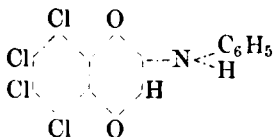


nach dem Trocknen braune Pulver bilden. Eine Metallbestimmung des Silbersalzes liess finden: 25.68 pCt. Silber, während die Formel $\text{Ag} \cdot \text{C}_{10}\text{HCl}_4\text{O}_3$ 25.77 pCt. Silber verlangt.

Durch Einwirkung von Anilin in kochender. alkoholischer Lösung wird leicht das entsprechende Tetrachlornaphtochinonanilid,



gebildet. Aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt bildet es prachtvoll glänzende, dunkelrothe Krystallblättchen, welche bei 240° C. (uncorr.) schmelzen.

Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid wird das Pentachlornaphtochinon sowohl wie das Tetrachloroxynaphtochinon in Perchlornaphtalin übergeführt, doch ist dazu ein etwa 6stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf eine Temperatur von 250° C. nöthig. Das durch Waschen mit Wasser, Auskochen mit Kalilauge und Sublimiren gereinigte Präparat wurde in farblosen Krystallnadeln erhalten, welche den Schmelzpunkt 203° C. (uncorr.) zeigten.

Freiburg i./Br., April 1886.

249. L. Rügheimer: Ueber die Einwirkung von Phosphor- pentachlorid auf Hippursäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 3. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich gezeigt, dass die Bildung von Abkömmlingen des Chinolins bei der Einwirkung von Phosphor-
pentachlorid auf Malonanilidsäure und deren Homologen im Wesentlichen darauf zurückzuführen ist, dass sich zunächst aus diesen Säuren Imid-
chloride bilden, welche, entsprechend der Umwandlung von Phenyl-
isocrotonsäure in α -Naphtol²⁾, durch die weitere Einwirkung der
Chloride des Phosphors in halogenhaltige, in γ -Stellung hydroxylierte
Chinoline, resp. deren Umsetzungsproducte mit Phosphor-
pentachlorid übergehen.

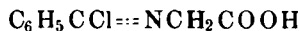
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2975.

²⁾ Fittig und Erdmann, diese Berichte XVI, 43.

Ein Blick auf die Formeln der Malonanilidsäure und der Hippursäure zeigt nun, dass die beiden Säuren isomer sind und dass die Isomerie darauf zurückzuführen ist, dass die Gruppen CO und NH ihre Plätze vertauscht haben.



Wie die Malonanilidsäure durch Phosphorpentachlorid in eine Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}::\text{CClCH}_2\text{COOH}$ übergeht, welche weiter zu einem Abkömmling des Chinolins condensirt wird, so sollte Hippursäure unter dem Einfluss desselben Körpers in ein Imidchlorid



umgewandelt werden, welches, ganz ähnlich constituirt wie dasjenige aus Malonanilidsäure, voraussichtlich auch einer analogen Condensation unter Eingreifen der Seitenkette in den Benzolkern fähig war. Dabei musste sich offenbar ein Körper bilden, der als Abkömmling des vor Kurzem von Hoogewerff und van Dorp¹⁾ entdeckten Isochinolins aufzufassen war.

Nun hat bereits Schwanert vor längerer Zeit die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hippursäure studirt²⁾ und gefunden, dass wenn man 1 Mol. Hippursäure mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid destillirt, man im Destillat neben Phosphoroxychlorid und Benzoylchlorid zwei Körper von den Formeln $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClNO}$ und $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}$ findet, deren Constitution, abgesehen davon, dass er sie beide als Chlorsubstitutionsproducte eines und desselben Körpers $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ betrachtet, er unentschieden lässt. In Folge der grossen Beständigkeit der genannten Verbindungen gegen die Einwirkung der verschiedensten Agentien konnte er keine Zersetzungsproducte erhalten, welche einen Rückschluss auf die Constitution zulieszen.

Nach den obigen Auseinandersetzungen würden die Schwanertschen Körper als γ -Oxychlorisochinolin und γ -Oxydichlorisochinolin aufzufassen sein. Ich suchte diese Auffassung durch deren Ueberführung in Isochinolin zu stützen. Eine so bewirkte Synthese des Isochinolins hatte sehr an Interesse gewonnen, nachdem die schönen Untersuchungen von Hoogewerff und van Dorp über diesen Körper gezeigt haben, wie nahe derselbe in seinen Eigenschaften dem Chinolin steht, so dass die Vermuthung nahe liegt, dass das Isochinolin auch eine dem Chinolin ähnliche Rolle in der Chemie der Alkaloide spielt. Meine Untersuchungen in der bezeichneten Richtung sind bereits vor geraumer Zeit begonnen, aber bis heute noch nicht zu einem hinreichend

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 384.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 112, 59.

befriedigenden Abschluss gelangt. Da jedoch zur Erreichung eines solchen voraussichtlich noch längere Zeit nöthig sein wird, habe ich mich dennoch entschlossen, wenigstens über einige der von mir angestellten Versuche kurz zu berichten, um ungestört auf dem in Angriff genommenen Gebiete weiter arbeiten zu können.

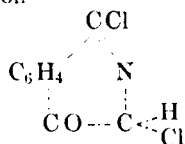
Ich habe mein Augenmerk zunächst auf das Auffinden einer Methode gerichtet, welche gestattet, die erwähnten Schwanert'schen Körper oder doch einen derselben in befriedigender Ausbeute zu erhalten. Das Verfahren von Schwanert — Destillation von je 10 g Hippursäure mit 28 g Phosphorpentachlorid und Fractioniren des Destillats — lieferte verhältnissmässig nur sehr geringe Mengen. Ich habe eine sehr grosse Anzahl von Versuchen angestellt, die Methode zu verbessern und bin schliesslich bei folgendem Verfahren stehen geblieben:

Je 10 g trockner Hippursäure werden in einer mit Thermometer versehenen Retorte mit 35 g Phosphorpentachlorid gemischt und hierauf noch 20 g Phosphoroxychlorid zugegeben. Man leitet die Reaction durch Erwärmen ein und führt sie unter nach und nach etwas gesteigerter Temperatur zu Ende. Die Masse färbt sich gewöhnlich nach kurzer Zeit röthlich, nimmt jedoch, nachdem die Salzsäure vollständig entwichen, eine hell weingelbe Farbe an. Man unterwirft das Product hierauf der Destillation und wechselt die Vorlage, sobald das Thermometer etwa 130° zeigt und destillirt nun, so lange noch etwas übergeht. In der Retorte bleibt eine stark aufgeblähte koblige Masse zurück. Das über 130° Uebergegangene wird zur Zersetzung des Benzoylchlorids und der noch beigemengten Chloride des Phosphors mit einer Lösung von kohlensaurem Natron eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Das zurückbleibende Oel erstarrt nach dem Abkühlen krystallinisch. Man filtrirt die Krystalle ab und kann durch Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren noch eine kleine Menge desselben Körpers erhalten. Die Krystalle wurden, nachdem sie durch Liegen auf Fliesspapier und Abpressen von anhaftendem Oel möglichst befreit worden waren, über Schwefelsäure getrocknet und ohne weitere Reinigung verarbeitet.

Die Ausbeute ist auch nach diesem Verfahren ziemlich gering und schwankte zwischen 5 und 13 pCt. der angewandten Menge Hippursäure. Gerade die schwierige Beschaffbarkeit hinreichender Mengen des Ausgangsmaterials erschwerte die Untersuchung in hohem Grade.

Seinen Eigenschaften nach ist der nach obigem Verfahren erhaltene Körper die Verbindung $C_9H_5Cl_2NO$ oder doch im Wesentlichen diese Verbindung. Nach Schwanert schmilzt der Körper C_9H_6ClNO zwischen 40 und 50° und ist in Aether sehr schwer löslich, während der Körper $C_9H_5Cl_2NO$ in Aether leicht löslich ist. Das vom mir erhaltene Product schmolz höher und war in Aether leicht und vollständig löslich.

Da die Schwanert'schen Körper in Alkalien unlöslich sind, so kann, wenn man sie als Abkömmlinge des Isochinolins betrachtet, der Sauerstoff in ihnen nicht in Form von Hydroxyl wie in den entsprechenden Körpern der Chinolinreihe¹⁾ vorhanden sein, sondern muss in ketonartiger Bindung angenommen werden, so dass dem Körper $C_9H_5Cl_2NO$ die Constitution

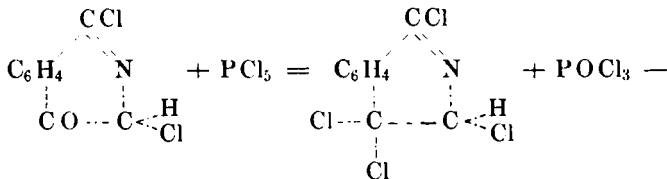


zukommen würde.

Der Körper $C_9H_5Cl_2NO$ wurde in Phosphoroxchloridlösung mit überschüssigem Phosphorsuperchlorid in zugeschmolzenen Röhren drei Stunden auf 160—170° erhitzt. Die Röhren öffneten sich ohne Druck. Trägt man die Masse in mit Eis gekühltes Wasser ein, so bleibt, wenn sich die Chloride des Phosphors zersetzt haben, ein fast farbloser, krystallinischer Körper zurück. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt. Er krystallisirt in blättrigen Krystallen, welche bei 133—134.5° (uncorr.) schmelzen. Der Körper erwies sich als stickstoffhaltig und seine quantitative Analyse zeigt, dass ihm die Formel $C_9H_5NCl_6$ zukommt.

	I.	Gefunden II.	III.	Berechnet für $C_9H_5Cl_6N$
C	32.05	31.95	—	31.82 pCt.
H	1.51	1.60	—	1.47 »
Cl	—	—	62.66	62.58 »

Der Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, verbreitet jedoch beim Erhitzen auf dem Wasserbade einen eigenthümlichen, süßlichen Geruch. Er verflüchtigt sich bereits unterhalb des Schmelzpunktes in erheblicher Menge. Unter Zugrundelegung der oben angenommenen Constitution für die Schwanert'schen Körper ist der in Rede stehende als Dichlorisochinolintetrachlorid aufzufassen. Die Bildung desselben wird verständlich, wenn man bedenkt, dass durch Ersatz des Sauerstoffs im Dichlor- γ -oxyisochinolin durch zwei Chlor ohne Wasserstoffabspaltung ein Dichlorisochinolindichlorid entstehen kann —



¹⁾ Vergl. diese Berichte XVIII, 2983.

welches dann unter Lösung einer doppelten Bindung noch zwei Chloratome addirt.

Den halogenhaltigen Körper suchte ich durch in Eisessig gelösten Jodwasserstoff zu reduciren und zwar erhitze ich ihn mit solchem in grossem Ueberschuss sechs Stunden auf 200°. Das Product wurde in Wasser eingetragen, mit schwefliger Säure entfärbt und mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt. Dabei trat unverkennbar der Geruch nach Chinolin auf. Bei der Destillation mit den Wasserdämpfen ging sodann ein Oel über, welches zuweilen bei längerem Stehen bei Winterkälte erstarrte. Den Destillaten wurde der Körper durch Aether entzogen, die ätherische Lösung öfter mit Wasser gewaschen, sodann mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt und über der Salzsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Die vom Unlöslichen durch Filtration getrennte salzsaure Lösung enthielt eine Base, welche ein in röthlichgelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz lieferte. Es war in kaltem Wasser schwer, in heissem, angesäuertem leichter löslich. Beim Kochen mit reinem Wasser zersetzte es sich unter Abscheidung eines chinolinartig riechenden Oeles. Die Base war mit den Wasserdämpfen leicht flüchtig, wurde beim Erhitzen mit verdünnter Chromsäurelösung nur wenig angegriffen und lieferte ein in gelben Nadeln krystallisirendes Chromat, ein in kleinen Tafeln und Säulen krystallisirendes Sulfat. Das Pikrat war sehr schwer löslich und krystallisirte in kleinen Nadelchen.

So weit stimmen die Eigenschaften des von mir erhaltenen Körpers vollständig mit denen des Isochinolins überein¹⁾ und ich würde nicht anstehen, den Körper für Isochinolin zu erklären, wenn nicht das pikrinsaure Salz einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt gezeigt haben würde, als ihn Hoogewerff und van Dorp für das Pikrat des Isochinolins angeben. Der Schmelzpunkt des letzteren liegt nach den genannten Herren bei 222—223°, während der von mir erhaltene Körper bei 186—190° schmolz, nachdem er bereits vorher etwas zusammengesintert war. Allerdings war es mir bei der kleinen Menge, welche mir von dem Körper zur Verfügung stand, nicht möglich, denselben vollständig zu reinigen. Möglicherweise können kleine Mengen von Verunreinigungen den Schmelzpunkt des Isochinolinpikrats bedeutend herabdrücken.

Die Ausbeute, welche man von der fraglichen Base bei der Reduction erhält, ist so gering, dass es mir bis jetzt nicht möglich war, hinreichendes Material für die Analyse zu beschaffen. Aenderungen

¹⁾ Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XVIII, Referate, S. 384; Journ. chem. Soc. 1886, abstracts, S. 78. Die Originalabhandlung stand mir leider nicht zu Gebote.

in der Temperatur bei der Reduction mit Jodwasserstoff führten eher zu einem schlechteren als zu einem besseren Resultat.

Jedenfalls bedürfen die oben entwickelten Ansichten über den Verlauf der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hippursäure noch einer gründlicheren Prüfung. Sollten sich dieselben als richtig erweisen, so gedenke ich die damit angezeigte Methode zur Herstellung von Abkömmlingen des Isochinolins weiter auszubilden. Andererseits liegt es dann auch nahe, zu versuchen, durch Condensation zwischen aromatischen Aldehyden und Amidoessigsäure und deren Homologen zu chlorfreien Derivaten des Isochinolins zu gelangen.

Kiel, den 30. April 1886.

250. F. Herrmann: Berichtigung.

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten XIX, 703 ist ein Versuch beschrieben, durch welchen bewiesen werden sollte, dass entgegen der Angabe Baeyer's der Dioxyterephthalsäureester durch Kochen mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung nicht in den Succinylobernsteinsäureester übergeführt werden könne. Bezüglich der eingehaltenen Versuchsbedingungen ist die ausgesprochene Behauptung richtig. Allein der aus diesem Versuche im Hinblick auf früher unter ähnlichen Bedingungen gemachte Erfahrungen gezogene Schluss ist ein irrthümlicher. Die von Baeyer behauptete Möglichkeit der Ueberführung des Dioxyterephthalsäureesters in den Succinylobernsteinsäureester durch nascirenden Wasserstoff in saurer Lösung ist thatsächlich erwiesen, wie durch spätere Versuche, bei denen Zinkstaub in grossem Ueberschuss zur Verwendung kam, bestätigt werden konnte.

Würzburg, den 27. April 1886.
