_2$ resp. ein Trimethylhomophtalimid $C_9H_4(CH_3)_3NO_2$ darzustellen. Diese beiden Verbindungen lieferten durch Behandlung mit Salzsäure unter Druck das Anhydrid der α -Dimethylhomophtalsäure, welches bei der Destillation mit Natronkalk Isopropylbenzol gab.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. S. Gabriel habe ich die Einwirkung von Jodäthyl und von Benzylchlorid auf das Homophtalimid untersucht und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Diäthylhomo-*o*-phtalimid, $C_9H_5(C_2H_5)_2NO_2$.

Zu einer Lösung von 5.3 g Natrium (2 Mol.) in 100 ccm Aethylalkohol werden 19 g feingepulvertes Homophtalimid (1 Mol.) und 150 ccm Wasser gegeben. Beim Erwärmen tritt völlige Lösung ein; man fügt nun 40 g Jodäthyl (2 Mol.) und darauf soviel Alkohol hinzu,

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2363; XX, 1198.

als zur Herstellung einer homogenen Lösung nötig ist. Letztere wird am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction (ca. $\frac{1}{2}$ Stunde) gekocht und dann der Alkohol verjagt. Den Rückstand versetzt man mit Wasser und filtrirt ab, nachdem die anfangs ölige Abscheidung zu einer gelben Krystallmasse erstarrt ist.

Aus wenig heissem Alkohol erhält man die neue Verbindung (15 g) in weissen Blättchen vom Schmp. 144° , welche sich in fixen Alkalien lösen.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{13}H_{15}NO_2$	I.	II.
C	71.89	72.10	— pCt.
H	6.91	7.10	— »
N	6.45	—	6.84 »

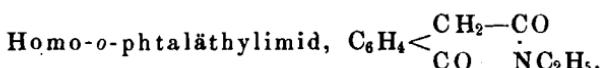
Zur Darstellung von

Triäthylhomoo-phtalimid, $C_9H_4(C_2H_5)_3NO_2$,

wird die Diäthylverbindung (1 Mol.) in alkoholischem Kali (1 Mol.) gelöst, Jodäthyl (1 Mol.) hinzugefügt, das Gemisch wie bei dem vorigen Versuche eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten und aus dem nunmehr neutral reagirenden Kolbeninhalt der Alkohol verdunstet. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein grün gefärbtes Oel ab, welches, mehrere Male der Destillation unterworfen, zwischen $308-309^{\circ}$ (bei 761 mm Barometerstand) farblos übergeht und bald zu einer glänzend weissen, strahlig - krystallinischen Masse (60 pCt. Ausbeute) vom Schmp. 50° erstarrt. Von Krystallisationsversuchen musste Abstand genommen werden, da die Substanz in allen Lösungsmitteln zerfliesst. Nach dreimaliger Destillation gab der Körper bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	73.47	73.12	— pCt.
H	7.75	7.86	— »
N	5.71	—	5.99 »

Das Triäthylhomophthalimid ist in fixen Alkalien unlöslich; es kann auch aus dem sogleich zu besprechenden Homophthaläthylimid dargestellt werden, wodurch erwiesen ist, dass in der Triäthylverbindung eine Aethylgruppe am Stickstoff haftet.



Wird eine Lösung von Homophtalsäure in Aethylamin der Destillation unterworfen, so geht zunächst Wasser und überschüssiges Aethylamin und darnach ein gelblich grünes, krystallinisches Destillat

(90 pCt. Ausbeute) über, welches sich in siedendem Wasser löst und daraus beim Erkalten in Form schöner, gelblicher Nadeln krystallisiert. Dieselben sind in den üblichen Lösungsmitteln sowie in fixen Alkalien leicht löslich und schmelzen bei 105°.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	69.84	69.61	— pCt.
H	5.82	5.96	— »
N	7.41	—	7.55 »

Aethylirung des Homo-*o*-phthaläthylimids.

4 g Aethylimid wurden mit 2.5 g Kali (in Alkohol gelöst) und 6.9 g Jodäthyl am Rückflusskühler erhitzt und das Reactionsproduct in derselben Weise verarbeitet, wie es oben bei der Darstellung des Triäthylhomophthalimids angegeben worden ist.

Die Eigenschaften und Zusammensetzung der entstandenen neuen Verbindung erwiesen die Identität derselben mit dem aus dem Diäthylhomophthalimid erhaltenen Körper.

Diäthylhomo-*o*-phthalsäureanhydrid, $C_9H_4(C_2H_5)_2O_3$.

Das Diäthylhomophthalimid verhält sich gegen rauchende Salzsäure wie das von S. Gabriel erhaltene Dimethylhomophthalimid. Erhitzt man 5 g des Diäthylimids mit etwa 4 Theilen rauchender Salzsäure 4 Stunden hindurch auf 230°, so erhält man eine braune Krystallmasse. In der salzauren Lösung liess sich Ammoniak nachweisen. Der braune Rückstand wurde in wenig heissem Alkohol gelöst, aus welchem sich beim Erkalten farblose Blättchen vom Schmp. 53° abschieden; dieselben waren stickstofffrei, lösten sich nur schwierig in Ammoniak, vollkommen jedoch in warmer Alkalilauge.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	71.56	71.27 pCt.
H	6.42	6.68 »

Baryumsalz, $C_9H_4(C_2H_5)_2O_4Ba$. Zur Darstellung des Baryumsalzes löst man das Säureanhydrid in kochendem Barytwasser, entfernt den überschüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure in die warme Lösung, filtrirt und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Die beim Erkalten abgeschiedenen weissen, seideglänzenden Blättchen wurden über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet und zeigten bei der Analyse die oben gegebene Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
Ba	36.9	36.5 pCt.

Silbersalz, $C_9H_4(C_2H_5)_2O_4Ag_2$. Versetzt man die siedende Barytsalzlösung mit siedender Silbernitratlösung, so erhält man einen gelben pulverigen Niederschlag, welcher sich am Lichte allmählich bräunt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	48.00	47.79 pCt.

Diäthylhomo-*o*-phthalsäure, $C_9H_6(C_2H_5)_2O_4$.

Wenn man das Anhydrid in kochender Kalilauge löst und die Lösung nach dem Erkalten und Verdünnen mit Salzsäure übersättigt, so erhält man die freie Säure. Der weisse krystallinische Niederschlag vermehrt sich schnell beim Reiben mit einem Glasstab. Aus Alkohol schiesst die Verbindung in kleinen Krystallen vom Schmelzpunkt 148° an. Dieselben schmelzen unter Aufschäumen, erstarren beim Abkühlen und zeigen dann den Schmelzpunkt 53° , nämlich den des Säureanhydrids.

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4$	Gefunden
		I. II.
C	66.10	66.14 66.07 pCt.
H	6.78	6.85 6.93 >

Die Verbindung löst sich mit Leichtigkeit in Ammoniak und in Alkalien.

Durch Digestion mit rauchender Salzsäure, 6 Stunden bei 240° , wird die Triäthylverbindung nur sehr unvollkommen in Aethylamin und das nämliche Diäthylhomophthalsäureanhydrid zerlegt.

Das Diäthylhomophthalsäureanhydrid liefert mit Natronkalk gemischt und dann über Kalk destillirt ein röthliches Oel, dessen bei $170-180^{\circ}$ siedender Anteil den Analysen zufolge die Zusammensetzung $C_{11}H_{16}$ besitzt:

	Berechnet	Gefunden
		I. II.
C	89.19	88.67 89.21 pCt.
H	10.81	11.04 10.99 >

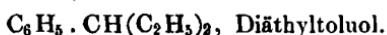
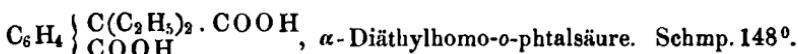
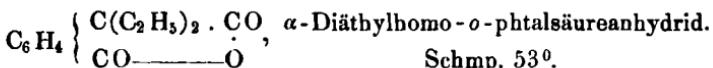
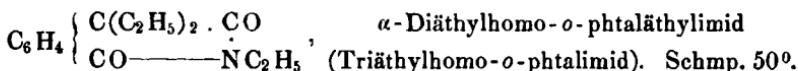
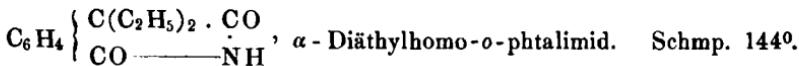
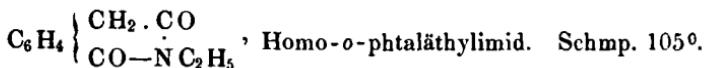
Die Siedetemperatur und die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffs lassen schliessen, dass derselbe mit dem von Lippmann und Luginin¹⁾ aus Benzylidenchlorid und Zinkäthyl dargestellten

Diäthyltoluol

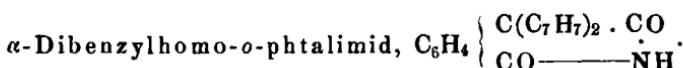
(Amylbenzol; Siedepunkt 178°), $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5)_2$ identisch ist.

¹⁾ Zeitschr. für Chemie 1867, 674.

Demnach kann man den vorstehend beschriebenen Körpern folgende Constitutionsformeln ertheilen:



Ohne Erfolg blieben die Versuche, nur ein Wasserstoffatom der Methylengruppe im Homophtalimid durch Aethyl zu ersetzen; brachte man nämlich ein äquimoleculares Gemisch von Imid und Kali mit Jodäethyl zusammen, so zeigte sich, wie in der Methylreihe, dass der Theil des Homophtalimids unangegriffen blieb, während der andre zweifach äthylirt wurde.



Eine Lösung von 1.8 g Natrium in 50 ccm Aethylalkohol wird mit 6 g Homophtalimid (1 Mol.) vermischt, darauf durch Zusatz von Wasser (ca. 60 ccm) eine klare Lösung hergestellt, und schliesslich 9.5 g Benzylchlorid und (zur Vermischung der Schichten) ca. 60 ccm Alkohol zugegeben.

Die nach etwa $\frac{1}{2}$ ständigem Kochen neutrale Mischung dampft man ein und fällt dann durch Wasserzusatz eine gelbgrüne Krystallmasse aus, welche nach dem Auswaschen und Trocknen (8.7 g) zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisiert wird. Die neue Verbindung, gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 174° , lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{23}H_{19}NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	80.94	80.91	— pCt.
H	5.57	5.71	— »
N	4.10	—	4.31 »

Das Dibenzylhomophtalimid ist in fixen Alkalien unlöslich, was besonders hervorgehoben zu werden verdient, da die Verbindung sich

durch dieses Verhalten von den entsprechenden Methyl- und Aethyl-körpern unterscheidet. Trotzdem kommen dem Dibenzylimid insofern noch saure Eigenschaften zu, als es gelingt, durch weitere Behandlung mit Alkali und Benzylchlorid ein tribenzylirtes Product zu erzielen, von welchem weiter unten die Rede sein wird.

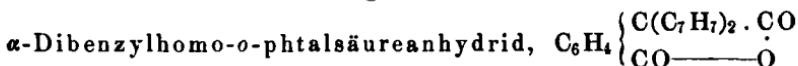
Es ist äusserst schwierig, den Dibenzylkörper in ähnlicher Weise zu spalten, wie es bei dem Diäthylimid gelungen war; selbst nach achtstündigem Erhitzen mit 4 Theilen rauchender Salzsäure auf 240° war nur eine sehr geringe Zersetzung zu bemerken. Eine Steigerung der Temperatur auf 300° hielten von vielen nur 2 Röhren aus.

Die aus diesen beiden Röhren stammenden, zur Trockne eingedampften salzauren Lösungen entwickelten beim Versetzen mit Alkali Ammoniak; der wasserunlösliche Anteil des Reactionsproductes, eine braune harzige Masse, wurde mit verdünnter Natronlauge erwärmt; nach dem Abfiltriren von dem ungelösten Rückstand (unverändertes Dibenzylimid) und Uebersättigung des Filtrates mit Salzsäure, setzte sich ein pulverig-kristallinischer Niederschlag von gelber Farbe ab, welcher aus wenig heissem Alkohol in gelben Nadeln anschoss. Dieselben sind in Alkalien schwer, in Ammoniak gar nicht löslich, schmelzen bei 191° und enthalten keinen Stickstoff.

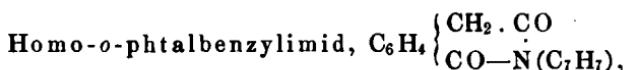
Die Elementaranalyse deutete auf die Formel C₂₃H₁₈O₃.

	Berechnet	Gefunden
C	80.70	80.87 pCt.
H	5.26	5.54 »

Die entstandene Verbindung scheint also



zu sein. Von der weiteren Untersuchung desselben musste Abstand genommen werden, da nicht genügend Material zur Verfügung stand.

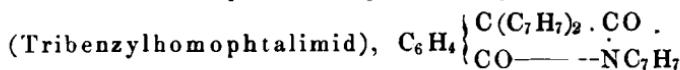


wird durch Destillation von Homophthalsäure mit Benzylamin als ein grün gefärbtes Oel gewonnen, welches bald erstarrt und aus Alkohol in gelblich grünen, bei 127° schmelzenden und in Alkali löslichen Krystallen (84 pCt. der theoretischen Ausbeute) anschiesst:

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ N ₂ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	76.49	76.50	— pCt.
H	5.18	5.34	— »
N	5.58	—	5.77 »

Homophtalbenzylimid geht durch Kochen mit je 2 Molekülen Kaliumaluminat (in Alkohol) und Benzylchlorid in

α-Dibenzylhomoo-*o*-phthalbenzylimide



über, welches aus Alkohol in gelblich weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 109° anschießt (88 pCt. der theoretischen Ausbeute).

Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	
C 83.53	83.29	—	pCt.
H 5.80	5.97	—	»
N 3.25	—	3.51	»

Die nämliche Verbindung lässt sich auch aus dem Homophthalimid erhalten.

Das Tribenzylhomophthalimid wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure nicht merklich angegriffen.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid und von Benzaldehyd auf das Homophthaläthyimid.

Aehnlich dem Homophthalimid verhält sich das Aethylimid gegen Diazokörper und gegen Benzaldehyd.

Homo-*o*-phthaläthylimidazobenzol, $C_{11}H_{10}NO_2 \cdot N_2C_6H_5$

fällt aus, wenn man eine Lösung von Diazobenzolchlorid mit einer alkalischen Lösung von Homophthaläthylimid vermischt; die gelbe Fällung wird aus kochendem Alkohol in gelben, bei 139° schmelzenden Nadeln erhalten.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₂	Gefunden	
	I.	II.
C 69.62	69.98	— pCt.
H 5.12	5.54	— »
N 14.34	—	14.42 »

Benzalhomo-*o*-phthaläthylimid, $C_6H_5 \cdot CH : C_{11}H_9NO_2$

entsteht (neben Wasser), wenn man Aethylimid mit zwei Theilen Benzaldehyd circa 15 Minuten in einem Reagenzglase zum schwachen Sieden erhitzt. Die dunkelrothe Flüssigkeit wird durch Kochen mit Wasser von überschüssigem Benzaldehyd befreit. Das rückständige Öl erstarrt beim Erkalten; es ist leicht löslich in Alkohol und wird aus

wenig siedendem Eisessig in sternförmig gruppierten, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 97° gewonnen.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₅ NO ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	77.98	78.20	— pCt.
H	5.42	5.54	— »
N	5.05	—	5.31 »

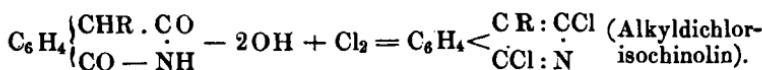
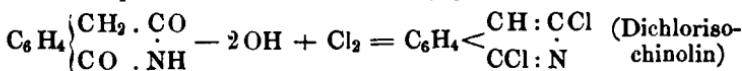
528. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Homo-*o*-phtalimids und der Homologen des Isochinolins.

[Dritte Mittheilung.]

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. I, No. DCLXXXVI.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Wie aus meinen früheren Mittheilungen¹⁾ und der vorangehenden Abhandlung des Hrn. Dr. G. Pulvermacher hervorgeht, lassen sich im Homo-*o*-phtalimid C₆H₄ {CH₂.CO CO.NH gleichzeitig beide Wasserstoffatome der Methylengruppe mit Leichtigkeit durch Alkoholradicale ersetzen. Dagegen gelang es nicht die Reaction so zu leiten, dass nur eines dieser beiden Wasserstoffatome durch Alkyl ersetzt wurde und also Körper von der Formel C₆H₄ {CHR.CO CO.NH entstanden; derartige Verbindungen sind aber aus dem Grunde erstrebenswerth, weil man von ihnen ausgehend zu den Homologen des Isochinolins voraussichtlich gelangen wird, und zwar auf demselben Wege, welcher vom Homo-*o*-phtalimid zum Isochinolin²⁾ geführt hat:



In der Hoffnung, dass die Einführung nur eines Alkyls, welche bei dem Imid missglückt war, bei dem

Aether der Homo-*o*-phtalsäure, C₆H₄ {C₂H₅.C₂O₂.C₂H₅ C₂O₂.C₂H₅} möglich sein werde, wurde letzterer dargestellt. Man gewinnt ihn,

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2363; XX, 1198.

²⁾ Gabriel, diese Berichte XIX, 1653, 2354.