

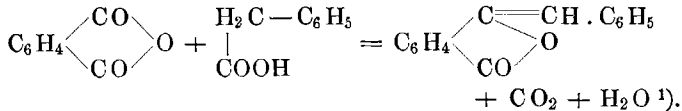
Die Ausbeute an Chlorchinaldin ist bei unserem Verfahren übrigens keineswegs glänzend, sie betrug etwa sieben Procent vom angewandten Butylchloralhydrat. Versuche aus dem Butylchloralanilin, welches sich beim Stehen eines Gemisches der Componenten schon nach kurzer Zeit als ein schweres, in kalten, verdünnten Säuren unlösliches Oel abscheidet, unter mannigfach geänderten Bedingungen eine grössere Ausbeute an Chlorchinaldin oder aber das gesuchte Chlorlepidin zu erhalten, hatten leider keinen Erfolg.

### 633. A. Ruhemann: Ueber p-Xylalptalid und seine Derivate.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXIV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.]

Ueber das Benzalptalid und verschiedene Abkömmlinge desselben hat S. Gabriel in diesen Berichten eine grössere Reihe von Untersuchungen veröffentlicht.

Das Benzalptalid wurde erhalten durch Condensation des Phtalsäureanhydrides mit Phenylelessigsäure unter Austritt von Wasser und Kohlensäure nach folgender Gleichung:



Die Reaction lässt sich nach zwei Seiten hin erweitern. Entweder kann das Phtalsäureanhydrid durch das Anhydrid einer anderen zweibasischen Säure ersetzt werden, — in diesem Sinne sind bisher nur Versuche mit chlorirten Phtalsäureanhydriden<sup>2)</sup> und neuerdings mit Diphenylmaleinsäureanhydrid<sup>3)</sup> ausgeführt worden —, oder man kann statt der Phenylelessigsäure andere einbasische Säuren, welche den Atomcomplex —CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H enthalten, mit Phtalsäureanhydrid condensiren. Hierzu liegen Untersuchungen über Isobuttersäure, Bernsteinsäure, Phenoxacetsäure, Kresoxacetsäure<sup>4)</sup> und ein Homologon der Phenylelessigsäure, *m*-Tolylessigsäure<sup>5)</sup>, vor.

<sup>1)</sup> Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1017 und Gabriel, diese Berichte XVIII, 3470.

<sup>2)</sup> Gabriel, diese Berichte XX, 2870.

<sup>3)</sup> Gabriel und Georg Cohn, diese Berichte XXIV, 3229.

<sup>4)</sup> Gabriel, diese Berichte XIV, 921 u. 923.

<sup>5)</sup> E. Heilmann, diese Berichte XXIII, 3159 und Inauguraldissertation: Ueber das Xylalptalid und seine Derivate, Berlin.

Um nach letzterer Richtung hin weiteres Material zu gewinnen, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Professor S. Gabriel *p*-Tolylessigsäure mit Phtalsäureanhydrid condensirt und das Verhalten des hierbei entstandenen *p*-Xylalphtalids geprüft.

### *I. Darstellung des p-Xylalphtalids.*

Das *p*-Xylalphtalid wurde durch Condensation der *p*-Tolylessigsäure mit Phtalsäureanhydrid erhalten. Erstere stellt man sich dar nach der von Radziszewsky und Wispeck <sup>1)</sup> angegebenen Methode, welche auch E. Heilmann zur Bereitung der *m*-Tolylessigsäure angewendet hat.

*p*-Xylol wurde in der Siedehitze bromirt und das gebildete *p*-Xylolbromid durch Kochen mit einer Lösung von Cyankalium in Alkohol in das Nitril übergeführt. Zur Verseifung des letzteren haben Radziszewsky und Wispeck das Nitril zunächst durch Wasserstoffsuperoxyd in das Amid übergeführt und dieses durch Salzsäure zerlegt. Heilmann dagegen erhielt die *m*-Tolylessigsäure direct aus dem Nitril durch Erhitzen im eingeschlossenen Robre mit rauchender Salzsäure bei 100°. Folgendes Verfahren lieferte mir die besten Ausbeuten an *p*-Tolylessigsäure. Das Nitril wurde 3 Stunden mit alkoholischer Kalilösung erhitzt und das Product nach dem Verjagen des Alkohols in viel Wasser gelöst, wobei nur eine sehr geringe Menge Harz zurückblieb. Die nach dem Eindampfen der Flüssigkeit mit Salzsäure ausgefällte, schneeweiße *p*-Tolylessigsäure wurde sodann durch Destillation gereinigt. Sie schmilzt bei 91° und geht bei 265 bis 267°, zuletzt unter ganz geringer Zersetzung, über. Aus 100 g *p*-Xylol wurden bei diesem Verfahren schliesslich 40—45 g *p*-Tolylessigsäure d. h. 28—30 pCt. der Theorie erhalten.

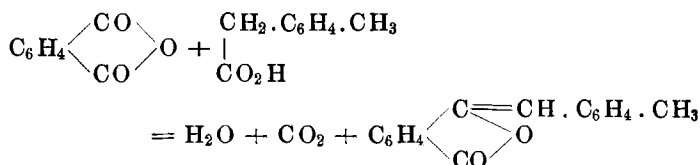
*p*-Tolylessigsäure wird sodann mit etwa der anderthalbfachen Menge Phtalsäureanhydrid und  $\frac{1}{50}$  Gewichtstheil geschmolzenem Natriumacetat in einem möglichst kleinen, kurzhalsigen Kölbchen zusammengeschmolzen. Der sich bei der Reaction bildende Wasserdampf und die Kohlensäure entweichen durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Ableitungsrohr, welches am absteigenden Schenkel an einer Stelle zu einer Kugel aufgeblasen ist und in Wasser taucht. An der Stärke der Kohlensäureentwicklung kann man den Gang der Reaction erkennen. Die Temperatur der Schmelze beträgt anfangs 230° und steigt gegen Schluss der Reaction bis etwa 255°. Sobald keine Kohlensäure mehr auftritt, wird die anfangs helle und klare, zuletzt etwas dunkel gefärbte Schmelze noch heiss ausgegossen und fein gepulvert. Sodann wird sie in sehr viel siedendem Alkohol gelöst. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich schöne, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 151° ab.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1744 und XVIII, 1281.

Die Analyse ergab:

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	81.35	81.5	81.07 pCt.
H	5.08	5.8	5.52 »

Der Körper ist also, analog dem Benzalptalid, nach folgender Gleichung gebildet:



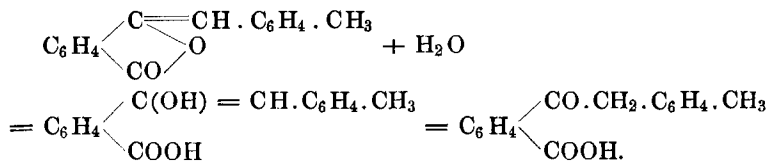
und demnach als *p*-Xylalptalid zu bezeichnen. Es ist in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff auch in der Hitze wenig löslich, leichter in siedendem Benzol und Chloroform, sehr leicht in heissem Eisessig. Aus 50 g *p*-Tolyleisigsäure wurden 56–60 g *p*-Xylalptalid erhalten, d. h. 70–76 pCt. der Theorie.

#### II. Einwirkung von Kalilauge auf *p*-Xylalptalid.

2 g *p*-Xylalptalid werden mit etwa 10 ccm concentrirter Kalilauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und die Lauge dann von dem abgeschiedenen rothen Harz abgegossen. Aus der Lösung desselben in Wasser wird durch Salzsäure ein weisses Harz gefällt, welches beim Rühren erstarrt. Die so gebildete neue Säure löst sich in Alkalien und, entgegengesetzt dem *p*-Xylalptalid, in den üblichen Krystallisationsmitteln äusserst leicht. Sie wird aus verdünntem, heissen Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sie sich in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 126° abscheidet.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	75.59	76.05	75.87 pCt.
H	5.51	5.51	5.82 »

Wie die Analysen bestätigen, ist der Körper aus dem *p*-Xylalptalid durch Eintritt von einem Molekül Wasser entstanden; seine Bildung wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:



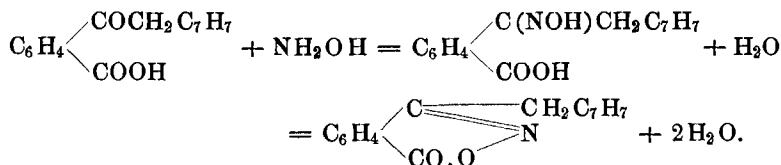
Seiner Constitution nach ist er als *o*-Carbonsäure des *p*-Methyldeoxybenzoïns zu bezeichnen. Die Ausbeute betrug etwa 80 pCt. Erhitzt man die Säure längere Zeit bis zum Schmelzen, so geht sie unter Wasserabspaltung wieder in das Lacton über.

Dass sich die in erster Reihe gebildete ungesättigte Oxyssäure obiger Gleichung gemäss in die entsprechende Ketonsäure umgelagert hat, wird durch die Bildung eines Oxims bewiesen.

Um dies zu erhalten, wird 1 g der Säure und 1 g Hydroxylaminchlorhydrat unter Zusatz von etwas Salzsäure mit 20 Theilen Alkohol im zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden auf 170° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird das überschüssige Hydroxylaminsalz mit Wasser ausgezogen und das zurückbleibende Harz aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält schöne, schwach rosa gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 126°.

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>		Gefunden		
		I.	II.	
C	76.49	76.12	—	pCt.
H	5.18	5.39	—	»
N	5.58	—	5.6	»

Wie die Analysen erkennen lassen, hat sich das offenbar zuerst gebildete Oxim der Ketonsäure unter Wasserabspaltung in ein Oximidolacton umgesetzt:



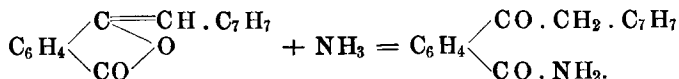
### III. Einwirkung von Ammoniak auf *p*-Xylalptalid.

Wie durch Kalilauge kann auch durch Ammoniak die Sprengung der Lactonbindung bewirkt werden.

*p*-Xylalptalid wurde mit der vier- bis fünffachen Menge alkoholischen Ammoniaks 3 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Aus der klaren, gelben Lösung resultirte nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur Trockniss ein rothes Harz, welches beim Umrühren erstarrte. Aus der Lösung desselben in heissem, verdünntem Alkohol schied sich nach längerem Stehen ein weisser, krystallinischer Körper ab, welcher über Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurde:

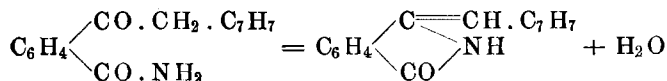
Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>		Gefunden		
		I.	II.	
C	75.9	76.27	—	pCt.
H	5.93	6.19	—	»
N	5.53	—	6.12	»

Es ist also das Amid der *p*-Methyl-desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure entstanden:



Das so gebildete Amid schmilzt bei 135—40° und zersetzt sich sehr leicht unter Wasserabgabe, theilweise schon bei längerem Liegen im Vacuum, wobei es eine schwache Gelbfärbung annimmt. Will man das durch Wasseraustritt entstehende Product rein darstellen, so behandelt man das anfangs erhaltene Harz mit einem wasserentziehenden Mittel. Es wurde zu diesem Zwecke in heissem Eisessig gelöst, wobei sich nach dem Erkalten schöne, gelbe, gut ausgebildete rhombische Säulen ausschieden, welche nach dem Umkrystallisiren aus sehr viel heissem Alkohol bei 203—204° schmolzen.

Der Körper ist, wie die Analysen bestätigen, nach folgender Gleichung gebildet:



und demnach als *p*-Xylalptalimidin zu bezeichnen.

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO		Gefunden	
		I.	II.
C	81.7	82.1	— pCt.
H	5.53	5.9	— »
N	5.95	—	5.93 »

#### IV. Einwirkung von Brom auf *p*-Xylalptalid.

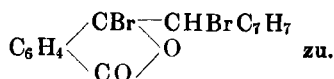
*p*-Xylalptalid vermag als ungesättigte Verbindung ähnlich dem Benzalptalid <sup>1)</sup> sich mit Brom zu vereinigen.

*p*-Xylalptalid wird in etwa der zehnfachen Menge heissem Chloroform gelöst und ein Molekül Brom hinzugefügt. Die Färbung verschwindet sehr bald. Man lässt den grössten Theil des Chloroforms verdunsten, wobei sich eine schwach gelbliche Krystallmasse abscheidet, welche mit kaltem Alkohol ausgewaschen wird. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform oder Aether erhält man den Körper in weissen, festen, glänzenden Prismen, welche über Schwefelsäure getrocknet, bei 150° unter heftiger Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff schmelzen. Die Analysen stimmen auf ein Dibromür des *p*-Xylalptalids:

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Gefunden	
		I.	II.
C	48.48	48.64	— pCt.
H	3.03	3.22	— »
Br	40.4	—	41.01 »

<sup>1)</sup> Vgl. Gabriel, diese Berichte XVII, 2527.

Der Verbindung kommt also die Formel:



In heissem Alkohol löst sie sich sehr langsam, indem der Alkohol saure Reaction annimmt. In der alkoholischen Lösung wurde Bromwasserstoffsäure nachgewiesen.

#### V. Reduction des *p*-Xylalphtalimidins.

Die doppelten Bindungen im Benzalphtalid und Benzalphtalimidin können auch durch Addition von Wasserstoff gelöst werden. Da S. Gabriel bei der Reduction des Benzalphtalimidins <sup>1)</sup> eine Verbindung von interessantem Verhalten gegenüber wasserentziehenden Mitteln gewonnen hatte, wurden diesbezügliche Versuche auch mit dem homologen *p*-Xylalphtalimidin angestellt.

12 g *p*-Xylalphtalimidin werden mit 6 g rothem Phosphor innig gemischt und in kleinen Portionen in 36 ccm schwach siedender Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° eingetragen, wobei die Masse zu einem braunen Oel zusammenschmilzt. Dann kocht man noch etwa eine Stunde am Luftkühler.

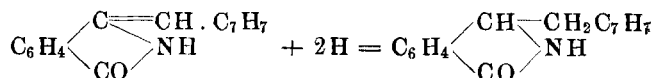
Nach dem Erkalten findet man ein festes, braunes Harz, welches nach dem Dekantiren der Flüssigkeit mit wenig Wasser, dem zur Entfernung des überschüssigen Jods einige Tropfen Natriumbisulfid zugesetzt sind, ausgekocht wird.

Das Harz wird sodann in verdünntem Alkohol oder am besten in sehr viel heissem Wasser gelöst, aus welchem sich beim Erkalten lange, glänzend weisse Nadeln abscheiden, welche bei 149° schmelzen.

Die Analysen stimmen auf einen Körper von der Formel C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO:

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO		Gefunden	
		I.	II.
C	81.01	80.56	— pCt.
H	6.33	6.6	— „
N	5.91	—	6.11 „

welcher also nach folgender Gleichung entstanden:



und *p*-Xylalphtalimidin zu nennen ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1262 und XX, 2863.

Die Verbindung verhält sich gegen wasserentziehende Mittel genau wie das Benzylphtalimidin <sup>1)</sup>. Uebergießt man sie in offener Schale mit etwa der 1½fachen Menge Phosphoroxchlorid, so erhält man unter geringer Erwärmung eine blutrothe Lösung. Man erhitzt dieselbe etwa ½ Stunde auf dem Wasserbade und kocht das nach dem Erkalten abgesehene, bröcklige, grünlich schimmernde Harz wiederholt mit Wasser aus. In Alkohol ist dasselbe mit purpurrother Farbe löslich; nach dem Uebersättigen der alkoholischen Lösung mit Ammoniak wird die Flüssigkeit fast farblos und man erhält einen braunen Niederschlag, welcher aus heissem Benzol in braunrothen Nadeln anschießt.

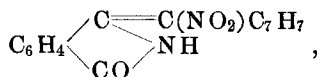
Die Versuche, welche in der Benzylreihe unternommen wurden, um die Constitution dieser als Base gekennzeichneten Verbindung aufzuklären, haben bisher noch kein sicheres Resultat ergeben. Jedenfalls ist die Base, wie Gabriel durch die Analyse nachgewiesen, durch Condensation unter Austritt von Wasser entstanden.

#### VI. Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Xylalptalimidin.

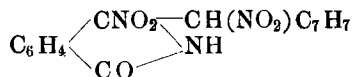
Man löst das *p*-Xylalptalimidin in der drei- bis vierfachen Menge heissem Chloroform und kühlt schnell ab, so dass man einen feinvertheilten Krystallbrei erhält. Durch diesen leitet man einen langsamen Strom von salpetriger Säure, welche aus arseniger Säure und Salpetersäure ( $d = 1.3$ ) entwickelt wird, bis eine dunkelgrüngefärbte, klare Lösung entstanden ist. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein gelbes Harz, welches man aus Eisessig oder viel heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält glänzend gelbe Nadeln von seltener Schönheit, welche bei 227° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	68.57	67.84	68.23	— pCt.
H	4.29	4.38	4.43	— »
N	10.00	—	—	10.36 »

Die Verbindung ist also Nitro-*p*-Xylalptalimidin:



und jedenfalls aus einem intermediär gebildeten Dinitroadditionsproduct



durch Lostrennung von HNO<sub>2</sub> entstanden.

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte XX, 2863.

### VII. Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Xylalphaltalid.

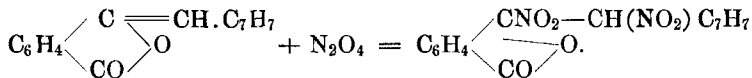
Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Xylalphaltalid bildete sich in erster Reihe das Nitroadditionsproduct; dasselbe konnte nicht ganz rein erhalten werden, da es sich äusserst leicht unter Abgabe von salpetriger Säure zersetzt. Zu seiner Darstellung wurde in folgender Weise verfahren:

Man suspendirte *p*-Xylalphaltalid in der 5fachen Menge Benzol und leitete unter Eiskühlung salpetrige Säure ein, bis sich eine dunkelgrüne Lösung gebildet hatte. Das Benzol wurde bei Zimmerwärme verdunstet und das zurückbleibende, gelbbraune Oel unter ganz gelindem Erwärmen in Eisessig gelöst. Mit wenig Wasser vermischt schied die Lösung nach längerem Stehen ein weisses, undeutlich krystallinisches Pulver aus, welches mit Alkohol ausgewaschen wurde. Schon beim Trocknen im Vacuum färbte es sich schwach gelb.

Die Verbindung begann bei 130° zu sintern und schmolz unter heftiger Zersetzung und Entwicklung von rothbraunen Dämpfen gegen 140°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab Zahlen, welche annähernd auf ein Dinitroadditionsproduct stimmten:

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Gefunden
N    8.54	8.28 pCt.



Die Ausbeute war äusserst gering, im günstigsten Falle 8 bis 10 pCt. der Theorie. Auch durch freiwilliges Verdunstenlassen der Eisessiglösung und durch Verwendung von reinem Stickstoffdioxyd statt der salpetrigen Säure gelang es nicht, ein reineres, besser krystallisirtes Product und bessere Ausbeuten zu erzielen.

### VIII. Darstellung des Nitro-*p*-xylalphaltalids.

Die in vorigem Abschnitt beschriebene Dinitroverbindung zersetzt sich äusserst leicht, besonders in der Wärme unter Abgabe von salpetriger Säure. Um das dabei entstehende Product rein zu erhalten, stellt man am besten das Dinitrür nicht erst rein dar, sondern verfährt in folgender Weise:

Man löst die nach obiger Vorschrift, jedoch ohne Kühlung erhaltene, rohe Dinitroverbindung in heissem Alkohol und kocht etwa 1/2 Stunde am Rückflusskühler. Aus der anfänglich klaren, gelbbraunen Lösung scheiden sich dabei nach einiger Zeit, unter Entwicklung von Aethylnitrit, schon in der Hitze schöne, gelbe Nadeln ab. Beim Abkühlen

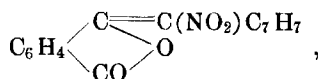


erstarret die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Nach dem Trocknen, welches bei 100° geschehen kann, schmilzt die Verbindung jedoch noch äussert unscharf; sie beginnt bei etwa 130° zu sintern und schmilzt erst bei etwa 195° unter heftiger Gasentwicklung. Selbst durch mehrfaches Umkrystallisiren verändert sich der Schmelzpunkt nur wenig. Behufs weiterer Reinigung wird sie mit wenig Chloroform oder am besten mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, wobei die Verunreinigungen in Lösung gehen, während ein bei 205—207° schmelzendes Product zurückbleibt.

Der Körper hat, wie die Analyse beweist, die Zusammensetzung  $C_{16}H_{11}NO_4$ .

Ber. für $C_{16}H_{11}NO_4$		Gefunden	
		I.	II.
C	68.33	68.4	— pCt.
H	3.92	4.23	— »
N	4.98	—	5.3 »

und wird Nitro-*p*-xylalphaltalid,

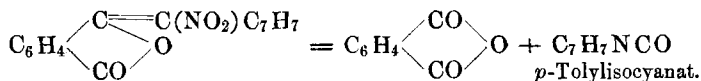


genannt. Er ist in Alkohol, Aether, Ligroin und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, leichter in Chloroform und Benzol.

Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle an ungereinigtem Product etwa 60 pCt., an gereinigtem 35—40 pCt. der Theorie.

#### IX. Spaltungsproducte des Nitro-*p*-xylalphaltalids.

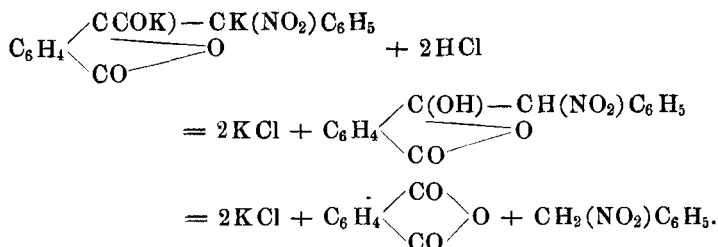
a) Beim Erhitzen des Nitro-*p*-xylalphaltalids tritt, wie schon vorher angegeben, eine sehr heftige Zersetzung ein. Es destillirt ein Oel ab, welches sich durch seinen eigenthümlichen, unangenehm stechenden Geruch als ein Isocyanat kundgiebt. Im Rückstand kann Phtalsäureanhydrid durch die Fluoresceinprobe nachgewiesen werden. Die Reaction ist also, wie es auch nach dem Verhalten des isomeren Nitro-*m*-xylalphaltalids und der entsprechenden Benzalverbindung zu erwarten stand, folgender Gleichung gemäss verlaufen:



b) Durch Kochen mit Kalilauge. Nitrobenzalphaltalid wird nach Gabriel<sup>1)</sup> durch Kalilauge in Lösung übergeführt, aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1254.

welcher das Kalisalz der Nitroverbindung dargestellt werden konnte. Dasselbe zerfiel beim Versetzen der Lösung mit Salzsäure in Phtalsäureanhydrid und Phenylnitromethan nach folgenden Gleichungen:



Ebenso löst sich nach Heilmann<sup>1)</sup> das Nitro-*m*-xylalphtalid beim Kochen mit Kalilauge; in diesem Falle gelang zwar nicht die Reindarstellung des Kalisalzes, jedoch wurden auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung desselben die erwarteten Zersetzungsproducte, Phtalsäureanhydrid und *m*-Tolylnitromethan, erhalten.

Als ich Nitro-*p*-xylalphtalid mit Kalilauge kochte, entstand überhaupt keine Lösung, sondern sofort ein braunrother Niederschlag, welcher sich durch Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaction bedeutend vermehrte; mit Wasserdämpfen verflüchtigte sich ein gelbes Oel, welches mit Aether ausgeschüttelt wurde. Der Geruch desselben erinnerte an Phenylnitromethan; auch gab es, wie letzteres, die Liebermann'sche Reaction auf Nitrosokörper. Leider konnte aber wegen der geringen Menge und schwierigen Reinigung der Verbindung nicht genug Material zur Analyse erhalten werden.

Im Rückstand blieb nach dem Abblasen des Oeles und Abfiltriren der Flüssigkeit ein schmutzigweisser Niederschlag, in welchem durch die Fluoresceïnreaction Phtalsäureanhydrid nachgewiesen wurde.

Die Bildungsweise und das Verhalten des Oeles sprechen daher dafür, dass das Nitro-*p*-xylalphtalid sich in der erwarteten Weise umgesetzt hat, und dass ich *p*-Tolylnitromethan in Händen hatte.

Das Nitro-*p*-xylalphtalid bildet das Ausgangsmaterial für die nachfolgende Synthese des *p*-Tolylisochinolins, welche sich in vier Phasen vollzieht.

#### X. Synthese des *p*-Tolylisochinolins.

##### 1. Verhalten des Nitro-*p*-xylalphtalids bei der Reduction.

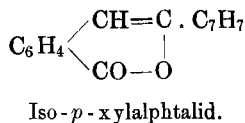
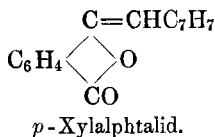
Die mit rothem Phosphor fein verriebene Nitroverbindung wird in kleinen Portionen in siedende Jodwasserstoffsäure eingetragen, wobei dieselben Bedingungen wie bei der Reduction des *p*-Xylalphtalimidins (s. oben) innegehalten werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3165.

Unter sehr heftiger Reaction färbt sich die Masse tiefbraun und schwimmt als Oel auf der Flüssigkeit. Nach etwa einstündigem Erhitzen am Luftkühlrohr scheidet sich aus der erkalteten Flüssigkeit ein dunkles Harz ab, welches mit Wasser und einigen Tropfen Natriumbisulfit zur Entfärbung ausgekocht wird. Darauf löst man es in Alkohol und filtrirt von dem ungelösten Phosphor ab. Wenn die Flüssigkeit noch durch Spuren von Jod braun gefärbt ist, wird zuvor bis zur Entfärbung schweflige Säure eingeleitet. Aus der eingedampften, alkoholischen Lösung scheiden sich meist noch etwas bräunlich gefärbte, säulenförmige Krystalle ab, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein weiss erscheinen. Sie zeigen den Schmelzpunkt 116°. Der Analyse zufolge liegt eine Verbindung von der Formel  $C_{16}H_{12}O_2$  vor:

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2$ .	Gefunden
C	81.35	81.27 pCt.
H	5.08	5.17 »

Dieselbe ist also dem *p*-Xylalpthalid isomer und möge daher Iso-*p*-xylalpthalid genannt werden. Es kommt ihr, wie einerseits aus den Beobachtungen am Benzalpthalid und *m*-Xylalpthalid, andererseits aus den weiterhin beschriebenen Umsetzungen hervorgeht, im Gegensatz zum *p*-Xylalpthalid, folgende Constitution zu:



## 2. Iso-*p*-xylalpthalimidin.

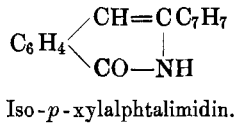
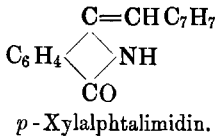
Wie im *p*-Xylalpthalid kann auch im Iso-*p*-xylalpthalid das beiderseits an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatom sehr leicht durch den Imidrest ersetzt werden.

Es bildet sich in diesem Falle direct das Imid bei etwa 4 stündigem Erhitzen von Iso-*p*-xylalpthalid mit etwa der 5 fachen Menge alkoholischem Ammoniak auf 100°. Beim langsamen Erkalten scheiden sich im Rohr schöne, weisse, oft bis 1 cm lange, auf beiden Seiten zugespitzte Säulen ab. Nach dem Umkrystallisiren aus sehr viel heissem Alkohol schmelzen dieselben bei 226—228°.

Die Analysen weisen auf einen Körper von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{13}NO$  hin:

	Ber. für $C_{16}H_{13}NO$	Gefunden	
		I.	II.
C	81.70	81.39	— pCt.
H	5.53	5.67	— »
N	5.96	—	6.25 »

Derselbe ist also dem sich vom *p*-Xylalphaltalid ableitenden *p*-Xylalphaltalimidin isomer:

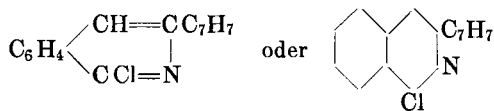


### 3. ( $\alpha$ )-Chlor-( $\beta$ )-*p*-Tolyloisochinolin.

Iso-*p*-xylalphaltalimidin wird mit der doppelten Menge Phosphoroxchlorid eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die klare, gelbe Lösung des gebildeten Chlorkörpers in überschüssigem Phosphoroxchlorid wird nach dem Erkalten vorsichtig mit Alkohol versetzt. Es scheidet sich dabei nach der Zerstörung des Phosphoroxchlorides eine weisse, krystallinische Masse ab, welche durch weiteres Hinzufügen von Alkohol und gelindes Erwärmen gelöst wird. Darauf wird bis zur beginnenden Trübung Wasser zugeetzt. Nach dem Erkalten krystallisiren glänzende, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 70—71°, welche sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Alkohol lösen. Die Analysen:

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NCl}$	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	
C 75.74	76.35	75.41	—	—	pCt.
H 4.73	5.07	4.96	—	—	»
N 5.52	—	—	5.43	—	»
Cl 14.00	—	—	—	13.77	»

bestätigen die Bildung des ( $\alpha$ )-Chlor-( $\beta$ )-*p*-tolyloisochinolins,



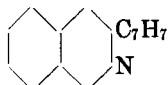
### 4. ( $\beta$ )-*p*-Tolyloisochinolin.

6 Theile des ( $\alpha$ )-Chlor-( $\beta$ )-*p*-tolyloisochinolins wurden mit 1 Theil rothem Phosphor innig gemengt und mit 24 Theilen Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° 3 Stunden auf 170—180° erhitzt. Das Rohr zeigt, erkaltet, keinen Druck. Der Inhalt wird mit viel Wasser unter Zusatz von etwas Natriumbisulfit gekocht und von dem ungelösten Phosphor heiss abfiltrirt. Aus der klaren, gelben Lösung scheiden sich nach dem Eindampfen sehr schöne, lange, schwefelgelbe Nadeln ab, welche nochmals aus Wasser umkrystallisirt werden. Diese bilden das Jodhydrat der Base. Um die freie Base zu er-

halten, löst man es wieder in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und übersättigt mit Kalilauge. Es fällt ein weisses Oel aus, welches beim Abkühlen und Umrühren sofort fest wird. Durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig Ligroin erhält man schöne, glänzende, weisse Nadeln, welche bei 78° schmelzen, halogenfrei sind und basische Eigenschaften besitzen.

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N		Gefunden		
		I.	II.	
C	87.67	87.23	—	pCt.
H	5.94	6.39	—	»
N	6.39	—	6.36	»

Die Verbindung ist mithin als ( $\beta$ )-*p*-Tolylicchinolin,



zu bezeichnen. Sie ist in allen üblichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich und verflüchtigt sich nur sehr langsam mit Wasserdämpfen.

Von Salzen ist bereits das in Wasser sehr schwer, leicht in heissem Alkohol lösliche Jodhydrat erwähnt. Aehnlich verhalten sich das Chlor- und Bromhydrat, welche aus heissem Wasser in derben, weissen Säulen anschliessen. Das Chromat wurde in röthlichen, das Pikrat in gelben, das Platinsalz endlich in gelbbraunen, feinverästelten, nadel-förmigen Krystallen erhalten. Eine Platinbestimmung des letzteren ergab:

Ber. für C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt		Gefunden	
Pt	23.18	22.75	pCt.

#### 634. S. Ganelin und St. v. Kostanecki: Zur Constitution der Orthooxyazofarbstoffe.

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Constitution der Orthooxyazokörper ist schon mehrmals Gegenstand von Discussionen gewesen, und es sind verschiedene Mittel zu ihrer Erforschung angewendet worden.

Da es sich hier um die Frage handelt, ob diese Verbindungen ein Hydroxyl enthalten, oder ob sie als Hydrazone aufzufassen sind, so erschien es uns möglich, durch die bei dem Studium der beizenziehenden Farbstoffe gewonnenen Hilfsmittel die Anwesenheit entweder eines Hydroxyls oder eines Chinonsauerstoffatoms in diesen Körpern nachzuweisen.