

Schwefeltetrachlorid und Tellurtetrachlorid. Während das erstere nur in niedriger 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. Gabriel<sup>1)</sup> 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  $\alpha$ -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,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX. 2363; XX, 1198.

als zur Herstellung einer homogenen Lösung nöthig 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.  $144^{\circ}$ , welche sich in fixen Alkalien lösen.

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

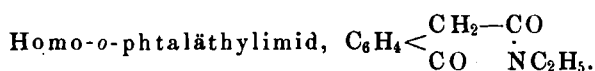
Zur Darstellung von

Triäthylhomo-*o*-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.  $50^{\circ}$  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 Triäthylhomophtalimid ist in fixen Alkalien unlöslich; es kann auch aus dem sogleich zu besprechenden Homophtaläthylimid 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 krystallisirt. 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 „

#### Aethyilirung des Homo-*o*-phtaläthylimids.

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 Triäthylhomophtalimids angegeben worden ist.

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

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

Das Diäthylhomophtalimid verhält sich gegen rauchende Salzsäure wie das von S. Gabriel erhaltene Dimethylhomophtalimid. 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 salzsauren 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  $148^\circ$  an. Dieselben schmelzen unter Aufschäumen, erstarren beim Abkühlen und zeigen dann den Schmelzpunkt  $53^\circ$ , 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  $240^\circ$ , 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 Antheil 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 >

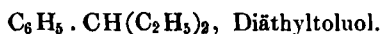
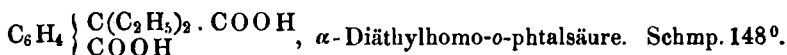
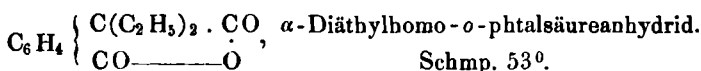
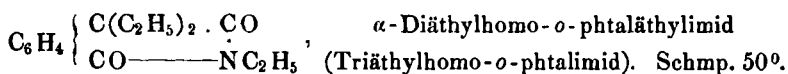
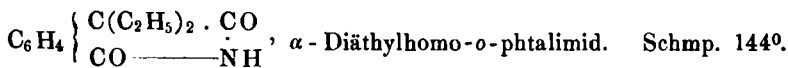
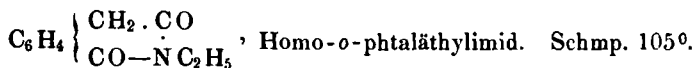
Die Siedetemperatur und die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffs lassen schliessen, dass derselbe mit dem von Lippmann und Luginin <sup>1)</sup> aus Benzylidenchlorid und Zinkäthyl dargestellten

Diäthyltoluol

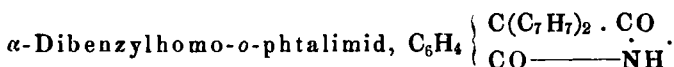
(Amylbenzol; Siedepunkt  $178^\circ$ ),  $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5)_2$   
identisch ist.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Chemie 1867, 674.

Demnach kann man den vorstehend beschriebenen Körpern folgende Constitutionsformeln erteilen:



Ohne Erfolg blieben die Versuche, nur ein Wasserstoffatom der Methylengruppe im Homophtalimid durch Aethyl zu ersetzen; brachte man nämlich ein äquimolekulares Gemisch von Imid und Kali mit Jodäthyl zusammen, so zeigte sich, wie in der Methylreihe, dass der eine 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  $\frac{1}{2}$ stündigem 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 umkrystallisirt wird. Die neue Verbindung, gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt  $174^\circ$ , lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	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 Aethylkörpern 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.

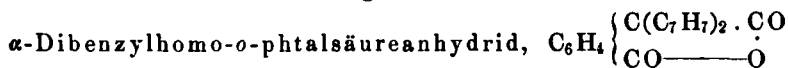
Es ist äusserst schwierig, den Dibenzylkörper in ähnlicher Weise zu spalten, wie es bei dem Diäthylimid gelungen war; selbst nach achtstündigem Erhitzen mit 4 Theilen rauchender Salzsäure auf  $240^{\circ}$  war nur eine sehr geringe Zersetzung zu bemerken. Eine Steigerung der Temperatur auf  $300^{\circ}$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

Die aus diesen beiden Röhren stammenden, zur Trockne eingedampften salzsauren Lösungen entwickelten beim Versetzen mit Alkali Ammoniak; der wasserunlösliche Antheil 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-krystallinischer 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  $191^{\circ}$  und enthalten keinen Stickstoff.

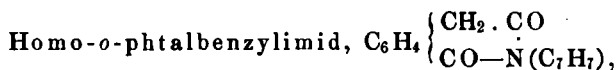
Die Elementaranalyse deutete auf die Formel  $C_{23}H_{18}O_3$ .

	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.

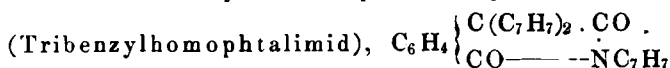


wird durch Destillation von Homophtalsäure mit Benzylamin als ein grün gefärbtes Oel gewonnen, welches bald erstarrt und aus Alkohol in gelblich grünen, bei  $127^{\circ}$  schmelzenden und in Alkali löslichen Krystallen (84 pCt. der theoretischen Ausbeute) anschiesst:

	Berechnet für $C_{18}H_{13}NO_2$	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 Kali (in Alkohol) und Benzylchlorid in

*α*-Dibenzylhomo-*o*-phtalbenzylimid



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 Homophtalimid erhalten.

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

Einwirkung von Diazobenzolchlorid und von Benzaldehyd auf das Homophtaläthylimid.

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

Homo-*o*-phtaläthylimidazobenzol,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N O}_2 \cdot \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$

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

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	69.62	69.98	— pCt.
H	5.12	5.54	— »
N	14.34	—	14.42 »

Benzalhomo-*o*-phtaläthylimid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$

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 Oel erstarrt beim Erkalten; es ist leicht löslich in Alkohol und wird aus

wenig siedendem Eisessig in sternförmig gruppirten, 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 „

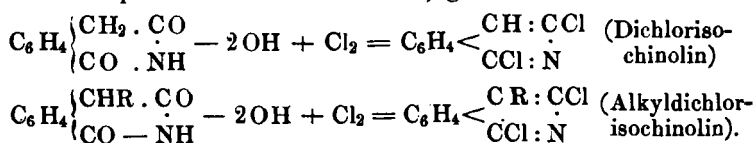
# 528. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Homo-o-phthalimids und der Homologen des Isochinolins.

[Dritte Mittheilung.]

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

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Wie aus meinen früheren Mittheilungen <sup>1)</sup> und der vorangehenden Abhandlung des Hrn. Dr. G. Pulvermacher hervorgeht, lassen sich im Homo-o-phthalimid  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CO \cdot NH \end{Bmatrix}$  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  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CHR \cdot CO \\ CO \cdot NH \end{Bmatrix}$  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-phthalimid zum Isochinolin <sup>2)</sup> geführt hat:



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

Aether der Homo-o-phthalsäure,  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} C H_2 \cdot C O_2 C_2 H_5 \\ C O_2 \cdot C_2 H_5 \end{Bmatrix}$  möglich sein werde, wurde letzterer dargestellt. Man gewinnt ihn,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2363; XX, 1198.

<sup>2)</sup> Gabriel, diese Berichte XIX, 1653, 2354.