

165. Fritz Bethmann, Ueber *o*-Xylalpthalid.

(Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat.)

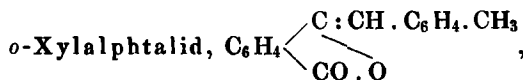
[Eingegangen am 10. April.]

Im Anschluss an die Arbeiten von E. Heilmann¹⁾ resp. A. Ruhemann²⁾ über *m*- resp. *p*-Xylalpthalid habe ich die entsprechende *o*-Verbindung dargestellt und eingehend untersucht.

Die zu meinen Versuchen erforderliche *o*-Tolylessigsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ³⁾ konnte ich in einer Ausbeute von 67 g (d. h. 47 pCt. der Theorie) aus 100 g *o*-Xylol gewinnen, welches im Sonnenlicht bromirt, mit Cyankalium umgesetzt und dann ohne Isolirung des Amids (s. l. c.) mit Salzsäure im Rohr bei 100° verseift wurde.

Darstellung des *o*-Xylalpthalids.

Man erhitzt gleiche Gewichtstheile *o*-Tolylessigsäure und Phtalsäureanhydrid mit $\frac{1}{100}$ des Gesamtgewichtes Natriumacetat im Kolben 10 Stunden lang auf 240—250°, wobei eine gleichmässige Gasentwicklung erfolgt. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse krystallisirt aus siedendem absolutem Alkohol in gelben Schuppen vom Schmp. 136.5°, welche aus



bestehen.

Die Ausbeute beträgt 80 pCt. der Theorie. Es ist unvortheilhaft, den Versuch mit mehr, als etwa 15—20 g anzustellen, da sonst die Ausbeute vermindert wird.

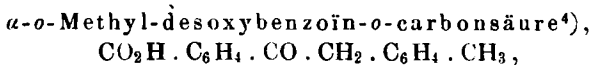
Der Körper ist in Wasser nicht, in Ligroin wenig, besser in warmem Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, leicht in Benzol, Chloroform und Essigester löslich.

0.1685 g Subst.: 0.5015 g CO_2 , 0.0813 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 81.36, H 5.10.

Gef. » 81.17, » 5.36.

Durch Erhitzen mit Kalilauge verwandelt sich der Körper unter Wasseraufnahme in



welche mit Salzsäure als teigige, bald erstarrende Masse ausfällt, aus siedendem Wasser (ca. 230 Th.) umkrystallisirt, in feinen, weissen

¹⁾ Diese Berichte 23, 3159.

²⁾ ebenda 24, 3964.

³⁾ Radziszewski und Wispek, diese Berichte 15, 1747; 18, 1281; J. Schramm, ebenda 18, 1278.

⁴⁾ » α « zum Unterschiede von einer weiter unten beschriebenen isomeren Säure, die » β « genannt wird.

Nadeln, vom Schmp. 131° anschiesst und in den üblichen Mitteln leicht löslich ist.

0.1790 g Sbst.: 0.4961 g CO_2 , 0.0948 g H_2O .

0.1901 g Sbst.: 0.5269 g CO_2 , 0.0996 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 75.59, H 5.52.

Gef. » 75.58, 75.59, » 5.88, 5.82.

Ihr Kupfersalz, $(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Cu}$, ist eine hellblaue Fällung, sintert gegen 160° und schmilzt bei 179° vollständig zu einer klaren, gelben Flüssigkeit.

0.3135 g Sbst.: (bei 110° getrocknet) 0.0432 g CuO .

$(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Cu}$. Ber. CuO 13.94. Gef. CuO 13.78.

***o*-Xylalphtalid** und alkoholisches Ammoniak,

geben, wenn man sie zwei Stunden im Rohr auf 100° erhitzt, die Lösung concentrirt und mit Wasser versetzt, einen gelblich-weißen Krystallbrei, der aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 155° anschiesst. Diese sind

***α*-o-Methyldesoxy-benzoïn-o-carbonsäureamid**,

$\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

An Rohproduct ward eine Ausbeute von 81 pCt., an reiner Substanz von 65 pCt. der Theorie erzielt. In Wasser ist der Körper nicht, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn schwer, leichter in den anderen üblichen Mitteln löslich.

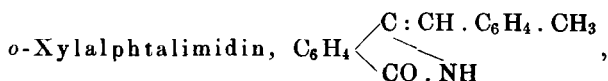
0.1622 g Sbst.: 0.4512 g CO_2 , 0.0918 g H_2O .

0.1732 g Sbst.: 8.7 ccm N (21° , 763.3 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 75.84, H 5.94, N 5.54.

Gef. » 75.87, » 6.29, » 5.76.

Kocht man das genannte Amid mit 10 Theilen Eisessig 10 Minuten lang und fügt dann in der Siedehitze Wasser bis zur Trübung hinzu, so scheidet sich beim Erkalten in gelben Nadelchen vom Schmp. $196 - 197^{\circ}$



ab, welches in Wasser nicht, in Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Aether, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff schwer, in warmem Benzol, Eisessig, Essigester und kaltem Chloroform sehr leicht löslich ist. Es lässt sich auch durch längeres Erhitzen mit alkoholischer Ammoniaklösung direct aus *o*-Xylalphtalid erhalten.

0.1818 g Sbst.: 0.5446 g CO_2 , 0.0935 g H_2O .

0.1679 g Sbst.: 9.4 ccm N (21.5° , 745 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. C 81.70, H 5.54, N 5.96.

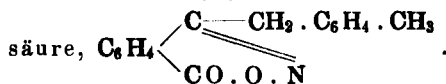
Gef. » 81.70, » 5.71, » 6.25.

Verhalten der α -*o*-Methyldeoxybenzoïn-*o*-carbonsäure.

1) *Gegen Hydroxylamin.* 1 g Säure wird in 24 ccm $\frac{1}{6}$ -Normalnatron gelöst, mit 4 ccm Normalhydroxylaminlösung etwa 10 Minuten gekocht und dann mit 4 ccm Normalsalzsäure versetzt, wobei eine teigige Fällung entsteht, die bei weiterem Kochen langsam erstarrt und aus Alkohol in glänzenden, prismatischen Blättchen vom Schmp. 138.5° anschießt.

Der Körper löst sich in Wasser und Ammoniak nicht, schwer in Aether und Ligroïn, leicht in warmem Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigester und Schwefelkohlenstoff und ist das

Oximidolacton der α -*o*-Xylylphenylketoxim-*o*-carbon-



$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 5.59. Gef. N 5.97.

0.1555 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 746 mm).

2) *Gegen Phenylhydrazin.* α -*o*-Methyldeoxybenzoïn-*o*-carbonsäure und Phenylhydrazin ergeben, wenn man sie in Alkohol mit einigen Tropfen Essigsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, sodann auf 50° abkühlt und laues Wasser bis zur Trübung zusetzt, beim Abkühlen einen flockigen Niederschlag, der aus siedendem Alkohol in mikrokristallinischen Nadelchen vom Schmp. 177° anschießt und aus



besteht. Es zeigt ähnliche Löslichkeit wie die vorige Verbindung.

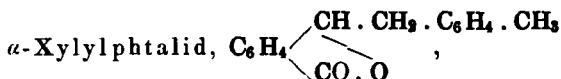
$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Ber. N 8.61. Gef. N 8.96.

0.1788 g Sbst.: 14.5 ccm N (21°, 738 mm).

3) *Gegen Natriumamalgam.* 30 g *o*-Xylalphtalid werden durch Alkali zu Methyldeoxybenzoïn-*o*-carbonsäure gelöst (s. o.), die Lösung mit etwa 400 ccm Wasser verdünnt und unter Kühlen mit 600 g 2½-procentigem Natriumamalgam durchgeschüttelt. In der Lösung (A) ist nunmehr eine im freien Zustande wenig beständige Oxysäure = $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ (α -*o*-Methyltoluylenhydrat-*o*-carbonsäure)¹⁾ vorhanden, welche sich durch Salzsäure teigig abscheidet, sich nur theilweise in Ammoniak wieder löst und ihre Ammoniaklöslichkeit beim Erwärmen verliert.

¹⁾ » α « zum Unterschied von der weiter unten beschriebenen » β «-Säure genannt.

Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, liefert das Product wasserhelle Prismen vom Schmp. 87° , welche das der Oxysäure entsprechende Lacton, d. h.



darstellen.

Es ist in den üblichen Lösungsmitteln, Wasser und Ligroin aufgenommen, leicht löslich.

0.1735 g Subst.: 0.5125 g CO_2 , 0.0961 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 80.63, H 5.89.

Gef. » 80.56, » 6.15.

Eine krystallographische Untersuchung, welche ich ebenso wie die folgenden, Hrn. Gymnasial-Oberlehrer C. Täuber, Breslau, verdanke, ergab:

»Krystallsystem: monosymmetrisch.

Die farblosen durchsichtigen Krystalle sind gestreckt nach der Symmetrieaxe und tafelig nach einer zur Symmetrieebene senkrechten Fläche ausgebildet. Ausserdem sind sie begrenzt von zwei anderen, zur Symmetrieebene senkrechten Flächenpaaren. Die Tafelfläche als Querfläche $\alpha = (100)$ und eine der andern, zu dieser unter einem Winkel von $66\frac{1}{2}^{\circ}$ geneigte, als Basis $c = (001)$ genommen, also die Axenschiefe $\beta = 113\frac{1}{2}^{\circ}$, ergibt die dritte zur Symmetrieebene senkrechte Fläche als positives Hemidoma. Dieses als primäres $x = (\bar{1}01)$ genommen, zur Querfläche unter 67° und zur Basis unter $46\frac{1}{2}^{\circ}$ geneigt, ergibt das Axenverhältniss:

$$a : c = 1 : 0.7880.$$

Seitlich waren die Krystalle sämmtlich verbrochen und liessen keine prismatischen Endflächen beobachten. Eine Spaltbarkeit wurde nicht wahrgenommen. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene. Durch die Tafelfläche $\alpha = (100)$ treten in Cedernholzöl (von den Brechungsquotienten

$$n = 1.4966 \text{ für Li - Licht}$$

$$n = 1.4993 \text{ für Na - Licht}$$

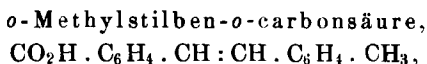
$$n = 1.5020 \text{ für Tl - Licht})$$

unter etwa 52° gegen die Normale zur Querfläche geneigt, die optischen Axen mit einer scheinbaren Apertur von etwa 60° für Natriumlicht aus.

In welchem Sinne die Axenebene zur Querfläche geneigt ist, war wegen der mangelhaften geometrischen Orientirung der Krystalle nicht zu entscheiden, indem die Zugehörigkeit zum monosymmetrischen (nicht rhombischen) Krystallsystem nicht mit Sicherheit aus den Winkelmessungen, sondern lediglich aus dem optischen Verhalten (aus

diesem aber mit Bestimmtheit) geschlossen werden konnte. Wegen der sehr starken Doppelbrechung war der optische Charakter der I. Mittellinie nicht mit Sicherheit zu bestimmen.«

Ausser dem vorgenannten Lacton kann man aus der unbeständigen Oxysäure durch Wasserabspaltung auch eine ungesättigte Säure gewinnen und zwar wie folgt: Auf dem Wasserbade eingedampft, ergab die alkalische Lösung (A) einen Syrup, der auf der Kalilauge schwamm; letztere wurde mit der Pipette abgesogen und der Syrup im Luftbade fünf Stunden lang auf etwa 200° erhitzt. Die erstarrte Schmelze löste man in Wasser und säuerte noch beiss mit verdünnter Salzsäure an. Die hierbei entstehende, weisse Fällung ergab, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, schneeweisse, zu Büscheln und Sternchen vereinigte Nadeln einer ungesättigten Säure (= 24 g) vom Schmp. 169°, die durch Wasserabspaltung aus der obigen Oxysäure entstanden und als



zu bezeichnen ist. Sie löst sich schwer in Wasser sowie Ligroin, leichter in warmem Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Essigester, leicht in Ammoniak.

0.1618 g Sbst.: 0.4783 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.63, N 5.89.

Gef. » 80.62, » 6.26.

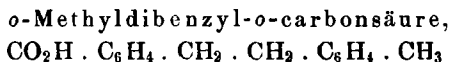
Ihr grünes Kupfersalz, (C₁₆H₁₃O₂)₂Cu, ist in Wasser und Alkohol nicht, in Aether mit grüner Farbe löslich und schiesst aus Aether in saftgrünen Säulen an, die sich gegen 120° verfärben und bei etwa 150° unter Aufschäumen und Dunkelfärbung schmelzen.

0.3262 g Sbst.: (vacuumtrocken) 0.0494 g CuO.

(C₁₆H₁₃O₂)₂Cu. Ber. CuO 14.83. Gef. CuO 15.14.

Verhalten der o-Methylstilben-o-carbonsäure.

1. *Gegen Wasserstoff.* 1 g o-Methylstilben-o-carbonsäure wird mit Natronlauge gelöst, auf etwa 30 ccm mit Wasser verdünnt und mit 25 g 2½-procentigem Natriumamalgam versetzt. Beim Stehen über Nacht hatte sich ein dichter Krystallbrei langer Nadeln, das Natriumsalz der erwarteten



ausgeschieden.

Die freigemachte neue Säure krystallisirt aus etwa 60-procentigem Alkohol in Blättchen und Prismen, die bei 120° erweichen, bei 123°

schmelzen und wenig in Wasser und in Ligroin, leicht in den anderen üblichen Lösungsmitteln sich lösen.

0.1646 g Sbst.: 0.4809 g CO₂, 0.1020 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₂. Ber. C 79.95, H 6.68.

Gef. » 79.68, » 6.88.

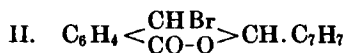
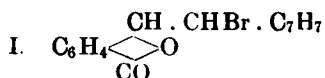
2. *Gegen Brom.* 3 g *o*-Methylstilben-*o*-carbonsäure werden in 40 ccm heissem Eisessig allmählich mit einer Lösung von 2 g Brom in 20 ccm Essigsäure versetzt, dessen Farbe unter Entwicklung von Bromwasserstoff sofort verschwindet. Nachdem man die Lösung concentrirt hat, fällt man mit heissem Wasser eine zähflüssige Masse, die durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol weisse, durchsichtige Nadeln vom Schmp. 101—102° darstellt. In Wasser ist der Körper nicht, in Ligroin und Aether schwer, in warmem Methyl-, Amyl-Alkohol und kaltem Benzol, Eisessig, Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich.

Der bromhaltige Körper hat die Formel C₁₆H₁₃O₂Br.

0.1835 g Sbst.: 0.1084 g AgBr.

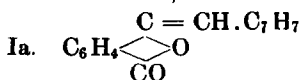
C₁₆H₁₃O₂Br. Ber. 25.24. Gef. 25.14.

Da er offenbar aus dem intermediär gebildeten Dibromid CO₂H . C₆H₄ . CHBr . CHBr . C₇H₇ durch Austritt von HBr hervorgegangen und unlöslich in Ammoniak, also keine Säure ist, so muss ihm eine der Formeln

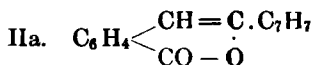


zukommen.

Durch Abspaltung von noch 1 Mol. HBr muss sich, je nachdem I oder II zutrifft,



o-Xylalptalid



oder

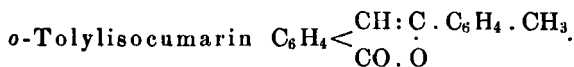
o-Tolyisocumarin

ergeben. Der folgende Versuch hat für die letztere Möglichkeit entschieden, sodass also der Körper C₁₆H₁₃O₂Br gemäss der Formel II als 1-Brom-3-*o*-tolyl-dihydroisocumarin zu bezeichnen ist.

Zur Abspaltung von HBr aus C₁₆H₁₃O₂Br braucht man letzteres nicht erst zu isoliren, sondern kann unter erheblicher Verbesserung der Ausbeute direct in folgender Weise verfahren.

24 g *o*-Methylstilben-*o*-carbonsäure in 320 ccm heissem Eisessig werden mit 16 g Brom in 50 ccm Eisessig versetzt, die Lösung über freier Flamme eingeeengt, dann im Vacuum bei 100° von Essigsäure befreit und schliesslich unter 12 mm Druck destillirt, wobei das Product (19 g) zwischen 220—240° übergeht. Der zur Analyse bestimmte Antheil wurde aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff und Ligroin unter Eiskühlung in schönen, gelben Krystallen vom Schmp. 102.5°

erhalten. Er ist in Wasser nicht, in Ligroin schwer, in warmem Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Aether, Eisessig und Essigester, sowie kaltem Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform leicht löslich und besteht aus



Das isomere *o*-Xylalptalid schmilzt bei 136.5° , also 34° höher als *o*-Tolylisocumarin.

Die nach den vorbeschriebenen Reactionen durchzuführende Umwandlung des *o*-Xylalptalids in *o*-Tolylisocumarin lieferte 64 pCt. Ausbeute.

Krystallographische Angaben über *o*-Tolylisocumarin:

Krystalssystem: rhombisch.

Axenverhältniss: $a:b:c = 0.75264:1:0.54994$.

Beobachtete Formen:

$m = (110)$, $d = (011)$.

Winkeltabelle:

| | Berechnet: | Beobachtet: |
|---------------------------|-----------------|------------------|
| $m:m = (110):(1\bar{1}0)$ | — | $73^{\circ} 56'$ |
| $d:d = (011):(0\bar{1}1)$ | — | $57^{\circ} 37'$ |
| $m:d = (110):(011)$ | $73^{\circ} 9'$ | $73^{\circ} 8'$ |

Die blassgelben, wenig durchsichtigen Krystalle sind mehr oder weniger säulenförmig nach der Verticalen ausgebildet, zuweilen etwas verkürzt, sodass der Habitus ein octaëdrisches Ansehen gewinnt.

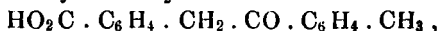
Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Die optische Axenebene ist die Basis. Durch jede Prismenfläche tritt eine Axe mit sehr starker Dispersion aus.

Verhalten des *o*-Tolylisocumarins.

1. *Gegen Kali*. Erwärmt man 1 g 3-*o*-Tolylisocumarin mit 3 ccm concentrirter Kalilauge, so verwandelt es sich in einen grünlichen Syrup, der von der Kalilauge getrennt und mit Wasser aufgenommen wird. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure

β -*o*-Methyldesoxybenzoïn-*o*-carbonsäure¹⁾,



die aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 139° anschiesst. In den üblichen Lösungsmitteln ist sie leicht, in Ligroin schwerer und in Wasser nicht löslich. Durch Schmelzen geht sie in 3-*o*-Tolylisocumarin zurück.

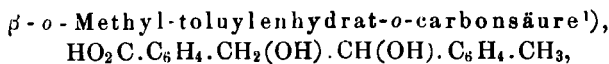
0.1659 g Sbst.: 0.4588 g CO_2 , 0.0863 g H_2O .

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.52.

Gef. » 75.42, » 5.78.

¹⁾ Ueber die isomere α -Säure s. w. oben.

Reducirt man diese Säure in alkalischer Lösung mit Natrium-amalgam, so fällt auf nachherigen Zusatz von Salzsäure ein Niederschlag aus, der im Gegensatz zu der entsprechenden α -*o*-Methyltoluylenhydrat-*o*-carbonsäure (s. o.) selbst nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol noch saure Eigenschaften beibehält und aus



besteht. Sie stellt feine, weisse Nadeln dar, die bei 137°, langsam erhitzt schon etwas tiefer, unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, schwerer in Ligroin.

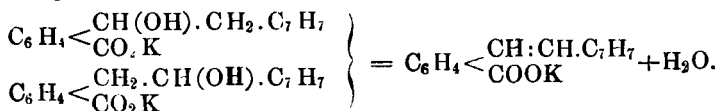
0.1786 g Sbst.: 0.4891 g CO₂, 0.1068 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₃. Ber. C 74.95, H 6.27.

Gef. » 74.69, » 6.64.

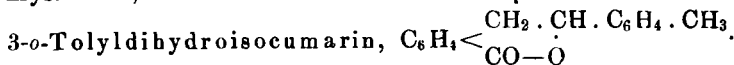
Es stand zu erwarten, dass im gleichen Sinne, wie das α -methyltoluylenhydrat-*o*-carbonsäure Kalium auch das Kaliumsalz der β -Verbindung durch Erhitzen Wasser abspalten, d. h. die *o*-Methylstilben-*o*-carbonsäure vom Schmp. 169° liefern würde. Diese Vermuthung fand ich bestätigt.

Es gelten also die Gleichungen



Dagegen führt die Wasserabspaltung aus der freien β -Säure zu einem von dem *o*-Xylphtalid (Schmp. 87°) verschiedenen Product.

β -*o*-Methyltoluylenhydrat-*o*-carbonsäure giebt nämlich bei 150° unter Aufschäumen eine Schmelze, die, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, schneeweisse Nadeln vom Schmp. 117° liefert. Sie sind



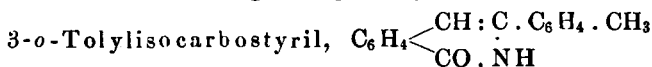
Das Lacton ist in Wasser und Ligroin schwierig, leicht in Alkohol etc. löslich. Es bildet sich auch allmählich beim Kochen einer ammoniakalischen Lösung der β -*o*-Säure.

0.1491 g Sbst: 0.0803 g H₂O, 0.4395 g CO₂.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.63, H 5.89.

Gef. » 80.39, » 5.98.

2. *Gegen Ammoniak.* 100 ccm alkoholisches Ammoniak und 10 g *o*-Tolylisocumarin liefern, wenn man sie 12 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt und dann die Lösung einengt, 7,8 g



Es tritt in farblosen, mikroskopischen Täfelchen vom Schmelzpunkt 179° auf, löst sich nicht in Wasser, schwer in Ligroin, leichter in

warmem Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Aether und kaltem Benzol, Eisessig, Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff.

0.1722 g Sbst.: 0.5165 g CO₂, 0.0913 g H₂O.

0.1851 g Sbst.: 9.7 ccm N (17°, 740.5 mm).

C₁₆H₁₃ON. Ber. C 81.70, H 5.54, N 5.96.

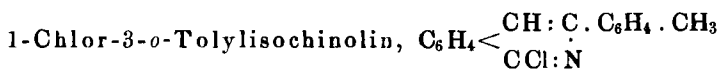
Gef. » 81.78, » 5.89, » 5.94.

Phosphoroxychlorid (8 ccm) und *o-Tolylisocumarin* (4 g) geben, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, eine violettere Lösung, die man in 80 ccm Eiswasser langsam eingiesst. Die allmählich erstarrte Fällung wird getrocknet und im Vacuum destillirt. Das farblose, zwischen 200 und 225° aufgefangene Destillat (4¼ g) gesteht allmählich zu einer weissen, festen Masse, die aus siedendem Alkohol in wasserhellen Krystallen vom Schmp. 67° anschiesst. Sie lösen sich nicht in Wasser, leicht in warmem Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, kaltem Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff und werden aus ihrer Lösung in concentrirter Salzsäure durch Wasser wieder gefällt.

0.1895 g Sbst.: 0.1059 g AgCl.

C₁₆H₁₃NCl. Ber. Cl 13.98. Gef. Cl 13.82.

Der Körper ist demnach



Eine Krystallbestimmung ergab:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

a : b : c = 1.35858 : 1 : 1.05065.

$\beta = 119^\circ 45'$

Beobachtete Formen:

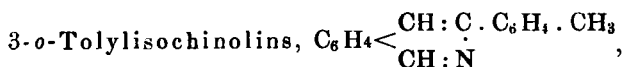
a = (100), c = (001), x = ($\bar{2}01$), m = (110), o = ($\bar{1}11$).

| | Berechnet | Beobachtet |
|---|-----------|------------|
| m : m = (110) : ($\bar{1}\bar{1}0$) | — | *99° 25' |
| m : a = (110) : (100) | 49° 42½' | 49° 42½' |
| m : c = (110) : (001) | — | *71° 17' |
| c : a = (001) : (100) | 60° 15' | 60° appr. |
| a : x = (100) : ($\bar{2}01$) | 30° 34½' | 39¾° appr. |
| x : c = ($\bar{2}01$) : (001) | 80° 10½' | 80¼° appr. |
| c : o = (001) : ($\bar{1}11$) | — | *61° 27' |
| o : m = ($\bar{1}11$) : (110) | 47° 16' | 47° 16' |
| m : o = (110) : ($\bar{1}11$) | 66° 23' | 66° 28' |
| o : x = ($\bar{1}11$) : ($\bar{2}01$) | 53° 31' | 53° 27' |
| x : m = ($\bar{2}01$) : (110) | 60° 6' | 60° 5' |

Die farblosen Krystalle, in den vorliegenden Exemplaren nur von winziger Grösse, sind von annähernd rhomboëdrischem Habitus durch ungefähr gleiche Ausdehnung von c m einerseits und a o andererseits; c m herrschend. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Eine nähere optische Untersuchung war an dem vorliegenden Material nicht ausführbar, zumal eine solche nicht durch eine zufällig günstige Lage der Ebene der optischen Axen erleichtert wurde.

Reduction der Chlorbase. 3 g α -Chlor- β - o -Tolyliisochinolin und 1.2 g rother Phosphor werden mit 12 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° drei Stunden gekocht. Nach dem Erkalten geseht die Flüssigkeit zu einer gelben krystallinischen Masse, die man in heissem Wasser löst, heiss vom Phosphor abfiltrirt, worauf beim Erkalten das Jodhydrat des



anschießt (85 pCt. der Theorie).

Die daraus mit Kalilauge abgeschiedene Base (1.8 g) krystallisirt aus eiskaltem Ligroin in weissen körnigen Krystallen vom Schmp. 78—79° und ist leicht löslich in den üblichen Mitteln.

0.1933 g Subst.: 0.1057 g CO₂, 0.6199 g H₂O.

0.1717 g Subst.: 9.8 ccm N (17°, 753.5 mm).

C₁₆H₁₃N. Ber. C 87.64, H 5.95, N 6.41.

Gef. » 87.46, » 6.08, » 6.56.

Das Chlorhydrat stellt feine Nadelchen dar, die bei 218° erweichen und bei 221° schmelzen, das Bromhydrat warzenförmig angeordnete Nadelchen, die gegen 200° erweichen und unter Bräunung bei 235° schmelzen, das Jodhydrat goldgelbe Nadeln, die gegen 190° unter Zersetzung und Dunkelfärbung schmelzen, das Pikrat Stäbchen vom Schmp. ca. 150°, das Sulfat Nadelbüschel, bei 200° erweichend, gegen 212° schmelzend. Das Chlorplatinat, (C₁₆H₁₄N)₂PtCl₆ + 2 H₂O, schießt aus Alkohol in mikroskopischen goldorange gelben Täfelchen an, die bei 210° unter Aufschäumen schmelzen.

0.0888 g vacuumtrockne Substanz gaben bei 105° 0.0037 g H₂O und verglüh 0.0194 g Pt.

(C₁₆H₁₄N)₂PtCl₆ + 2 H₂O. Ber. 2 H₂O 4.08, Pt 22.08.

Gef. » 4.17, » 21.85.