

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 „

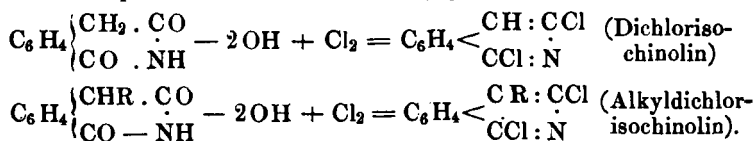
528. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Homo-o-phthalimids und der Homologen des Isochinolins.

[Dritte Mittheilung.]

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

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Wie aus meinen früheren Mittheilungen ¹⁾ 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 ²⁾ geführt hat:



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

Aether der Homo-o-phthalsäure, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_2 \cdot C O_2 C_2 H_5 \\ C O_2 \cdot C_2 H_5 \end{Bmatrix}$ möglich sein werde, wurde letzterer dargestellt. Man gewinnt ihn,

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

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

indem man das betreffende Silbersalz und Jodäthyl unter Zusatz von Aether auf 100° erhitzt, oder indem man eine alkoholische Lösung der betreffenden Säure mit Chlorwasserstoff absättigt und über Nacht stehen lässt. Der Homophthaläther ist ein dickflüssiges, schwach aromatisch riechendes Oel, siedet bei 291.5°—292.5° und gab bei der Analyse:

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4$	Gefunden
C 66.10	66.59 pCt.
H 6.78	6.90 „

Als man nunmehr eine alkoholische Lösung des Aethers (2.5 g) behufs Aethylirung mit einer alkoholischen Lösung von Natrium (0.25 g) vermischte und darnach mit Jodäthyl bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction digerirte, blieb der Aether unverändert; mithin sind gegen die Erwartung die betreffenden Methylenwasserstoffatome im Aether nicht so leicht beweglich, wie im Imid.

Ebenso erfolglos war der Versuch, aus dem α -Methylphthalid $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} CH(CH_3) \\ CO \end{smallmatrix}\right\} > O$ ¹⁾ zur α -Methylhomophthalsäure zu gelangen in analoger Weise, wie W. Wislicenus ²⁾ aus Phthalid Homophthalsäure bereitete; schon der erste Schritt, die Addition von Kaliumcyanid an Methylphthalid, liess sich nicht bewerkstelligen.

Das erstrebte Ziel wurde schliesslich durch die im folgenden beschriebenen Versuche erreicht, bei denen das vor kurzem dargestellte *o*-Cyanbenzylcyanid ³⁾ als Ausgangsmaterial diente.

Das *o*-Cyanbenzylcyanid $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2CN \\ CN \end{smallmatrix}$ lässt sich, wie ein Blick auf die Formel lehrt, als Homo-*o*-phthalonitril auffassen. Nachdem nun die vorangehend geschilderten Versuche sich mit dem Aether und Imid der Homophthalsäure beschäftigt, lag es nahe, auch das Nitril auf die Ersetzbarkeit seiner Methylenwasserstoffatome zu prüfen. Ein derartiges Experiment schien um so eher Erfolg zu versprechen, als aus Malonitril $CH_2(CN)_2$ ⁴⁾ ferner aus dem Nitril der Benzoylessigsäure (= Cyanacetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2CN$ ⁵⁾), sowie aus dem Cyanessig-

¹⁾ Das α -Methylphthalid, d. i. das durch Behandeln von Acetophenon-*o*-carbonsäure mit Natriumamalgam entstehende Product (Gabriel und Michael, diese Berichte X, 2205), welches auch als inneres Anhydrid der Hydroacetophenoncarbonsäure bezeichnet wurde (ebend. XIV, 920), siedet bei 275—276° unter 0.759 m Druck.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 172; XIX, Ref. 439.

³⁾ Gabriel und Otto, diese Berichte XX, 2224.

⁴⁾ Henry, diese Berichte XIX, Ref. 485.

⁵⁾ Haller, diese Berichte XX, Ref. 476.

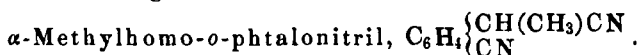
ester, $\text{CN} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ¹⁾, Metallverbindungen nämlich $\text{C Ag}_2(\text{CN})_2$ resp. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH Ag} \cdot \text{CN}$ resp. $\text{CN} \cdot \text{CH Na} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ gewonnen werden können.

Methylierung des o-Cyanbenzylcyanids (Homo-o-phthalonitrils).

Eine lauwarmer Lösung von 5.7 g o-Cyanbenzylcyanid in 30 ccm absolutem Alkohol wird mit ca. 3 ccm Jodmethyl versetzt, und dann mit einer Lösung von 2.25 g Kali in etwa 20 ccm Alkohol allmählich vermischt, indem man die eintretende Erwärmung durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser mässigt. Darauf wird das Gemisch bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction einige Minuten am Rückflusskühler erwärmt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich ein braungelbes Oel abscheidet. Letzteres schüttelt man mit Aether aus, hebt die Aetherschicht ab, verjagt den Aether und destillirt das hinterbleibende Oel (5.5 g) wobei man ca. 4.2 g eines gelben, öligen Destillates erhält. Dasselbe scheidet beim Stehen allmählich grosse, wohlausgebildete Krystalle ab, welche bei 36—37° schmelzen, bei 284—286° destilliren und sich mit Wasserdampf nur sehr langsam übertreiben lassen. Der Körper löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin. Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$
	I.	II.	
C	76.58	—	76.92 pCt.
H	5.51	—	5.13 »
N	—	17.55	17.95 »

Die Verbindung ist demnach aufzufassen als



Die Krystalle des Körpers werden von Hrn. Dr. A. Fock wie folgt beschrieben:

» α -Methylhomo-*o*-phthalonitril krystallisirt asymmetrisch:

$$a : b : c = 0.9449 : 1 : 1.0809$$

$$\begin{array}{ll} A = 96^\circ 34' & \alpha = 97^\circ 2' \\ B = 102^\circ 59' & \beta = 103^\circ 13' \\ C = 88^\circ 45' & \gamma = 87^\circ 11' \end{array}$$

Beobachtete Formen:

$$a = (100), b = (010), c = (001), m = (1\bar{1}0), q = (011), r = (\bar{1}01).$$

¹⁾ Henry, diese Berichte XX, Ref. 477 und Haller, diese Berichte XX, Ref. 477.

Farblose Krystalle von 3--4 mm Grösse und sehr verschiedenem Aussehen. Meist kurz prismatisch nach der Vertikalaxe. Selten treten die angegebenen Formen sämmtlich an einem einzigen Krystall auf.

	Beobachtet	Berechnet
$a : c = 100 : 001 = 77^{\circ} 1'$		—
$a : b = 100 : 010 = 83^{\circ} 26'$		—
$c : b = 001 : 010 = 88^{\circ} 45'$		—
$m : b = 110 : 010 = 50^{\circ} 56'$		—
$q : b = 011 : 010 = 43^{\circ} 55'$		—
$m : c = 110 : 001 = 78^{\circ} 51'$		$78^{\circ} 59'$
$q : a = 011 : 100 = 76^{\circ} 13'$		$76^{\circ} 7'$
$r : a = 101 : 100 = 46^{\circ} 20'$		$46^{\circ} 27'$
$r : b = 101 : 010 = 83^{\circ} 16'$		$83^{\circ} 27'$
$r : m = 101 : 110 = 63^{\circ} 5'$		$62^{\circ} 50'$

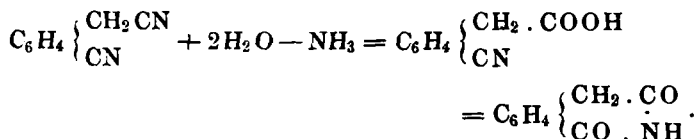
Spaltbarkeit vollkommen nach dem Orthopinakoid a (100).

Durch die Spaltungsfläche gesehen, tritt eine optische Axe am Rande des Gesichtsfeldes aus.

Ehe man dazu überging, aus der vorliegenden Verbindung das gewünschte Methylhomophthalimid auf üblichem Wege darzustellen, nämlich durch Verseifen des Nitrils und Destillation der eventuell entstandenen Methylhomophthalsäure mit Ammoniak, wurden einige Beobachtungen an dem Homophthalonitril (*o*-Cyanbenzylcyanid) gemacht, welche den Weg wesentlich abkürzten und daher hier zunächst erwähnt werden mögen.

Verhalten des o-Cyanbenzylcyanids gegen Säuren.

Digerirt man das genannte Cyanid $\frac{1}{4}$ Stunde bei 80° mit concentrirter Schwefelsäure und giesst die Lösung in Wasser, oder erhitzt man es 1 Stunde lang mit rauchender Salzsäure auf 100° , so erhält man Homo-*o*-phthalimid. Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



da das direct am Benzolring haftende CN Säuren gegenüber jedenfalls beständiger ist, als das CN der Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, wie z. B. das Verhalten des *o*-Cyanbenzylamins zeigt, welches der Einwirkung der Salz-

säure selbst bei 200° widersteht¹⁾. Hat sich erst einmal die Nitrilsäure, $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} CH_2COOH \\ CN \end{smallmatrix} \right.$, gebildet, so ist ihre Umlagerung in Homophtalimid leicht begreiflich, wenn man bedenkt, dass sich auch *o*-Cyanbenzoësäure, sowie *o*-Cyanbenzylalkohol²⁾ umlagern (und zwar zu Phtalimid resp. Phtalimidin); eine derartige Umlagerung zu imidartigen Körpern scheint jedoch nur einzutreten, wenn neben einer Hydroxyl-enthaltenden Seitenkette (nämlich CH_2OH im *o*-Cyanbenzylalkohol, $CO(OH)$ in der *o*-Cyanbenzoësäure, $CH_2.CO(OH)$ in der *o*-Cyanphenylessigsäure) ein direct am Benzolring haftendes Cyan vorhanden ist, denn die Benzylcyanid-*o*-carbonsäure³⁾, $COOH.C_6H_4.CH_2CN$, lagert sich nicht um.

Das Verhalten des α -Methylhomophtalonitrils gegen Schwefelsäure

ist nun demjenigen des Homophtalonitrils durchaus analog. Löst man nämlich 5 g der Methylverbindung in 15—20 cem Vitriolöl, so steigt die Temperatur und erhebt sich, wenn das Gefäß auf das Wasserbad gestellt wird, weit über 100°; man lässt sie aber durch geeignete Kühlung nicht wesentlich über 120—130° gehen, giesst die Lösung, wenn sich keine Wärmesteigerung mehr bemerkbar macht (d. i. nach ca. 5 Minuten), in kaltes Wasser und erhält dabei eine sehr bald krystallinisch erstarrende Emulsion, welche nach dem Auswaschen aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Die neue Substanz stellt derbe, glänzende Säulchen dar, schmilzt bei 145°, lässt sich unzersetzt destilliren und ist den Analysen zufolge das gesuchte

		α -Methylhomo- <i>o</i> -phtalimid, $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} CH(CH_3)CO \\ CO \end{smallmatrix} \right. - NH.$	
Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	68.57	68.05	— pCt.
H	5.14	5.38	— „
N	8.00	—	8.22 „

Die Verbindung löst sich, wie zu erwarten war, in fixen Alkalien (weniger in Ammoniak) und zwar mit gelber Farbe; die Lösung in verdünnter Lauge giebt auf Zusatz von concentrirter Kalilauge eine gelbe, pulvrige Fällung des Kaliumsalzes. In alkoholisch-wässriger Lösung geht die Methylverbindung durch Digestion mit 2 Molekülen Kali und Jodmethyl in das früher⁴⁾ beschriebene Trimethylhomophtalimid, $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2.CO \\ CO \end{smallmatrix} \right. - N.CH_3$, vom Schmelzpunkt 102 bis 103° über.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XX, 2231 f.

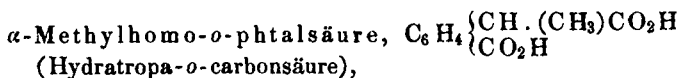
²⁾ l. c. 2233.

³⁾ Wislicenus, diese Berichte XVIII, 172.

⁴⁾ Ebend. XX, 1202.

*Verhalten des α -Methylhomo-*o*-phtalimids gegen Salzsäure.*

Digerirt man das genannte Imid mit 4—5 Theilen rauchender Salzsäure zwei Stunden bei 190—200°, so besteht der Rohrinhalt aus einer von farblosen Krystallen durchsetzten Flüssigkeit. Selbige wird mit Wasser verdünnt, aufgekocht und heiss von geringen Mengen Harz abfiltrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten ein farbloses Krystallpulver aus, welches bei 146—147° schmilzt, stickstofffrei ist, sich in Ammoniak und Alkalien löst und der Analyse zufolge aus



besteht. Die Analyse ergab nämlich:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$
C	61.93	61.86 pCt.
H	5.39	5.16 »

Sättigt man eine heisse, wässrige Lösung der Säure mit Baryumcarbonat ab und fügt zu der filtrirten Flüssigkeit Silbernitratlösung, so fällt ein flockiges, beim Kochen krystallinisch-pulverig werdendes Silbersalz von der Formel $C_{10}H_8Ag_2O_4$ aus:

	Berechnet	Gefunden
Ag	52.94	52.40 pCt.

*α -Methylhomo-*o*-phtalimid und Phosphoroxychlorid.*

α -Methylhomo-*o*-phtalimid (5 g) und Phosphoroxychlorid (15 ccm) wirken, wie vorausgesetzt, auf einander ein, wenn man sie 4 Stunden auf 190—200° erhitzt. Der wenig gefärbte, flüssige Rohrinhalt wird auf dem Wasserbade von überschüssigem Phosphoroxychlorid befreit, der Rückstand mit Wasser aufgekocht und die ungelöste, bräunliche Krystallmasse mit stark verdünnter Natronlauge ausgekocht. Dabei bleibt am Boden des Kolbens eine in der Hitze völlig flüssige, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Materie (1.7 g) zurück, welche man abfiltrirt (Filtrat A), trocknet, destillirt und aus einer kleinen Menge siedenden Alkohols umkrystallisirt; man gewinnt auf diese Weise lange, flache Nadeln, welche bei 101—102° schmelzen und beim Erwärmen dem Dichlorisochinolin ähnlich riechen; sie sind der Chlorbestimmung zufolge



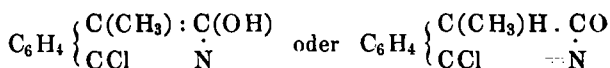
	Ber. für $C_{10}H_7Cl_2N$	Gefunden
Cl	33.49	33.50 pCt.

Aus dem alkalischen Filtrat (A) fällt beim Uebersättigen mit Salzsäure ein voluminöser, weisser Niederschlag (2 g), welcher aus Eisessig in Nadeln anschießt. Letztere schmelzen bei 224° unter

Schäumen und vorangehender Sinterung und lösen sich in verdünnter Natronlauge zu einer gelben Flüssigkeit, welche auf Zusatz von mehr Alkali Krystallschuppen eines Salzes ausfallen lässt. Die Verbindung zeigt also ähnliches Verhalten, wie das bei der Darstellung des Dichlorisochinolins gleichfalls als Nebenproduct auftretende (1. 3)-Chloroxyisochinolin¹⁾, und kann im Hinblick darauf und auf die folgende Chlorbestimmung:

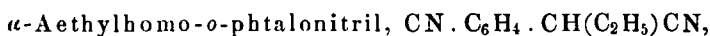
Ber. für $C_{10}H_8ClON$	Gefunden
Cl 18.35	18.31 pCt.

bezeichnet werden als (4, 1, 3) Methylchloroxyisochinolin.



Die Aethylierung des Homo-o-phthalonitrils

vollzieht sich ebenso leicht wie die Methylierung. Man bringt zu dem Ende 5 g o-Cyanbenzylcyanid in 25 ccm lauwarmem Alkohol mit einer Lösung von 0.85 g Natrium in 25 ccm Alkohol zusammen, fügt 3.5 ccm Jodäthyl allmählich hinzu, erwärmt bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction und behandelt das Product wie bei der Methylierung angegeben. Es resultiren ca. 3.5 g eines bei 293—295° destillirenden, gelben Oeles, welches allmählich zu kurzen, derben Prismen vom Schmelzpunkt 39—40° erstarrt, und seiner Bildung sowie seinem Verhalten nach als



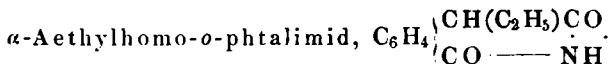
anzusprechen ist. Löst man nämlich die Verbindung in Vitriolöl (3 ccm auf 1 g) und giesst die Lösung nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade in kaltes Wasser, so entsteht ein öliges, allmählich erstarrendes Gerinnsel, welches man mit Aether aufnimmt und nach dem Verjagen des Aethers destillirt. Das zähflüssige Destillat erstarrt nach und nach, löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln und schießt aus seiner Lösung in wenig heissem Schwefelkohlenstoff in farblosen, bei 97—99° schmelzenden Nadelchen an, deren Analysen ergaben:

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	69.84	69.42	— pCt.
H	5.82	6.06	— „
N	7.41	—	7.58 „

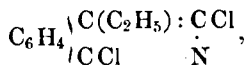
Die Verbindung löst sich in verdünnten fixen Alkalien mit gelber Farbe und wird aus solcher Lösung durch concentrirte Kalilauge als

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2355.

gelbes, pulveriges Kalisalz gefällt, zeigt also das gleiche Verhalten wie die entsprechende Methylverbindung, ist mithin zu bezeichnen als



Der Aethylkörper wird sich voraussichtlich durch Phosphoroxychlorid überführen lassen in (4, 3, 1)-Aethyldichlorisochinolin,



eine Verbindung, die in dem aus α -Dimethylhomophtalimid und Phosphoroxychlorid erhaltenen Producte $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NCl}_2$ ¹⁾ vielleicht bereits vorliegt und jedenfalls für die Beurtheilung der Constitution des letzteren von Bedeutung ist.

Hrn. Stud. Bruno Weise sage ich für seine Unterstützung bei diesen Versuchen meinen besten Dank.

529. Constantin Schestopal: Ein Tetramethyldichinolylin aus Benzidin.

[Mittheilung aus dem Chem. Univ.-Laborat. in Rostock.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die von C. Engler und P. Riehm²⁾ ausgeführte Methode der Darstellung eines Dimethylchinolins aus Anilin und Aceton lässt vermuthen, dass man zu einem Tetramethyldichinolylin gelangt, wenn man statt des Anilins Benzidin anwendet, da das letztere als ein Dianilin zu betrachten ist.

Lässt man auf je 1 Molekül Benzidin, welches mit der dreifachen Menge concentrirter Salzsäure versetzt ist, etwas mehr als 4 Moleküle Aceton in zugeschmolzenen Röhren 2 Tage bei 180° C. einwirken, so scheiden sich in der That beim Erkalten der Röhre beträchtliche Mengen des salzsauren Salzes in feinen Nadelchen aus. Beim Oeffnen der Röhre ergab sich ein grosser Druck und das ausströmende Gas brannte mit einer etwas grün gesäumten Flamme (von der Salzsäure herrührend) und bestand fast aus reinem Sumpfgas. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser ausgekocht und mit concentrirter Salzsäure versetzt. Es schieden sich gleich schwach gefärbte Nadelchen des salzsauren

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XX, 1205.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2245.