

Analyse: Ber. für C₉H₉O₂N.

Procente: C 66.26, H 5.52, N 8.59.

Gef. » » 66.09, » 5.77, » 8.33.

Von den Salzen der Base ist am charakteristischsten das schwerlösliche Chlorhydrat. Neigung zur Bildung von Doppelsalzen zeigt das Methylamidophthalid nur in geringem Grade. Das Goldsalz fällt ölig aus, ein Chloroplatinat ist schwer zu gewinnen.

479. C. A. Harper: Ueber einige Abkömmlinge des Isocumarins, Isocarbostyrls und Isochinolins.

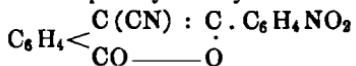
[Aus dem I. Berliner chem. Universitäts-Laboratorium]

(Eingegangen am 27. October.)

Wie Hr. Prof. S. Gabriel in diesen Berichten 27, 828 bereits angekündigt hat, habe ich unter Benutzung seiner Methode einige Versuche angestellt, durch Einwirkung der Chloride von *m*-Nitrobenzoësäure und *p*-Toluylsäure auf *o*-Cyanbenzylcyanid zu Derivaten des Isocumarins zu gelangen. Ich theile in Folgendem die Ergebnisse meiner Versuche kurz mit.

I. m-Nitrobenzylchlorid und o-Cyanbenzylcyanid.

1. 3-*m*-Nitrophenyl-4-cyanisocumarin,



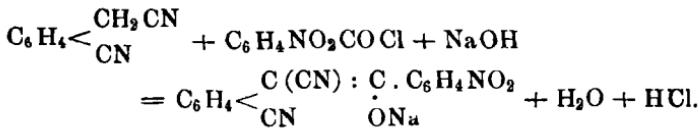
15 g *o*-Cyanbenzylcyanid, welches nach dem von Gabriel und Otto¹⁾ angegebenen Verfahren aus *o*-Cyanbenzylchlorid und Cyankalium bereitet worden war, werden mit 26 g *m*-Nitrobenzylchlorid auf dem Wasserbade zusammen geschröpft. Zu dieser Mischung fügt man 300 ccm 10-prozentige Natronlauge allmählich unter tüchtigem Schütteln hinzu, wobei man die eintretende Erwärmung durch Kühlen mässigt. Nach kurzer Zeit fällt ein dicker, gelber Niederschlag aus, welcher sich beim Erhitzen in der alkalischen Flüssigkeit wieder auflöst. Zu der heißen Lösung setzt man einen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure und lässt 5 Minuten kochen. Ein schwarzbrauner Niederschlag fällt aus, den man nach dem Erkalten filtrirt und erst mit verdünntem Ammoniak und dann mit Wasser auswascht.

Bei 100° getrocknet und zweimal aus Eisessig umkrystallisiert, stellt das Product ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 210—211° dar. Unter dem Mikroskop zeigt es rhombische Formen. Es ist nur wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und

¹⁾ Diese Berichte 20, 2224.

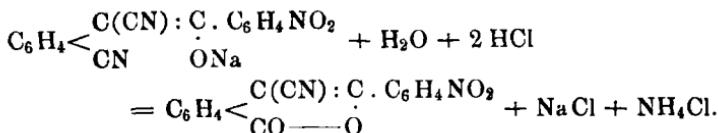
Ligroïn, löslich in Chloroform, heissem Benzol und Toluol. Die Ausbeute beträgt selbst unter günstigen Umständen nur 19 pCt. der Theorie. Die Reaction verläuft wie folgt:

Zunächst entsteht, wie man nach den von Gabriel und Posner¹⁾ studirten analogen Versuchen mit Benzoylchlorid annehmen darf, das Natriumsalz des *m*-Nitro-*o*-*a*-Dicyan-*β*-Oxystilbens,



Ich habe vielfach versucht, dieses Salz oder auch das Kaliumsalz in krystallisirtem Zustande zu erhalten, was jedoch in dieser Reihe nicht gelang. Die Salze waren so löslich in Alkalilauge, dass nur sehr geringe Mengen und selbst diese nicht in reinem Zustande auskrystallisierten; zur weiteren Reinigung reichten sie nicht aus. Ihre Lösung giebt mit Chlorammonium eine grüne, schleimige Masse.

Die Wirkung der kochenden Salzsäure, welche zum Nitrophenylcyanisocumarin, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$, geführt hat, wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

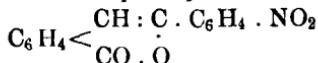


Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$.

Procente: C 65.8, H 2.7, N 9.6.

Gef. » » 65.4, » 3.3, » 10.0.

2. 3-*m*-Nitrophenylisocumarin,



1.7 g 3-*m*-Nitrophenyl-4-cyanisocumarin werden mit einem Gemisch von 1 Theil Eisessig und 2 Theilen rauchender Salzsäure zwei Stunden bei 180° im geschlossenen Rohr erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Kohlensäure. Man giesst die Flüssigkeit in Wasser; es scheidet sich ein hellbrauner krystallinischer Körper aus; er ist unlöslich in Alkohol und Aether, sehr leicht löslich in warmem Eisessig. Die Ausbeute beträgt etwa 40 pCt der Theorie.

Nach dem Umkristallisiren aus wenig Eisessig schmolz er bei $232-233^\circ$.

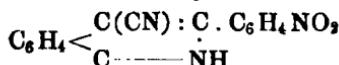
Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$.

Procente: C 67.2, H 3.4, N 5.2.

Gef. » » 66.3, 67.1, » 3.7, 3.6, » 5.4.

¹⁾ Diese Berichte 27, 833.

3. 3-m-Nitrophenyl-4-cyanisocarbostyryl,



Man erhitzt 3 g *m*-Nitrophenyl-4-cyanisocumarin mit 20 Theilen alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr 12 Stunden im Dampfbade. Nach dem Erkalten befindet sich im Rohr ein dicker Brei von citronengelben, schuppigen Krystallen; man wäscht sie mit Alkohol und Aether. Die Ausbeute ist quantitativ. Dieser Körper löst sich nicht in Alkohol und Aether, dagegen in warmem Eisessig und siedendem Nitrobenzol. Man filtrirt die fast siedende Lösung in Nitrobenzol von einer Spur ungelöster Verunreinigung ab. Die nach dem Erkalten der klaren Lösung ausgefallenen Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und bei 140° im Luftbade getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt über 315°.

Analyse: Ber. für C₁₆H₉O₃N₃.

Procente: C 66.0, H 3.1, N 14.4.

Gef. » » 66.0, » 3.3, » 14.5.

Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid blieb 3-*m*-Nitrophenyl-4-cyanisocarbostyryl unverändert; dagegen ist der Carbonylsauerstoff im 3-*m*-Nitrophenylisocarbostyryl (s. u.) auf diese Weise leicht durch Chlor ersetzbar. Es scheint daher, dass die in *p*-Stellung befindliche Cyangruppe den Austausch des Sauerstoffs gegen Chlor verhindert.

Eine analoge Beobachtung ist von Professor Gabriel¹⁾ bei dem 3-4-Phenylcyanisocarbostyryl gemacht worden.

4) 3-*m*-Nitrophenylisocarbostyryl, C₆H₄ < CH : C · C₆H₄NO₂
CO · NH

Wenn 2 g 3-*m*-Nitrophenyl-4-cyanisocarbostyryl mit 25 ccm einer Mischung von einem Theil Eisessig und zwei Theilen rauchender Salzsäure anderthalb Stunden auf 180° erhalten werden, so ist nach dem Erkalten das Rohr mit einem dicken Brei von weissen nadelförmigen Krystallen gefüllt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Kohlensäure. Die Flüssigkeit wird in ca. 75 ccm Wasser gegossen; die Krystalle werden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und bei 125° getrocknet. Sie schmelzen bei 298—300°. Unter dem Mikroskop erweisen sie sich als zu kugeligen Gruppen vereinigte Nadeln; sie sind unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Eisessig und lassen sich am besten aus Nitrobenzol umkristallisiren. Die Ausbeute beträgt etwa 65 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für C₁₆H₁₀O₃N₃.

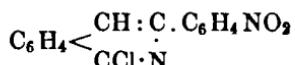
Procente: C 67.7, H 3.8, N 10.5.

Gef. » » 66.9, » 3.9, » 10.3.

¹⁾ Privatmittheilung.

Da die eben beschriebene Operation die Unbequemlichkeit hat, dass man mit zugeschlossenen Röhren arbeiten muss, und der durch die abgespaltene Kohlensäure verursachte Druck leicht zur Explosion des Rohres führen kann, so probierte ich die Verseifung der Cyangruppe durch Kochen mit Gemischen von Wasser und Schwefelsäure zu bewirken. Das dabei erhältliche Product aber war so dunkel gefärbt und die Ausbeute so klein, dass ich zur ersten Methode zurückkehren musste.

5) 3-m-Nitrophenyl-1-chlorisochinolin,



Man erhitzt 3 g 3-m-Nitrophenylisocarbostyryl mit 15 ccm Phosphoroxychlorid fünfzehn Minuten lang auf dem Wasserbade in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben, wobei bald Lösung eintritt.

Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit allmählich auf Eis gegossen. Man filtrirt die ausgefallenen Krystalle ab, wäscht und trocknet sie bei ca. 120° und krystallisiert sie aus Alkohol um. Die Krystalle bestehen aus weissen, langen, haarähnlichen, strahlig gruppirten Fäden. Sie schmelzen bei 220 — 223°, sind unlöslich in Aether und kaltem Alkohol, löslich in heissem Alkohol, Nitrobenzol und Eisessig. Die Ausbeute beträgt etwa 65 pCt.

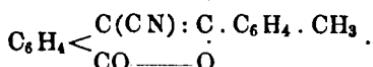
Anlayse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$.

Procente: Cl 12.4, C 63.3, H 3.2, N 9.8.

Gef. » » 12.4, » 62.9, » 3.6, 9.7.

II. p-Tolylchlorid und o-Cyanbenzylcyanid.

1) 3-p-Tolyl-4-cyanisocumarin,



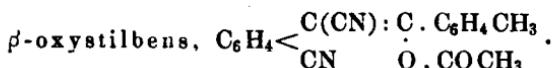
Die Gewinnung des 3-p-Tolyl-4-cyanisocumarins gelingt am besten, wenn man mit kleinen Portionen arbeitet. 1 g o-Cyanbenzylcyanid wird mit 0.5 g p-Tolylsäurechlorid in einem Proberohr über der freien Flamme zusammen geschmolzen; zu der noch heissen Schmelze setzt man einen Ueberschuss von concentrirter Natronlauge hinzu und schüttelt das Ganze heftig durch. Die dabei eintretende Reaction ist ziemlich lebhaft, und nach kurzer Zeit ist das Gemisch zu einer dicken gelben Masse erstarrt. Nun wird ein gleiches Volum Wasser hinzugegeben und unter Umschütteln erwärmt, wobei sich die Masse bald löst. Zu der noch heissen Lösung giesst man vorsichtig einen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure und kocht 5 Minuten lang. Nach dem Abkühlen wird das ausgeschiedene Product abfiltrirt, erst mit Wasser, nachher mit verdünntem Ammoniak gewaschen. Der Rück-

stand krystallisiert aus Alkohol in citronengelben nadelförmigen Prismen. Die Ausbeute beträgt etwa 23 pCt. der Theorie.

Wenn man etwas mehr als 1 g des *o*-Cyanbenzylcyanids verwendet, so erhitzt sich das Gemisch so stark, dass explosionsartige Zersetzung stattfindet. Will man aber der Heftigkeit der Reaction durch vorangehendes Kühlen entgegentreten, so bleibt sie überhaupt aus.

Das gelbe Product zeigt beim Pulvern elektrische Eigenschaften, ist unlöslich in Ammoniak und Natronlauge, löslich in heissem Aether, Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol. Es schmilzt bei 193—195°.

2) Acetylverbindung des *p*-Methyl-*o*-dicyan-



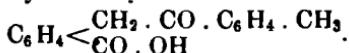
Nach dem Vorgange von Gabriel u. Posner¹⁾ habe ich die Acetylverbindung des Zwischenproductes, aus welchem das vorher beschriebene Tolylycyanisocumarin erst durch die Wirkung der Salzsäure entsteht, auf folgendem Wege isolirt.

0.6 g *o*-Cyanbenzylcyanid werden mit 0.8 g *p*-Tolylsäurechlorid erwärmt bis nahe auf 100°, dann mit 3 ccm concentrirter Kalilauge versetzt und tüchtig durchgeschüttelt. Eine heftige Reaction tritt ein; die Farbe des Gemisches wechselt von Gelb zu Roth bis Schwarzbraun. Man erhält eine dicke Masse, die im Exsiccator getrocknet wird. Da ich trotz vieler Versuche das neue Kaliumsalz nicht rein erhalten konnte, führte ich es in die Acetylverbindung über. Zu dem Ende wurden 6 g des Kaliumsalzes mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Man liess langsam abkühlen, goss die Flüssigkeit von den Krystallen ab und trocknete sie erst auf Thon, nachher über Kalk im Exsiccator. Sie wurden in heissem wasserfreien Xylo gelöst und von beigemischtem Kaliumacetat abfiltrirt. Das Filtrat schied beim Erkalten Krystalle ab, welche mit absolutem Aether gewaschen wurden. Sie stellen vollkommen farblose lange rhombische Individuen dar und sind unlöslich in Alkohol und Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 186—188°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente:	C 75.5,	H 4.6,	N 9.3.
Gef.	» 73.0, 75.3,	» 4.7, 5.1,	» 9.4.

3) *p*-Methyldesoxybenzoïn-*o*-carbonsäure,



Man erhitze 3-*p*-Tolyl-4-cyanisocumarin mit einer Mischung von zwei Theilen Eisessig und einem Theil rauchender Salzsäure anderthalb Stunden auf 140—160°, filtrirte die teigige Masse ab und löste sie

¹⁾ Diese Berichte 27, 831.

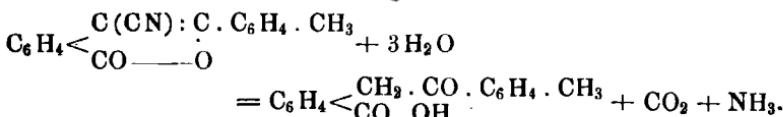
in verdünntem Ammoniak. Die Lösung wurde zur Entfernung der Trübung wiederholt durch ein angenästes Faltenfilter filtrirt. Durch Salzsäure fiel eine weisse flockige Masse aus, welche man sorgfältig wusch und dann über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht trocknete. Bei $147-148^{\circ}$ schmolz sie unter Aufschäumen; nach dem Erstarren lag der Schmelzpunkt bei $100-102^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_3$.

Procente: C 75.6, H 5.5.

Gef. » » 75.3, » 5.5.

Die Reaction war also wie folgt verlaufen:



Das Filtrat von der oben erwähnten teigigen Masse scheidet nach dem Mischen mit Wasser schöne rhombische Blättchen vom Schmp. $109-111^{\circ}$ und der Formel $C_{16}H_{12}O_2$ aus

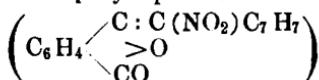
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_3$.

Procente: C 81.4, H 5.1.

Gef. » » 80.1, » 5.0.

Diese Verbindung sollte also 3-p-Tolylisocumarin sein und aus der vorbeschriebenen Säure durch Austritt von Wasser entstanden sein.

Der Körper ist schon früher von A. Ruhemann¹⁾ auf anderem Wege und zwar aus Nitro-p-xylalphthalid



durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure dargestellt und der damaligen Nomenklatur zufolge als Isoxylalphtalid²⁾ bezeichnet worden. Der genannte Autor, welcher grössere Mengen zur Verfügung hatte, gibt den Schmelzpunkt etwas höher, nämlich zu 116° an. Dass die beiden Körper verschiedener Herkunft trotz dieser geringen Differenz identisch sind, zeigt die folgende Umsetzung.

4) 3-p-Tolylisocarboxylic acid.

Das 3-p-Tolylisocarboxylic acid ist bereits früher von A. Ruhemann³⁾ aus p-Xylalphthalid bereitet worden, der es unter den damals üblichen Namen⁴⁾ Iso-p-xylalphtalimidin beschrieben hat.

Dieselbe Verbindung habe ich erhalten erstens durch Erhitzen des von mir aus Tolylecyanisocumarin bereiteten 3-p-Tolyliso-

¹⁾ Diese Berichte 24, 3973.

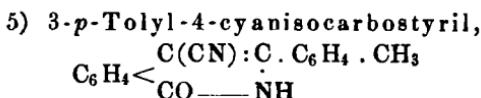
²⁾ Nomenklatur vergl. diese Berichte 25, 3564.

³⁾ Diese Berichte 24, 3974.

⁴⁾ Ueber Nomenklatur vergl. S. Gabriel, diese Berichte 28, 3564.

cumarins mit Ammoniak, zweitens durch Verseifung des unten beschriebenen 3-p-Tolyl-4-cyanisocarboxylic acid and darauf folgende Abspaltung von Kohlensäure, eine Umsetzung, welche durch zweistündiges Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 170—180° gelingt.

In Krystallform, Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften stimmte das so erhaltene m-Tolylisocarboxylic acid mit dem von Ruhemann bereiteten durchaus überein.



Der als Ringglied fungirende Sauerstoff des 3-p-Tolyl-4-cyanisocumarins ist sehr leicht durch die Imidgruppe ersetzbar. Lässt man die Verbindung wenige Minuten mit alkoholischem Ammoniak stehen, so geht sie partiell schon in der Kälte in 3-p-Tolyl-4-cyanisocarboxylic acid über; vollständiger vollzieht sich diese Umwandlung bei höherer Temperatur. Ich habe zu diesem Zweck 2 g 3-p-Tolyl-4-cyanisocumarin mit 30 Theilen alkoholischem Ammoniak 7 Stunden lang auf 100° erhitzt.

Die Flüssigkeit wurde von den ausgeschiedenen, gelben, nadelförmigen Krystallen abgesaugt und letztere einmal mit Alkohol gewaschen. Der Schmelzpunkt der Substanz lag nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 290—292°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 78.5, H 4.6, N 10.8.

Gef. » » 78.3, » 4.7, » 10.9.

480. Victor Meyer und Max von Recklinghausen:
Ueber die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd¹⁾.
 (Eingegangen am 15. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Einleitende Versuche. Beobachtungen an ruhenden Gasen.

Es ist bekannt, dass selbst ganz reiner Wasserstoff auf Kaliumpermanganat eine, freilich sehr langsame Einwirkung ausübt, da eine wässrige Lösung dieses Salzes beim Hindurchleiten des Gases durch Ausscheiden brauner Flocken getrübt wird. Es findet also eine äusserst langsame Oxydation des Wasserstoffes statt, welche näher zu unter-

¹⁾ Ein Theil der nachstehend mitgetheilten Versuche wurde angestellt, nachdem Hr. Dr. von Recklinghausen durch Uebertritt in die chemische Industrie an der Beteiligung verhindert war. Bei diesem Theile der Untersuchung wurde ich von Hrn. Dr. Hirtz in sachkundiger Weise unterstützt.