

Damit erledigen sich wohl die Prognosen Ladenburg's über die Isomerieverhältnisse in der Pyridinreihe; alle diese Körper von neuem und ab ovo zu untersuchen, wird nicht nöthig sein. Hat dies erst Ladenburg mit den Destillationsproducten seiner 2.5 kg Strychnin ausgeführt, so wird er wohl meine heutigen Angaben bestätigt finden. Sollte aber auch wirklich einmal ein viertes oder gar fünftes isomeres Monoderivat einer Pyridinbase aufgefunden werden, was gerade nicht sehr viel Wahrscheinlichkeit hat, so dürfte das übrigens noch nicht anzusehen sein als ein endgiltiger Beweis für die Prismenformel des Benzols.

Schliesslich sehe ich mich noch genöthigt zu bemerken, dass meine Arbeiten in keiner anderen Beziehung zu Ladenburg stehen, als dass sie in dessen früherem Institut ausgeführt wurden.

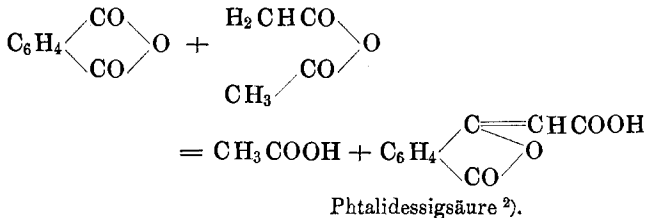
Kiel, September 1890.

#### 519. E. Heilmann: Ueber *m*-Xylalptalid und seine Derivate.

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

Ueber die Condensationsproducte, welche bei der Einwirkung von Fettsäuren und phenylirten Fettsäuren auf Phtalsäureanhydrid erhalten werden, sind eine Reihe von Untersuchungen von S. Gabriel und A. Michael in den Berichten veröffentlicht worden<sup>1)</sup>.

Essigsäure und Propionsäure ergaben mit Phtalsäureanhydrid unter Austritt von Wasser ungesättigte Lactonsäuren, deren Bildung sich analog der Perkin'schen Synthese vollzieht.

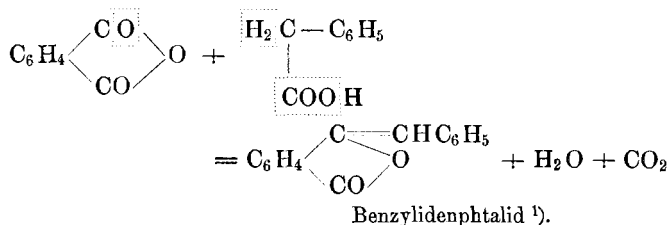


Phenylessigsäure, Bernsteinsäure, Isobuttersäure, Phenoxacetsäure und Kresoxacetsäure lieferten mit Phtalsäureanhydrid ungesättigte

<sup>1)</sup> Eine Zusammenstellung dieser Arbeiten findet sich in meiner Inauguraldissertation: das Xylalptalid und seine Derivate. Berlin 1889.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 391 u. ff.

Lactone, indem bei diesen Verbindungen ausser Wasser ein Molekül Kohlensäure austrat:



Die grosse Reactionsfähigkeit dieses Körpers liess es wünschenswerth erscheinen, die Homologen des Benzylidenphtalids kennen zu lernen.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. S. Gabriel habe ich die Einwirkung von *m*-Toluylessigsäure auf Phtalsäureanhydrid studirt, mit der Absicht, zu dem methylylirten Benzylidenphtalid und seinen Abkömmlingen zu gelangen.

Die *m*-Toluylessigsäure wurde im Wesentlichen nach der von B. Radziszewski und P. Wispeck <sup>2)</sup> angegebenen Methode dargestellt.

Das fractionirte *m*-Toluylacetonitril verwandelt man aber nicht erst durch Wasserstoffsperoxyd in das Amid, sondern direct in die Säure. Zu dem Ende wird das Nitril im eingeschlossenen Rohr mit der dreifachen Menge rauchender Salzsäure 4—5 Stunden auf 100° erhitzt. Die entstandenen Krystalle lösen sich leicht in Ammoniak; nur eine geringe Menge einer öligen Verunreinigung bleibt ungelöst und wird mit Aether ausgezogen. Durch Salzsäure wird in schneeweissen Krystallen Toluylessigsäure gefällt. Sie zeigt den Schmelzpunkt 54° und siedet bei 265° und 740 mm Druck unter theilweiser Zersetzung.

#### Einwirkung von *m*-Toluylessigsäure auf Phtalsäureanhydrid.

Erhitzt man gleiche Gewichtstheile Toluylessigsäure und Phtalsäureanhydrid in einem Kolben mit  $\frac{1}{50}$  Theil getrocknetem Natriumacetat, so tritt bald nach dem Schmelzen des Gemisches eine Reaction ein, welche durch einen gleichmässig aus der Flüssigkeit aufperlenden Kohlensäurestrom sichtbar wird.

Das neben der Kohlensäure frei werdende Wasser lässt man durch ein auf der Temperatur 100° gehaltenes, aufrecht stehendes Luftkühlrohr, das am oberen Ende abwärts gebogen ist, entweichen. Wenn die hellgelbe, durchsichtige Schmelze eine halbe Stunde auf freiem Feuer

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1017.

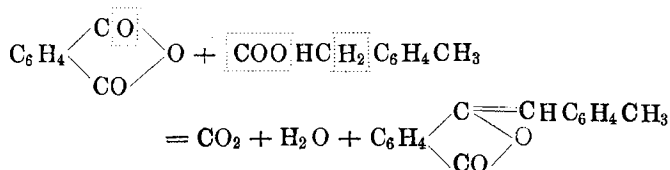
<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 1746; XVIII, 1232.

erhitzt ist, beginnt sie sich dunkler zu färben. Sobald starkes Aufschäumen eintritt, muss man die Hitze mässigen, um ein Verharzen des Kolbeninhalts zu vermeiden. Nach anderthalb Stunden wird das flüssige Product ausgegossen, nach dem Erkalten gepulvert und in viel kochendem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen der Lösung setzen sich schöne, gelblichweisse Nadeln ab vom Schmelzpunkt 152—153°.

Wie die Analyse erweist:

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C	81.35	80.81 pCt.
H	5.08	5.17 »

ist der neue Körper nach folgender Gleichung gebildet:



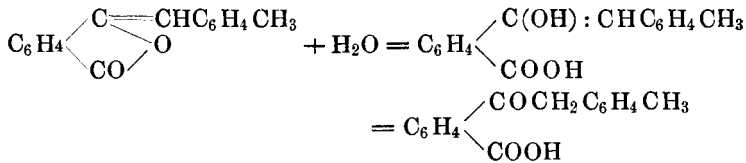
und demnach, wenn man die zweiwerthige Gruppe = CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> Xylal nennt, als *m*-Xylalphtalid zu bezeichnen. Aus dem Gemisch von 100 g Phtalsäureanhydrid und 100 g Toluyllessigsäure resultiren ca. 100 g reines Xylalphtalid, d. h. 64 pCt. der theoretischen Ausbeute. Die üblichen Lösungsmittel: Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. nehmen gleich wie Alkohol auch in der Hitze nur geringe Mengen des Körpers auf.

#### Einwirkung von Kalilauge auf *m*-Xylalphtalid.

Erwärmt man 2 g Xylalphtalid mit 10 ccm gewöhnlicher Kalilauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, so geht es ohne Rückstand mit gelbrother Farbe in Lösung. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure fällt ein gelbes Harz aus, welches, kurze Zeit der Winterkälte ausgesetzt, krystallinisch erstarrt. Die neue Säure ist im Gegensatz zum Xylalphtalid in den gewöhnlichen Krystallisationsmitteln ungemein leicht löslich. Zur Reinigung löst man sie in heissem Alkohol und tröpfelt zu der erkalteten Lösung so lange Wasser, als die entstandene Trübung beim Umschütteln noch eben wieder verschwindet. Nach 24stündigem Stehen haben sich glasglänzende, wohl ausgebildete Säulen abgesetzt, die bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden können. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 111 bis 112°.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C	75.58	75.04 pCt.
H	5.51	5.59 »

Der Eintritt eines Moleküls Wasser in die Lactonbindung wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:



Die Verbindung ist also die Orthocarbonsäure des *m*-Methyl-desoxybenzoins.

Um sie als einbasische Säure zu identificiren, wurde das Silber-salz analysirt:

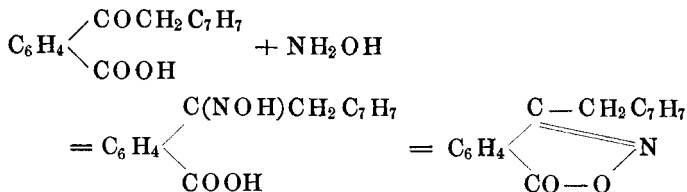
Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Ag}$	Gefunden
Ag 29.92	29.49 pCt.

Dass die bei der Sprengung der Lactonbindung primär gebildete ungesättigte Oxysäure sich nach der Erlenmeyer'schen Regel <sup>1)</sup> in eine gesättigte Ketonsäure umgelagert hat, erhellt aus dem im Folgenden geschilderten Verhalten der Verbindung gegen Hydroxylamin.

Gleiche Gewichtstheile der Säure und Hydroxylaminchlorhydrats wurden in 20 Theilen Alkohol suspendirt, mit wenigen Tropfen Salzsäure versetzt und im zugeschmolzenen Rohre 5—6 Stunden bei einer Temperatur von 170° erhalten. Das überschüssige Hydroxylaminchlorhydrat zieht man mit Wasser aus dem nach dem Verdampfen des Alkohols hinterbleibenden Harz aus; letzteres wird aus heissem, stark verdünntem Alkohol krystallisirt, wobei weisse, glänzende, derbe Nadeln resultiren, welche bei 133—134° schmelzen. Die Analysen stimmen auf einen Körper von der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ .

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	Gefunden	
C 76.49	I.	II.
H 5.18	—	76.12 pCt.
N 5.58	—	5.53 »
	5.79	—

Die Umsetzung ist offenbar in zwei Phasen verlaufen, wie sie folgende Gleichungen veranschaulichen:



Das Endproduct ist also das Oximidolacton der *m*-Xylyl-phenylacetoxim-*o*-carbonsäure. Die Substanz ist in kaltem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 309.

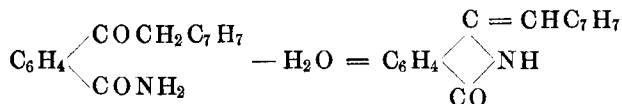
und heissem Alkali unlöslich; durch längeres Erhitzen geht sie in Lösung, aber nicht ohne Zersetzung.

#### Einwirkung von Ammoniak auf *m*-Xylaphtalid.

Ganz ähnlich wie die Wasseraddition durch Kalilauge verläuft die Einfügung von Ammoniak in die Lactonbindung.

5 g Xylaphtalid wurden mit 20 ccm alkoholischem Ammoniak während drei Stunden bei der Temperatur des siedenden Wassers im Rohr erhitzt. Der Röhreninhalt besteht aus einer roth gefärbten, klaren Lösung, die auf dem Wasserbade zur Trockniss gedampft, ein rothes Harz zurücklässt.

Dasselbe enthält das Amid der Methyldeoxybenzoïncarbonsäure, welches aber schwer zu isoliren ist wegen seiner Neigung, Wasser abzuspalten und sich in *m*-Xylaphtalimidin zu verwandeln



Um ein einheitliches, analysenfähiges Product zu gewinnen, empfiehlt es sich daher durch wasserentziehende Mittel die Umwandlung zu vervollständigen. Das zuerst erhaltene Harz wird zu dem Ende in Eisessig gelöst, aus welchem sich beim Erkalten gelblich gefärbte Nadeln ausscheiden. Beim Verdünnen der Essigsäurelösung vermehrt sich der Niederschlag noch beträchtlich. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt die Verbindung bei 165°.

Die Analysen bestätigen die Bildung des *m*-Xylaphtalimidins.

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO		Gefunden	
		I.	II.
C	81.70	81.95	— pCt.
H	5.53	5.87	— »
N	5.95	—	6.21 »

Da nach älteren Beobachtungen<sup>1)</sup> aus ungesättigten Phtalidderivaten durch Behandlung mit Salpétrig- resp. Untersalpetersäure sehr reactionsfähige Additions- resp. Substitutionsproducte hervorgehen, so wurden ähnliche Versuche mit den vorangehend beschriebenen Körpern angestellt.

#### Einwirkung von salpétriger Säure auf *m*-Xylaphtalimidin.

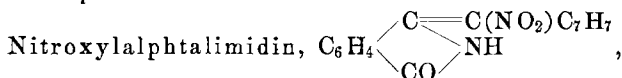
Löst man 3 g Xylaphtalimidin in 30 ccm heissen Benzols, kühlt die Flüssigkeit schnell ab und leitet durch den fein vertheilten Krystallbrei salpétrige Säure, wie sie sich aus arseniger Säure und roher Salpetersäure (d = 1.33) entwickelt, so entsteht nach kurzer Zeit eine grün

<sup>1)</sup> S. Gabriel, diese Berichte XVIII, 1251, 2433, 3470; XIX, 836, 1145.

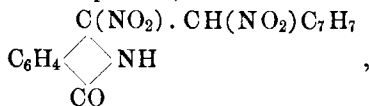
gefärbte, klare Lösung. Nach dem Verdunsten derselben hinterbleibt ein gelbes von Krystallen durchsetztes Harz. Aus heissem Alkohol erhält man den Körper analysenrein in gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 157—159°.

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Gefunden	
		I.	II.
C	68.57	67.97	— pCt.
H	4.28	4.57	— »
N	10.00	—	10.10 »

Der Körper ist mithin als



zu bezeichnen, und zwar wahrscheinlich aus einem zunächst entstandenen N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Additionsproduct,



durch Austritt von HNO<sub>2</sub> hervorgegangen<sup>1)</sup>.

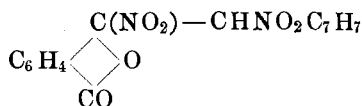
#### Einwirkung von salpetriger Säure auf Xylalphtalid.

Während bei der vorhergehenden Reaction eine Isolirung des zuerst entstandenen Additionsproductes durch die Zersetzlichkeit desselben ausgeschlossen war, gelingt es unter bestimmten Bedingungen, das Dinitrür des Xylalphtalids selbst zu fassen. Wird durch den in Benzol suspendirten Krystallbrei von Xylalphtalid bis zur Sättigung salpetrige Säure unter Kühlung eingeleitet, so erhält man wie vorhin eine grüne Flüssigkeit, welche bei einer Temperatur von 30—40° abgedunstet wird. Das rückständige gelbe Oel wird in ganz gelind erwärmten Eisessig gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Trübung tropfenweise mit Wasser versetzt. Nach eintägigem Stehen derselben findet man eine weisse Krystallmasse; schöne, glasglänzende, rhomboëdrische Tafeln scheiden sich aus, wenn man die wasserfreie Essigsäurelösung längere Zeit in einem offenen Gefäss sich selbst überlässt. Der Körper wird bei 110° gelb, sintert gegen 125° und schmilzt bei 133° unter Entwicklung rother Gase.

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	58.53	58.04	—	— pCt.
H	3.66	3.97	—	— »
N	8.54	—	9.16	7.95 »

<sup>1)</sup> Eine derartige indirecte Nitrirung nimmt Wallach auch ganz allgemein bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf ungesättigte Verbindungen der Fettreihe an. Ann. Chem. Pharm. 241, 311 Anm.

Die Constitutionsformel des Xylalpthaliddinitrürs ist demnach folgende:

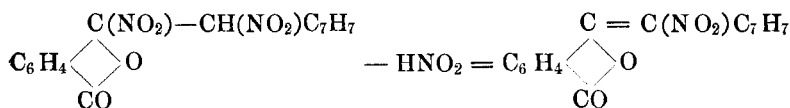


Abspaltung von  $\text{HNO}_2$  aus dem Xylalpthaliddinitrür.

Bei der Darstellung der eben beschriebenen Verbindung ist jede Erhitzung vermieden worden, weil anderenfalls der Körper zerfallen würde. Eine Zersetzung der Substanz lässt sich nun nach bestimmter Richtung herbeiführen, wenn man 10 g Substanz mit 20 ccm Alkohol auf dem Wasserbad löst und die Lösung mit 10 ccm kochendem Wasser versetzt. Eine stürmische Gasentwicklung zeigt den Eintritt der Reaction an; das Gas besteht aus Aethylnitrit. Nach einer halben Stunde hat sich am Boden des Kolbens eine harzig-krystallinische gelbe Masse abgesetzt, welche man in kochendem 96 procentigen Alkohol löst. Beim Erkalten krystallisiren gelbe, glänzende Nadeln, heraus, welche bei  $144^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Die Analysen weisen auf einen Körper von der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_4$  hin.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	68.33	68.43	— pCt.
H	3.92	4.31	— »
N	4.98	—	4.98 »

Die Reactionsgleichung führt zu folgender Constitutionsformel:

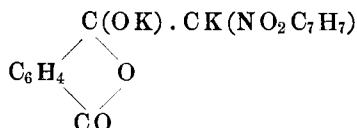


Das Nitroxylalpthalid ist in den üblichen Mitteln schwer löslich.

Zur Darstellung in grösserem Maassstabe ist nun die oben angegebene Methode unvortheilhaft; es wurden aus dem Xylalpthalid stets nur 30 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen. Bessere Resultate lieferte folgendes Verfahren. Xylalpthalid wurde in wasserfreiem Benzol aufgeschwemmt und unter Kühlung mit der theoretisch nothwendigen Menge Untersalpetersäure versetzt, welche aus trockenem Bleinitrat bereitet war; beim Umschütteln ging alles in Lösung, welche jetzt das Dinitrür enthielt. Die Weiterverarbeitung und Salpetrigsäureabspaltung wurde in der oben angegebenen Art ausgeführt. Im günstigsten Fall ergaben sich 47 pCt. an Nitroxylalpthalid.

Darstellung des *m*-Toluylnitromethans und Reduction desselben.

Behandelt man 5 g Nitroxylphtalid mit einer Lösung von 2.5 g Kaliumhydroxyd in Wasser, so entsteht beim Erwärmen eine klare Lösung. Dieselbe sollte nach Massgabe der Beobachtung am Nitrobenzalphtalid ein Salz von der Formel:



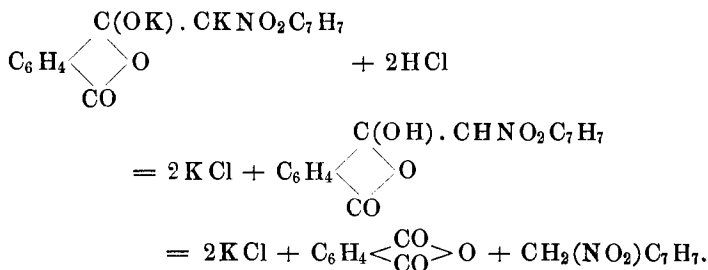
enthalten. Es wurde zwar nicht isolirt, doch geht seine Existenz aus der Natur der Spaltungsproducte hervor.

Versetzt man nämlich die Lösung mit einer der angewandten Kalilauge äquivalenten Menge Salzsäure, so erhält man als Niederschlag ein Gemisch von Krystallen und öligen Partikelchen. Die festen Bestandtheile erwiesen sich, nachdem sie durch Waschen mit Alkohol von den flüssigen befreit waren, als Phtalsäureanhydrid.

Zur Isolirung des Oels wird dasselbe mit Wasserdampf abgeblasen, und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, nach dessen Verdampfung ein etwas gelblich gefärbtes Oel von eigenthümlichem stechenden Geruch zurückbleibt. Dasselbe konnte nicht weiter gereinigt werden, da die geringe Menge einerseits, die Zersetzlichkeit andererseits eine fractionirte Destillation unmöglich machten. Zur Analyse wurde das Oel eine halbe Stunde auf 100° erhitzt, darauf mit einem Stückchen geschmolzenen Chlorcalcium versetzt und nach 24stündigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure analysirt.

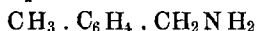
	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	63.57	62.75	— pCt.
H	5.96	6.00	— »
N	9.27	—	9.28 «

Die Zersetzung des Salzes durch Salzsäure wird durch folgende Formel erläutert:





Das so gewonnene *m*-Toluylnitromethan oder *m*-Nitromethyltoluol  $C_8H_9NO_2$  musste bei der Reduction in *m*-Xylylamin:



übergehen. Durch Behandeln desselben mit Zinn und Salzsäure wird diese Umwandlung in der That sehr leicht vollzogen. Das betreffende Amin ist erst kürzlich von R. Brömme <sup>1)</sup> in reinem Zustand aus Metaxylylbromid mittelst der Gabriel'schen Phtalimidkaliumreaction dargestellt worden. Identificirt wurde das von mir erhaltene Reductionsproduct als *m*-Xylylamin durch seinen an den der Heringslake erinnernden Geruch, durch den Schmelzpunkt des in goldgelben Blättchen krystallisirenden Platindoppelsalzes 214° und endlich durch eine Platinbestimmung des letzteren Salzes:

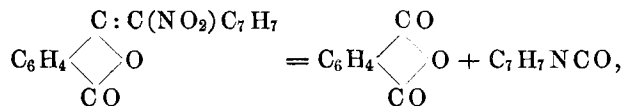
Ber. für $(C_8H_9NH_2)_2PtH_2Cl_6$	Gefunden
Pt 29.85	30.12 pCt.

Nachzutragen ist noch, dass das Toluylnitromethan analog dem Phenylnitromethan die Liebermann'sche Reaction auf Nitrosokörper zeigt. Versetzt man dasselbe mit Phenol und Schwefelsäure, so tritt eine kupferrothe Färbung ein, welche beim Uebersättigen mit Alkali in ein intensives Königsblau übergeht.

#### Verhalten des Nitroxylphtalids in der Hitze; Darstellung des *m*-Toluylisocyanats, $C_7H_7NCO$ .

In einem Fractionskolben mit aufsteigendem Kühlrohr, der in ein Schwefelsäurebad taucht, werden 5 g Nitroxylphtalid erhitzt. Bei 190° tritt eine Reaction unter momentaner, heftiger Gasentwicklung ein. Nachdem dieselbe zum Stillstand gekommen ist, destillirt man die dunkel gefärbte Flüssigkeit und fängt die Fraction von 190—200° gesondert auf. Der Quecksilberfaden steigt darnach ziemlich schnell und wird bei 274—276° dem Siedepunkt des Phtalsäureanhydrids stationär; als solches wurde das Destillationsproduct auch durch die Fluoresceinreaction erkannt.

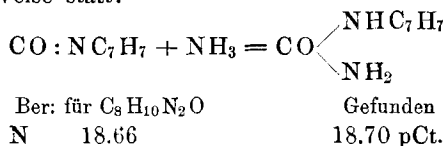
Der zuerst übergegangene Antheil ist ein farbloses Oel, welchem ein unangenehm stechender, zu Thränen reizender Geruch eigen ist. Nach dem Vorgang in der nächst niederen, homologen Reihe war folgende Reactionsgleichung wahrscheinlich:



sollte also das Oel aus *m*-Toluylisocyanat bestehen. Dass letzteres in der That vorliegt, wurde durch die Analyse eines festen, durch Krystallisation leicht zu reinigenden Derivates dargethan.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2071.

Behandelt man nämlich das Oel mit gewöhnlichem Ammoniak, so bilden sich unter ziemlich starker Erwärmung Krystalle, die aus heissem Wasser in glänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 142° anschliessen. Der Körper erwies sich als identisch mit dem von Cosack <sup>1)</sup> erhaltenen *m*-Tolylharnstoff. Seine Bildung findet in der üblichen Weise statt:



### Synthese des *m*-Tolylisochinolins.

#### I. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf Nitroxylphtalid.

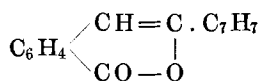
Die mit dem halben Gewicht rothen Phosphors fein verriebene Nitroverbindung wird in schwach siedende Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) in kleinen Portionen eingetragen. Auf 15 g dieser Mischung nimmt man 40 ccm der Säure.

Bei jedesmaligem Zusatz findet heftiges Aufwallen statt; die gelbe, feste Masse verwandelt sich in ein dickes, braunes Oel, welches auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. Zum Schluss erhitzt man das Gemenge noch eine Stunde am Luftkühlrohr. Das nach dem Erkalten zurückbleibende starre Harz wird von dem eingeschlossenen Jod durch Erhitzen mit einer sehr verdünnten Natriumbisulfatlösung möglichst befreit.

Hierauf behandelt man das Product mit heissem Alkohol und leitet in die vom überschüssigen Phosphor abfiltrirte, vom Jod noch roth gefärbte Flüssigkeit bis zur Entfärbung schweflige Säure ein. Beim längeren Stehen der Lösung scheiden sich weisse, dünne Säulen aus, welche bei 92—93° schmelzen. Der Körper hat die Formel C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, wie folgende Zahlen beweisen:

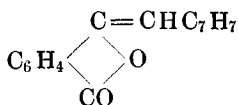
Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C 81.35	81.05 pCt.
H 5.08	5.31 »

Die neue Verbindung ist also isomer mit dem Xylalphtalid; sie wird deshalb Isoxylalphtalid genannt. Im Hinblick auf die Beobachtungen bei der entsprechenden Benzalverbindung konnte ihr die Constitution

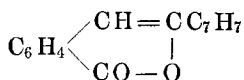


<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1450.

zugeschrieben werden, welche dann auch durch die nachstehend geschilderten Umsetzungen bestätigt wird.



Schmp. 152—153°  
Xylalphtalid.



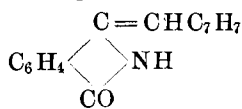
Schmp. 92—93°  
Isoxylalphtalid.

## II. Einwirkung von Ammoniak auf Isoxylalphtalid.

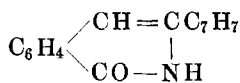
Isoxylalphtalid wird mit der fünffachen Menge alkoholischen Ammoniaks 5 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct stellt einen Krystallbrei von glänzenden Nadeln dar, welche in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. äusserst schwer löslich sind. Der bei 196° schmelzende Körper hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}$ .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}$	Gefunden		
		I.	II.	
C	81.70	81.22	—	pCt.
H	5.53	6.03	—	«
N	5.95	—	6.23	«

Der neue mit Xylalphtalimidin isomere Körper wird Isoxylalphtalimidin genannt:



Schmp. 165°  
Xylalphtalimidin.



Schmp. 196°  
Isoxylalphtalimidin.

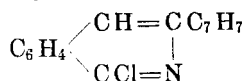
## III. Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Isoxylalphtalimidin.

Erwärmt man Isoxylalphtalimidin mit der doppelten Menge Phosphoroxychlorid eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, so entsteht ein Chlorkörper, welcher in dem überschüssigen Phosphoroxychlorid gelöst bleibt. Letzteres zerstört man durch langsamen Zusatz von Alkohol unter Kühlung und fügt zu der nunmehr entstandenen alkoholischen Lösung Wasser. Die Emulsion verdichtet sich beim Stehen zu glänzenden, weissen Nadeln. Man fährt jetzt mit dem Zusatz von Wasser so lange fort, als die öligen Trübungen beim Umschütteln noch erstarren. Den Analysen zufolge liegt eine Verbindung der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NCl}$  vor.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NCl}$	Gefunden		
		I.	II.	
N	5.52	5.52	—	pCt.
Cl	14.00	—	14.34	»

Die Substanz schmilzt bei 43—44° und stellt

(3) - *m* - Toly1 - (1) - chlorisochinolin:

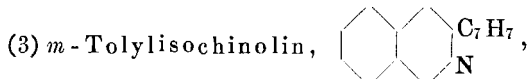


dar.

#### IV. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf Tolychlorisochinolin.

Durch dreistündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im eingeschlossenen Rohr bei 170° wird der Chlorkörper in das jodwasserstoffsaurer Salz einer chlorfreien Base verwandelt, welches man durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol von Verunreinigungen befreit.

Beim Zersetzen des Salzes durch Kalilauge wird die freie Base als ein durchsichtiges, farbloses Oel erhalten. Dasselbe wird mit Aether ausgeschüttelt, und nach dem Verjagen desselben der Rückstand eine Stunde auf 100° erhitzt. Beim Erkalten im Exsiccator beginnt die Krystallbildung nach wenigen Minuten; der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 51—52°. Der neue Körper



ist äußerst schwer verbrennlich; nur bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom wurden stimmende Zahlen gefunden:

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}$	Gefunden	
		I.	II.
C	87.67	87.86	— pCt.
H	5.94	6.21	— »
N	6.39	—	6.65 »

Beim Verdunstenlassen ihrer methylalkoholischen Lösung erhält man die Base in langen, glänzenden Nadeln.

Das pikrinsaure und Platindoppelsalz sind mikrokrystallisirte ziemlich unansehnliche Salze. Das salzsaure Salz krystallisirt in feinen Säulen, das schwefelsaure in Doppelfächern.