

Flüssigkeit sofort dunkel und scheidet einen rothbraun gefärbten Krystallbrei ab, der aus dem schwefelsauren Chinon des Chinolins besteht. Die Krystalle wurden abfiltrirt und auf Thontellern getrocknet. Um sie zu reinigen und umzukrystallisiren, wurden sie mit heissem Wasser übergossen und mit Chlorbaryum behandelt; während Baryumsulfat sich abscheidet, geht das Chinon als salzsaures Salz in Lösung und krystallisirt nach dem Einengen der Lösung in langen rothgelben Nadeln aus. Setzt man der warmen salzsauren Lösung verdünnte Schwefelsäure zu, so scheidet sich sehr schnell das schwefelsaure Salz in gelben, rhombischen Blättchen aus. Bei der Einwirkung verdünnter Natronlauge oder Sodalösung tritt sofort Braunfärbung und Zersetzung ein. Mit Ammoniak entsteht eine grüne Lösung, die sich rasch von oben tiefblau färbt.

Eine Analyse des salzsauren Salzes ergab folgendes Resultat:

0.5636 g der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben 36 ccm Stickstoff bei 14° C. und 741 mm B. also:

	Berechnet	Gefunden
N	7.14	7.32 pCt.


Nimmt man die Oxydation in der Hitze und mit einem Ueberschuss von Eisenchlorid vor, so entsteht eine tiefdunkle Lösung, aus der sich rasch olivengrüne, kleine Blättchen abscheiden, die sich ähnlich der in der Kälte erhaltenen Verbindung verhalten.

345. Eug. Bamberger und Rud. Müller: Zur Kenntniss des Phtalimids.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

Phtalimid ist vor längerer Zeit von S. Gabriel¹⁾ der Reduction unterworfen worden; indem er es in Dampfform, gemengt mit Wasserstoff, über ein stark erhitztes Gemisch von Zinkstaub und Zinkspähnen leitete, erhielt er eine krystallisirte Base der Formel $C_{15}H_{11}N$, welche später²⁾ — gelegentlich der Versuche zur Synthese von Isochinolin-

derivaten — als 3 Phenylisochinolin, , erkannt wurde.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1685.

²⁾ Gabriel, diese Berichte XVIII, 3478.

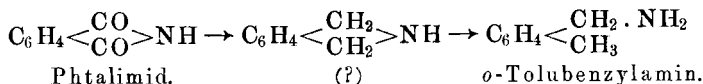
Der im Verhältniss zur Constitution des Phtalimids complex erscheinende Bau des Phenylisochinolins und die experimentellen Bedingungen seines Entstehens lassen dasselbe als das Product eines durch die hohe Temperatur bedingten, tieferen Zersetzungsprocesses erscheinen.

Wir bemühten uns, durch Anwendung eines weniger destructiv wirkenden Agens die primären Reductionsproducte des Phtalimids zu fixiren.

Natrium und Amylalkohol lieferte uns ein Gemenge zweier Basen, von denen die eine sicher, die andere höchst wahrscheinlich noch die acht Kohlenstoffatome des Ausgangskörpers besitzt. Ihre sehr verschiedene Basicität lieferte das geeignete Mittel zur Trennung; die stärker basische — der Formel $C_8H_{11}N$ entsprechend zusammengesetzt — ist primär und gehört ihren Reactionen nach der aliphatischen Reihe an; die zweite, deren Zusammensetzung wegen Substanzmangel leider nicht festgestellt werden konnte, ist wahrscheinlich secundär und dürfte das zunächst gebildete Umwandlungsproduct des Phtalimids darstellen, in welchem die ringförmige Atomanordnung des letzteren noch erhalten ist.

Die Base $C_8H_{11}N$ zeigte sich identisch mit einer kürzlich von H. Strassmann¹⁾ unter dem Namen *o*-Xylylamin beschriebenen, welche ihrer Entstehung gemäss durch die Formel $C_6H_4 \begin{array}{l} <CH_2 & \cdot NH_2 \\ <CO & \end{array}$ wiederzugeben ist und — unter Benutzung der von dem Einen²⁾ von uns unlängst vorgeschlagenen Nomenclatur — als *o*-Tolubenzylamin zu bezeichnen wäre; Strassmann erhielt sie nach der eleganten Methode Gabriels aus *o*-Xylylbromid und Phtalimidkalium.

Die Wirkung des Natriums auf Phtalimid ist also eine ringsprengende, wie es folgendes Schema zeigt:



Der als Zwischenkörper angenommene, mit einem Fragezeichen versehene Körper, welcher als Dihydroderivat eines isomeren Indols, $C_6H_4 \begin{array}{l} \triangle CH \\ \triangle \\ \triangle CH_2 \end{array} > N$, betrachtet werden kann, liegt wahrscheinlich in der zweiten, schwächeren Base vor, welche das *o*-Tolubenzylamin begleitet. Dieselbe ist nicht wie dieses im Stande, sich mit Kohlensäure und Essigsäure zu verbinden, löst sich aber in verdünnten Mineralsäuren auf und wird durch Alkalien als intensiv, zugleich nach Chinolin und

¹⁾ Diese Berichte XXI, 577.

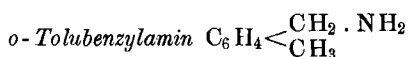
²⁾ Bamberger, diese Berichte XX, 1703, 1710.

Coniin riechendes Oel wieder abgeschieden; sie ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig und wird durch salpetrige Säure in ein gelbes öliges Nitroso-product übergeführt, welches die Liebermann'sche Reaction der Nitrosamine in ausgezeichneter Weise besitzt.

Diese Eigenschaften und die Entstehungsweise lassen uns in ihr die Zwischenstufe vermuthen, welche das Phtalimid beim Uebergang in *o*-Tolubenzylamin zu passiren hat.

Die beiden Basen entstehen nur in äusserst geringer Menge; die Ausbeute dürfte wenig mehr als ein halbes Procent betragen. Gleichzeitig entstehende, nicht basische Producte haben wir nicht untersucht.

Die Entstehung von *o*-Tolubenzylamin ist für die Constitutionformel des Phtalimids ohne Bedeutung; sie ist mit der symmetrischen wie mit der unsymmetrischen gleich gut vereinbar.



Je 6 g Phtalimid wurden in 150 g Amylalkohol gelöst und mit 12 g Natrium in der früher in den Untersuchungen über Hydronaphtylamine beschriebenen Weise behandelt; die Flüssigkeit macht eine eigenthümliche Reihe von Farbenwandlungen durch: von Gelb durch Purpurroth zum Fleischroth; zum Schluss wird sie wieder Gelb; in Folge des bei der Reaction gebildeten Wassers trübt sie sich. Auch hier entweichen Ströme von Ammoniak, welche wohl zum Theil auf eine Spaltung des Imids in Phtalsäure und Ammoniak zurückzuführen sind. Die Isolirung der Basen erfolgte in bekannter Weise. Man erhält dieselben nach dem Abdestilliren des Aethers als dunkelbraunes, höchst unangenehm riechendes Oel, welches durch Behandeln mit Kohlensäure in ätherischer Lösung in seine Gemengtheile zerlegt wurde. *o*-Tolubenzylamin scheidet sich dabei als zäher, nach einiger Zeit zu einem Nadelbrei erstarrender Syrup in Form des Carbonats ab, die zweite Base verbleibt als solche im Aether; man giesst die Lösung von dem schweren Syrup ab, dessen Erstarren man nicht erst abwartet, wäscht denselben mit Aether, löst ihn in sehr verdünnter Essigsäure, schüttelt, um Spuren der schwächeren Base zu entfernen, mit Aether aus und fällt das *o*-Tolubenzylamin als gelbbraunes Oel durch Natronlauge.

Es destillirt unter einem Druck von 718 mm bei 201°; Strassmann giebt 202° an, ohne die Höhe des Barometerstandes mitzutheilen. Bei 105 mm Druck beobachteten wir den Siedepunkt 125°.

Es geht als farbloses, wasserhelles, benzylaminartig riechendes Oel über, das — auf einem Uhrglas ausgebreitet — in kurzer Zeit zu schönen glasglänzenden Nadeln des kohlensauren Salzes erstarrt. In kaltem Wasser ist es wenig, leichter in heissem löslich. Es zeigt die Carbylaminreaction. Die Analyse der freien Base, welche von

Strassmann nicht ausgeführt wurde, ergab zur Formel $C_8H_{11}N$ stimmende Werthe:

0.1844 g gaben 0.4891 g Kohlensäure und 0.1563 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_{11}N$	Gefunden
C	79.34	79.7 pCt.
H	9.1	9.4 »

Das salzsaure Salz — in Wasser sehr leicht löslich — krystallisirt in glasglänzenden, langen Nadeln.

Das Pikrat scheidet sich auf Zusatz von Pikrinsäurelösung zur Lösung der Base als gelbe Trübung ab, welche nach kurzer Zeit zu stark glänzenden, netzartig verzweigten Nadeln erstarrt — in derselben Weise wie wir dies bei einem von Hrn. Strassmann freundlichst überlassenen Präparat beobachteten; das Salz zersetzt sich zwischen 205 und 220° unter Schwarzfärbung ohne zu schmelzen. Strassmann bemerkt, dass es sich »über 170°« zersetze, ohne zu schmelzen.

Zur weiteren Identificirung haben wir auch das sulfocarbaminsaure Salz dargestellt, welches sich auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff zur ätherischen Lösung der Base als Brei weisser kleiner Nadelchen ausscheidet; es zeigte den Schmelzpunkt 114°; ein mit Strassmann'scher Substanz von uns in gleicher Weise dargestelltes Präparat schmolz bei 114 — 115°.

Das Sulfocarbaminat liefert beim Kochen der alkoholischen Lösung unter Schwefelwasserstoffentwicklung den entsprechenden, in weissen Nadeln krystallisirenden Thioharnstoff, der bei 148° schmilzt.



Die zweite, schwächere Base war im ätherischen Filtrat des kohlen-sauren *o*-Tolubenzylamins aufzusuchen; sie hinterblieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als braunes, widerlich riechendes Oel, welches, nachdem es zur Entfernung noch beigemengten Tolubenzylamins mit stark verdünnter Essigsäure behandelt war, durch Fractioniren im Vacuum gereinigt wurde.

Es geht als wasserhelles, sehr charakteristisch nach Chinolin und zugleich etwas nach Coniin riechendes Liquidum über, welches leicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Die Fichtenspahnreaction zeigt es nicht. Das salzsaure Salz krystallisirt in silberweissen Blättern, welche in kaltem Wasser sehr viel schwieriger löslich sind, als in heissem; starke Salzsäure fällt es aus wässriger Lösung in glänzenden Blättchen.

Das Chloroplatinat scheidet sich zunächst als gelbes Oel ab, das nach kurzem Stehen zu orangegelben, glänzenden Nadeln erstarrt; es ist in kaltem Wasser ziemlich schwierig, sehr leicht in heissem löslich;

durch Verdunstung erhält man es in kurzen, dicken, glasglänzenden Prismen.

Natriumnitrit, zur sauren Lösung der Base gesetzt, scheidet ein Nitrosoderivat als gelbes Oel ab, welches die Liebermann'sche Reaction giebt.

Wir verfügten leider über so wenig Substanz, dass wir weder eine Analyse, noch eine auch nur annähernd genaue Siedepunktsbestimmung vornehmen konnten. Vielleicht genügen aber die obigen Angaben, um die Base später im gegebenen Falle identificiren zu können.

346. Eug. Bamberger und M. Althausse: Ueber α -Tetrahydronaphtylamin.

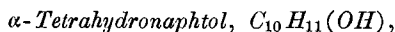
(Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.)
[V. Mittheilung über Hydronaphtylamine.]

Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In der vorhergehenden Abhandlung¹⁾ ist der Nachweis geliefert worden, dass der aromatische Typus des α -Naphtylamins in Folge der Aufnahme von vier Wasserstoffatomen keine wesentliche Aenderung erleidet; ein Vergleich der hydrirten Base und ihrer Derivate mit den entsprechenden Muttersubstanzen lässt einen Einfluss des Hydrirungsprocesses höchstens in den physikalischen Constanten erkennen.

Auch das Verhalten gegen salpetrige Säure stellt das α -Tetrahydronaphtylamin in die Reihe der aromatischen Basen. Dasselbe wird unter normalen Reactionerscheinungen in ein vierfach hydrirtes Diazoderivat übergeführt, dass sich seinem ganzen Verhalten nach als Analogon gewöhnlicher Diazoverbindungen erweist, während die isomere β -Base unter den nämlichen Bedingungen durch salpetrige Säure gar keine Veränderung erleidet²⁾.

Die Untersuchung des hydrirten α -Diazonaphtalins und seiner Derivate habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Bordt ausgeführt, die Resultate sollen später mitgetheilt werden. Hier mag nur das auf normalem Wege daraus zu erhaltende



Erwähnung finden, in welchem sich — wie nicht anders zu erwarten war — die chemischen Eigenschaften des gewöhnlichen Naphtols zum grössten Theil wiedererkennen lassen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1786.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1115.