

Zur Bestimmung des Selen wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr erhitzt, dann die Salpetersäure durch Soda neutralisirt, durch Glühen der so erhaltenen Masse mit überschüssigem Soda alles Selen in Selensäure übergeführt und diese als Baryumselenat gefällt.

492. J. M. Gill: Ueber Citronensäurederivate des *p*-Toluidins.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCLVI.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die bemerkenswerthen Umbildungen, welche nach den neuerdings von Behrmann und Hofmann veröffentlichten Untersuchungen die Amide der Citronensäure unter dem Einflusse der Schwefelsäure erleiden, sind die Veranlassung gewesen, das Studium auch der substituirten Citronensäureamide wieder aufzunehmen. Als Vorbild für die im Folgenden beschriebenen Versuche hat die schöne Arbeit von Pebal über die Anilide der Citronensäure gedient.

Citro-*p*-toluidid, $C_6H_5O_4(NHC_7H_7)_3$. Eine Mischung von Citronensäure (1 Mol.) und *p*-Toluidin (3 Mol.) 10 Stunden auf 140—145° erhitzt, gab eine theilweis krystallinische Substanz, welche durch Auskochen mit Ammoniak und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Die Analyse zeigte, dass sich das tertiäre Toluidid der Citronensäure gebildet hatte.

	Theorie für $C_{27}H_{29}N_3O_4$	Versuch	
		I.	II.
C	70.59	70.77	— pCt.
H	6.32	6.73	— »
N	9.13	—	9.57 »

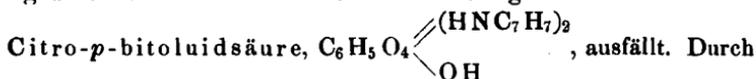
Citro-*p*-toluidid schmilzt bei 189°. Es ist nicht in Wasser und wenig in Alkohol löslich. Aus kochendem Alkohol krystallisirt es beim Erkalten in weissen, mikroskopischen, seidglänzenden Nadeln. Mit Salzsäure oder Ammoniak im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, erleidet es keine merkliche Veränderung.

Citro-*p*-bitoluid, $C_6H_5O_4 \begin{matrix} \diagup NHC_7H_7 \\ \diagdown NC_7H_7 \end{matrix}$, wird erhalten, wenn man Citronensäure (1 Mol.) und *p*-Toluidin (2 Mol.) 3 Stunden auf 160—170° erhitzt. Es krystallisirt aus Alkohol oder Eissig in

kleinen, gelben, woniausgebildeten, körnigen Krystallen und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Theorie für $C_{20}H_{20}N_2O_4$	Versuch		
		I.	II.	
C	68.19	67.76	—	pCt.
H	5.68	5.78	—	»
N	7.95	—	8.09	»

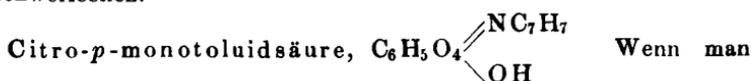
Das Citro-*p*-bitoluid schmilzt bei 205°; in Wasser unlöslich, löst es sich in Alkohol und Aether ziemlich leicht. Die alkoholische Lösung zeigt mit Lakmus keine Reaction. Mit einer berechneten Quantität Citronensäure auf 140—145° erhitzt, verwandelt es sich in Citro-*p*-toluidid. Durch Salzsäure bei 100° wird es nicht verändert, dagegen durch Ammoniak in ein Salz verwandelt, aus dessen wässriger Lösung durch Salzsäure ein weisser Niederschlag von



Umkrystallisiren aus Alkohol stellt die Säure kleine, büschelförmige Nadeln dar, welche bei 161° schmelzen, und deren Analyse zu folgenden Resultaten führte:

	Theorie für $C_{20}H_{22}N_2O_5$	Versuch		
		I.	II.	III.
C	64.86	65.05	—	— pCt.
H	5.95	6.70	—	— »
N	7.57	—	8.18	7.81 »

Sie ist in Alkohol und Aether nicht in Wasser löslich. Die alkoholische Lösung zeigt eine schwach saure Reaction; ihr Natriumsalz ist schwerlöslich.



zu einer heissen, concentrirten Lösung von Citronensäure (1 Mol.) in Alkohol *p*-Toluidin (1 Mol.) giebt, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit kurze, wasserklare, prismatische Krystalle aus. Durch ungefähr 2stündiges Erhitzen dieser Krystalle auf 160—170° bildet sich die Citro-*p*-toluidsäure; selbige ergab aus Wasser umkrystallisirt folgende Werthe:

	Theorie für $C_{13}H_{13}NO_5$	Versuch		
		I.	II.	
C	59.32	59.76	—	pCt.
H	4.94	5.15	—	»
N	5.32	—	5.35	»

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 172.5°. Sie ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

Aus einer heissen, wässrigen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in Aggregaten von kleinen weissen Krystallen aus. Sie unterscheidet sich von der Citrobiteluidsäure leicht durch ihre Löslichkeit in Wasser und in Natriumhydrat.

Ich beabsichtige diese Versuche weiter fortzusetzen und namentlich auch auf *o*-Toluidin auszudehnen.

493. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Isochinolins und seiner Derivate¹⁾.

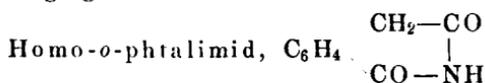
[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCLVII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

(Eingegangen am 14. August.)

In einer vorläufigen Notiz²⁾ habe ich die synthetische Darstellung des Isochinolins aus dem Homo-*o*-phtalimid mitgetheilt. Diese Versuche sind inzwischen mit grösseren Mengen Materials wiederholt worden; im Nachfolgenden mögen nicht nur genauere Angaben bezüglich der bereits erwähnten Reaction, sondern auch die Beschreibung einiger Verbindungen, welche zum Isochinolin in naher Beziehung stehen und bei Bearbeitung desselben erhalten wurden, ihren Platz finden.

Das als Ausgangsmaterial dienende



entsteht, wenn man das Ammoniumsalz der Homo-*o*-phtalsäure (Phenyl-essig-*o*-carbonsäure) über freiem Feuer in einem Kölbchen erhitzt, so lange Wasser und Ammoniak entweichen. Zur Reindarstellung des

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1653.

²⁾ Die Stellung der Substituenten in den Isochinolinderivaten ist durch Zahlen im Sinne des folgenden Schemas ausgedrückt:

