

Bandes die Seitenzahl 1200 etwa erreicht oder soeben überschritten wird, jedes Mal ein Titelblatt beizugeben; natürlich kann diese Bestimmung bei dem letzten Bande des Jahrganges nicht streng zur Ausführung gebracht werden. Die einzelnen Bände eines Jahrganges sind in Zukunft mit römischen Ziffern I, II, III, IV und der Referatenband mit R. zu bezeichnen. Auf den Titelblättern sind die Sitzungs-Protocolle nebst den zugehörigen Seitenzahlen anzugeben, damit auch nach dem Binden der Anfang eines jeden Heftes sich leicht ersehen lässt.

6. In den Berichten soll an hervorragender Stelle nochmals auf den Aufruf zur Errichtung eines Denkmals für Eilhard Mitscherlich aufmerksam gemacht werden.

7. Es wird eine aus den Herren: E. Fischer, C. A. Martius, F. Tiemann und O. N. Witt bestehende Commission erwählt, welche Vorschläge für eine geeignete Vertretung der Gesellschaft bei der aus Anlass der Chicagoer Weltausstellung vom Königl. Cultus-Ministerium geplanten, wissenschaftlichen Special-Ausstellung zu machen hat.

8. Um für eine gedeihliche und stetige Förderung der Angelegenheit des Hofmann-Hauses zu sorgen, beschliesst der Vorstand, auf 5 Jahre eine Commission zu ernennen, deren einzelne Mitglieder später mitgetheilt werden sollen und welche zu ergänzen, der Vorstand sich vorbehält.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

530. S. Gabriel und Albert Neumann: Neue Synthese von Isochinolinderivaten.

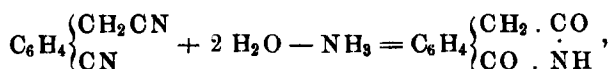
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laboratorium No. DCCCC.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 24. October.)

Das *o*-Cyanbenzylcyanid (*o*-Homophthalonitril), welches das Ausgangsmaterial für die vorliegende Untersuchung bildet, ist bereits früher für die Synthese von Isochinolin resp. dessen Derivaten verwendet worden.

Aus dem genannten Cyanid entsteht nämlich durch Einwirkung von Säuren ¹⁾ Homophthalimid:

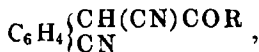
¹⁾ Gabriel, diese Berichte XX, 2502.



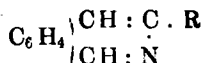
welch' letzteres durch Phosphoroxychlorid in Dichlorisochinolin und dann weiter durch Reduction in Chlorisochinolin und Isochinolin¹⁾ selber übergeht.

Da sich nun ferner im *o*-Cyanbenzylcyanid ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Alkyl ersetzen liess und die hierbei erhaltenen α -Alkylhomo-*o*-phtalonitrile, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHR} \cdot \text{CN}$, analog dem Homophtalonitril selber durch Säuren in α -Alkylhomophtalimide übergangen, so konnten letztere zur Darstellung chlorirter Derivate von Alkylisochinolin verwerthet werden²⁾, in welchen das Alkyl die Stellung 4 einnimmt³⁾.

Die im Folgenden beschriebene Synthese⁴⁾ von Isochinolinderivaten beruht auf der Beobachtung, dass man für den Wasserstoff der Methylengruppe des *o*-Cyanbenzylcyanids organische Säurereste $\cdot\text{COR}$ einführen kann; hierbei entstehen (allerdings nur intermediär) Verbindungen:



welche dann weitere Umbildungen erfahren und sich schliesslich in 3-Alkylisochinoline:

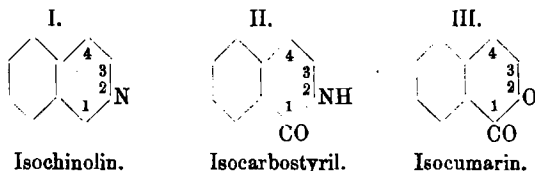


überführen lassen.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XIX, 1653, 2354.

²⁾ Gabriel, diese Berichte XX, 2499; Eichelbaum, diese Berichte XXI, 2679.

³⁾ Die Stellung der Substituenten im Isochinolin wird, wie dies bereits früher (diese Berichte XVIII, 3478, XIX, 2354) geschehen, durch Zahlen im Sinne des Schemas I angegeben; im Isocarbostyryl (II) und Isocumarin (III) (Bamberger, diese Berichte XXV, 1146), sollen die Ziffern die entsprechenden Stellen beibehalten; man hat also:



Das früher (diese Berichte XVIII, 2445, 3470; XIX 830, 2358; XXIII, 3166; XXIV, 3973) beschriebene Isobenzal-[xylal]-phtalid ist also 3-Phenyl-[Tolyl]-isocumarin, das Isobenzal-[xylal]-phtalimidin ist 3-Phenyl-[Tolyl]-isocarbostyryl.

⁴⁾ Von den Farbwerken in Höchst am 7. 9. 92 zum D. R.-P. angemeldet.

I. *o*-Cyanbenzylcyanid und Essigsäureanhydrid.

Ein Gemisch von 20 g *o*-Cyanbenzylcyanid, 10 g trockenem Natriumacetat und 80 ccm Essigsäureanhydrid wird 2 Stunden lang im Oelbade am Rückflusskühler gekocht und dann unter Umrühren in etwa $\frac{1}{2}$ l kaltes Wasser gegossen. Dabei scheiden sich gelb bis bräunlich gefärbte krystallinische Brocken aus, welche man abfiltrirt und absaugt. Alsdann wird das Product mit kaltem Alkohol angerührt, auf ein Filter geworfen und so lange mit kleinen Mengen Alkohols ausgewaschen, bis letzterer farblos abläuft. Die auf dem Filter verbliebene Masse (20 g) vom Schmp. 135—136° ist weiss, krystallinisch und für die später beschriebenen Umsetzungen hinreichend rein. Für die Analyse wurde sie aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sie in zarten, glänzenden Nadelchen vom Schmp. 137—138° anschoss.

Den Verbrennungen zufolge ist der neue Körper:

Diacetyl-*o*-cyanbenzylcyanid, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \cdot \text{CN}$.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$: C = 69.02 H = 4.42 N = 12.40 pCt.

Gefunden: C = 69.05 H = 4.61 N = 12.71 »

1. Verhalten des Diacetylproductes gegen Salzsäure.

Wenn man 2 g Diacetylverbindung mit 8 ccm 75 procentiger Essigsäure, die mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, 3 Stunden lang auf 180° erhitzt, so scheidet sich aus der erkalteten, röthlichen Lösung reichlich Salmiak ab und entweicht beim Oeffnen des Rohres Kohlensäure. Wasserzusatz ruft eine Emulsion hervor, welche zu Krystallen erstarrt.

Zur Reinigung der letzteren leitet man Wasserdampf durch das Reactionsproduct, wobei die neue Verbindung sich verflüchtigt und zum Theil bereits im Kühler, zum Theil aus dem Destillate auskrystallisirt. Der Rest wird dem Destillat durch Aether entzogen. Die flüchtige Verbindung bildet glänzende Nadelchen, schmilzt bei 73—74°, löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, wenig in kaltem Wasser und besitzt einen an Phtalid erinnernden Geruch; sie hat der Analyse zufolge die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$: C = 75.00 H = 5.00 pCt.

Gefunden: C = 75.05 H = 5.14 »

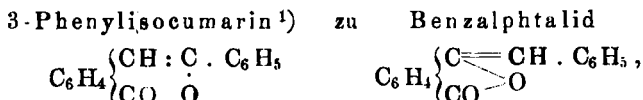
Der Körper zeigt das Verhalten eines Lactons; er löst sich nicht in Ammoniak, dagegen wird er durch Alkalien und zwar erst beim Kocheu in Lösung übergeführt unter Bildung einer ausgesprochenen Säure, welche durch Zusatz von Salzsäure in Nadelchen vom Schmelzpunkt 118° ausfällt und sich leicht in Ammoniak löst; sie soll später weiter untersucht werden.

Mit dem neuen Lacton ist isomer, aber nicht identisch, das Aethylidenphtalid ¹⁾ vom Schmelzpunkt 67—69°, welches durch Alkali

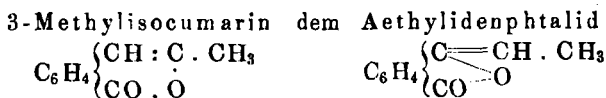
¹⁾ Roser, diese Berichte XVIII, 3118; Gabriel, diese Berichte XIX, 838.

in die bei 91—92° schmelzende Propiophenon-*o*-carbonsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, übergeht.

Im Hinblick auf die Constitution des Diacetylcyanbenzyleyanids, aus welchem das neue Lacton hervorgegangen war, lag die Vermuthung nahe, dass letzteres zum Aethylidenphtalid in derselben Beziehung stände wie

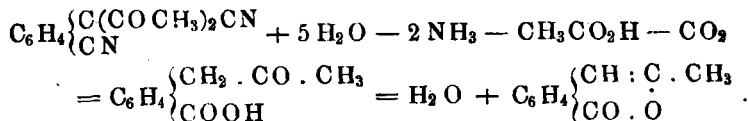


und dass also die neue Verbindung als



an die Seite zu stellen wäre.

Die Entstehung des 3-Methylisocumarins findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung:



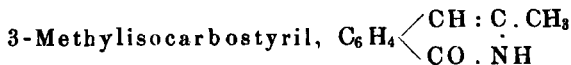
Für diese Auffassung spricht die Natur des Productes, welches durch Einwirkung von Ammoniak aus dem neuen Lacton hervorgeht.

Wird nämlich letzteres mit etwa 10 Theilen alkoholischen Ammoniaks 8 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt, so erstarrt die klare Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Die neue Verbindung schießt aus siedendem Alkohol in rechtwinkligen Säulen oder Blättchen an, schmilzt bei 211° und ist wie die Analysen zeigen:

$$\text{Ber. für } \text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}: \quad \text{C} = 75.48 \quad \text{H} = 5.66 \quad \text{N} = 8.80 \text{ pCt.}$$

$$\text{Gefunden: } \quad \text{C} = 75.86 \quad \text{H} = 5.76 \quad \text{N} = 8.91 \quad \text{»}$$

aus dem Lacton dadurch entstanden, dass ein Atom Sauerstoff durch die Imidgruppe ersetzt worden ist. Der Process ist also analog verlaufen wie bei dem Isobenzalphtalid (Phenylisocumarin), welches unter den gleichen Bedingungen Isobenzalphtalimidin (Phenylisocarbostyryl) geliefert hatte. Die neue stickstoffhaltige Verbindung dürfte daher als



aufgefasst werden. Mit dieser Auffassung stimmen die weiter unten mitgetheilten Umsetzungen durchaus überein.

1) = Isobenzalphtalid.

Die Umwandlung des Methylisocumarins in das Methylisocarbostyryl vollzieht sich quantitativ, dagegen ist die Ausbeute an ersterem nur wenig befriedigend.

Es war daher für die Weiterführung dieser Arbeit von grossem Werthe, dass eine ergiebiger Darstellung des Imids aufgefunden wurde; sie ist in folgendem Abschnitte beschrieben.

2. Verhalten des Diacetylproductes gegen Alkali.

Beim Erwärmen von 10 g Diacetyl-*o*-cyanbenzylcyanid mit 100 ccm Wasser und etwa 30 ccm 10procentiger Natronlauge entsteht nach wenigen Minuten eine klare, gelbe Lösung; sie würde durch Zusatz grösserer Mengen Alkali zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Brei eines Alkalisalzes erstarren. Die Lösung wird noch heiss in siedende, verdünnte Salzsäure eingegossen, wobei sich ein schnee-weisser, feinpulveriger Niederschlag abscheidet; nach dem Auswaschen und Trocknen stellt er eine kreideähnliche Masse dar, löst sich wenig resp. nicht in den üblichen Lösungsmitteln und lässt sich aus einer grossen Menge siedenden Eisessigs in mikroskopischen Nadelchen erhalten.

Letztere schmelzen noch nicht bei 310°, lösen sich nicht in Ammoniak, wohl aber in kochenden fixen Alkalien mit gelber Farbe und haben die Formel $C_{11}H_8N_2O$:

Ber. für $C_{11}H_8N_2O$: C = 71.74 H = 4.35 N = 15.22 pCt.

Gefunden: C = 71.29 H = 4.71 N = 15.22 »

Die Verbindung ist also aus dem Diacetylproduct gemäss der Gleichung

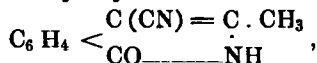


d. h. durch Austritt einer Acetylgruppe entstanden.

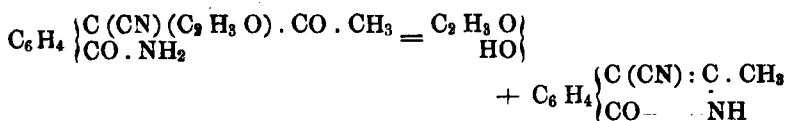
Es lag nahe, die neue Verbindung als Monacetyl-*o*-cyanbenzylcyanid, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5O)CN$, aufzufassen; ihre sauren Eigenschaften würden nicht überraschen, da der Methinwasserstoff der Seitenkette in Folge der Nachbarschaft der drei Complexe: Acetyl, Cyan und Phenyl gegen Metalle austauschbar sein könnte.

Allein die folgende Untersuchung lehrt, dass das durch Metall ersetzbare Wasserstoffatom nicht an Kohlenstoff sondern an Stickstoff haftet; der Körper ist mithin ein Imid und zwar

3, 4-Methylcyanisocarbostyryl,

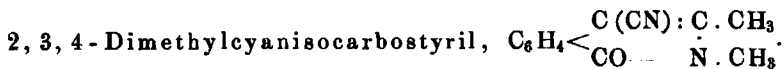


dessen Bildung leicht zu verstehen ist, wenn man annimmt, dass durch das Alkali die *o*-Cyangruppe des Diacetylproductes unter Wasseraufnahme zu $-CO \cdot NH_2$ geworden ist und alsdann wie folgt reagirt hat:



a) *Methylierung des Methylcyanisocarbostyrils.*

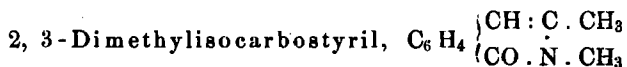
1.8 g des Imids $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$, werden mit 20 cc Alkohol, 6 cc Wasser und 6 cc 1.7fach normalem alkoholischem Kali bis zur Lösung durchgeschüttelt, dann mit 3 g Jodmethyl versetzt und $\frac{1}{4}$ Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Die nunmehr neutral gewordene Lösung engt man ein, worauf sie beim Erkalten zu einem Brei feiner Nadeln erstarrt. Dieselben krystallisiren aus Alkohol, schmelzen bei $182-183^\circ$ und sind das erwartete



Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$: C = 72.73 H = 5.05 N = 14.13 pCt.
 Gefunden: C = 72.91 H = 5.20 N = 14.37 »

Zum Nachweise, dass das neu eingetretene Methyl am Stickstoff haften (also nicht etwa ein methyliertes Monacetylbenzylcyanid $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{CN}$ vorliege), war eine Spaltung mit Salzsäure vorzunehmen und zwar bei sehr hoher Temperatur, da nach den vorliegenden Erfahrungen die in Rede stehenden Imide sehr beständig sind: unter diesen Umständen wird aber gleichzeitig die Cyangruppe als Kohlensäure austreten und somit den ohnehin starken Druck im Digestionsrohr beträchtlich erhöhen. Demnach erschien es angebracht, zuvor das Cyan abzuspalten; dies gelingt leicht wie folgt.

5 g Dimethylcyanisocarbostyril werden mit einem Gemisch von 25 ccm Wasser und 50 ccm Vitriolöl eine Stunde lang am Rückflusskühler in gelindem Kochen erhalten, wobei Kohlensäure entweicht. Dann giesst man die klare Lösung in etwa 500 ccm Wasser und lässt die trübe Flüssigkeit über Nacht stehen. Im Verlauf dieser Zeit hat sich ein graues Krystallpulver abgesetzt; weitere Mengen derselben Substanz können der abfiltrirten Flüssigkeit durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Der neue Körper löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln und scheidet sich aus seiner Lösung in viel siedendem Wasser, welche man mit Thierkohle entfärbt hat, zunächst als Emulsion ab, um allmählich in glasglänzende, farblose Säulen und Täfelchen vom Schmelzpunkt 103° überzugehen. Sie bestehen aus

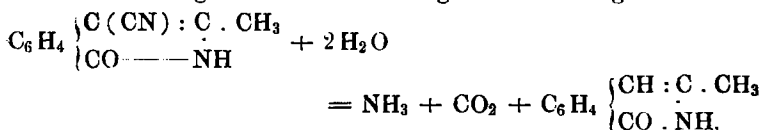


Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$: C = 76.32 H = 6.26 N = 8.09 pCt.
 Gefunden: C = 76.21 H = 6.52 N = 8.43 »

Zur weiteren Spaltung wurde die Substanz mit der 12fachen Menge Salzsäure zunächst 4 Stunden lang auf 200°, und als sie bei dieser Temperatur im Wesentlichen unangegriffen geblieben war, 6 Stunden bis auf 230° erhitzt. Das Rohr enthielt nun ein schwarzes Harz und öffnete sich ohne Druck. Der gesammte Rohrinhalt wurde mit Dampf destillirt, wobei ein völlig klares, nach Phtalid riechendes Destillat überging, welchem mit Aether geringe Mengen des bei 73 — 74° schmelzenden 3-Methylisocumarins entzogen werden konnten. Aus der im Kolben verbliebenen, sauren Lösung liess sich nach dem Uebersättigen mit Alkali Methylamin abtreiben, welches an den charakteristischen sechseckigen Blättchen seines Chloroplatinates und durch eine Analyse des letzteren erkannt wurde.

Durch die Bildung von Methylamin neben 3-Methylisocumarin ist nun bewiesen, dass die neu eingeführte Methylgruppe am Stickstoff haftet, und dass somit die aus dem Diacetylproduct mittels Alkali erhaltene Verbindung $C_{11}H_8N_2O$ als 3,4-Methylcyanisocarbostyryl aufzufassen ist.

b) *Das Verhalten des Methylcyanisocarbostyryls gegen Schwefelsäure* entspricht demjenigen des Dimethylcyanisocarbostyryls. Werden nämlich 8 g Methylcyanisocarbostyryl (Schmelzpunkt über 310°) mit einem Gemisch von 40 ccm Wasser und 80 ccm Vitriolöl am Rückflusskühler gelinde gekocht, so entweicht Kohlensäure. Nach einstündigem Kochen giesst man die klare Lösung in etwa ½ Liter Wasser und filtrirt nach mehrstündigem Stehenlassen das ausgefallene, sandige Krystallpulver (4.9 g) ab; es ist identisch mit dem oben beschriebenen 3-Methylisocarbostyryl vom Schmelzpunkt 211°, mithin im vorliegenden Falle nach folgender Gleichung entstanden:



3. 3-Methylisocarbostyryl und Phosphoroxychlorid

wirken mit grosser Leichtigkeit und zwar in derselben Weise auf einander ein, wie dies beim Isobenzalptalimidin (3-Phenylisocarbostyryl) der Fall ist.

Man kocht 5 g Methylisocarbostyryl mit 15 ccm Phosphoroxychlorid 10 Minuten am Rückflusskühler, wobei Salzsäure entweicht, giesst die klare Lösung allmählich in kaltes Wasser, übersättigt die entstandene Lösung stark mit Alkali, wobei sie sich milchig trübt, und treibt Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so lange als Oeltröpfchen im Destillat erscheinen. Dann wird das Destillat mit Eiswasser gekühlt, wodurch das übergegangene Oel zu einem strahlig krystalinischen farblosen Kuchen (4.1 g) erstarrt. Der neue Körper schmilzt

bei 35—36°, siedet bei 280—281° unter 757 mm Druck, löst sich in Säuren, besitzt einen angenehmen Blumengeruch und besteht aus

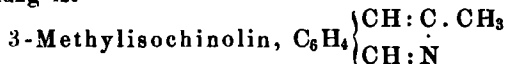


Ber. für $C_{10}H_8NCl$: Cl = 20.00 pCt. Gefunden: Cl = 19.86 pCt.

4. Reduction des Chlormethylisochinolins.

Wenn die chlorirte Base (2 g) mit rothem Phosphor (1 g) und Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° (12 ccm) selbst längere Zeit hindurch gekocht wird, so entsteht keine völlig halogenfreie Base: leitet man nämlich durch das Gemisch, nachdem es mit Alkali übersättigt ist, Wasserdampf, so geht anfangs ein öliges Gemisch von Chlormethylisochinolin und Methylisochinolin über, später setzen sich im Kühlrohr und im Destillat farblose Blättchen ab, welche aus Ligroin in langen, flachen Nadeln anschießen, bei 96° schmelzen, Jod (kein Chlor) enthalten und anscheinend aus 1,3-Jodmethylisochinolin bestehen.

Man gewinnt dagegen eine halogenfreie Base, wenn man das oben erwähnte Gemisch von Chlormethylisochinolin, rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure im Rohr 3 Stunden lang auf 170—180° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit Wasser verdünnt, vom Phosphor abfiltrirt, das Filtrat mit Kali übersättigt und mit Aether ausgezogen. Letzterer hinterläßt beim Verdunsten eine farblose Krystallmasse (1.2 g), welche bei 68° schmilzt, bei 246° unter 761 mm Druck siedet, sich mit Dampf abblasen lässt und intensiven Chinolingeruch besitzt. Die Verbindung ist



Ber. für $C_{10}H_9N$: C = 83.93 H = 6.29 N = 9.79 pCt.

Gefunden: C = 83.97 H = 6.49 N = 10.24 »

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid ein Chloroplatinat, $(C_{10}H_9N)_2H_2PtCl_6 + H_2O$, welches aus heissem Wasser in orangefelben Nadeln anschießt, um 190° zu sintern beginnt und gegen 195° unter Schäumen schmilzt:

Ber. für $C_{20}H_{20}N_2PtCl_6 + H_2O$: $H_2O = 2.52$ Pt = 27.20 — pCt.

Gefunden: $H_2O = 2.62$ Pt = 27.16 27.34 »

Das Chromat der Base fällt aus stark salzsaurer Lösung zunächst als gelbes Oel aus und erstarrt allmählich zu gelben Nadeln.

Das Pikrat bildet einen feinnadeligen, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag, der über 180° zu sintern beginnt und bei 197—198° schmilzt.

5. Reduction des 3-Methylisocarbostryls.

Die im Vorangehenden beschriebene Ueberführung des Methylisocarbostryls in Methylisochinolin verläuft in ihren beiden Phasen:

Darstellung des Chlormethylisochinolins und Reduction desselben, zwar recht befriedigend, hat aber die Unbequemlichkeit, dass man Digestionsröhren anwenden muss. Wir haben deshalb versucht, die Reduction des Methylisocarbostyrils zu Methylisochinolin auf demselben Wege vorzunehmen, welchen E. Bamberger ¹⁾ und Th. Zincke ²⁾ zur Verwandlung des Isocarbostyrils in Isochinolin betreten haben.

Zu dem Ende wurden 2 g Methylisocarbostyril mit 30 g Zinkstaub gemengt, in ein Rohr geschüttet, eine Schicht Zinkstaub vorgelegt und nun das Gemenge im Wasserstoffstrom auf Dunkelrothgluth erhitzt; es destillirten 1.1 g eines braunen Oeles, welches in der Vorlage krystallinisch erstarrte und bei der Destillation aus einem Kölbchen fast völlig bei 246° überging. Das Product erstarrte zu einer farblosen, krystallinischen Masse und erwies sich als das erwartete 3-Methylisochinolin. Die Ausbeute an reiner Base betrug etwa 50 Ct. der Theorie und dürfte sich durch geeignete Bemessung der Temperatur während der Zinkstaubdestillation noch verbessern lassen.

II. *o*-Cyanbenzylcyanid und Benzoylchlorid.

v. Pechmann ³⁾ hat gezeigt, dass man im Acetessigester Säureradicale direct an Kohlenstoff zu ketten vermag, wenn man den Ester in alkalischer Lösung mit einem Säurechlorid oder Säureanhydrid behandelt. Wir haben versucht, *o*-Cyanbenzylcyanid auf dem angedeuteten Wege zu benzoyliren.

Die Reaction vollzieht sich mit überraschender Leichtigkeit, doch erleidet das unzweifelhaft in erster Linie entstandene Benzoylproduct sofort eine weitere Veränderung.

Der Versuch verlief folgendermaassen:

3 g *o*-Cyanbenzylcyanid werden mit 4 g Benzoylchlorid in einem $\frac{1}{4}$ Literkolben auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen, die flüssige Masse durch Schwenken auf die Wandungen des Kolbens vertheilt und, noch lauwarm, mit 60 ccm 10procentiger Natronlauge unter zeitweiliger schwacher Kühlung tüchtig durchgeschüttelt. Dabei entsteht nach wenigen Minuten eine gelbe Lösung, welche man von geringen Mengen ungelöster Substanz abfiltrirt und heiss mit Salzsäure übersättigt.

Es scheidet sich eine citronengelbe, pulvrige Fällung ab, welche man sammt der Flüssigkeit einige Minuten lang aufkocht, abfiltrirt und durch Waschen mit Ammoniak von anhaftender Benzoësäure befreit. Die neue Verbindung löst sich nur wenig in heissem Alkohol und scheidet sich aus ihrer Lösung in siedendem Eisessig als citronen-

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1146.

²⁾ Ebend. 1493.

³⁾ Diese Berichte XXV, 1040.

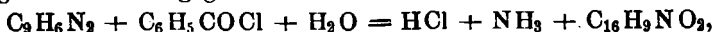
gelbes, mikrokristallinisches Pulver ab, welches bei 204 — 205° schmilzt.

Die Analyse ergab:

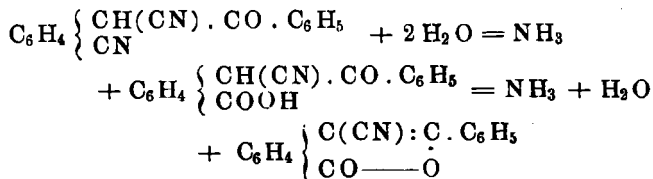
Ber. f. $C_{16}H_9NO_2$: C = 77.73 H = 3.64 N = 5.67 pCt.

Gefunden: C = 77.96 77.20 H = 4.09 3.78 N = 6.01 »

Die Substanz hat sich mithin aus dem Cyanbenzylcyanid nach folgender Gleichung gebildet:



Es ist also eine der Cyangruppen zur Carboxylgruppe verseift worden, und dann hat sich Wasser abgespalten, offenbar unter Bildung eines Lactons, denn der neue Körper löst sich nicht in Ammoniak und kaltem Alkali, wohl aber beim Erwärmen in fixen Alkalien auf. Aus dieser Lösung wird er durch Säure wieder abgeschieden. Der Vorgang wird durch folgende Formeln verdeutlicht, von denen die erstere das zweifellos zunächst entstandene Benzoylproduct repräsentirt:



Der letzten Formel zufolge ist demnach die gelbe Substanz als 3,4-Phenylcyanisocumarin

zu bezeichnen, denn sie erscheint als Cyanderivat des vor einigen Jahren¹⁾ dargestellten Isobenzalptalids (3-Phenylisocumarin).

Es lässt sich leicht nachweisen, dass der gelbe Körper in naher Beziehung zum Isobenzalptalid steht.

Erhitzt man ihn nämlich mit der 7—8 fachen Menge 75 procentiger Essigsäure, welche mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, im Rohr 2—3 Stunden lang auf 180°, so stellt der Rohrinhalt eine von Salmiakkrystallen durchsetzte Flüssigkeit dar. Beim Oeffnen des Rohres entweicht reichlich Kohlensäure; auf Zusatz von Wasser entsteht eine Emulsion, welche bald zu Krystallen erstarrt. Letztere lassen sich durch Umkrystallisiren aus einer geringen Menge heissen Alkohols unter Zusatz von Thierkohle in farblosen Nadeln vom Schmp. 91—92° erhalten, deren Analyse ergab:

Ber. für $C_{15}H_{10}O_2$: C = 81.08 H = 4.50 pCt.

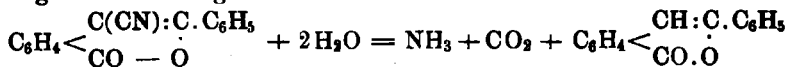
Gefunden: C = 81.14 H = 4.54 »

Das Spaltungsproduct ist also nach Analyse und Schmelzpunkt Isobenzalptalid (3-Phenylisocumarin). Um jeden Zweifel zu heben, wurde es durch Auflösen in heisser Kalilauge und Fällen mit Salzsäure in β -Desoxybenzoincarbonsäure, $CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$,

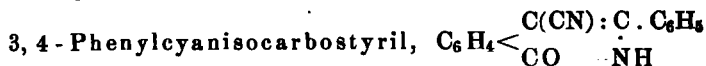
¹⁾ Gabriel, diese Berichte XVIII, 2445, 3470.

vom Schmp. 162—163^o und ferner durch siebenstündige Digestion mit alkoholischem Ammoniak bei 100^o in Isobenzalptalimidin (3-Phenylisocarbostyryl), $C_6H_4 \begin{matrix} CH:C \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \\ CO \cdot NH \end{matrix}$ vom Schmp. 198—199^o ver-

wandelt. Die Spaltung des Phenylcyanisocumarins ist also im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



Die Aehnlichkeit des 3, 4-Phenylcyanisocumarins mit dem 3-Phenylisocumarin (Isobenzalptalid) tritt ferner in dem Verhalten gegen Ammoniak zu Tage: in beiden Verbindungen wird das den Ring schliessende Sauerstoffatom durch die Imidogruppe ersetzt, und man erhält im ersten Falle, wie früher gezeigt, das 3-Phenylisocarbostyryl (Isobenzalptalimidin) im letzteren Falle das bisher unbekante:



Zur Darstellung des letzteren wird 3, 4-Phenylcyanisocumarin mit 20—30 Th. alkoholischen Ammoniaks mehrere Tage auf 100^o oder 2—3 Stunden auf 180^o erhitzt; der Rohrinhalt bildet nach dem Erkalten einen Brei seidenglänzender, citronengelber Nadeln, welche sich schwer in kaltem Alkohol lösen, und noch nicht bei 270^o schmelzen.

Ihre Analyse ergab:

Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O$:	C = 78.05	H = 4.06	N = 11.39 pCt.
Gefunden:	C = 77.89	H = 4.37	N = 11.79 »

Die Reduction des 3-Phenylisocarbostyryls

(Isobenzalptalimidins) zu 3-Phenylisochinolin ist früher¹⁾ in der Weise vorgenommen worden, dass man die Imidoverbindung durch Phosphoroxchlorid zunächst in Phenylchlorisochinolin verwandelte und letzteres mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170^o erhitzte. Dasselbe Ziel wird aber bequemer erreicht, wenn man das Phenylisocarbostyryl mit Zinkstaub in derselben Weise, wie es weiter oben für Methylisocarbostyryl angegeben worden ist, im Wasserstoffstrome bei Dunkelrothgluth destillirt; es wurden auf diesem Wege aus 2 g Substanz etwa 1.5 g eines braunen Destillates erhalten, welches sofort zu einer harten, krystallinischen Masse erstarrte und sich bis auf Spuren in heisser verdünnter Salzsäure löste.

Aus der Lösung wurde nach dem Entfärben mit Thierkohle durch Alkali eine Base mit allen Eigenschaften des früher beschriebenen 3-Phenylisochinolins (Schmp. 103—105^o) abgeschieden.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3477.