

2. Das Goldsalz, $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HAuCl_4$, fällt als ziemlich schwerlösliches, goldgelbes Pulver aus, welches aus mikroskopischen Blättchen besteht: bei 80° getrocknet enthielt es

49.51 pCt. Gold; berechnet f. $C_6H_{16}N_2Au_2Cl_8$: 49.49 pCt.

3. Das Platinsalz, $C_6H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$, scheidet sich in roth-orangen, rhombischen Tafeln ab, bräunt sich oberhalb 200° und verwandelt sich bei ca. 215° in einen braunen Schaum. Das bei 80° getrocknete Salz hinterliess beim Verglühen:

36.81 pCt. Platin; berechnet f. $C_6H_{16}N_2PtCl_6$: 37.09 pCt.

Die Moleculargrösse der Base lässt sich aus folgenden, bei 190° ausgeführten Bestimmungen erschliessen:

	Gefunden			Ber. für $C_6H_{14}N_2$
	I.	II.	III.	
D	53.26	53.88	53.35	57

Das Molekül der Base ist hiernach doppelt so gross als das der niedrig siedenden Base und daher offenbar durch Zusammentritt von 2 Mol. Bromäthylamin unter Eliminirung von 2 Bromwasserstoffen entstanden. Die Constitution der Base bleibt aufzuklären, nur soviel möge schon jetzt angeführt werden, dass sie zweifellos eine primäre Base ist, da sie — im Gegensatz zur niedrig siedenden Verbindung — sowohl die Senfö- wie die Isonitrilreaction mit voller Schärfe giebt.

493. Georg Eichelbaum: Ueber α -Benzylhomo-*o*-phthalsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCXXIII.]

(Eingegangen am 13. August.)

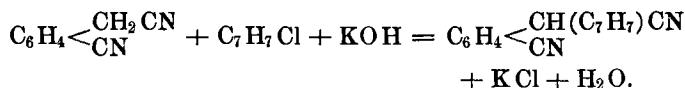
Die folgenden Verbindungen wurden auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel in der Absicht dargestellt, zum Benzylisochinolin resp. dessen Derivaten zu gelangen. Ich gebe im nachstehenden die erhaltenen Resultate, indem ich mir die Weiterführung der Arbeit vorbehalten.

Das als Ausgangsmaterial dienende Cyantoluol, nach der Vorschrift von Ernst L. Cahn¹⁾ bereitet, wird nach S. Gabriel und Richard Otto²⁾ chlorirt und dann in das *o*-Cyanbenzylecyanid übergeführt. Die Ausbeute betrug 55 g Dicyanid aus 100 g Chlorid.

¹⁾ Inaugural-Dissertation »Ueber einige Oxyanthrachinone«. Berlin 1887.

²⁾ Diese Berichte XX, 2222.

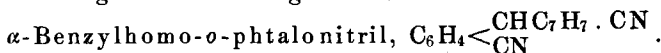
Die Benzylirung des *o*-Cyanbenzylcyanids lässt sich ähnlich der Methylirung in der Weise ausführen, dass man äquimoleculare Mengen Cyanbenzylcyanid und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung zusammenbringt, wobei folgende Reaction stattfindet:



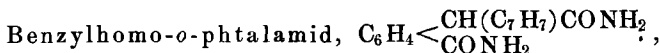
Es wurden zu dem Zwecke angewandt 5 g Cyanbenzylcyanid, 2 g alkoholisches Kali und 4 g Benzylchlorid. Wenngleich die Reaction nicht so heftig, wie die von Gabriel beschriebene Methylirung¹⁾ verläuft, so empfiehlt es sich doch, das Benzylchlorid langsam und unter geeigneter Abkühlung zuzusetzen. Die hellgelbe Lösung des Benzylcyanids wird beim Versetzen mit Kalilauge sofort dunkelgrün. Auf Zusatz des Benzylchlorids scheidet sich Chlorkalium ab, während sich Tropfen eines fast schwarzen Oeles am Boden sammeln. Die Reaction wird dadurch zu Ende geführt, dass man bis zum Aufhören der alkalischen Reaction am Rückflusskühler kocht. Sodann wird der Alkohol abdestillirt, Wasser hinzugegossen und das überschüssige Benzylchlorid mit Wasserdampf abgetrieben. Das im Kolben verbliebene Oel schüttelt man mit Aether aus. Beim Verdunsten desselben erstarrt es zu Krystallen, die durch Waschen mit Aether rein weiss werden und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen anschiessen. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für C ₁₆ H ₁₂ N ₂	I.	II.	
C	82.76	82.65	—	
H	5.17	5.41	—	»
N	12.06	—	12.35	»

die Verbindung ist mithin das gesuchte:



Sie ist unlöslich in Wasser, in Alkalien und Säuren, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem und sehr leicht in Benzol, aus dem es durch Ligroïn gefällt wird. Ebenso löst es sich in Chloroform und Aceton. Es schmilzt bei 109—110° und destillirt unzersetzt oberhalb 300°. Durch Wasserdampf lässt es sich nicht übertreiben.



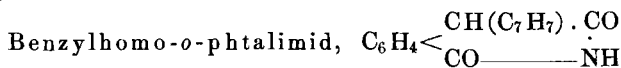
wird erhalten, wenn man etwa 2 g des Nitrils in 4—5 ccm concentrirter Schwefelsäure löst, wobei sich keine erhebliche Wärmesteigerung bemerkbar macht, und die Lösung an einem mässig warmen Orte

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2363.

stehen lässt. Die dickflüssige, hellgelbe Flüssigkeit wird darauf in Wasser gegossen, wobei sich sofort ein Gerinnsel bildet, das sehr bald zu einem weissen, mikrokristallinischen Pulver erstarrt. Dieses schießt aus wenig siedendem Alkohol in kleinen seidenglänzenden Blättchen an, deren Analyse nachfolgendes Resultat lieferte:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	I.	II.
C	71.7	71.65	— pCt.
H	5.9	6.07	— »
N	10.4	—	10.7 »

Der Körper ist demnach durch Aufnahme von 2 Molekülen Wasser aus dem Nitril entstanden. Er schmilzt unter Ammoniakentwicklung bei 224° , ist unlöslich in Wasser und Alkali, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Erhitzt man ihn, so tritt während des Schmelzens Ammoniak aus, er färbt sich dunkelroth, und es entsteht ein sehr bald erstarrendes Oel, in welchem vermuthlich das gesuchte Imid vorhanden ist. Doch lässt sich letzteres nicht reinigen. Hingegen gelang es, das

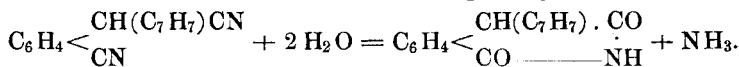


auf folgendem Wege zu erhalten.

Durch Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler wird das Nitril kaum verändert. Digerirt man es hingegen mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 etwa 6 Stunden lang bei 100° , so zeigt schon das Aussehen der Krystallmasse, welche aus zolllangen, prachtvoll ausgebildeten Nadeln besteht, dass eine Einwirkung stattgefunden hat. Aus Eisessig oder wenig Alkohol umkrystallisirt, zeigen die Krystalle den Schmelzpunkt 176° und sieden unzersetzt bei über 300° . In Säuren sind sie nicht, in Alkalien mit gelber Farbe löslich und diese Lösung scheidet auf Zusatz von mehr Alkali ein gelbes Krystallpulver aus, welches offenbar aus dem Alkalisalz besteht. In Wasser, Aether, Chloroform, Aceton, Ligroin ist der Körper nicht löslich, leicht löslich in Essigsäure, Alkohol und Benzol. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{16}H_{13}O_2N$	I.	II.
C	76.49	76.27	— pCt.
H	5.17	5.3	— »
N	5.57	—	6.09 »

Die Reaction hat nach folgender Gleichung stattgefunden:



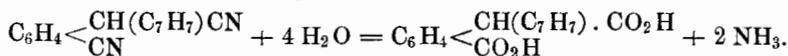
Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Das nämliche Imid lässt sich begreiflicher Weise auch aus der im folgenden beschriebenen Benzylhomo-*o*-phtalsäure darstellen.

Benzylhomo-*o*-phtalsäure, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH(C_7H_7)CO_2H \\ CO_2H \end{array} \right\rangle$ wird gewonnen durch Behandlung des Benzylhomophtalonitrils mit rauchender Salzsäure. Erhitzt man das Nitril (5 g) mit 20 ccm Salzsäure 4—5 Stunden bei 200—220°, so besteht der Rohrinhalt neben der klaren Flüssigkeit aus grossen, bernsteingelben, durchsichtigen Oeltropfen, die von der Flüssigkeit abfiltrirt werden. Diese Oeltropfen bedecken sich allmählich mit einer gelben, krystallinischen Schicht; kocht man sie einige Zeit am Rückflusskühler, so werden sie fest, bröcklich und lösen sich schliesslich ganz. Diese Lösung, deren Dampf einen angenehmen, geraniumähnlichen Geruch hat, wird filtrirt und scheidet beim Erkalten die freie Säure in Gestalt von kleinen Säulchen ab. Sie löst sich in Kalilauge mit etwas gelblicher Farbe und ist mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 154°, ihr Siedepunkt über 300°. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4$	Gefunden
C	71.11	70.79 pCt.
H	5.18	5.3 »

Die Reaction ist nach folgender Gleichung verlaufen:



Die Säure löst sich in Alkohol und Benzol, woraus sie durch Ligroin flockig gefällt wird und ist unlöslich in Aether und Chloroform.

Benzylchloroxyisochinoline.

Um von dem Benzylhomo-*o*-phtalinimid zum Benzylchlorisochinolin zu gelangen, wurde das Imid nach Maassgabe der von S. Gabriel¹⁾ ausgeführten Versuche behandelt. Man schliesst 5 g des Imids mit etwa 15 ccm Phosphoroxychlorid ein und digerirt 5—6 Stunden bei 200°. Der Rohrinhalt besteht aus einer braunen Flüssigkeit, aus welcher das überschüssige Phosphoroxychlorid durch Eindampfen entfernt wird. Es hinterbleibt eine braune, harzige Masse, die nach dem Abkühlen langsam fest wird. Diese Masse wird zerrieben, zuerst mit heissem Wasser und sodann mit verdünnter Kalilauge ausgekocht. Selbst nach längerem Kochen löst sich darin nur ein ganz kleiner Theil, der sich dann durch Salzsäure als ein voluminöser, weisser krystallinischer Niederschlag fällen lässt. Das ungelöst bleibende wird gelb und bröcklich, hat beim Erwärmen ebenso wie der durch Salzsäure erzeugte

¹⁾ Diese Berichte XX, 1205.

Niederschlag einen eigenthümlichen, süßlichen Geruch und liefert nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig farblose Nadelchen, die bei 234° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

Die Analyse der letzteren ergab:

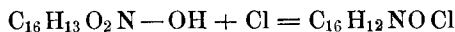
	Berechnet	Gefunden		
	für C ₁₆ H ₁₂ NOCl	I.	II.	III.
C	71.24	71.4	—	— pCt.
H	4.45	4.75	—	— »
N	5.20	—	5.33	— »
Cl	13.17	—	—	13.12 »

Der in Kalilauge unlösliche Antheil hat den Schmelzpunkt 195°, zeigt aber dieselbe procentuelle Zusammensetzung.

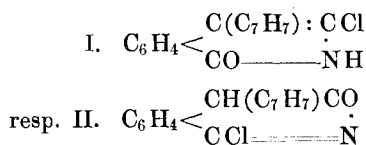
Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
	für C ₁₆ H ₁₂ NOCl	I.	II.
C	71.24	71.29	— pCt.
H	4.45	4.8	— »
N	5.20	—	5.44 »

Es schienen mithin zwei Isomere vorzuliegen, welche nach der Gleichung:



entstanden sind und denen mithin die Formeln



zukommen.

Dem in Alkali löslichen wird voraussichtlich die Formel I, dem unlöslichen die Formel II zuzuertheilen sein.

Ich versuchte hierauf vergeblich einen sauerstofffreien Körper aus dem Imid zu erzielen, indem ich statt des Phosphoroxchlorids eine Lösung von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxchlorid einwirken liess. Das Reactionsproduct liess sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiren; ebenso gelang es nicht, es durch Destillation zu reinigen, da der Körper beim Erhitzen, selbst unter vermindertem Druck, sich vollständig zersetzte.

Die Versuche, das Benzylchloroxyisochinolin durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 200° zu reduciren, blieben gleichfalls erfolglos.