

welche bei 80—81° schmelzen. In Benzol, absolutem Alkohol und Ligroin sind sie schon in der Kälte etwas löslich.

0.1979 g Sbst.: 0.5125 g CO₂, 0.104 g H₂O.

C₁₅H₁₄N₂O₂. Ber. C 70.87, H 5.51.

Gef. » 70.63, » 5.83.

Diese Base wurde zu

12. *o*-Amidobenzyl-dihydroisoindol, C₈H₈:N.CH₂.C₆H₄.NH₂, reducirt, indem man 2 g Base mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und 1 g rothem Phosphor 1 Stunde am Rückflusskühler gelinde kochte. Es bildete sich ein fester Klumpen, von welchem man die überschüssige Jodwasserstoffsäure abgoss, und welcher beim Auskochen mit Wasser und Zusatz von schwefliger Säure unter Hinterlassung von rothem Phosphor in Lösung ging. Das Filtrat wurde mit Alkali übersättigt und die Aminbase mit Aether ausgezogen. Sie bildet gelbliche, alkohollösliche Nadeln, sintert bei 98° und schmilzt bei 99—100°.

0.149 g Sbst.: 0.4394 g CO₂, 0.1 g H₂O.

C₁₅H₁₆N₂. Ber. C 80.36, H 7.14.

Gef. » 80.43, » 7.45.

13. *p*-Nitrobenzyl-dihydroisoindol, C₈H₈:N.CH₂.C₆H₄.NO₂, wird wie die *o*-Nitrobase bereitet, schießt aus Alkohol in braun-gelben Nadeln an und schmilzt bei 78—80°.

0.2029 g Sbst.: 19.2 ccm N (20°, 757 mm).

C₁₅H₁₄N₂O₂. Ber. N 11.02. Gef. N 10.78.

456. Paul Goldberg: Ueber einige Abkömmlinge des *o*-Xylalpthalids.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 6. October.)

Unter Benutzung einiger, von S. Gabriel aufgefundener Reactionen habe ich das von F. Bethmann¹⁾ dargestellte *o*-Xylalpthalid bearbeitet und theile meine Beobachtungen im Folgenden mit.

I. *o*-Xylalpthalid und Untersalpetersäure.

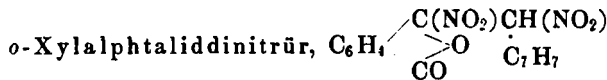
2 g *o*-Xylalpthalid werden in 15 ccm Benzol gelöst; dann kühlt man schnell ab und versetzt den Krystallbrei mit flüssiger Untersalpetersäure, bis eine grüne Lösung entstanden ist. Nach dem Verdunsten des Benzols bleibt eine krystallinische Masse zurück, die von

¹⁾ Diese Berichte 32, 1104.

Harz durchsetzt und gelbroth gefärbt ist. Mittels Eisessig wird das Harz gelöst, die zurückbleibenden Krystalle werden abgesaugt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt 73 pCt. der Theorie.

Verwendet man statt des Benzols Eisessig, so scheidet sich der neue Körper schon bei der Lösung in schönen Krystallen ab. Ausbeute ca. 54 pCt.

Der beschriebene Körper schmilzt unter Zersetzung bei 158—159° und ist



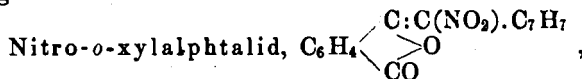
0.2002 g Sbst.: 0.4294 g CO₂, 0.0738 g H₂O. — 0.2652 g Sbst.: 19.9 ccm N (18°, 763 mm).

C₁₆H₁₂N₂O₆. Ber. C 58.54, H 3.66, N 8.53.

Gef. » 58.50, » 4.09, » 8.53.

o-Nitroxylalpthalid.

Die vorige Substanz spaltet beim Erwärmen salpetrige Säure ab. Die Abspaltung bewirkt man zweckmässig wie folgt: 3 g *o*-Xylalpthaliddinitrür werden in 6 ccm Amylalkohol warm gelöst, mit 1—2 Tropfen Wasser versetzt und auf das Wasserbad gestellt; nach kurzer Zeit scheiden sich schöne, citronengelbe Krystalle ab, die man von der heissen Mutterlauge absaugt. Zur Reinigung werden sie aus Amylalkohol umkrystallisirt, mit Aethylalkohol gewaschen und bei 90° getrocknet. Das so erhaltene



schmilzt bei 167—169°.

0.1784 g Sbst.: 0.447 g CO₂, 0.0679 g H₂O. — 0.2114 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 755 mm). — 0.1886 g Sbst.: 7.8 ccm N (18.5°, 764 mm).

C₁₆H₁₁NO₄. Ber. C 68.33, H 3.92, N 4.98.

Gef. » 68.34, » 4.22, » 4.74, 4.80.

Die Ausbeute beträgt 73 pCt. der Theorie.

Durch Einwirkung von warmer, verdünnter Natronlauge auf *o*-Xylalpthaliddinitrür bildet sich das Natriumsalz des Nitroxylalpthalids, C₁₆H₁₁NNa₂O₅ + 2H₂O, welches sich auf Zusatz von Alkohol zu der röthlichen Lösung in weissen Krystallen abscheidet, die beim Trocknen bei 80° gelb werden.

0.198 g Sbst.: 0.3595 g CO₂, 0.0828 g H₂O. — 0.1940 g Sbst.: 0.3541 g CO₂, 0.9810 g H₂O. — 0.2335 g Sbst.: 7.4 ccm N (17.8°, 754 mm). — 0.6259 g Sbst.: 0.1953 g Na₂.

C₁₆H₁₁O₅NNa₂ + 2H₂O.

Ber. C 50.65, H 3.94, N 3.69, Na 12.14.

Gef. » 50.30, 49.78, » 4.72, 4.63, » 3.69, » 12.13.

Löst man 1 g Nitroxylphtalid in 1 ccm Natronlauge und übersättigt mit Oxalsäure, so scheiden sich Krystalle von Phtalsäureanhydrid ab, und mit Wasserdampf lässt sich ein Oel übertreiben, welches man mit Aether ausschüttelt. Es erwies sich als α -Tolylnitromethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$.

0.1661 g Sbst.: 0.0967 g H_2O , 0.3856 g CO_2 .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$. Ber. C 63.57, H 5.96.

Gef. » 63.3?, » 6.96.

Löst man das Tolylnitromethan in Natronlauge und fügt Salzsäure unter Kühlung hinzu, so entsteht sofort eine weisse, krystallinische Fällung, welche nach einiger Zeit wieder in das ursprüngliche Oel übergeht. Durch Erwärmung wird diese Umwandlung beschleunigt. Diese feste Verbindung stellt offenbar ein Tolyisonitromethan dar, denn auch andere fettaromatische Nitrokörper können, wie Hantzsch und Schulze, sowie Hollemann gezeigt haben, durch Lösen in Alkali und Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure in feste Isomere verwandelt werden.

II. *o*-Xylalphtalid und Natriummethylat.

o-Tolyldiketohydrinden, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$.

4 g *o*-Xylalphtalid in 30 ccm Methylalkohol werden mit 10 ccm einer 5-procentigen methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat gekocht. Nach Abdampfen der roth gewordenen Lösung wird die zurückbleibende rothe Masse mit Wasser aufgenommen. Chlorwasserstoffsäure scheidet aus ihr einen gelblichen Niederschlag ab, der aus siedendem Alkohol in schönen, gelblich-weißen Krystallen vom Schmp. $179-180^\circ$ anschießt und das genannte Tolyldiketohydrinden darstellt.

0.224 g Sbst.: 0.1084 g H_2O , 0.6797 g CO_2 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2$. Ber. C 81.36, H 5.08.

Gef. » 81.57, » 5.27.

Wenn man der Lösung von 1 g *o*-Tolyldiketohydrinden in 30 ccm absoluten Alkohol 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und eine concentrirte, wässrige Lösung von 0.5 g Soda zusetzt und das Gemisch am Rückflusskübler auf dem Wasserbade erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten das entsprechende Dioxim, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}(\text{NOH})_2$, in Krystallen ab, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 212° schmelzen.

0.1417 g Sbst.: 0.374 g CO_2 , 0.0664 g H_2O . — 0.1300 g Sbst.: 13 ccm N (18° , 761 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 72.18, H 5.26, N 10.53.

Gef. » 72.02, » 5.20, » 10.61.

Das Phenylhydrazon, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}:\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gewinnt man durch Erwärmung der Diketoverbindung mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Auf Zusatz von Alkohol fällt der neue Körper

aus der entstandenen Lösung in gelben Krystallen vom Schmp. 173—174° aus.

0.1563 g Sbst.: 0.4660 g CO₂, 0.0822 g H₂O. — 0.2139 g Sbst.: 16.5 ccm N (20.5°, 744 mm).

C₁₆H₁₈NO. Ber. C 80.98, H 5.52, N 8.58.

Gef. » 81.31, » 5.75, » 8.74.

Wird das bei der Darstellung des Tolyldiketohydrindens vorübergehend erwähnte rothe Natriumsalz mit organischen Halogenverbindungen in Reaction gebracht, so gelangt man zu substituirten β-Tolylo-α-γ-diketohydrindenen. Auf diesem Wege wurden folgende Körper dargestellt.

Methyl-*o*-tolyldiketohydrinden, C₆H₄(CO)₂C(CH₃)C₇H₇, bildet sich, wenn man 2 g *o*-Tolyldiketohydrinden in Methylalkohol mit 4 ccm Natriummethylat und Jodmethyl im Ueberschuss versetzt, und das Gemisch kurze Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade kocht; beim Erkalten scheiden sich alsdann schöne, gelbe Krystalle vom Schmp. 149° ab.

0.1983 g Sbst.: 0.5929 g CO₂, 0.0947 g H₂O.

C₇H₁₄O₂. Ber. C 81.60, H 5.60.

Gef. » 81.46, » 5.30.

Analog erhält man

Aethyl-*o*-tolyldiketohydrinden, C₆H₄(CO)₂C(C₂H₅)C₇H₇, aus absolutem Alkohol in goldgelben, glänzenden Blättchen vom Schmp. 179°.

0.1842 g Sbst.: 0.5512 g CO₂, 0.1034 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₂. Ber. C 81.82, H 6.06.

Gef. » 81.72, » 6.23.

Benzyl-*o*-tolyldiketohydrinden, C₆H₄(CO)₂C(C₇H₇)₂, tritt in gelben Krystallen vom Schmp. 179° auf.

0.1749 g Sbst.: 0.5480 g CO₂, 0.0850 g H₂O.

C₂₃H₁₈O₂. Ber. C 85.45, H 4.64.

Gef. » 84.33, » 5.40.

Benzoyl-*o*-tolyldiketohydrinden, C₆H₄(CO)₂C(CO C₆H₅)C₇H₇.

o-Tolyldiketohydrinden wird mit Benzoylchlorid versetzt und erwärmt. Es entsteht eine rothe Lösung, aus der sich beim Erkalten ein gelbes Harz abscheidet, das man in heissem Alkohol löst. Beim Erkalten scheidet sich das Triketon in schönen Krystallen ab, die bei 181° schmelzen.

0.1605 g Sbst.: 0.4657 g CO₂, 0.748 g H₂O.

C₂₃H₁₆O₃. Ber. C 81.17, H 4.71.

Gef. » 81.05, » 5.17.

Schliesslich habe ich noch folgende Halogen- resp. Nitro-Derivate des Tolyldiketohydrindens dargestellt.

o-Tolylbromdiketohydrinden, $C_{16}H_{12}O_2Br$.

2 g *o*-Tolyldiketohydrinden werden in 30 ccm Chloroform gelöst und 1.3 g Brom hinzugefügt; nach einiger Zeit verblasst die Farbe des Broms. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt eine krystallinische Masse zurück, die aus Alkohol in gelben Krystallen vom Schmp. 171—172° anschießt

0.2567 g Sbst.: 0.5734 g CO_2 , 0.0852 g H_2O . — 0.2254 g Sbst.: 0.1362 g Ag Br.

$C_{16}H_{12}O_2Br$. Ber. C 60.95, H 3.49, Br 25.40.
Gef. » 60.92, » 3.67, » 25.47.

Tolyldichlordiketohydrinden, $C_{16}H_{10}O_2Cl_2$.

Leitet man in eine Lösung von 5 g Diketoverbindung in 50 ccm Chloroform Chlorgas so lange ein, bis die Lösung den Chlorgeuch beibehält, und lässt nun das Chloroform verdunsten, so hinterbleibt ein weisser, harter Rückstand, der aus Alkohol in gelblich-weissen Krystallen vom Schmp. 125.5° sich abscheidet und aus einem Dichlorderivat besteht.

0.1909 g Sbst.: 0.499 g CO_2 , 0.0481 g H_2O . — 0.2205 g Sbst.: 0.2428 g Ag Cl.

$C_{16}H_{10}O_2Cl_2$. Ber. C 62.95, H 2.92, Cl 24.59.
Gef. » 62.72, » 2.80, » 24.45.

Mononitro-*o*-tolyldiketohydrinden, $C_{16}H_{11}(NO_2)O_2$,

fällt nach kurzer Zeit in weissen Krystallen vom Schmp. 131° aus, wenn *o*-Tolyldiketohydrinden in Alkohol, ohne zu kühlen, mit Untersalpetersäure versetzt wird.

0.1572 g Sbst.: 0.3957 g CO_2 , 0.0597 g H_2O . — 0.1214 g Sbst.: 5.2 ccm N (24.5°, 760 mm).

$C_{16}H_{11}NO_4$. Ber. C 68.65, H 4.22, N 5.06.
Gef. » 68.43, » 3.92, » 4.98.

Dinitro-*o*-tolyldiketohydrinden, $C_{16}H_{10}(NO_2)_2O_2$,

fällt als krystallinischer Niederschlag aus, wenn man 1 g Tolyldiketohydrinden in 10 ccm rauchender, entrötheter Salpetersäure unter Kühlung löst und zu dieser Flüssigkeit Wasser hinzufügt. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt es den Schmp. 159—160°.

0.1900 g Sbst.: 0.4118 g CO_2 , 0.0604 g H_2O . — 0.1791 g Sbst.: 14.7 ccm N (21°, 753 mm). — 0.1136 g Sbst.: 8.65 g N (23°, 758 mm).

$C_{16}H_{10}N_2O_6$. Ber. C 58.99, H 3.07, N 8.59.
Gef. » 59.11, » 3.33, » 9.29, 8.59.

tropfen ab, die mit Wasserdämpfen übergetrieben und aus dem Destillat mit Aether ausgeschüttelt werden. Die Ausbeute betrug nur 0.25 g aus 1 g Tolythiacetamid.

Ein besseres Ergebniss erhielt ich auf folgendem Wege: 1.5 g *o*-Tolythiacetamid wird mit 2.2 g β -Bromäthylamin-Bromhydrat gemischt und im Glycerinbad auf 150—160° unter beständigem Umrühren 20 Minuten lang erhitzt, die braunrothe Schmelze mit Wasser aufgenommen, von etwas Harz abfiltrirt, mit Alkali übersättigt und die ölige Base wie oben isolirt. Ausbeute 0.6 g.

Dass die Base das erwartete Xylylthiazolin ist, wurde durch die Analyse der beiden folgenden Salze dargethan.

Das schwer lösliche Pikrat, $C_{11}H_{13}NS.C_6H_5N_3O_7$, welches bei 154—155° schmilzt, scheidet sich aus alkoholischer Lösung ab.

0.2036 g Sbst.: 0.3718 g CO_2 , 0.0746 g H_2O .

$C_{11}H_{13}NS.C_6H_5N_3O_7$. Ber. C 49.75, H 3.90.

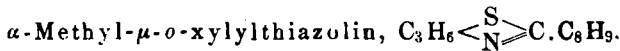
Gef. » 49.80, » 4.07.

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{13}NS)_2H_2PtCl_6$, bildet schöne, gelbe Krystalle, die bei 191° schmelzen.

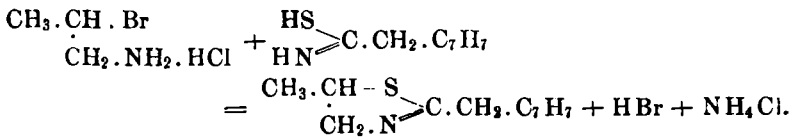
0.0537 g Sbst.: 0.0133 g Pt.

$(C_{11}H_{13}NS)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.62. Gef. Pt 24.77.

Lässt man statt des Bromäthylamin-Bromhydrats das Bromhydrat des β -Brompropylamins auf das *o*-Tolythiacetamid wirken, so gelangt man auf gleichem Wege zu dem



Die Reaction geht ganz analog vor sich:



Die Base ist ein gelbes Oel, das stark nach Coniin riecht. Ich erhielt 0.7 g aus 1 g Tolythiacetamid.

Ihr in Alkohol schwer lösliches Pikrat, $C_{12}H_{15}NS.C_6H_5N_3O_7$, schmilzt bei 126°.

0.2076 g Sbst.: 0.38969 g CO_2 , 0.0859 g H_2O .

$C_{12}H_{15}N_4O_7S$. Ber. C 50.94, H 4.25.

Gef. » 50.83, » 4.59.

Ihr Chloroplatinat, welches aus Alkohol sich als gelber, krystallinischer Niederschlag abscheidet, schmilzt bei 156—157°.

0.2638 g Sbst.: 0.0630 g Pt.

$(C_{12}H_{15}NS)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.78. Gef. Pt 23.84.