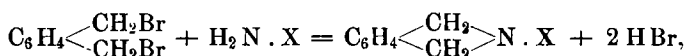


119. M. Scholtz: Einfluss der Constitution auf die Ringbildung.

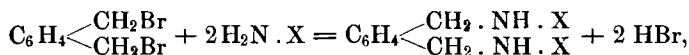
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingeg. am 21. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Wie ich kürzlich mitgetheilt habe ¹⁾, findet bei der Einwirkung primärer Amine auf *o*-Xylylenbromid eine ganz bestimmte Gesetzmässigkeit statt, indem aliphatische Amine, sowie solche aromatische Amine, deren Amidogruppe keinen *o*-ständigen Substituenten besitzt, mit *o*-Xylylenbromid Derivate des Dihydroisindols bilden:



während *o*-substituirte aromatische Amine zu Derivaten des Xylylendiamins führen:



eine Erscheinung, welche sich durch den störenden Einfluss erklärt, den der *o*-Substituent auf die Ringschliessung ausübt.

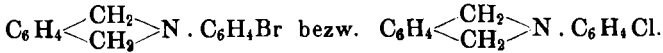
Ich habe leider erst nachträglich bemerkt, dass die Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf Anilin schon 1884 von Leser ²⁾ untersucht worden ist, welcher angiebt, dabei zum Diphenyl-*o*-xylylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, gelangt zu sein. Der Weg, welchen Leser einschlug, weicht allerdings von dem meinigen, der zum *N*-Phenyl-Dihydroisindol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, führte, ab, immerhin würde aber die Entstehung des Diphenyl-*o*-xylylendiamins der oben erwähnten Gesetzmässigkeit widersprechen. Ich habe daher nochmals *o*-Xylylenbromid auf Anilin genau unter den von Leser angegebenen Bedingungen einwirken lassen, aber wiederum Phenyl-dihydroisindol erhalten (s. experimentellen Theil). Da auch nach der Beschreibung, welche Leser von seiner Verbindung giebt, diese bis auf eine geringe Differenz des Schmelzpunktes mit dem, schon in meiner vorigen Abhandlung beschriebenen Körper übereinstimmt, so ist es zweifellos, dass er nicht Diphenyl-*o*-xylylendiamin, sondern *N*-Phenyl-dihydroisindol in Händen gehabt hat.

Bisher habe ich nur den störenden Einfluss der Gruppen CH_3 , OCH_3 und des zweiten Benzolkerns des Naphtalins auf die Ringschliessung nachgewiesen. Zur Prüfung, in wie weit ein solcher Einfluss auch andern Atomgruppen, bezw. einzelnen Elementen zukommt, habe ich nunmehr auch aromatische Amine mit den Substituenten Br, Cl,

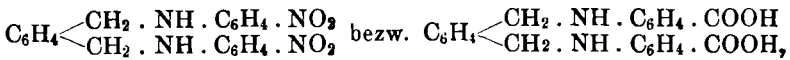
¹⁾ Diese Berichte 31, 414.

²⁾ Diese Berichte 17, 1825.

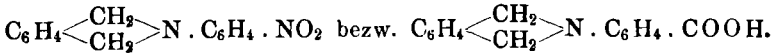
NO_2 und COOH geprüft und dabei ausnahmslos bestätigt gefunden, dass ein *o*-Substituent die Ringschliessung verhindert. Von Brom- und Chlor-Anilinen konnten bisher erst die *m*- und *p*-Verbindungen untersucht werden, welche die entsprechenden Dihydroisindolderivate liefern:



Hingegen wurden alle drei Nitraniline und ferner *o*- und *m*-Amidobenzoësäure zur Prüfung herangezogen, und zwar lieferten, wie zu erwarten, die *o*-Verbindungen die entsprechenden Xylylendiaminderivate,



die *m*- und *p*-Verbindungen Dihydroisindolderivate,

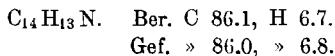


Alle diese Körper besitzen keine basischen Eigenschaften, die aus den beiden Amidobenzoësäuren entstehenden Verbindungen zeigen vielmehr deutlichen Säurecharakter. Die Dihydroisindolphenylencarbonsäure ist ausgezeichnet durch die Schwerlöslichkeit ihrer Kalium-, Natrium- und Ammonium-Salze, welche sich selbst aus sehr verdünnten Lösungen in sehr schönen Krystallen ausscheiden.

Experimenteller Theil.

Die Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf Anilin hatte ich in Chloroform-Lösung vorgenommen, wobei unter Selbsterwärmung die Bildung des *N*-Phenyldihydroisindols erfolgte ¹⁾.

Leser liess hingegen das Dibromid »mit einem grossen Ueberschuss« von Anilin in alkoholischer Lösung 1 Stunde kochen, wobei Diphenyl-*o*-xylylendiamin entstanden sein soll ²⁾. Ich verwandte bei der Wiederholung der Reaction auf 5 g Xylylenbromid 20 g Anilin und verfuhr im Uebrigen genau nach Leser's Angaben. Beim Kochen färbte sich die Lösung nur bloss rosa und beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser fiel sofort ein rein weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Nach der Reinigung desselben durch Lösen in concentrirter Salzsäure, Fällen durch Natroulauge und Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schliesslich farblose, glänzende Blättchen erhalten, die, wie die Analyse zeigt, Phenyldihydroisindol darstellen.



¹⁾ Diese Berichte 31, 421.

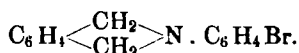
²⁾ Diese Berichte 17, 1825.

Diphenyl-*o*-xylylendiamin, $C_{20}H_{20}N_2$, würde 83.3 pCt. Kohlenstoff und 6.9 pCt. Wasserstoff ergeben. Den Schmelzpunkt giebt Leser zu 172° an. Ich fand ihn bei raschem Erhitzen bei 170 – 171° , dahin ist also meine frühere Angabe über den Schmelzpunkt des Phenyl-dihydroisindols (165°) zu corrigiren.

Die Brom- und Chlor-Aniline liess ich, wie früher die Homologen des Anilins ¹⁾, in Chloroform-Lösung auf *o*-Xylylenbromid wirken, wobei sich stets unter geringer Erwärmung nach kurzer Zeit bromwasserstoffsäure Base abschied. Von dieser wurde abfiltrirt, das Filtrat eingedunstet und der hinterbleibende Rückstand zur Entfernung unveränderter Base mit verdünnter heisser Salzsäure durchgeschüttelt. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wurde schliesslich mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt.

m-Bromanilin liefert nach diesem Verfahren farblose Nadeln, die bei 112° schmelzen, die sich sowohl aus Alkohol, wie aus Eisessig gut umkrystallisiren lassen, in Aceton und in Benzol sehr leicht, in Ligroin nur wenig löslich sind.

Die Verbindung stellt das *m*-Bromphenyldihydroisindol dar:

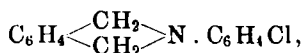


$C_{14}H_{12}NBr$. Ber. C 61.3, H 4.4.
Gef. » 61.0, » 4.7.

Die entsprechende Verbindung aus *o*-Xylylenbromid und *p*-Bromanilin bildet glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 184° . Dieselben sind in Alkohol nur wenig löslich, besser eignet sich Eisessig zum Umkrystallisiren. Sehr leicht löst sich die Verbindung auch in Benzol und in Aceton.

$C_{14}H_{12}NBr$. Ber. C 61.3, H 4.4.
Gef. » 61.5, » 4.5.

Das *m*-Chlorphenyldihydroisindol,



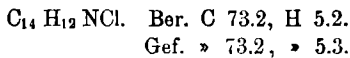
krystallisirt aus Alkohol, in welchem es nur mässig löslich ist, in baumförmig gruppirten Nadeln. Leicht löslich ist die Verbindung in Aceton, Benzol und heissem Eisessig. Der Schmelzpunkt liegt bei 101° .

$C_{14}H_{12}NCl$. Ber. C 73.2, H 5.2.
Gef. » 72.9, » 5.3.

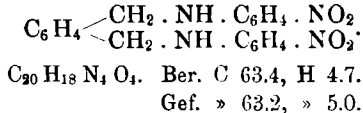
Das *p*-Chlorphenyldihydroisindol schmilzt bei 170° . Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen, aus Eisessig in sehr feinen Nadeln. In sehr schönen langen Nadeln erhält

¹⁾ Diese Berichte 31, 421.

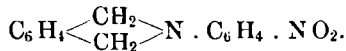
man es durch Versetzen der Lösung in Benzol, worin es sehr leicht löslich, mit Ligroïn.



o-Nitranilin und Xylylenbromid wirken in Chloroform-Lösung in der Kälte scheinbar nicht auf einander ein. Erst beim Kochen färbt sich die Lösung allmählich dunkler, ohne dass Krystallabscheidung eintritt. Wird die Lösung nach etwa halbstündigem Kochen eingedampft, so hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand. Nach wiederholtem Auskochen mit verdünnter Salzsäure erhält man eine auch in Alkohol unlösliche Krystallmasse, die aus Eisessig und aus Benzol sehr gut umkrystallisirt werden kann und dann in gelben Nadeln erhalten wird. Am schönsten erhält man dieselbe durch Versetzen der Benzollösung mit Ligroïn. Schmelzpunkt 211–212°. Die Verbindung stellt Di-*o*-nitrophenylxylylendiamin dar:



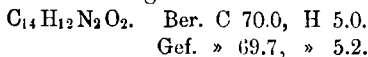
m-Nitranilin ist in kaltem Chloroform nur wenig löslich, es wurde daher in alkoholischer Lösung mit Xylylenbromid zusammengebracht. Auch hier erfolgte in der Kälte keine Einwirkung, die Lösung wurde daher eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Auch jetzt hatte noch keine Krystallabscheidung stattgefunden. Durch dasselbe Verfahren, wie beim *o*-Nitranilin, wurde schliesslich eine gelbbraune Krystallmasse isolirt, die in Alkohol nahezu unlöslich ist, sich hingegen in heissem Eisessig leicht löst, aus dem sie in langen, orangerothern, glänzenden Nadeln ausfällt. Auch in heissem Aceton, sowie in Benzol, ist die Verbindung leicht löslich. Sie stellt das *m*-Nitrophenyldihydroisoidol dar:



Ihr Schmelzpunkt liegt bei 177°.

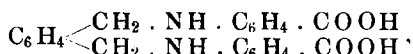


Auch das *p*-Nitrophenyldihydroisoidol wurde durch einstündiges Kochen von *o*-Xylylenbromid und *p*-Nitranilin in alkoholischer Lösung erhalten und auf dieselbe Weise isolirt, wie die *m*-Verbindung. Es bildet, aus Eisessig umkrystallisirt, gelbe Nadeln, die in Alkohol gar nicht, in Benzol sehr wenig löslich sind.



Die Einwirkung der *o*-, sowie der *m*-Amidobenzoëssäure auf *o*-Xylylenbromid geschah ebenfalls in alkoholischer Lösung. Es zeigte

sich hierbei die auch bei anderen Verbindungen beobachtete Erscheinung, dass die *o*-Verbindung viel schwerer reagirt, als die *m*- oder *p*-Verbindungen. Lässt man *o*-Amidobenzoësäure und Xylylenbromid in alkoholischer Lösung in der Kälte stehen, so tritt im Laufe einiger Stunden nur eine sehr geringe Krystallabscheidung ein, wird aber jetzt kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, so fällt ein reichlicher krystallinischer Niederschlag. Dieser stellt die neue Verbindung dar, während das gleichzeitig entstandene bromwasserstoffsäure Salz der *o*-Amidobenzoësäure in Lösung bleibt. Die Xylylen-*bis*-aminobenzoësäure,



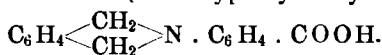
ist unlöslich in Wasser, Aceton, Eisessig und Benzol. Löslich ist sie in heissem Acetessigester, aus dem sie in kurzen Prismen wieder ausfällt. In heissem Alkohol löst sie sich sehr wenig, ohne sich beim Erkalten wieder abzuscheiden; durch Wasser wird sie aus dieser Lösung wieder gefällt. In Natronlauge löst sich die Säure sehr leicht und wird durch Salzsäure als schneeweisses, amorphes Pulver wieder ausgefällt. Bei 245° beginnt sie, sich zu bräunen, um bei 259—260° unter Aufschäumen zu schmelzen.

$\text{C}_{22}\text{N}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 70.2, H 5.1.

Gef. » 69.8, » 5.3.

Wie in Natronlauge, ist die Säure auch in Kalilauge und in Ammoniak leicht löslich. Aus der neutralen Lösung des Natriumsalzes wird durch Silbernitrat ein weisses, amorphes, in Salpetersäure lösliches Silbersalz gefällt, das in sehr viel heissem Wasser löslich ist, aus dem es sich beim Erkalten als weisser, pulveriger Niederschlag abscheidet. Das Kupfersalz wird aus der Lösung des Natriumsalzes durch Kupfersulfat als hellgrüner, flockiger Niederschlag gefällt, der sich in kochendem Wasser nur in Spuren löst. Das Baryum- und Calcium-Salz fallen als weisse amorphe Niederschläge, die sich in heissem Wasser lösen und als krystallinische Pulver wieder ausfallen.

m-Amidobenzoësäure wirkt in alkoholischer Lösung schon in der Kälte auf *o*-Xylylenbromid. Schon nach wenigen Minuten erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei. Die Krystalle werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 246 — 247°. Die Verbindung ist Dihydroisindolbenzoësäure: (Carboxyphenyl-Dihydroisindol),



$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Ber. C 75.3, H 5.4.

Gef. » 75.4, » 5.5.

In Alkohol und Wasser ist die Säure unlöslich. Bemerkenswerth ist die Schwerlöslichkeit ihres Kalium-, Natrium- und Ammonium-Salzes.

Löst man sie in heisser Natronlauge, so scheiden sich auch aus sehr verdünnter Lösung beim Erkalten centimeterlange, zarte Nadeln aus. Das Kaliumsalz, ebenso dargestellt, bildet seidenglänzende Blättchen, das Ammoniumsalz sehr feine, spinnwebartig verschlungene Nadeln. In heissem Barytwasser löst sich die Säure nur wenig. Aus dieser Lösung scheidet sich das Baryumsalz beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, glänzenden Nadeln ab.

120. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Die Salze der Ueberwolframsäure und Uebermolybdänsäure.

(Eingegangen am 21. März: mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Unsere Untersuchungen über die Salze der Ueberuransäure haben gezeigt, dass Metallhyperoxyde sich mit dieser Säure zu salzartigen Verbindungen vereinigen.

Auf Grund dieser Untersuchungen haben wir es für wahrscheinlich gehalten, dass die Fähigkeit zur Vereinigung mit Metallhyperoxyden keine ausschliessliche Eigenschaft der Ueberuransäure ist, sondern dass wahrscheinlich alle Hyperoxyde (oder die sogenannten »Uebersäuren«) analoge Verbindungen bilden können. Unsere Versuche in dieser Richtung haben positive Resultate gegeben, welche wir in dieser Notiz veröffentlichen wollen.

Unsere Studien haben wir mit den Salzen der Ueberwolframsäure und Uebermolybdänsäure begonnen.

Da alle Verbindungen der Metallhyperoxyde mit Ueberwolframsäure und Uebermolybdänsäure sehr unbeständig sind und sich rasch zersetzen, so erfordert die Herstellung derselben einige specielle Manipulationen, welche anzuführen uns rathsam erscheint; ferner sollen einige allgemeine Eigenschaften dieser Verbindungen mitgetheilt werden. Zur Herstellung der Salze der Ueberwolframsäure und Uebermolybdänsäure nahmen wir als Ausgangsmaterial die Hyperwolframate und Hypermolybdate des Natriums und Kaliums, welche wir nach Péchard's¹⁾ Methode erhielten. Zu der bis -2° abgekühlten Hyperwolframat- oder Hypermolybdat-Lösung setzten wir eine bestimmte Menge der abgekühlten Lösungen von Wasserstoffsperoxyd und der Base hinzu und bekamen nach Zusatz von bis -12° abgekühltem Alkohol Niederschläge; diese Niederschläge wurden einige Zeit bei -12° gelassen, darauf mit abgekühltem Alkohol und später mit Aether auf einem abgekühlten Trichter gewaschen. Danach wurden die Niederschläge auf eine poröse Thonplatte gebracht, und das luft-

¹⁾ Compt. rend. 112, 1060.