

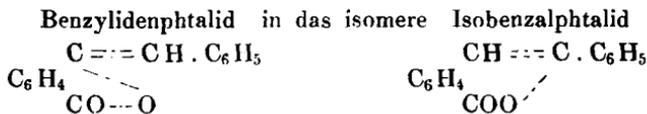
Sachlage Rechnung zu tragen, bei der jetzigen Veröffentlichung in den *Annalen* nicht nachgekommen ist.

Ich bitte, diese Mittheilung nicht als einen Ausdruck der Animosität gegen Hrn. Brown aufzufassen, welcher mir mittheilt (was ich ihm gern glaube), dass ihm zu seinem grössten Bedauern der Inhalt und die Existenz meines Schreibens von 1881 entfallen gewesen wäre, als er die citirte Arbeit schrieb, auch will ich keine Prioritätsansprüche geltend machen, sondern ich möchte mich lediglich vor dem Verdacht wahren, wissentlich jahrelang fehlerhafte Angaben in der Literatur bestehen gelassen zu haben, ohne an deren Berichtigung zu denken.

683. S. Gabriel: Synthese von Derivaten des Isochinolins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCXVII; vorgetragen vom Verfasser.]
(Eingegangen am 30. December.)

Vor einigen Monaten (S. 2445) habe ich gezeigt, dass durch eine Reihe von Reactionen



übergeführt werden kann.

Um zur weiteren Untersuchung der letzteren Verbindung genügend Material zu gewinnen, wurden die Bedingungen für möglichst günstige Ausbeute bei den einzelnen Operationen ermittelt und dabei folgende Resultate erzielt.

Darstellung von Benzylidenphtalid. 100 g Phenylessigsäure, 110 g Phtalsäureanhydrid und 2.5 g Natriumacetat werden in einem $\frac{3}{4}$ L-Kolben erwärmt, welcher mit Luftkühlrohr versehen ist; selbiges ist von einem wasserdampfdurchströmten, bleiernen Schlangrohr umgeben und am oberen Ende abwärts gebogen; diese Vorrichtung bewirkt, dass das während der Bildung des Benzylidenphtalids entweichende Wasser nicht in die heisse, geschmolzene Masse zurückfällt und die Reaction mithin ruhiger und gleichmässiger verläuft. Das in dem kurzen, absteigenden Schenkel des Kühlrohrs condensirte Wasser tropft in ein untergestelltes Gefäss, und seine Menge lässt erkennen,

wie weit die Reaction gediehen. Bei der geringen Quantität des benutzten Natriumacetats — sie beträgt nur $\frac{1}{8}$ der früher angewandten Menge — bleibt während des gelinden Erhitzens der Kolbeninhalt $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang völlig klar und durchsichtig; erst später bildet sich eine dünne, schaumige Haut, die im weiteren Verlauf fast völlig wieder verschwindet; nach ca. 2 Stunden ist die Operation beendet. Nach dem Erkalten wird der Kolben mit Alkohol nahezu gefüllt, auf dem Wasserbade bis zur Lösung des Reactionsproductes erhitzt und die Flüssigkeit $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht: während des Erkalten geseht sie zu einem Krystallbrei, der abgesogen, mit kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet 120 bis 128 g Benzylidenphtalid darstellt, d. h. man erhält 75—78 pCt. der theoretischen Ausbeute, während früher¹⁾ nur ca. 60 pCt. resultirten.

Zur Ueberführung in Dinitrobenzylidenphtalid²⁾ wird Benzylidenphtalid in 3 Theilen Benzol gelöst und in der früher beschriebenen Weise behandelt; je 10 g Benzylidenphtalid liefern 14 g roher Dinitroverbindung.

Zur Umwandlung in Nitrobenzylidenphtalid³⁾ löst man zweckmässig 10 Theile rohe Dinitroverbindung in 20 Theilen heissem Alkohol, fügt 10 Theile heisses Wasser hinzu, erwärmt den entstandenen Krystallbrei noch ca. $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade und lässt ihn erkalten: es resultiren nur 3.9 g, d. h. ca. 46 pCt. der theoretischen Ausbeute. Aus gereinigter Dinitroverbindung werden bei gleicher Behandlung nahezu theoretische Ausbeuten erzielt; die Gesamtausbeute ist aber nicht besser.

Bei der Reduction zu Isobenzalphtalid⁴⁾ erhält man aus 60 g Nitrobenzylidenphtalid 35—40 g rohes, meist gelbbraun gefärbtes Isobenzalphtalid; mit Benzol erwärmt, geht es in Lösung und lässt einen weissen Körper (2—3 g) zurück, der in einer späteren Abhandlung besprochen werden soll. Nach Verdunsten des Benzols verbleibt gelbgefärbtes Isobenzalphtalid. Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 47 g aus 100 g Phenyllessigsäure.

Das in der vorigen Mittheilung⁵⁾ bereits erwähnte

Isobenzalphtalimidin

wird aus dem rohen Isobenzalphtalid (15 g) durch 8—10stündiges Erhitzen mit 30 ccm alkoholischem Ammoniak auf 100° erhalten, und zwar entstehen bei langsamem Erkalten des Digestionsrohrs schöne Kry-

¹⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1017.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1251.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1255.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 2445.

⁵⁾ Diese Berichte XVIII, 2450.

stalle, über deren krystallographische Untersuchung Hr. Dr. A. Fock mir gütigst folgendes mittheilt:

»Isobenzalptalimidin krystallisirt asymmetrisch.

$$a : b : c = 0.8608 : 1 : (?)$$

$$\begin{array}{ll} \alpha = 88^{\circ} 28' & A = 82^{\circ} 43' \\ \beta = 111^{\circ} 24' & B = 112^{\circ} 32' \\ \gamma = 74^{\circ} 47' & C = 73^{\circ} 12'. \end{array}$$

Beobachtete Formen:

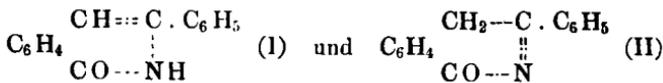
$$a = \infty \bar{P} \infty (100), b = \infty \bar{P} \infty (010), c = 0P (001), m = \infty P', (110).$$

Glänzende, schwach gelblich gefärbte Krystalle, in der Regel von prismatischem Habitus. Andere Endflächen als die Basis (001) wurden an keinem Individuum beobachtet, so dass eine vollständige Bestimmung des Axenverhältnisses nicht möglich war. Krystalle häufig Zwillinge nach dem Hemiprisma (110).

	Beobachtet	Berechnet
a : b = 100 : 010	= 73° 12'	—
a : c = 100 : 001	= 67° 28'	—
b : c = 010 : 001	= 82° 43'	—
b : m = 010 : 110	= 52° 43'	—
c : m = 001 : 110	= 77° 58'	77° 49'

Spaltbarkeit vollkommen nach b (010), minder vollkommen nach a (100). Nähere optische Untersuchung wegen Unvollkommenheit des Materials nicht ausführbar.«

Was die Constitution des Isobenzalptalimidins angeht, so war in der vorigen Abhandlung vorläufig die Wahl zwischen den Formeln



gelassen worden. Nunmehr scheint mir die Formel I entschieden den Vorzug vor Formel II zu verdienen und zwar 1) weil die Bildung einer Substanz von Formel I aus Ammoniak und Isobenzalptalid sich ohne Atomwanderung erklärt, welche bei Annahme der Formel II stattgefunden haben müsste, und weil 2) die nachstehend beschriebenen Umsetzungen unter Annahme der Formel I am leichtesten verständlich erscheinen.

Die unten geschilderten Resultate zeigen den engen Zusammenhang zwischen dem aus Ammoniak und Isobenzalptalid entstandenen Isobenzalptalimidin und dem (Iso)Chinolin und erinnern an das Verhalten der Komen- und Komansäure, Chelidonsäure, Dehydracetsäure und Cumalinsäure, welche durch Ammoniak gleichfalls in Pyridinderivate übergeführt werden.

Verhalten des Isobenzalphtalimidins gegen Phosphorchloride.

Durch Erhitzen mit einem Gemisch von Phosphortri- und -pentachlorid auf 200—220° geht Isobenzalphtalimidin, wie früher erwähnt¹⁾, in eine bei 162—163° schmelzende Verbindung $C_{15}H_9NCl_2$ und einen bei etwa 70—75° schmelzenden Körper über.

Weitere Versuche haben gelehrt, dass durch 3stündiges Erwärmen des Reaktionsgemisches auf nur 100° gleichfalls die beiden Körper entstehen, dass ferner erstere Verbindung dem Pentachlorid, letztere dem Trichlorid ihre Entstehung verdankt. Wird nämlich 1 Theil Isobenzalphtalimidin mit 2 Theilen Phosphorpentachlorid innig verrieben, im Rohr 3 Stunden auf 100° erwärmt und das theils feste, theils flüssige Product mit Alkohol versetzt, so geseht es zu einem Krystallbrei der Verbindung $C_{15}H_9NCl_2$ (über 1 Theil).

Erhitzt man dagegen 1 Theil Isobenzalphtalimidin mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Trichlorid 5 Stunden auf 100° oder zweckmässiger auf 130°, löst die flüssige Masse in Alkohol und fügt Wasser hinzu, so fällt die niedrig schmelzende Verbindung (ca. $\frac{1}{2}$ Theil) aus.

In weit besserer Ausbeute bildet sich die letztere, wenn man 1 Theil Isobenzalphtalimidin mit 2 Theilen Phosphoroxychlorid im Kolben am Luftkühlrohr eine viertel bis eine halbe Stunde erhitzt, und den Kolbeninhalt, wie zuvor angegeben, mit Alkohol und Wasser behandelt: man erhält ca. 1 Theil des niedrig schmelzenden Körpers. Selbiger stellt aus etwas verdünntem Alkohol umkrystallisirt feine, flache, spitzige Nadeln dar, löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Aether, nicht ganz so leicht in Alkohol, nicht in Wasser und schmilzt bei 77—78°.

Die Analyse der Verbindung ergab folgende Werthe, welche auf die Formel



stimmen.

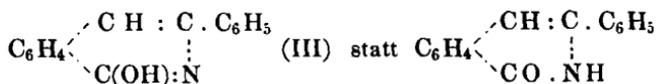
	Ber. für $C_{15}H_{10}NCl$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	75.16	75.42	—	— pCt.
H	4.18	4.53	—	— „
N	5.85	—	5.82	— „
Cl	14.82	—	—	14.79 „

Die Entstehung der neuen Verbindung lässt sich durch folgende Gleichung geben:

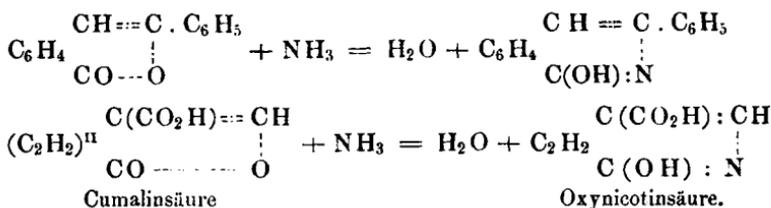


¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2450.

Das Isobenzalptalimidin verhält sich also bei diesen Reactionen anscheinend wie eine hydroxylhaltige Verbindung, insofern es Cl für H + O aufnimmt; es könnte also zweckmässig erscheinen, ihr die Constitutionsformel

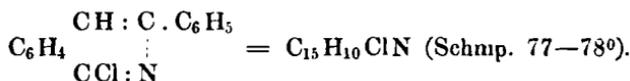


zu geben, und sie mithin dem Carbostyryl, welches von P. Friedländer¹⁾ als ein Oxychinolin erkannt ist, an die Seite zu stellen; damit wäre zugleich eine völlige Analogie in dem Verhalten des Isobenzalptalids und der Cumalinsäure²⁾ gegen Ammoniak ausgedrückt:



Gegen diese Auffassung lässt sich geltend machen, dass Isobenzalptalimidin im Gegensatz zum Carbostyryl, welches salzartige Verbindungen³⁾ eingeht, keinen sauren Charakter zeigt: es löst sich zwar ein wenig in siedender Natronlauge, fällt aber beim Erkalten wieder aus; ferner ist zu bemerken, dass nach v. Pechmann's neuesten Versuchen⁴⁾ die Annahme einer Atomgruppierung $\cdots\text{CO}\cdots\text{NH}\cdots$ auch in der Oxynicotinsäure nicht ausgeschlossen erscheint.

Von der Frage, ob dem Isobenzalptalimidin Formel I oder III zukommt, bleibt unsere Anschauung von der Constitution des bei 77—78° schmelzenden Chlorkörpers unberührt; wir haben in ihm die Gruppierung $\cdots\text{CCl} : \text{N}\cdots$ anzunehmen: denn aus Formel III ergibt sich selbige von selbst, und wenn man sich für Formel I entscheidet, so gilt die Annahme, dass zunächst der Complex $\cdots\text{CCl}_2 \cdot \text{NH}\cdots$ entstanden und später unter Abgabe von HCl in $\cdots\text{CCl} : \text{N}\cdots$ übergegangen sei, ein Vorgang, der sich wie bekannt bei der Darstellung der Imidchloride aus Säureamiden und Phosphorchlorid abspielt. Die Formel des Chlorkörpers wird demnach sein.



¹⁾ Diese Berichte XV, 2103 etc.

²⁾ v. Pechmann und Welsh, diese Berichte XVII, 2389.

³⁾ Friedländer, diese Berichte XIV, 1916.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 317.

Hinsichtlich der Constitution des oben erwähnten Dichlorkörpers ist zu bemerken, dass eines seiner Chloratome dieselbe Stellung einnimmt, die es im Monochlorkörper inne hat, denn letzterer liess sich durch Digestion mit Phosphorpentachlorid bei 100° in ersteren überführen; die Stellung des zweiten Chloratoms ergibt sich aus der Untersuchung der folgenden Verbindung.

Kocht man ein Gemisch von 1 Theil Dichlorkörper mit 1 Theil rothem Phosphor und 8 Theilen Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) am Rückflusskühler, so schwimmt auf der Flüssigkeit zunächst ein Harz, welches nach ca. 1/2 Stunde in Lösung geht, so dass sie schliesslich nur noch von rothem Phosphor erfüllt bleibt. Nach 1 Stunde lässt man erkalten, wobei die gelbliche Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei erstarrt, den man absaugt, mit wenig Wasser wäscht und in heissem Alkohol löst. Die alkoholische Lösung wird vom Phosphor abfiltrirt und hinterlässt verdunstet citronengelbe Krystalle, welche mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade unter Umschütteln solange erhitzt werden, bis sie in farblose Oeltröpfchen übergegangen sind; letztere erstarren beim Erkalten, werden abfiltrirt, in heissem Alkohol, worin sie leicht löslich, gelöst und die Lösung mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt: die erkaltende Flüssigkeit scheidet demantglänzende, kurze, bei 68—70° schmelzende Säulchen ab, deren Analyse zu folgender Formel führte:



Ber. für $C_{15}H_{10}NCl$	Gefunden	
	I.	II.
C 75.16	75.47	— pCt.
H 4.18	4.36	— »
Cl 14.82	—	14.57 »

Mit der früher beschriebenen, nur um ca. 10° höher schmelzenden Verbindung ist der neue Körper isomer und nicht etwa identisch, denn er ist eine ausgesprochene, wenn auch schwache Base, löst sich in Säuren und bildet, wenn man ihn z. B. in verdünnter, heisser Salzsäure löst, dann concentrirte Säure hinzufügt und erkalten lässt, kleine, derbe, wohlausgebildete, wasserklare Kryställchen eines Chlorhydrates, $C_{15}H_{10}NCl \cdot HCl$, welches bei 100° unter Verlust von Salzsäure in ein zähes Oel übergeht, dagegen nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine der obigen Formel entsprechende Menge Salzsäure enthält:

	Berechnet	Gefunden
HCl	13.18	13.05 pCt.

Die angesäuerte, heisse Lösung des Chlorhydrats scheidet auf Zusatz von Platinchlorid ein sehr schwerlösliches Platinsalz in

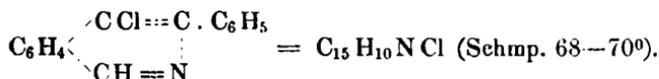
orange gelben Nadeln ab, welche über Schwefelsäure getrocknet folgenden Platingehalt zeigten:

Ber. f. $(C_{15}H_{10}NCl)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 21.85	22.05 pCt.

Da sich die vorliegende, chlorhaltige Base von dem früher beschriebenen, bei 77—78° schmelzenden Körper C_6H_4 $\begin{matrix} \text{CH} : C \cdot C_6H_5 \\ \vdots \\ \text{CCl} : N \end{matrix}$

unterscheidet, so muss in ihr das Chloratom eine andre Stelle als in letzterem einnehmen, d. h. entweder (I) in den Complex C_6H_4 oder (II) in den Rest C_6H_5 oder (III) in die mit C_6H_4 und $C \cdot C_6H_5$ verbundene Gruppe CH substituierend eingetreten sein. Zur Entscheidung zwischen diesen 3 Möglichkeiten wurde die Substanz der Oxydation unterworfen; dabei war unter den Oxydationsproducten im ersten Fall eine chlorirte Phtalsäure, im zweiten eine chlorirte Benzoësäure, im dritten Phtal- und Benzoësäure zu erwarten.

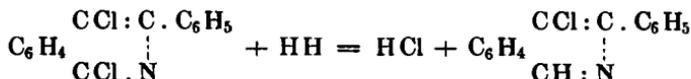
Die Oxydation der Base vollzieht sich leicht, wenn man die schwach schwefelsaure Lösung bei 100° mit etwa $3\frac{1}{2}$ Theilen Permanganat in verdünnter Lösung allmählich versetzt; die klare Flüssigkeit wird von den Manganoxyden abfiltrirt, etwas eingengt und stehen gelassen, wobei sich zarte Kryställchen abscheiden; selbige sind absolut chlorfrei, enthalten Phtalsäure, welche durch die Fluoresceïnreaction, und Benzoësäure, welche durch Sublimation bei 100° nachgewiesen wurde. Hierdurch ist die erste und zweite Möglichkeit ausgeschlossen, und der Chlorbase kommt mithin die Formel zu:



Der Dichlorkörper, welcher bei der Reduction die vorliegende Chlorbase liefert und, wie oben erwähnt, aus dem bei 77—78° schmelzenden Monochlorproduct durch weitere Chlorirung dargestellt werden kann, ist nunmehr folgendermassen zu formuliren:



und die Bildung der Chlorbase vollzieht sich also nach folgender Gleichung:



Wie vorstehende Gleichung erkennen lässt, ist das dem Stickstoff benachbarte Chloratom bei der Reduction mit kochender Jodwasserstoffsäure eliminirt worden; es war also anzunehmen, dass der

bei 77—78° schmelzende Monochlorkörper, welcher das Chlor in derselben Stellung enthält, bei analoger Behandlung ein chlorfreies Product liefern würde.

Die zu diesem Ende angestellten Versuche haben ergeben, dass es, um eine völlige Umsetzung im gewünschten Sinne zu erzielen, zweckmässig ist, auf höhere Temperatur als bis zum Siedepunkt der Jodwasserstoffsäure (127°) zu erhitzen und zwar wie folgt zu verfahren. Ein Gemisch von 6 Theilen Monochlorkörper (Schmp. 77—78°) mit 1 Theil rothem Phosphor wird mit 24 Theilen Jodwasserstoffsäure 3 Stunden auf 170° im Digestionsrohr erhitzt: selbiges öffnet sich ohne Druck und enthält neben Phosphor und Jodwasserstoffsäure einen gelben Krystallbrei. Der gesammte Rohrinhalt wird mit viel Wasser gekocht, wobei schliesslich nur Phosphor ungelöst bleibt; die heiss filtrirte Lösung scheidet glänzende, schwefelgelbe Nadeln (Jodhydrat) ab, welche man nach völligem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt, in heissem Wasser löst und mit Natronlauge versetzt: es fällt ein weisser flockiger Niederschlag, der aus heissem Alkohol in rhombischen Plättchen anschiesst, welche bei 103—105° schmelzen, sich mit Wasserdampf sehr langsam verflüchtigen, halogenfrei sind, basische Eigenschaften besitzen, und deren Analyse zu folgender Formel führte:

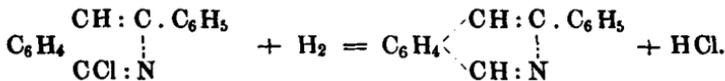


	Ber. für $C_{15}H_{11}N$	Gefunden
C	87.81	87.97 pCt.
H	5.37	5.82 „

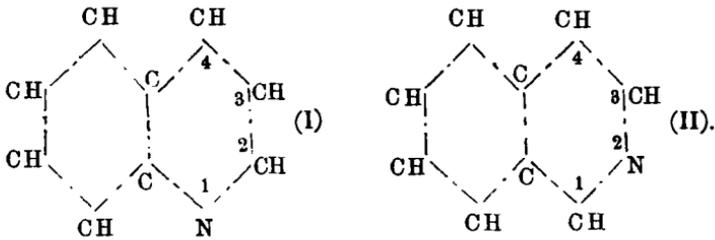
Die Substanz löst sich in Säuren, und ihre Salze sind besonders in überschüssiger Säure schwerlöslich. Die salzsaure, heisse Lösung giebt mit heissem Platinchlorid sofort orangeröthliche, feine, spitze Nadelchen eines Platinsalzes, $(C_{15}H_{11}N)_2H_2PtCl_6$:

	Berechnet	Gefunden
Platin	23.69	23.49 pCt.

Bildung und Constitution der neuen Base sind aus folgender Gleichung ersichtlich:



Ein Blick auf die im Vorangehenden benutzten Formeln des Mono- und Dichlorproductes, sowie der chlorhaltigen und chlorfreien Base zeigen, dass Derivate und zwar phenylirte Derivate des zweiten Chinolins (II) vorliegen, welches sich vom gewöhnlichen Chinolin (I) durch die Stellung des Stickstoffatoms unterscheidet:



Bis vor kurzem war nur das erste Chinolin bekannt, nachdem die Arbeiten verschiedener Forscher ergeben hatten, dass synthetisches Chinolin und die aus Chinaalkaloïden erhaltene Base mit dem Steinkohlentheerchinolin identisch seien.¹⁾ Erst neuerdings haben Hoogewerff und van Dorp²⁾ im Steinkohlentheerchinolin neben dem gewöhnlichen das zweite Chinolin beobachtet, welches sie Isochinolin nennen und durch Oxydation in Cinchomeronsäure überzuführen vermochten, während gewöhnliches Chinolin in Chinolinsäure übergeht.

Wenn man nach Maassgabe des obigen Schemas die Stellungen im stickstoffhaltigen Ringe durch Zahlen bezeichnet, werden die im vorangehenden beschriebenen Körper folgende Benennungen erhalten:

Dichlorkörper (Schmp. 162—163⁰):

(3) Phenyl- (1, 4) dichlorisochinolin.

Chlorkörper (Schmp. 77—78⁰):

(3) Phenyl- (1) chlorisochinolin.

Chlorbase (Schmp. 68—70⁰):

(3) Phenyl- (4) chlorisochinolin.

Base (Schmp. 103—105⁰): (3) Phenylisochinolin.

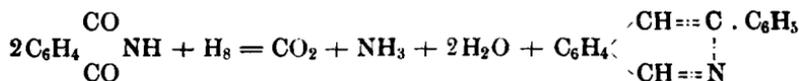
Die weitere Untersuchung des Phenylisochinolins hat bis jetzt ergeben, dass es identisch ist mit einer Base (Schmp. 99—100⁰), die ich vor einigen Jahren³⁾ durch Destillation von Phtalimid über Zinkstaub gewann; die äusserst geringe Ausbeute erlaubte damals nicht, die Base weiter zu studiren, genügte indess, um auf analytischem Wege für die Zusammensetzung der Base die Formel $C_{15}H_{13}N$ oder $C_{15}H_{11}N$ aufzustellen.

¹⁾ Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XVI, 425; 1381; 1501. O. Fischer, ebend. 720; Jacobsen und Reimer, ebend. 1082; Spalteholz, ebend. 1847.

²⁾ Rec. des trav. chim. Pays-Bas. 4, 125 (diese Berichte XVIII, Ref. 382) und 285.

³⁾ Diese Berichte XIII, 1684.

Der Schmelzpunkt der Base älteren Ursprunges, welche zur weiteren Reinigung nicht ausreichte, lag bei erneueter Prüfung zwischen 101—102°; Aussehen und Verhalten der beiden Basen und ihrer entsprechenden Salze zeigten die grösste Aehnlichkeit. Die bereits früher aufgestellte Bildungsgleichung der Base aus Phtalimid gestaltet sich nunmehr unter Benutzung der Constitutionsformeln folgendermaassen:



Vom Isochinolin resp. seinen Derivaten ist zu erwarten, dass sie ähnlich den Derivaten des Chinolins unter dem Einfluss gewisser reducirender Mittel in Hydroverbindungen übergehen werden.

Eine alkoholische Lösung des Dichlor- oder Monochlorkörpers (Schmp. 77—78°) wurde 3 Stunden mit überschüssigem, 3 procentigem Natriumamalgam am Rückflusskühler gekocht, dann der Alkohol verdampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen, das verbleibende zähe Harz mit wenig Eisessig auf dem Wasserbade eingedampft und die syrupöse Masse mit Wasser ausgekocht. Die von unlöslichem Harz abfiltrirte wässrige Lösung wird mit Salzsäure versetzt und scheidet, auf ein kleines Volumen eingengt, beim Erkalten feine Nadeln eines Chlorhydrates ab, welches in heissem Wasser gelöst und mit Natronlauge übersättigt, eine Emulsion feiner Tröpfchen giebt; man extrahirt die milchige Flüssigkeit mit Aether; selbiger hinterlässt bei der Verdunstung ein farbloses Oel, welches zu glasglänzenden Krystallen erstarrt, die in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, in Chloroform und Schwefelkohlenstoffdampf zerfliessen und bei 45—48° schmelzen.

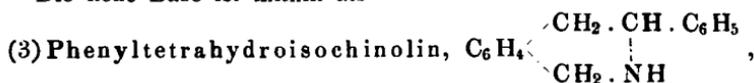
Die Verbrennungen der Substanz ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für C ₁₅ H ₁₅ N
	I.	II.	III.	
C	86.17	—	—	86.12 pCt.
H	7.35	—	—	7.18 »
N	—	7.19	6.84	6.70 »

und bei der Analyse des Chlorhydrates wurde gefunden:

Chlor: 14.63 pCt.; berechnet für C₁₅H₁₅N · HCl: 14.46 pCt. Cl.

Die neue Base ist mithin als



zu bezeichnen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll sich auch auf die Homologen des Benzylidenphthalids erstrecken.

Ich benutze die Gelegenheit, um eine frühere Angabe über α -Toluylenhydrat-*o*-carbonsäure richtig zu stellen.

Auf Seite 2448 dieses Jahrgangs der Berichte wird erwähnt, dass β -Toluylenhydrat-*o*-carbonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5, \\ COOH \end{matrix}$ im freien Zustand existirt, während die α -Säure, $C_6H_4 \begin{matrix} CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5, \\ COOH \end{matrix}$ sofort in das entsprechende Lacton übergeht. Letzteres ist nicht richtig: man kann die α -Säure ebenfalls im freien Zustande erhalten, wenn man wie folgt verfährt.

α -Desoxybenzoïn-carbonsäure¹⁾ wird in Natronlauge gelöst, die Lösung auf 10 ccm verdünnt, mit 40 g 3procentigem Natriumamalgam versetzt und stehen gelassen. Ueber dem Quecksilber erscheinen nach einiger Zeit ölige Schichten resp. Tropfen, die auf Zusatz von mehr Wasser in Lösung gebracht werden können. Die abgegossene, kalte wässrige Lösung giebt mit Salzsäure übersättigt eine Emulsion, die bald in ein feines Krystallpulver übergeht. Selbiges ist ammoniaklöslich, löst sich ferner in wenig lauem Alkohol und scheidet sich daraus durch Zusatz von wenig lauem Wasser und längeres Verweilen in der Kälte in kleinen, wohlausgebildeten, sechsseitigen Plättchen resp. kurzen, flachen Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 94—96° zu einer Flüssigkeit, welche, momentan klar, sich bald — offenbar unter Wasserabscheidung — trübt. Den Analysen zufolge zeigt die Säure folgende Zusammensetzung: $C_{15}H_{14}O_3 = C_2O_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$:

	Berechnet	Gefunden
C	74.38	74.08 pCt.
H	5.78	5.90 »

Durch Erhitzen auf 100° oder Kochen mit Wasser verwandelt sich die Säure in ein Oel, welches beim Stehen krystallinisch erstarrt, alsdann bei 58 bis 60° schmilzt und identisch ist mit dem Lacton

$C_6H_4 \begin{matrix} CH \cdots CH_2 C_6H_5 \\ \diagdown \\ COO \end{matrix}$, für welches früher²⁾ der Schmelzpunkt 56 bis 57° angegeben worden ist.

¹⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1021.

²⁾ Loc. cit.