

tenen Niederschläge auf einen etwaigen Phosphorgehalt fiel das Resultat in der Regel negativ aus; nur ausnahmsweise hatten sich nach längerem Stehen kaum wägbar Spuren von Phosphormolybdat abgesetzt. Es steht dies offenbar im Zusammenhang mit der schon längst bekannten Thatsache, dass sich der Phosphorwasserstoff mit Kupfersalzlösungen nur ziemlich langsam umsetzt<sup>1)</sup>. Durch das un-  
gemein rascher wirkende Acetylen wird somit das Kupfer der Einwirkung des obendrein äusserst verdünnten Phosphorwasserstoffs so gut wie vollständig entzogen. Immerhin dürfte es sich empfehlen, das Gas für analytische Zwecke stets möglichst rein anzuwenden.

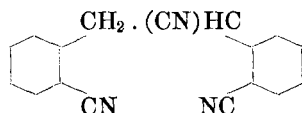
Gothenburg, im December 1897.

### 530. S. Gabriel und Georg Eschenbach: Ueber *o*-Dinitrocyandibenzyl.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

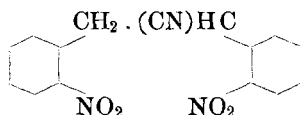
(Eingegangen am 13. December.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Th. Posner<sup>2)</sup> eine Reihe von Umsetzungen des Tricyandibenzyls



studirt, welches als Nebenproduct des *o*-Cyanbenzylcyanids bei der Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Cyanbenzylchlorid sich bildet oder noch bequemer aus letzterem Dicyanid und *o*-Cyanbenzylchlorid erhalten werden kann.

Einen Körper analoger Constitution, der statt der beiden ortho-  
ständigen Cyangruppen zwei Nitrogruppen enthält, d. i. das *o*-Dinitrocyandibenzyl



hat E. Bamberger<sup>3)</sup> unter den bei der Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Nitrobenzylchlorid entstehenden Verbindungen beobachtet.

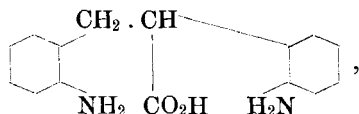
Wie man nun aus dem Tricyandibenzyl durch Verseifung der Cyangruppen etc. eine Anhydroverbindung

<sup>1)</sup> Siehe Graham-Otto-Michaelis, Anorg. Chem. 3, 901. Pogg. Ann. 14, 188; 22, 353; 24, 321.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2492. <sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 2637.

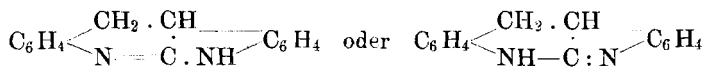


herzustellen vermag<sup>1)</sup>, bei deren Bildung alle drei aus den Cyangruppen entstandenen Complexe in Reaction getreten sind, so konnte aus dem *o*-Dinitrocyandibenzyl ein ähnliches Anhydroderivat unter Eintritt eines doppelten Ringschlusses hervorgehen; wenn man nämlich einerseits das Cyan in Carboxyl und andererseits die Nitro- in die Amido-Gruppen verwandelte, so entstand eine Verbindung



welche auf der linken Hälfte als Derivat der *o*-Amidohydrozimmtsäure, auf der rechten als Abkömmling der *o*-Amidophenylelessigsäure erscheint.

Da sich nun die *o*-Amidohydrozimmtsäure zum Hydrocarbostyryl, die *o*-Amidophenylelessigsäure zum Oxindol anhydriert, könnte im vorliegenden Falle der Austritt zweier Moleküle Wasser und die Bildung eines Körpers  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2 =$



erfolgen.

Der Versuch hat ergeben, dass unter den beschriebenen Bedingungen in der That eine Anhydrierung dieser Art zwar eintritt, doch enthält das Product weniger Wasserstoff, als ihn jene Formeln verlangen.

### 1. Darstellung des *o*-Dinitrocyandibenzyls.

Zur bequemen Gewinnung dieses Dinitrokörpers haben wir eine grössere Anzahl von Versuchen angestellt: die besten Ausbeuten erzielten wir schliesslich nach folgendem Verfahren.

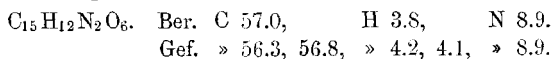
10.7 g feingepulvertes Cyankalium werden in 260 ccm Methylalkohol unter Kochen am Rückflusskühler gelöst, dann mit 26 g *o*-Nitrobenzylchlorid versetzt und  $\frac{3}{4}$  Stunden lang gekocht; alsdann destillirt man den Alkohol möglichst schnell aus dem Wasserbade ab und versetzt den Kolbeninhalt mit heissem Wasser, wobei sich das Chlornatrium löst und ein braunes Oel hinterbleibt, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt (24 g); dies wird in 20 ccm Eisessig + 5 ccm Alkohol heiss gelöst. Beim Erkalten geseht die Lösung zu einem bräunlich gelben Krystallbrei, der nach dem Absaugen, Auswaschen mit kaltem Alkohol und Trocknen ca. 15 g beträgt und zwar noch nicht chemisch

<sup>1)</sup> S. Gabriel und Th. Posner, l. c.

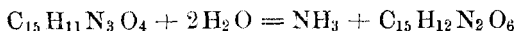
reines Dinitrocyandibenzyl (Schmp. 104—110° statt 110.5°) darstellt, aber für die folgenden Umsetzungen schon völlig geeignet ist.

## 2. Verseifung des Dinitrocyandibenzyls.

Da der Körper nach E. Bamberger gegen Salzsäure selbst bei längerem Kochen beständig ist, so haben wir zur Verseifung Bromwasserstoffsäure von der Dichte 1.47 benutzt, welche das Cyanid nach etwa dreistündigem Kochen umsetzt; man wendet 10 ccm Säure auf 2 g Cyanid an. Die Reaction verräth sich dadurch, dass das auf der Oberfläche schwimmende geschmolzene Cyanid im Verlaufe der genannten Zeit allmählich zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche im Wesentlichen aus der entsprechenden Säure besteht. Später erwies es sich zweckmässiger, 15 g Cyanid mit einem Gemisch von je 45 ccm Bromwasserstoffsäure ( $d = 1.47$ ) und Eisessig  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang zu kochen; die Lösung wird alsdann mit Wasser versetzt, solange noch eine Trübung erfolgt. Das dabei ausfallende zähe, braune Product erstarrt allmählich krystallinisch. Man pulverisirt es, zieht es mit lauwarmem Ammoniak aus, filtrirt die Lösung, versetzt sie mit Salzsäure und erhitzt sie sammt der Fällung so lange auf dem Wasserbade, bis die anfangs harzige Fällung krystallinisch geworden ist (= ca. 7.5 g). Aus wenig siedendem Eisessig schießt das Product in beiderseitig zugespitzten kurzen Nadeln oder rhomboëderähnlichen Krystallen an, schmilzt bei 170°, löst sich in warmem Alkohol sowie in Ammoniak, fixen und kohlen sauren Alkalien, und wird durch Säuren wieder abgeschieden.

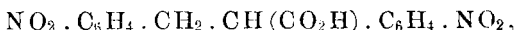


Die Säure ist also in normaler Weise aus dem Nitril hervorgegangen:



und demnach

*o*-Dinitrodibenzyl- $\alpha$ -carbonsäure,



zu nennen.

## 3. Die Reduction der Dinitrodibenzylcarbonsäure

wurde in der Weise bewirkt, dass man 8 g Säure in Ammoniak löste und die Lösung in eine heisse Auflösung von 85 g krystallisirtem Eisenvitriol in 200 ccm Wasser, welche mit Ammoniak übersättigt worden war, unter Umrühren eingoss; dabei schlug die blaugrüne Färbung des Eisenhydroxyduls sofort in die braunrothe des Eisenhydroxyds um; nach etwa 5 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das Ganze auf ein Druckfilter gebracht und das fast farblose

Filtrat auf dem Wasserbade völlig abgedampft. Die hinterbleibende krystallinische Kruste übergoss man mit Wasser, welches Ammoniumsulfat aufnahm und eine gelbe, spröde, fest an der Schale haftende Masse zurückliess. Letztere wurde getrocknet und in siedendem Nitrobenzol gelöst; die siedend heiss filtrirte Lösung gestand beim Erkalten zu einem Brei feiner, gelber, flacher Nadeln, die nach dem Auswaschen mit Alkohol getrocknet, eine schuppige hellgelbe Masse (ca. 4 g) darstellten.

Dasselbe Product — es ist eine Base — kann auch direct durch

#### 4. Reduction des *o*-Dinitrocyandibenzyls

gewonnen werden und zwar wie folgt: man erhitzt eine Mischung von 4 g Cyankörper und 50 ccm alkoholischem Ammoniak, welches mit Schwefelwasserstoff übersättigt ist, 4 Stunden lang im Einschlussrohr auf 100°. Der Rohrinhalt, ein gelber Krystallbrei in einer rothbraunen Flüssigkeit, wird filtrirt. Die Krystalle werden mit Alkohol ausgewaschen, bis dieser farblos abläuft, und dann mit Eisessig ausgekocht, wobei freier Schwefel ungelöst bleibt; ein Theil desselben fällt beim Erkalten der Lösung wieder aus. Durch Zusatz von Wasser fällt aus der Eisessiglösung ein gelblich-weisser, pulveriger Niederschlag (ca. 1.1 g) aus, der beim Umkrystalliren aus Nitrobenzol eine mit der vorher erwähnten identische Base ergibt.

Die neue Base löst sich nur spurenweise in heissem Benzol, Essigester und Alkohol, noch weniger in heissem Chloroform und Aether, schwer in siedendem Amylalkohol, besser in siedendem Nitrobenzol oder Anilin; aus ihrer Lösung in heissem Eisessig fällt sie nicht beim Erkalten, sondern beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Sie schmilzt bei 342—343° unter vorangehender Sinterung; auf dem Uhrglase erhitzt schmilzt sie und verflüchtigt sich dabei unter Verbreitung eines gelben Rauches, der sich zu einem Haufwerk gelblicher irisirender Blättchen an den kälteren Theilen des Glases wieder verdichtet.

Die Analyse der Base stimmt auf die Formel  $C_{15}H_{10}N_2$ .

$C_{15}H_{12}N_2$ . Ber. C 81.8, H 5.5, N 12.7.

$C_{15}H_{10}N_2$ . » » 82.6, » 4.6, » 12.8.

Gef. » 82.4, » 5.0, » 13.0.

Das Chlorhydrat der Base,  $C_{15}H_{10}N_2 \cdot HCl$ , wird erhalten, wenn man die schwach grünlich-gelbe Lösung der Base in verdünnter heisser Salzsäure erkalten lässt, wobei die Flüssigkeit zu einem Brei langer, feiner, gelber Nadeln erstarrt; diese schmelzen bei ca. 280° unter Zerfall. Sie wurden nach dem Trocknen über Kalk und Schwefelsäure analysirt:

$C_{15}H_{11}N_2Cl$ . Ber. Cl 14.0. Gef. Cl 13.5.

Das Salz wird beim Uebergiessen mit Wasser unter Abscheidung des grössten Theils der Base dissociirt.

Das Chloroplatinat,  $(C_{15}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$ , fällt sofort als weisslichgelber, mikrokrystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine heisse Lösung der Base (0.3 g) in verdünnter Salzsäure mit heisser, salzsäurehaltiger, 10-procentiger Platinlösung (8 ccm) vermischt. Die Fällung wurde mit verdünnter Salzsäure gewaschen, dann auf Thon später bei  $100^{\circ}$  getrocknet und ergab bei der Analyse

$C_{30}H_{22}N_4PtCl_6$ . Ber. Pt 22.9.

Gef. » 23.0.

Das Acetylproduct der Base,  $C_{15}H_9N_2 \cdot COCH_3$ , scheidet sich in langen, etwas abgeflachten, schwach gelblich-weissen Nadeln vom Schmp.  $185^{\circ}$  aus, wenn man die Base mit Essigsäureanhydrid einige Minuten kocht und die Lösung erkalten lässt:

$C_{17}H_{12}N_2O$ . Ber. C 78.5, H 4.6, N 10.8.

Gef. » 78.2, » 5.0, » 10.8.

Der Acetylkörper löst sich leicht in (etwa 10 Theilen) Benzol, auch in Xylol, schwer in Holzgeist; da er viel leichter löslich ist, als die zugehörige Base, wurde mit ihm eine Molekulargewichtsbestimmung auf ebullioskopischem Wege in benzolischer Lösung vorgenommen. Dabei ergab sich

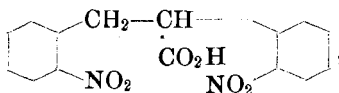
M = 258; 341; 296; 296; 300. Ber. 260 für  $C_{17}H_{12}N_2O$ .

Ein Nitroderivat der Base,  $C_{15}H_9N_2 \cdot NO_2$ , scheint sich zu bilden, wenn man 1 g Base mit 10 ccm Salpetersäure ( $d = 1.40$ ) übergiesst, den dabei entstandenen hellgelben Brei durch Erwärmen wieder löst und nun 2–3 Minuten lang kocht, bis die Entwicklung von Salpetersäure zu Ende gegangen ist. Beim Erkalten entsteht ein Brei hellgelber, mikroskopischer Nadelchen. Diese werden auf Thon getrocknet, aus viel (ca. 150 ccm) siedendem Amylalkohol und dann aus wenig Nitrobenzol umkrystallisirt, wobei man lange, feine Nadeln, die häufig radial angeordnet sind, erhält. Die Substanz schmilzt noch nicht bei  $290^{\circ}$ ; ihre Analyse ergab:

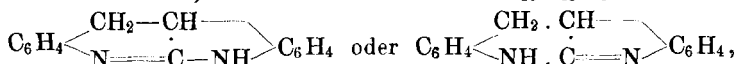
$C_{15}H_9N_3O_2$ . Ber. N 16.0. Gef. N 16.2.

Bezüglich der Constitution der neuen Base sei Folgendes bemerkt.

Die Analysen der Base sowie ihres Acetylproductes ergaben, dass bei der Reduction der *o*-Dinitrobenzylcarbonsäure,

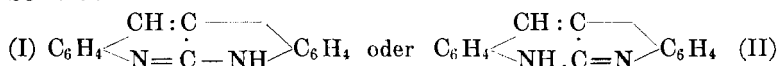


(bezw. ihres Nitrils) nicht die erwartete Base  $C_{15}H_{12}N_2 =$



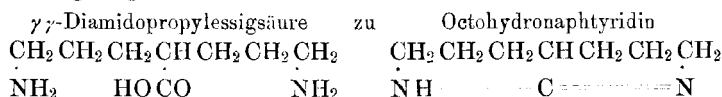
sondern eine um 2 Wasserstoffatome ärmere Base entstanden ist. Es liegt nahe, diese Constitutionsformeln für die Beurtheilung des Baues

auch der wasserstoffärmeren Base heranzuziehen, sie also durch das Schema:

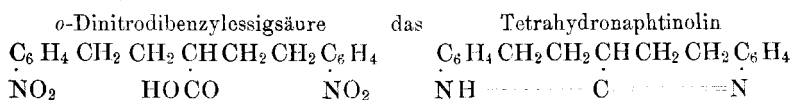


auszudrücken: die Anwesenheit einer Imidogruppe ist durch die leichte Ueberführung in ein Monacetylproduct erwiesen. Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln vermögen wir vorläufig nicht zu treffen: beide bedeuten eine Combination zwischen Chinolin und Indol, die Base  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2$  möge daher Chinindolin genannt werden.

Es sei schliesslich darauf hingewiesen, dass zwei Verbindungen welche ebenfalls eine naphthalinartige Combination zweier stickstoffhaltiger Kerne aufweisen, vor einigen Jahren von A. Reissert<sup>1)</sup> auf ähnlichem Wege erhalten worden sind; der genannte Forscher hat nämlich gezeigt, dass sich



condensirt, und dass bei der Reduction der



entsteht.

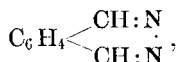
Im Hinblick auf die letzte Reaction war im vorliegenden Falle aber nicht Chinindolin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2$ , sondern eine Base,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$ , zu erwarten.

### 531. S. Gabriel und Georg Eschenbach: Ueber eine Darstellungsweise der Phtalazine.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 13. December.)

In der Reihe der Phtalazine ist bis jetzt nur die Grundsubstanz, das Phtalazin selber,



bekannt. Man gewinnt es, indem man  $\omega_2$ -Tetrachlor-*o*-xylol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHCl}_2)_2$ <sup>2)</sup>, oder  $\omega_2$ -Tetrabrom-*o*-xylol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHBr}_2)_2$ <sup>3)</sup>, entweder

<sup>1)</sup> Diese Berichte **26**, 2144; **27**, 2252.

<sup>2)</sup> S. Gabriel und G. Pinkus, diese Berichte **26**, 2210.

<sup>3)</sup> S. Gabriel und Franz Müller, ebenda **28**, 1831.