

**455. Kurt Fränkel: Zur Kenntniss des Dihydroisoindols'
(*o*-Xylylenimins).**

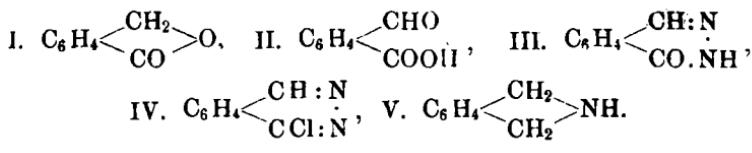
[Aus dem I. Berliner Chem. Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 6. October.)

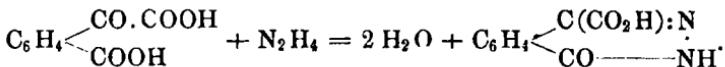
Die in der Ueberschrift genannte, von S. Gabriel und A. Neumann¹⁾ entdeckte Base, $C_6H_4(CH_2)_2NH$, ist noch wenig untersucht; man kennt bisher nur ihr Nitrosamin, Gold- und Platin-Salz, sowie einige Homologe, die von M. Scholtz²⁾ dargestellt worden sind.

Um die Base genauer zu charakterisiren, habe ich einige ihrer Derivate hergestellt, die ich im Folgenden kurz beschreibe.

Zur Gewinnung des Dihydroisoindols wird Phtalid (I) über das Bromphthalid in Phtalaldehydsäure (II) verwandelt und diese mit Hydrazin in Phtalazon (III) übergeführt; Letzteres gibt mit Phosphorchlorid Chlorphthalazin (IV), das sich zur gewünschten Base (V) reduciren lässt:



An diese Darstellungsweise knüpfte ich beim Phtalazon an, welches vortheilhafter nach v. Rothenburg³⁾ aus der Phtalazoncarbonsäure (= Benzopyridazolon-3-carbonsäure) bereitet wird, die sich ihrerseits aus der leicht zugänglichen Phtalonsäure und Hydrazin bildet:



Zur Darstellung der Phtalazoncarbonsäure brauchte ich keine reine Phtalonsäure, konnte vielmehr wie folgt verfahren:

Gemäss der Angabe von Graebe oxydierte ich 100 g Naphtalin mit 625 g Kaliumpermanganat in $6\frac{1}{4}$ L Wasser. Die vom Braунstein abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit 45 g Hydrazinsulfat erhitzt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach dem Erkalten fiel durch Zusatz von 250 ccm Salzsäure die Phtalazoncarbonsäure als weisses Krystallpulver aus.

Den Angaben v. Rothenburg's möchte ich noch hinzufügen, dass die Säure ein schwer lösliches Ammoniumsalz, $C_9H_5N_2O_3 \cdot NH_4 + H_2O$, bildet; es entsteht, wenn man die Säure mit über-

¹⁾ Diese Berichte 26, 525.

²⁾ Diese Berichte 31, 414, 627, 1154, 1700.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 51, 410.

schüssigem Ammoniak tüchtig durchschüttelt, löst sich in heissem Wasser und krystallisiert beim Erkalten in schönen, weissen Säulen vom Schmp. 237° aus.

0.2701 g Sbst.: 0.473 g CO₂, 0.1232 g H₂O. — 0.1672 g Sbst.: 27.8 ccm N (210, 759 mm).

C₉H₁₁O₄N₃. Ber. C 48.00, H 4.88, N 18.67.

Gef. » 47.76, » 5.06, » 18.9.

Beim Schütteln von 1 g Phtalazoncarbonsäure mit 10 ccm Phosphoroxychlorid und 2 g Phosphorpentachlorid in einer Stöpselflasche, unter zeitweisem Eintauchen in ein Wasserbad von 60°, vollzieht sich die Bildung von

Phtalazoncarbonsäurechlorid, C₉H₅O₂N₂Cl,

und zwar ohne dass Lösung eintritt; die Säure verliert allmählich ihr körniges Aussehen und geht in einen Krystallbrei über; ist dies geschehen, so saugt man den Niederschlag rasch ab und lässt ihn auf Thon einige Zeit im Exsiccator stehen. Aus ganz trocknem Benzol umkrystallisiert, bildet er weisse Nadeln, welche bei 183° sintern und bei 186° schmelzen; an feuchter Luft zersetzen sie sich sehr leicht.

0.1375 g Sbst.: 0.093 g AgCl.

C₉H₅O₂N₂Cl. Ber. Cl 17.03. Gef. Cl 17.01.

Beim Lösen des Säurechlorids in heissem Aethylalkohol bildet sich der

Phtalazoncarbonsäureäthylester, C₉H₅O₃N₂.C₂H₅,

welcher beim Erkalten in schönen, verfilzten, weissen Nadelchen vom Schmp. 169° auskrystallisiert.

0.149 g Sbst.: 0.3328 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.151 g Sbst.: 17.1 ccm N (22.50, 757 mm).

C₁₁H₁₀N₂O₃. Ber. C 60.55, H 4.58, N 12.84.

Gef. » 60.92, » 5.03., » 12.75.

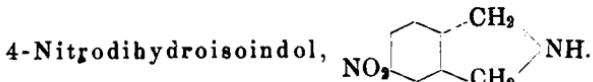
Der Methylester, den bereits v. Rothenburg aus phtalazoncarbonsaurem Silber mit Jodmethyl dargestellt hat, schmilzt, wie ich fand, bei 211° und lässt sich auch aus dem Säurechlorid gewinnen.

Versuche, den Sauerstoff der Carbouylgruppe der Phtalazoncarbonsäure und ihrer Ester durch Chlor auszutauschen, unter Anwendung von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid bei 00°, blieben erfolglos. Auch in anderer Beziehung zeigt sich die Säure sehr indifferent. Als ihre Lösung in rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure erwärmt und dann auf Eis gegossen wurde, schied sie sich wieder aus. Jedenfalls trägt die Carboxylgruppe zur Befestigung des Stickstoffringes bei: denn bringt man Phtalazon in das kalte Säuregemisch, so erwärmt sich dieses von selbst bis auf 50°, und es tritt Spaltung in Ammoniak und Phtalimid ein.

Die Phtalazoncarbonsäure wurde in einer Porzellanschale über freier Flamme vorsichtig zum Schmelzen gebracht, wobei sie sich, wie bereits v. Rothenburg angiebt, in Phtalazon verwandelt.

50 g Säure lieferten 30 g Phtalazon, d. h. 80 pCt. der Theorie. Aus Letzterem wurde nach Gabriel und Neumann das Dihydroisoindol bereitet.

I. Nitrirung des Benzolkerns.



1 g Dihydroisoindol wird unter starker Kühlung in 4 ccm concentrirter Schwefelsäure eingetröpfelt. Es scheidet sich dabei das schwefelsaure Salz in Krystallen ab, welches man durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung bringt. Sodann versetzt man die Lösung unter beständiger Eiskühlung tropfenweise mit 1 g entrötheter, starker Salpetersäure. Dabei wird die Flüssigkeit schwach dunkel, hellt sich aber nach 5 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade wieder auf (Lösung A).

Mit Wasser verdünnt und mit Kali übersättigt, liefert sie eine ölige Base, die man mit Aether extrahirt. Ihre Formel wurde durch die Analyse der folgenden Salze festgestellt.

Das Hydrochlorat, $C_8H_7(NO_2)NH \cdot HCl$, krystallisiert aus wenig Wasser in weissen Nadeln, welche unscharf über 250° schmelzen.

0.2387 g Sbst.: 0.17 g AgCl.

$C_8H_9N_2O_2Cl$. Ber. Cl 17.72. Gef. Cl 17.62.

Das Sulfat, $C_8H_7(NO_2)NH \cdot H_2SO_4$, hat die Eigenschaft, in kalter Schwefelsäure bestimmter Concentration nicht oder schwer löslich zu sein. Man erhält es daher, wenn man die oben erwähnte Lösung A mit 5 ccm Wasser unter Kühlung versetzt, wobei sie zu einem Krystallbrei erstarrt; über Asbest abgesaugt und aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert, liefert er weisse Nadelchen, die in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind und unscharf zwischen 240— 260° schmelzen.

0.1874 g Sbst.: 0.2524 g CO_2 , 0.0701 g H_2O . — 0.1754 g Sbst.: 0.1565 g $BaSO_4$.

$C_8H_{10}N_2O_6S$. Ber. C 36.64, H 3.81, S 12.22.

Gef. • 36.73, • 4.15, • 12.25.

Das Nitrat, $C_8H_7(NO_2)NH \cdot HNO_3$, eignet sich noch besser als das Sulfat zur Isolirung des Nitrodihydroisoindols, da es in verdünnter Salpetersäure und in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist. Wenn beim Nitiren statt der berechneten Menge Salpetersäure ein Ueberschuss angewendet und dann das Gemisch in Wasser gegossen

wird; scheidet sich das Nitrat direct aus. Es löst sich in heissem Wasser und krystallisiert daraus beim Erkalten in quadratischen Säulen. Beim Erhitzen verpufft es unter Feuererscheinung und schmilzt bei 158° unter Zersetzung.

0.1714 g Sbst.: 27.7 ccm N (17° , 745 mm).

$C_8H_9N_3O_5$. Ber. N 18.5. Gef. N 18.38.

Um die Stellung der Nitro-Gruppe nachzuweisen, wurden 4 g Nitrodihydroisoindolsulfat mit 6 g Kaliumbichromat und 60 ccm verdünnter Schwefelsäure ($H_2SO_4:H_2O = 1:3$) auf dem Wasserbade unter Schütteln gelöst. Die Flüssigkeit färbte sich dunkel, und nach kurzer Zeit schieden sich Krystalle (A) aus (ca 1 g). Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde weiter auf dem Wasserbade erwärmt, und als sie nach drei Stunden rein grün geworden war, liess sich durch Schütteln mit Aether ein Oel ausziehen, welches an Wasser 4-Nitrophthalsäure vom Schmp. 161° abgab.

Die zuvor erwähnten Krystalle (A) stellten das zugehörige Imid, d. h. 4-Nitrophthalimid, $NO_2 \cdot C_6H_3(CO)_2NH$, dar; aus heissem Wasser umkristallisiert, bildet es weisse Nadeln, die bei $193-195^{\circ}$ schmelzen.

0.1604 g Sbst.: 0.2922 g CO_2 , 0.0359 g H_2O . — 0.1433 g Sbst.: 18 ccm N (16° , 755 mm).

$C_8H_4N_2O_4$. Ber. C 50.00, H 2.08, N 14.58.

Gef. » 49.68, » 2.48, » 14.55.

Das Nitrosamin des 4-Nitrodihydroisoindols, $NO_2 \cdot C_8H_7N \cdot NO$, fällt aus, wenn man molekulare Mengen *m*-Nitrodihydroisoindolsulfat und Natriumnitrit in wässriger Lösung zusammenbringt, und stellt, aus Alkohol umkristallisiert, gelbbraune Prismen vom Schmp. $168-169^{\circ}$ dar.

0.1853 g Sbst.: 0.3384 g CO_2 , 0.0652 g H_2O . — 0.1751 g Sbst.: 34 ccm N (21° , 743 mm).

$C_8H_7N_3O_3$. Ber. C 49.74, H 3.62, N 21.76.

Gef. » 49.81, » 3.91, » 21.59.

4-Amidodihydroisoindol, $NH_2 \cdot C_8H_7:NH$.

2 g schwefelsaures *m*-Nitrodihydroisoindol werden in wenig Wasser heiss gelöst, mit nur soviel verdünnter Salzsäure versetzt, dass sich noch keine Fällung abschied, und nach Zusatz von 6 g Zinncchlorür auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Erkalten schiesst ein Zinnchloriddoppelsalz an, aus welchem man durch Zersetzen mit überschüssiger Kalilauge und Ausziehen mit Aether die Amidobase isolirt. Dieselbe lässt sich aus der ätherischen Lösung durch Kohlensäure als kohlensaures Salz fällen.

Zur Analyse verwandelte ich sie in das Pikrat, $C_9H_{10}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, welches aus der wässrigen Lösung des kohlensauren Salzes in gelben

Nadeln ausfällt, die bei 185° sich bräunen, bei 200° sintern und bei 203 – 204° schmelzen.

0.1648 g Sbst.: 0.2788 g CO₂, 0.0581 g H₂O. — 0.118 g Sbst.: 19.8 ccm N (20°, 756 mm').

$C_{14}H_{13}N_5O_7$. Ber. C 46.28, H 3.58, N 19.28.
Gef. » 46.14, » 3.91, » 19.09.

II. Substitutionen am Stickstoff.

1. **Benzoyldihydroisoindol**, $C_8H_8N.CO C_6H_5$, wird in üblicher Weise mit überschüssiger Kalilauge und Benzoylchlorid erhalten, ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Toluol, und fällt aus Ligroin in schönen, schwach rosa gefärbten, quadratischen Täfelchen vom Schmp. 100° aus.

0.224 g Sbst.: 12 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{15}H_{13}ON$. Ber. N 6.27. Gef. N 6.13.

2. **o-Xylylenhydrazin**, $C_6H_4(CH_2)_2:N.NH_2$,

bildet sich, wenn man 1 g Nitrosodihydroisoindol mit 3.5 g Zinkstaub und 7.2 g 50-prozentiger Essigsäure in 10 ccm Wasser reducirt, indem man unter zweistündigem Rühren die angegebene Menge Essigsäure in der Kälte zutropfen lässt und dann 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wird vom Zinkstaub abgegossen, mit Kalilauge übersättigt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt ein braungelbes Öl, welches an der Luft Kohlensäure anzieht. Die Lösung der Base reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen.

Zur Feststellung der Formel wurden folgende Salze analysirt:

Das Hydrochlorat, $C_8H_8N_2H_2.HCl$, weisse, leicht wasserlösliche Nadeln, welche unter Dunkelfärbung bei 190 – 194° schmelzen.

0.135 g Sbst.: 0.28 g CO₂, 0.0866 g H₂O. — 0.1576 g Sbst.: 22.6 ccm N (27°, 755 mm). — 0.126 g Sbst.: 0.1089 g AgCl.

$C_8H_{11}N_2Cl$. Ber. C 56.31, H 6.45, N 16.42, Cl 20.82.
Gef. » 56.52, » 7.13, » 15.97, » 21.38.

Pikrat, $C_8H_8N_2H_2 \cdot C_8H_3N_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Aequimolekulare Mengen salzauren Xylylenhydrazins und Pikrinsäure geben in wässriger Lösung einen zunächst amorphen Niederschlag, der aber bald krystallinisch wird. Aus heissem Wasser scheidet er sich beim Erkalten in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 96 – 97° aus. Sie wurden über Schwefelsäure getrocknet. Die gefundenen Analysenzahlen liegen in der Mitte zwischen den für wasserfreies und für ein Mol. Krystallwasser enthaltendes Salz berechneten Formeln und machen daher wahrscheinlich, dass das Pikrat mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser krystallisiert.

0.1561 g Sbst.: 0.2587 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.1546 g Sbst.: 0.2563 g CO₂, 0.0603 g H₂O. — 0.1466 g Sbst.: 23.6 ccm N (22°, 766 mm). — 0.154 g Sbst.: 25 ccm N (24°, 766 mm).

C ₁₄ H ₁₃ N ₅ O ₇ .	Ber. C 46.28,	H 3.58,	N 19.31.
C ₁₄ H ₁₃ N ₅ O ₇ + 1 H ₂ O.	Ber. » 44.09,	» 3.93,	» 18.37.
C ₁₄ H ₁₃ N ₅ O ₇ + 1/2 H ₂ O.	Ber. » 45.21,	» 3.76,	» 18.81.
	Gef. » 45.20, 45.21,	» 4.00, 4.33,	» 18.48, 18.36.

In normaler Weise bildet das Xylylenhydrazin mit Aldehyden Hydrzone. Zwei derselben sind nachstehend beschrieben.

Benzal-o-xylylenhydrazin, C₈H₈N₂: CH.C₆H₅, scheidet sich beim Schütteln einer wässrigen Lösung salzauren Xylylenhydrazins mit Benzaldehyd krystallinisch ab. Bessere Ausbeute wird durch Erwärmen der Componenten in alkoholischer Lösung erzielt. Aus Alkohol schiesst es in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 127—129° an.

0.1128 g Sbst.: 13 ccm (25°, 761 mm).

C₁₆H₁₄N₂. Ber. N 12.62. Gef. N 12.86.

o-Oxybenzal-o-xylylenhydrazin, C₈H₈N₂: CH.C₆H₄.OH, wird in heißer, alkoholischer Lösung der Componenten erhalten und krystallisiert in weißen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 165—166°

0.1468 g Sbst.: 0.406 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₁₅H₁₄N₂O. Ber. C 75.63, H 5.88.
Gef. » 75.43, » 6.14.

3. **Dihydroisoindylphenylthioharnstoff**, C₈H₈.NH.CS.NC₈H₈, fällt aus einer alkoholischen Lösung des Dihydroisoindols auf Zusatz von Phenylsenföl als weißer Niederschlag aus; derselbe ist auch in warmem Alkohol und Eisessig schwer, etwas leichter löslich in Benzol. Aus Toluol krystallisiert er in weißen Blättchen vom Schmp. 226—227°.

0.1286 g Sbst.: 0.1227 g BaSO₄.

C₁₅H₁₄N₂S. Ber. S 12.60. Gef. S 13.10.

4. **Dihydroisoindylallylthioharnstoff**, C₈H₈.NH.CS.NC₈H₈, entsteht analog dem vorigen aus Dihydroisoindol und Allylsenföl, und schiesst aus Toluol in schönen, weißen Nadeln vom Schmp. 138—139° an.

0.184 g Sbst.: 0.1978 g BaSO₄.

C₁₂H₁₄N₂S. Ber. S 14.68. Gef. S 14.76.

Analog den bereits früher von Gabriel untersuchten Allylthioharnstoffen lässt sich auch der vorliegende Körper umlagern und zwar in

5. Propylenhydroisoindyl-pseudo-thioharnstoff,
 $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{C} \leqslant \begin{matrix} \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$

Zu dem Ende werden 2 g des Thioharnstoffs mit 6 ccm concentrirter Salzsäure vier Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert das salzaure Salz, welches in verdünnter Salzsäure und in Wasser löslich ist. Durch Ammoniak fällt daraus der Pseudothioharnstoff als Oel, wird aber bald kry stallinisch. Aus wenig Essigester kann man ihn in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 78—80° erhalten.

0.1625 g Sbst.: 0.176 g Ba SO₄.

C₁₂H₁₄N₂S. Ber. S 14.68. Gef. S 14.87.

Tertiäre und quaternäre Ammoniumbasen des Dihydroisoindols sind bereits von M. Scholtz¹⁾ dargestellt worden.

Hier sei noch einer eigenthümlichen Umsetzung gedacht, durch welche der genannte Autor den Uebergang von quaternären zu einer tertiären Base bewerkstelligt hat.

Das aus Xylylenbromid und Diäthylamin erhältliche Diäthyldihydroisoindylbromid, C₆H₄(CH₂)₂:N(C₂H₅)₂Br, konnte durch 10-stündiges Erhitzen mit Ammoniak auf 200° in Aethyldihydro isoindol, C₆H₄(CH₂)₂N.C₂H₅, verwandelt werden.

Ich habe auf anderem Wege die analoge Methylverbindung herstellen können.

6. Dimethyldihydroisoindyljodid, C₆H₄(CH₂)₂N(CH₃)₂J.

4 g freies Dihydroisoindol werden in 15 ccm Methylalkohol gelöst und mit 10 g Methyljodid versetzt. Sofort gesteht das Gemisch zu einem Brei von weissen Blättchen. Zur Vervollständigung der Reaction erwärmt man noch 1/2 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und filtrirt nach dem Erkalten die Krystalle (4 1/2 g) ab. Aus dem Filtrat lassen sich durch Zusatz von Aether noch weitere 2 g fällen. Diese Anschüsse stellen ein Gemisch von quaternärem Jodid mit jodwasserstoffsaurerem Dihydroisoindol dar.

Zur Trennung wird das Gemisch in Wasser gelöst, mit Kalilauge schwach übersättigt und durch einen Dampfstrom vom Dihydroisoindol befreit. Den Kolbeninhalt dampft man zur Trockne. Aus dem hinterbliebenen Gemisch von Jodkalium mit dem quaternären Jodid lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol Letzteres rein darstellen. Ausbeute 3 1/2 g. Es bildet weisse, glänzende Blättchen, welche unter Dunkelfärbung bei 244—245° schmelzen. Beim Erhitzen im Vacuum destilliren sie unzersetzt.

¹⁾ I. c.

0.1857 g Sbst.: 0.1595 g Ag J.

$C_{10}H_{14}NCl$. Ber. J 46.18. Gef. J 46.41.

Durch Schütteln der wässrigen Lösung des Jodids mit Chlorsilber tauscht sich darin Jod gegen Chlor aus. Aus dem so erhaltenen Dimethyldihydroisoindylumchlorid wurden folgende Salze dargestellt.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{14}NCl)_2PtCl_4$, scheidet sich in orangegelben Nadeln vom Schmp. 225° aus.

0.1267 g Sbst.: 0.0352 g Pt.

$C_{20}H_{28}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 27.59. Gef. Pt 27.78.

Das Pikrat, $C_{10}H_{14}N \cdot C_6H_2N_3O_7$, fällt zuerst amorph aus, wird aber bald krystallisch. Durch Umkristallisiren aus Wasser liess es sich in grossen Nadeln vom Schmp. 145° erhalten.

0.1221 g Sbst.: 16.2 ccm N (260° , 757 mm).

$C_{16}H_{16}O_7N_4$. Ber. N 14.89. Gef. N 14.70.

Das Goldsalz, $C_{10}H_{14}NCl \cdot AuCl_3$, scheidet sich in gelben Nadeln ab, welche aus heissem Wasser umkristallisirbar sind. Schmp. 178° .

0.1944 g Sbst.: 0.0789 g Au.

$C_{10}H_{14}NCl_4Au$. Ber. Au 40.45. Gef. Au 40.58.

Die dem Dimethyldihydroisoindylumjodid entsprechende Ammoniumbase erhielt ich durch Schütteln einer wässrigen Lösung des Jodids mit Silberoxyd, Abfiltriren des ausgeschiedenen Jodsilbers und Verdampfen des Wassers als eine Flüssigkeit, die an der Luft rasch Kohlensäure anzieht.

Beim Destilliren zersetzt sie sich unter Bildung von

7. *N*-Methyldihydroisoindol, $C_6H_4(CH_3)_2N \cdot CH_3$,

welches in dem zwischen $205 - 215^\circ$ übergehenden Destillat enthalten ist.

Es ist farblos, riecht thranartig, schmeckt bitter und verfärbt sich beim Stehen an der Luft; ich musste mich daher auf die Analyse des

Chloroplatinats, $(C_9H_{11}N)_2H_2PtCl_6$, beschränken. Zur Isolirung desselben versetzte ich die heisse, salzaure Lösung der Fraction $205 - 215^\circ$ mit heißer Platinchloridlösung und filtrirte vom harzigen Niederschlag ab, worauf beim Erkalten aus dem Filtrat das genannte Chloroplatinat in schönen, braungelben Prismen vom Schmp. $200 - 201^\circ$ krystallisierte.

0.1781 g Sbst.: 0.2114 g CO_2 , 0.061 g H_2O .

$C_{18}H_{24}N_2Cl_6Pt$. Ber. C 31.98, H 3.55.

Gef. » 32.37, » 3.8.

8. *N*- γ -Methoxypropyldihydroisoindol, $C_8H_8N \cdot (CH_2)_8 \cdot OCH_3$,

4 g Dihydroisoindol wurden mit $4\frac{1}{2}$ g Methoxychlorpropan, $CH_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich

ein Krystallbrei ausschied. Dann säuerte man das Product mit Salzsäure an und verjagte unverändertes Methoxychlorpropan mit Wasserdämpfen. Die durch Kalilauge frei gemachte Base wurde ausgeäthert, mit Kali getrocknet und fractionirt. Sie ging zwischen 269—273° über.

Zur Analyse liess sich die Base, da die Ausbeute sehr gering und weitere Reinigung daher ausgeschlossen war, nicht verwenden, doch wurde ihre Formel durch das



festgestellt.

0.183 g Sbst.: 0.1835 g CO₂, 0.06 g H₂O, 0.0691 g Au.

C₁₂H₁₈NOCl₄Au. Ber. C 27.14, H 3.39, Au 37.10.

Gef. » 27.41, » 3.64, » 37.76.

9. N- γ -Phenoxypropyldihydroisoindol, C₈H₈N.(CH₂)₃.OC₆H₅.

6 g Phenoxychlorpropan, C₆H₅O(CH₂)₃Cl, werden mit 3 g Dihydroisoindol in absolutem Alkohol 5—6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Beim Erkalten krystallisiert salzaures Dihydroisoindol aus, von welchem man abfiltrirt. Durch Destillation mit Wasserdampf wird nun nach dem Ansäuern aus dem Filtrat überschüssiges Phenoxychlorpropan verjagt. Aus dem Destillationsrückstand fällt durch Ammoniak die neue Base als ein Oel aus, das binnen Kurzem beim Reiben mit dem Glasstab krystallinisch erstarrt. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist die Base schon bei gewöhnlicher Temperatur löslich. Löst man sie unter schwachem Erwärmen in sehr wenig Ligroin und taucht die Lösung in eine Kältemischung, so krystallisiert sie in warzenförmig gruppirten, weissen Nadelchen aus. Sie sintern bei 57°, schmelzen bei 58°.

0.173 g Sbst.: 0.51 g CO₂, 0.199 g H₂O. — 0.1081 g Sbst.: 5.8 ccm N (29°, 755 mm).

C₁₇H₁₉NO. Ber. C 80.63, H 7.51, N 5.53.

Gef. » 80.4, » 7.64, » 5.81.

Mit concentrirter Salzsäure gibt die Base eine Lösung, in der einige Tropfen Wasser eine Abscheidung hervorbringen, welche sich bei stärkerer Verdünnung wieder löst. Ein Gold- und Platin-Salz, sowie ein Pikrat waren nicht krystallisiert zu erhalten.

Nach Maassgabe der von Gábel und Stelzner¹⁾ mit N- γ -Phenoxypropylpiperidin ausgeführten Umsetzungen sollte auch aus dem N- γ -Phenoxypropyldihydroisoindol die Phenoxygruppe abgespalten und durch Halogen ersetzt werden. Vielfache Versuche, dies Ziel durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr zu erreichen, misslangen. Erst als der Chlorwasserstoff durch Bromwasserstoff ersetzt wurde, hatte ich Erfolg.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2390.

10. *N*- γ -Brompropyldihydroisoindol, $C_8H_8:N(CH_2)_3Br$.

3 g *N*- γ -Phenoxypropyldihydroisoindol wurden zwei Stunden lang mit rauchender Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen desselben war deutlich der Geruch des Phenols erkennbar.

Den Inhalt dampfte ich ein, wobei ein braunes Oel hinterblieb, welches nach dem Abkühlen auf Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols krystallinisch erstarrte.

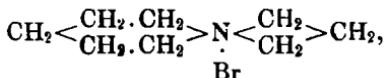
Das so erhaltene Bromhydrat, $C_8H_8N.C_3H_6Br.HBr$, wurde auf Thon gestrichen und schoss aus absolutem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 155—156° an.

0.1566 g Sbst.: 0.1841 g Ag Br.

$C_{11}H_{15}NBr_2$. Ber. Br 49.84. Gef. Br 50.13.

Die aus dem Bromhydrat durch Kalilauge abgeschiedene Brombase ist ein gelbes Oel.

Nach Angaben von Gabriel und Stelzner¹⁾ verwandelt sich *N*- γ -Brompropylpiperidin, ein Oel, beim Erwärmen auf dem Wasserbade in eine Krystallkruste, welche durch Umlagerung aus der Brombase entstanden ist und eine tertiäre Ammoniumbase,



darstellt.

Ein analoges Verhalten war vom *N*- γ -Propyldihydroisoindol zu erwarten. Der Versuch ergab jedoch, dass dasselbe beim Erwärmen auf dem Wasserbade zwar gleichfalls in eine feste Kruste übergeht, dass sich aber aus ihr ein krystallinisches Product nicht erhalten liess, sodass auf eine weitere Untersuchung verzichtet werden musste.

Das Pikrat der Brombase, $C_8H_8:N(CH_2)_3Br.C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich in schönen, gelben Nadeln ab, wenn man die heiße alkoholische Lösung des Bromides mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt und erkalten lässt. Sie sintern bei 125°, schmelzen bei 129—131°.

0.1371 g Sbst.: 13.6 ccm N (18°, 774 mm).

$C_{17}H_{17}N_4BrO_7$. Ber. N 11.94. Gef. N 11.74.

11. *o*-Nitrobenzyldihydroisoindol, $C_8H_8:N.CH_2.C_6H_4.NO_2$.

2 g Dihydroisoindol werden mit 3 g *o*-Nitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Man giesst das Gemisch in Wasser, wobei das überschüssige Nitrobenzylchlorid abgeschieden wird. Durch Ammoniak fällt aus dem Filtrat die Nitrobase als Oel aus. Beim Reiben erstarrt sie und schiesst aus gewöhnlichem Alkohol in schönen, gelben Nadeln an,

¹⁾ Diese Berichte 29, 2390.

welche bei $80 - 81^{\circ}$ schmelzen. In Benzol, absolutem Alkohol und Ligroin sind sie schon in der Kälte etwas löslich.

0.1979 g Sbst.: 0.5125 g CO₂, 0.104 g H₂O.

C₁₅H₁₄N₂O₂. Ber. C 70.87, H 5.51.

Gef. » 70.63, » 5.83.

Diese Base wurde zu

12. *o*-Amidobenzylhydroisoindol, C₈H₈:N.CH₂.C₆H₄.NH₂, reducirt, indem man 2 g Base mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und 1 g rothem Phosphor 1 Stunde am Rückflusskühler gelinde kochte. Es bildete sich ein fester Klumpen, von welchem man die überschüssige Jodwasserstoffsäure abgoss, und welcher beim Auskochen mit Wasser und Zusatz von schwefliger Säure unter Hinterlassung von rothem Phosphor in Lösung ging. Das Filtrat wurde mit Alkali übersättigt und die Aminbase mit Aether ausgezogen. Sie bildet gelbliche, alkohollösliche Nadeln, sinteret bei 98° und schmilzt bei 99—100°.

0.149 g Sbst.: 0.4394 g CO₂, 0.1 g H₂O.

C₁₅H₁₆N₂. Ber. C 80.36, H 7.14.

Gef. » 80.43, » 7.45.

13. *p*-Nitrobenzylhydroisoindol, C₈H₈:N.CH₂.C₆H₄.NO₂, wird wie die *o*-Nitrobase bereitet, schiesst aus Alkohol in braungelben Nadeln an und schmilzt bei 78—80°.

0.2029 g Sbst.: 19.2 ccm N (20°, 757 mm).

C₁₅H₁₄N₂O₂. Ber. N 11.02. Gef. N 10.78.

456. Paul Goldberg: Ueber einige Abkömmlinge des *o*-Xylalphthalids.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 6. October.)

Unter Benutzung einiger, von S. Gabriel aufgefunder Reaktionen habe ich das von F. Bethmann¹⁾ dargestellte *o*-Xylalphthalid bearbeitet und theile meine Beobachtungen im Folgenden mit.

I. *o*-Xylalphthalid und Unteralpetersäure.

2 g *o*-Xylalphthalid werden in 15 ccm Benzol gelöst; dann kühlte man schnell ab und versetzt den Krystallbrei mit flüssiger Unteralpetersäure, bis eine grüne Lösung entstanden ist. Nach dem Verdunsten des Benzols bleibt eine krystallinische Masse zurück, die von

¹⁾ Diese Berichte 32, 1104.