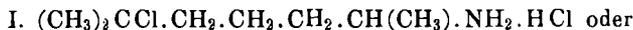
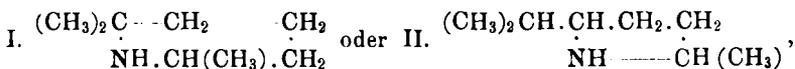


Je nachdem man für das als Ausgangsmaterial dienende Bichlorhydrat des Methylheptenylamins, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}_2$, die Formel



annimmt, kommt man für die secundäre Base $\text{C}_8\text{H}_{16}:\text{NH}$ zu den Formeln:



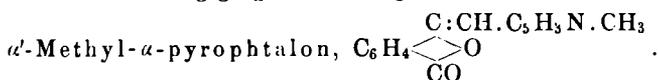
von denen II die grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat, u. a., weil auch bei dieser Ringschliessung die Bildung des Pyrrolidinderivates mehr zu erwarten ist.

Ob die beiden, oben formulirten Hydrochloradditionsproducte des Methylheptenylamins isolirbar sind, mag dahingestellt bleiben. Vielleicht können sie bei höherer Temperatur in einander übergehen, und in diesem Fall wäre die Annahme zulässig, dass nur aus II die cyclische Base sich bildet, während aus I der gleichzeitig entstehende Kohlenwasserstoff C_8H_{14} resultirt.

498. A. Scholze: Ueber α' -Methyl- α -pyrophtalon.

[Aus dem landes-technologischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. August 1905.)



Es wurde der von Huber¹⁾ und Gaebelé²⁾ für die Herstellung des Pyrophtalons vorgeschlagene Weg auch hier gewählt.

Ein Mol.-Gew. reines α, α' -Lutidin³⁾ und 2 Mol.-Gew. Phtalsäureanhydrid wurden unter Zugabe einiger Körnchen frisch geschmolzenen Chlorzinks auf dem Graphitbade in einem Kolben am Rückflusskühler 8 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde noch flüssig in einen Mörser gegossen, darin erstarren gelassen und gepulvert.

Durch mehrfaches Auskochen mit Wasser konnte der Rückstand von anhängendem Phtalsäureanhydrid und ungebundenem Lutidin, darauf durch Verreiben mit wenig Aceton von den Schmierien befreit werden.

1) Diese Berichte 36, 1653 [1903]. 2) Diese Berichte 36, 3913 [1903].

3) Ahrens, diese Berichte 38, 155 [1905].

Aus Alkohol mit Knochenkohle umkrystallisirt, fiel er in rothen Krystallen aus, die bei 210—211° schmolzen. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich schöne, tiefblaurothe Nadeln ab. Das Phtalon ist löslich in concentrirter wässriger Salzsäure, alkoholischer Salzsäure, Aceton, Chloroform, Eisessig, Alkohol, Benzol, schwerer in Aether.

Die Reste des Condensationsproductes wurden mit Wasser aus dem Lösungsmittel in gelben, verfilzten Nadeln gefällt. Aus Alkohol umkrystallisirt, ergaben auch diese wiederum rothe Krystalle von obigem Schmelzpunkt.

Die Ausbeute war gut.

Das Condensationsproduct lieferte Salze, die meist in Alkohol, Chloroform, Eisessig leicht, in Aether, Benzol schwer löslich bis unlöslich waren. Beim Versuch, die Schmelzpunkte der Salze zu bestimmen, zeigte es sich, dass diese meist um 210° herum schmolzen. Es ergab sich, dass diese Salze in der Wärme dissociirten und so den Schmelzpunkt des Phtalons zeigten.

Es war zunächst festzustellen, ob hier eine Anlagerung nur in einer oder in beiden α -Stellungen erfolgt war.

Es konnten also entstehen die Verbindungen:

$C_{15}H_{11}NO_2$ mit 75.90 pCt. C, 4.69 pCt. H, 5.92 pCt. N.

$C_{23}H_{13}NO_4$ » 75.17 » » 3.58 » » 3.82 » »

0.1389 g Sbst.: 0.3867 g CO_2 , 0.0604 g H_2O . — 0.1292 g Sbst.: 0.3608 g CO_2 , 0.0562 g H_2O . — 0.2736 g Sbst.: 14.4 ccm N (25°, 769 mm). — 0.2066 g Sbst.: 11 ccm N (29°, 767.5 mm).

Gef. C 75.93, 76.2, H 4.88, 4.9, N 5.9, 5.9.

Die Analysenresultate deuten auf die Entstehung des α' -Methyl- α -pyroptalons hin. Erhärter wurde diese Annahme durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode.

Substanz; 0.1660 g. Lösungsmittel: 24.6836 g Benzol. Siedepunkterhöhung: 0.08°.

$C_{15}H_{11}NO_2$. Ber M 237. Gef. M 224.3.

Salze des α' -Methyl- α -pyroptalons.

1. Chlorwasserstoffsäures Salz. Etwa 1 g Base wurde in reiner, concentrirter Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der hellrothe Rückstand wurde mit trockenem Aether gewaschen und im Exsiccator über Kalk und Kali getrocknet. Das Salz ist löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und schmilzt bei 208—210°.

0.0604 g Sbst.: 0.0318 g AgCl.

$C_{15}H_{11}NO_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 12.98. Gef. Cl 13.02.

2. Bromwasserstoffsäures Salz. Aus einer Lösung der Base in Bromwasserstoffsäure fällt nach einiger Zeit ein scharlachrother, in Alkohol,

Chloroform, Eisessig, Bromwasserstoffsäure lösliches, in Benzol schwer, in Aether unlösliches Salz vom Schmp. 208°.

0.1045 g Sbst.: 0.0623 g AgBr.

$C_{15}H_{11}NO_2 \cdot HBr$. Ber. Br 25.15. Gef. Br 25.37.

3. Platinsalz. Die in concentrirter Salzsäure gelöste Base lässt mit einigen Tropfen Platinchlorid ein hellrothes, in Alkohol, Aether, absolutem Alkohol-Aether leicht lösliches Salz fallen, das sich mit Wasser unter Rückbildung der Base zersetzt. Ueber Kalk und Kali getrocknet, schmilzt es bei 209°.

0.0642 g Sbst.: 0.0143 g Pt.

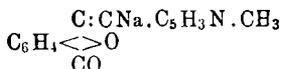
$(C_{15}H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.05. Gef. Pt 22.27.

4. Quecksilbersalz. Ueberschüssiges, in Wasser gelöstes Quecksilberchlorid zu einer salzsauren Lösung der Base hinzugegeben, liess einen gelbrothen Körper fallen. Besser gelingt die Darstellung des Salzes, wenn man zu einer salzsauren Lösung des Phtalons eine salzsaure Lösung des Quecksilberchlorids hinzufügt. Das hierbei gewonnene, dunkelrothe Salz ist löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und schmilzt bei 212–213°.

0.1520 g Sbst.: 0.0432 g HgS.

$(C_{15}H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2HgCl_2$. Ber. Hg 24.48. Gef. Hg 24.50.

5. Natriumsalz. Zu einer alkoholischen Lösung des Phtalons fügt man eine frisch bereitete Lösung von Natrium in absolutem Alkohol. Es fällt ein Salz von himbeerrother Färbung aus, dem nach der Eibner'schen Theorie folgende Constitution zukommt:



Es ist wenig beständig, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und schmilzt erst auf dem glühenden Platinblech.

0.1402 g Sbst.: 0.0368 g Na_2SO_4 .

$C_{15}H_{10}NO_2Na$. Ber. Na 8.9. Gef. Na 8.51.

Versuche doppelter Kuppelung.

Zunächst wurde Lutidin mit der dreifach molekularen Menge Phtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink 8 Stunden lang bei 220° im Bombenofen erhitzt. Das Product wurde mit Wasser ausgekocht, mit wenig Aceton verrieben und mit Knochenkohle aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt der resultirenden rothen Krystalle 204°. Ausbeute wenig zufriedenstellend. Sowohl der Schmelzpunkt, wie das Ergebniss der Analyse, wobei

7.6 pCt. C, 5.1 pCt. H, 6.0 pCt. N

gefunden wurden, zeigte, dass auch hier nur eine einfache Kuppelung erreicht war.

Versuchsweise wurde die bereits einfach gekuppelte Base mit der molekularen Menge Phtalsäureanhydrid im Bombenofen auf 250° erhitzt. Es ergab sich ein Körper vom Schmp. 210°, der

75.5 pCt. C, 5 pCt. H, 5.9 pCt. N

enthielt, was ein Beweis dafür war, dass die Bemühungen, ein zweites Molekül Phtalsäureanhydrid an die Base zu koppeln, auf diesem Wege keinen Erfolg zeitigten.

Ebenso wenig hatte ein Versuch, Methyl- α -pyrophtalon mit Benzaldehyd zu vereinigen, Erfolg.

499. Carl Mettler: Ueber *m*-Halogen-benzaldehyde.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Die von Baeyer und Drewsen¹⁾ im Jahre 1882 aufgefundene Indigosynthese war damals die Veranlassung, dass dem Studium der Nitrirung des Benzaldehyds erneute Aufmerksamkeit zugewandt wurde. Es gelang aber nicht, diese anders zu leiten, als dass sich neben geringen Mengen des gesuchten *o*-Derivates als Hauptproduct *m*-Nitrobenzaldehyd bildet. Doch war zu vermuthen, dass ein substituirtes Benzaldehyd ein besseres Resultat ergeben würde; unter diesen kamen nun auch die Halogenbenzaldehyde in Betracht. Gemeinsam mit E. Wirth²⁾ hat Baeyer eine Untersuchung über den *m*-Brombenzaldehyd ausgeführt. Sie wählten unter den drei stellungsisomeren Brombenzaldehyden gerade die *m*-Verbindung, da zu erwarten war, dass sich diese analog wie die *m*-Brombenzoesäure verhalten und ausschliesslich in der *o*-Stellung nitrirt werden würde. Sie gingen vom *p*-Toluidin aus, das nach bestehenden Vorschriften in *m*-Bromtoluol und *m*-Brombenzylbromid übergeführt wird; durch Oxydation mit Bleinitrat erhielten sie daraus den *m*-Brombenzaldehyd, der bei der Nitrirung in quantitativer Ausbeute den *m*-Brom-*o*-nitrobenzaldehyd liefert. Dass dieser das einzige Reactionsproduct ist, geht auch aus einer unabhängig davon ausgeführten Arbeit von Einhorn und Gernsheim³⁾ hervor.

¹⁾ Diese Berichte 15, 2856 [1882].

²⁾ Nur veröffentlicht in der Dissertation von E. Wirth: »Ueber die Condensation von *m*-Brom-*o*-nitrobenzaldehyd mit Aceton«, Stuttgart 1883; vergl. Ann. d. Chem. 284, 154 [1895].

³⁾ Ann. d. Chem. 284, 141 [1895].