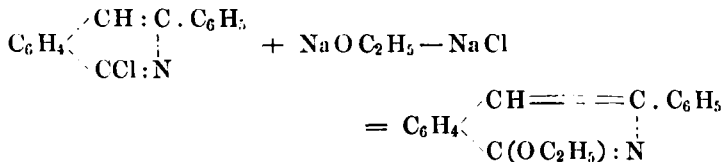


	Berechnet	Gefunden	
C	81.93	81.98	— pCt.
H	6.02	6.11	— »
N	5.62	—	5.78 »

sind also nach der Gleichung:



entstanden und stellen mithin

### (3, 1) Phenyloxäthylisochinolin

dar. Die Verbindung wird von den üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen; sie ist eine schwache Base, denn sie löst sich in Salzsäure und bildet bei genügendem Säureüberschuss ein feinnadliges Chlorhydrat, welches aber auf Zusatz von Wasser unter Abscheidung der Base zerfällt. Giebt man zur salzsauren Lösung Platinchlorid, so scheidet sich ein schwachröthliches, körniges Platinsalz  $(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ab, welches mit Salzsäure gewaschen und bei 50—60° getrocknet folgenden Platingehalt zeigte:

21.28 pCt.; berechnet 21.39 pCt. Platin.

## 180. S. Gabriel: Ueber die Einwirkung der Salpetrig- resp. Untersalpeter-Säure auf einige ungesättigte Verbindungen.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXV; vorgetragen vom Verfasser.]

Die Beobachtung, dass Benzylidenphtalid und einige seiner Derivate, wie das Benzalphtalimidin und Desoxybenzoïncarbonsäureamid, durch Salpetrig- resp. Untersalpeter-Säure in eigenthümliche Nitro-körper übergeführt werden<sup>1)</sup>, und dass man von den aus Benzylidenphtalid erhaltenen Nitroproducten zu Derivaten des Isochinolins<sup>2)</sup> gelangen kann, hat mich veranlasst, einige dem Benzylidenphtalid ähnlich constituirte Verbindungen der analogen Behandlung zu unterwerfen. Die bis jetzt erhaltenen Resultate theile ich im Folgenden mit.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1251; 2433.

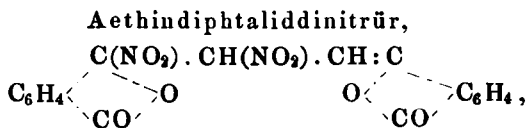
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 3470; vergl. auch vorangehende Arbeit.

## 1. Aethindiphtalid und Salpetrigsäure.

Schlämmt man 1 Theil Aethindiphtalid<sup>1)</sup> in 10 Theilen Eisessig auf, sättigt die Flüssigkeit mit salpetriger Säure und erhitzt dann, während man weiterhin das nämliche Gas hindurchleitet, auf dem Wasserbad, so gehen die gelben Krystalle nach und nach theils in Lösung, theils in ein farbloses, aus feinen, wasserhellen Nadeln bestehendes Krystallpulver über. Wenn gelbe Krystalle beim Durchschütteln der Flüssigkeit nicht mehr bemerkbar sind, lässt man erkalten, filtrirt die weissen Krystalle (A) ab und wäscht sie zunächst mit Eisessig dann mit Alkohol aus.

Die von (A) entfallene Eisessig-Mutterlauge wird mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sie zu einem Brei schwefelgelber, feiner Nadeln (B) erstarrt.

Die weissen Krystalle (A) lösen sich nicht oder nur spurenweise in den üblichen Lösungsmitteln, färben sich von etwa 140° an gelb und verwandeln sich bei etwa 160° unter heftigem Schäumen in eine starre, gelbe Masse. Von heissem Nitrobenzol werden sie schnell, von Eisessig nur wenig und langsam gelöst, und zwar in beiden Fällen unter Entwicklung von braunen Dämpfen. Die Krystalle sind:



wie ein Blick auf folgende Zahlen zeigt:

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8$	Gefunden	
		I.	II.
C	56.54	56.37	— pCt.
H	2.62	2.68	— „
N	7.33	—	7.44 „

Das neue Dinitrür zeigt insofern Analogie mit dem aus Benzylidenphtalid erhaltenen, als es wie letzteres beim Kochen mit Eisessig zer-

<sup>1)</sup> Gabriel und Michael, diese Berichte X, 1559; 2207; XI, 1682. — Nach Maassgabe der Beobachtungen an Phtalylessigsäure und Benzylidenphtalid (diese Berichte XVII, 2521) und an Aethindiphtalyl selber (Rosser, diese Berichte XVII, 2619) ist letzteres kein Phtalyl-, sondern ein Phtalid-

derivat, d. h. nicht mehr wie früher  $\left( \text{C}_6\text{H}_4 \langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \rangle \text{CH} \right)_2$ , sondern  $\left( \text{C}_6\text{H}_4 \langle \begin{array}{l} \text{C} = \text{CH} \text{---} \\ \text{CO} \end{array} \rangle \right)_2$  zu formuliren, also Aethindiphtalid zu bezeichnen.

Zur Darstellung des Aethindiphtalids werden 100 g Phtalsäureanhydrid, 100 g Bernsteinsäure und 33 g Natriumacetat 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—2 Stunden auf

setzt wird unter Abgabe von einem Molekül salpetriger Säure; dabei erfüllt sich der Eisessig mit haarfeinen, gelben Nadeln, welche den zuvor mit (B) bezeichneten Krystallen völlig gleichen.

Die Analyse der letzteren lässt in der That erkennen, dass

Nitroäthindiphtalid,  $C_{18}H_9O_4(NO_2)$ .

vorliegt, dessen Bildung durch folgende Gleichung verdeutlicht wird:



	Berechnet für $C_{18}H_9NO_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	64.48	64.15	— pCt.
H	2.69	2.82	— „
N	4.18	—	4.51 „

Der Nitrokörper löst sich schwer in siedendem Eisessig, spurenweise in heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff. Chloroform und leicht in heissem Nitrobenzol, aus welchem er in derben, gelben Nadeln anschießt. Dieselben beginnen oberhalb  $220^{\circ}$  sich zu bräunen, schmelzen etwa bei  $240^{\circ}$  unter heftigem Schäumen zusammen und lösen sich in heisser Kalilauge: in dieser Lösung ist Blausäure nachweisbar; mit alkoholischem Kali erhält man eine tief violettrothe Lösung. Mit Phenol und Schwefelsäure erhitzt u. s. w. geben sie nicht die Nitrosoreaction.

Durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor wird die Nitroverbindung in eine stickstofffreie Substanz übergeführt, über welche später berichtet werden soll.

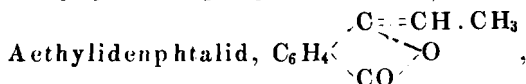
## 2. Aethylidenphtalid und Untersalpetersäure.

Als bei einer Darstellung von Aethindiphtalid die Mischung von Bernsteinsäure, Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat statt auf  $210$  bis  $220^{\circ}$  (siehe die vorangehende Fussnote) längere Zeit bis auf  $250 - 260^{\circ}$  erhitzt worden war, machte sich beim Auskochen der Reaktionsmasse mit Wasser ein äusserst intensiver Geruch nach Methylenphtalid <sup>1)</sup> bemerkbar. Um letzteres eventuell zu sammeln, wurde nunmehr das Reaktionsproduct mit Wasserdampf abgeblasen; dabei gingen langsam Oeltröpfchen über, welche im Destillat krystallinisch erstarrten, und auch aus letzteren schieden sich beim Stehen über Nacht glänzende, farblose Krystalle ab. Die Krystalle gleichen dem Methylenphtalid nicht blos im Geruch, son-

$210 - 220^{\circ}$  erhitzt und dabei  $60$  g des rohen Aethindiphtalids erhalten. Die Menge des Natriumacetats lässt sich indess gewiss herabsetzen; so werden z. B. unter Benutzung von nur  $2$  pCt. Natriumacetat  $20$  pCt. rohes Aethindiphtalyl gewonnen. Zur Ermittlung des besten Mengenverhältnisses der Componenten sind Versuche im Gange.

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte XVII, 2521.

dern auch im Aussehen. lösten sich wie dies in den üblichen Lösungsmitteln, addirten wie dieses in Chloroformlösung Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung, und das Bromproduct schmolz nahezu bei 100° (Methylenphtaliddibromür schmilzt bei 98—99°). Dennoch ist die vorliegende Substanz kein Methylenphtalid: sie ist nämlich etwas schwieriger löslich als dies in Petroläther, und daher aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirbar, ferner verharzt sie nicht selbst bei längerem Aufbewahren, sodann schmilzt sie erst bei 63—64° und endlich geht sie beim Erwärmen mit Natronlauge in Propiophenoncarbonsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COCH}_2\text{CH}_3$ , über. kurzum, sie ist

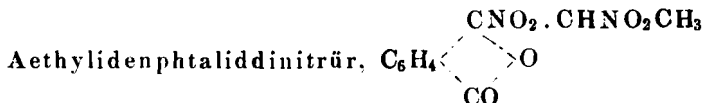


wie ein Blick auf folgende Zahlen bestätigt:

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$	Gefunden
C	75.00	74.95 pCt.
H	5.00	5.02 »

Die nämliche Verbindung ist vor Kurzem von Roser<sup>1)</sup> durch Erhitzen des Doppellactons,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4$ , welches als Nebenproduct bei Darstellung des Aethindiphtalids auftritt, erhalten und als Phtalyläthyliden bezeichnet worden. Roser giebt als Schmelzpunkt 67—69° an.

Sättigt man eine Lösung von Aethylidenphtalid in 5 Theilen Benzol mit salpetriger Säure und lässt die Lösung verdunsten, so bleibt ein Oel, welches, mit ca. 3 Volum Alkohol vermischt, nach einiger Zeit ein Gerinnsel harter, amorpher Körner abscheidet, die bis jetzt nicht krystallinisch zu erhalten waren. Benutzt man jedoch Untersalpetersäure statt der Salpetersäure und verfährt im übrigen wie zuvor, so erstarrt das mit Alkohol vermischte Oel bald zu einem Krystallbrei; letzterer wird abgesogen und liefert, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, kleine, wasserhelle Säulchen, welche um 90° schmelzen. Die Analysen der Substanz deuten auf



	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$	I.	II.
C	47.62	48.50	— pCt.
H	3.18	3.30	— »
N	11.11	—	10.70 »

Die Untersuchung der Verbindung ist noch nicht abgeschlossen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3118.

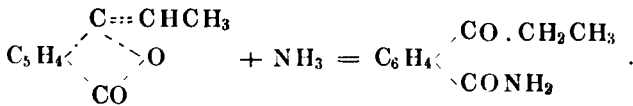
Aethylidenphtalid und Ammoniak. Durch 2stündige Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Aethylidenphtalid bei 100°, Verdunsten der Lösung und Umkrystallisiren der zurückbleibenden Masse aus siedendem Wasser erhält man

Propiophenon-*o*-carbonsäureamid.



	Berechnet	Gefunden
C	67.80	67.79 pCt.
H	6.22	6.28 „

dessen Bildung durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



Das Amid bildet feine Nadeln, beginnt bei 150° zu sintern, ist bei 159° völlig geschmolzen, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, wenig in kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, spurenweise in Ligroin.

Aethylidenphtalid verhält sich also ganz analog dem Benzylidenphtalid, aus welchem durch Ammoniak Desoxybenzoincarbonsäureamid<sup>1)</sup> entsteht. Wie bei letzterem Amid geschehen, soll auch das neue Amid auf sein Verhalten gegen salpetrige Säure resp. wasserentziehende Mittel geprüft werden.

Durch länger (als 2 Stunden) andauernde Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf Aethylenphtalid entstehen andere, wasserunlösliche Körper.

Aethylendibenzoyl-*o*-carbonsäure (COOH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.CH<sub>2</sub>---)<sub>2</sub> und Ammoniak.

Die Einwirkung dieser beiden Körper auf einander wurde studirt in der Hoffnung, dass die Reaction zu Körpern führen würde, welche

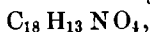
dem Benzalptalimidin,  $\begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$ , oder dem Desoxy-

benzoincarbonsäureamid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> . CH<sub>2</sub> . CO . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . CONH<sub>2</sub>, ähnlich constituirt sein und wie diese Verbindungen mit Untersalpetersäure reagieren würden.

Digerirt man Aethylendibenzoyldicarbonsäure mit der fünffachen Menge alkoholischem Ammoniak etwa 7 Stunden bei 100°, engt die

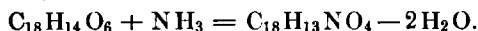
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2433.

gelbe Lösung ein, verdünnt sie mit Wasser und filtrirt von den geringen Mengen röthlicher Flocken ab, so entsteht, wenn man die heisse Lösung mit Salzsäure übersättigt, eine citronengelbe Emulsion, welche sich bald zu feinen, concentrisch gruppirten Nadeln verdichtet; die neue Substanz löst sich leicht in fixem Alkali und Ammoniak, erweicht oberhalb 220°, schmilzt bei 230—232° zu einem rothgelben Oel zusammen, welches langsam Gasblasen entwickelt, löst sich leicht in heissem Alkohol, wenig in heissem Eisessig, ferner in heissem Aether, sehr wenig in Chloroform und höchstens spurenweise in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Die Verbindung hat die Formel

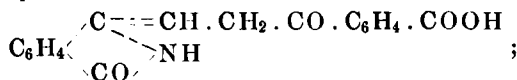


	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_4$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	70.36	70.09	—	
H	4.24	4.34	—	»
N	4.56	—	4.85	»

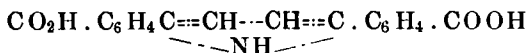
ist also nach folgender Gleichung entstanden:



Der Körper besitzt nicht die anfänglich erwartete Constitution



er ist nämlich keine einbasische, sondern eine zweibasische Säure, wie sich aus dem Baryumgehalt des Barytsalzes ergibt, welches man durch Kochen der in viel Wasser aufgeschlämmten Säure mit Baryumcarbonat erhält. (Auch im Silbersalz sind 2 Atome Silber enthalten.) Hieraus ist zu schliessen, dass die neue Säure die beiden ursprünglich vorhandenen Carboxyle unverändert enthält, und dass das Ammoniak in den Atomcomplex  $\cdots\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}\cdots$  der Aethylendibenzoyldicarbonsäure eingegriffen hat. Ob in der neuen Säure ein Pyrrolderivat, etwa von der Formel

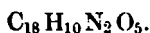


(Pyrroldibenzoësäure) vorliegt, bleibt zu untersuchen; die Bildung einer solchen Verbindung erscheint wohl möglich, seit Knorr<sup>1)</sup> und Paal<sup>2)</sup> nachgewiesen haben, dass Doppelketone, deren Carbonyle durch die Gruppe  $\begin{array}{c} | \\ \text{---CH---} \\ | \end{array} \begin{array}{c} | \\ \text{---CH---} \\ | \end{array}$  verbunden sind, mit Ammoniak Pyrrolabkömmlinge geben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2869; XVIII, 299; XIX, 46.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 370, 2251; vergl. auch Paal und Lederer, diese Berichte XVIII, 2591; Paal und Schneider, diese Berichte XIX, 558.

Verhalten der gelben Säure gegen Salpetrigsäure. Die Säure wird in 15 Theilen heissem Eisessig gelöst und durch die erkaltete, zu einem Brei erstarrte Flüssigkeit Salpetrigsäure geleitet; es tritt Erwärmung und auf kurze Zeit Lösung ein, dann scheidet sich ein pulveriger, fast farbloser Niederschlag ab; letzterer stellt aus siedendem Eisessig, worin er schwer löslich ist, umkrystallisirt, kleine, hellgelbe, rhombische Täfelchen dar, ist sehr schwer in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, spurenweise in Aether, nicht oder höchst wenig in Schwefelkohlenstoff, nicht in Ligroin löslich. Er löst sich nicht in Ammoniak, oder kaltem, fixem Alkali, geht aber mit alkoholischem Kali übergossen unter Gasentwicklung in Lösung. Die Substanz giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaction, bräunt sich von etwa 200° ab und schmilzt bei etwa 210° unter lebhaftem Aufschäumen zu einem blutrothen Glas zusammen. Nachstehende Analysen ergeben für die Verbindung die Formel



	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$	Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C	64.67	63.87	—	64.25	—	
H	2.99	3.20	—	3.08	—	›
N	8.38	—	8.60	—	8.59	›

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Nächste Sitzung: Montag, 12. April 1886, Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr, im  
Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.