

$C_{10}H_9O_6N_3$ . Ber. C 44.91, H 3.40, N 15.76.

Gef. » 44.98, » 4.00, » 15.90, 15.88.

Aus einer Lösung der Säure in kaltem Alkohol fällt Ammoniakgas feine, rothe Nadelchen einer Ammoniumverbindung, deren Stickstoffgehalt der Formel  $C_{10}H_9O_6N_3 \cdot NH_3$  entspricht:

0.1027 g Sbst.: 17.3 ccm N ( $14^0$ , 740 mm).

$C_{10}H_{12}O_6N_4$ . Ber. N 19.75. Gef. N 19.71.

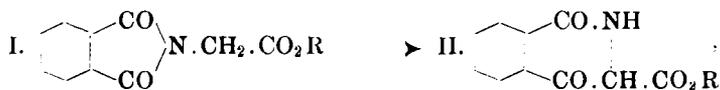
Durch verdünnte Schwefelsäure wird der Cyan-hydroxylaminonitro-salicylsäureäthylester auch bei längerem Erwärmen nicht merklich verändert.

### 607. Waldemar Findeklee: Isochinolinderivate aus 1.3.4-Methyl-phtalsäure.

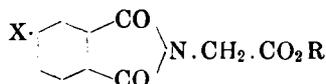
[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 14. October 1905.)

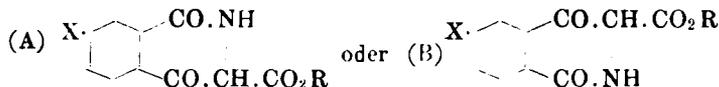
Während die von S. Gabriel und J. Colman<sup>1)</sup> aufgefundene Umlagerung des Phtalylglycinesters I in Oxyisocarbostyrylcarbonester II,



eindeutig verläuft, sind Isomerien möglich, sobald ein am Benzolkern substituierter Phtalylglycinester zur Verwendung kommt, wie aus folgendem Schema ersichtlich:



kann geben



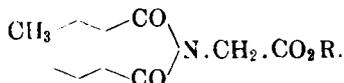
Versuche, zwischen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, hat bereits H. Kusel<sup>2)</sup> an dem  $\beta$ -Aethyloxyphthalylglycin ausgeführt, die indess nicht zum gewünschten Ziele führten.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. S. Gabriel habe ich deshalb einen Phtalylglycinester in gleicher Weise bearbeitet, welcher als

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 980 [1900].

<sup>2)</sup> Ebend. 37, 1971 [1904].

Substituens X eine Methylgruppe enthielt, d. h. den *m*-Methylphtalylglycinester



Letzterer lagert sich in der erwähnten Weise zu einem Methyl-oxycarbostyrylcarbonester um, und ich konnte auf zwei verschiedenen Wegen zeigen, dass die Formel A, nicht B zutrifft: das Umlagerungsproduct liess sich nämlich

1. in 7-Methylisochinolin,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{---} \text{---} \text{N} \\ \text{---} \text{---} \end{array}$ , und

2. in 6-Methylisatin,  $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{---} \text{CO} \\ \text{---} \text{---} \text{CO} \end{array}$ , verwandeln.

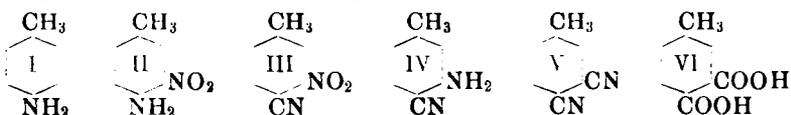
Träfe die Formel B zu, so hätten 6-Methylisochinolin bzw. 5-Methylisatin resultiren müssen.

Die Einzelheiten meiner Versuche sind in Folgendem beschrieben:

#### Darstellung der 1.3.4-Methyl-phtalsäure.

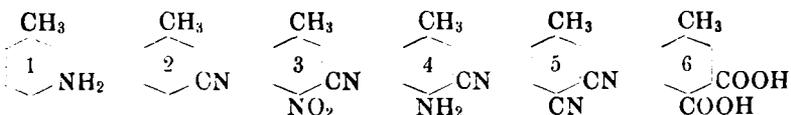
Wegen der grossen Schwierigkeiten, mit denen die Gewinnung der 1.3.4 Methylphtalsäure verknüpft ist, will ich zunächst auf die Darstellungsmethode mit einigen Worten eingehen.

Während v. Niementowski<sup>1)</sup> und Blank<sup>2)</sup>, von *p*-Toluidin ausgehend, einen Weg einschlugen, dessen Stadien durch die Formeln



angedeutet werden, benutzte ich *m*-Toluidin, das mir von Hrn. Prof. Gabriel<sup>3)</sup> freundlichst zur Verfügung gestellt wurde.

Der Grund, die alte Vorschrift zu verlassen, lag darin, dass die Ausbeuten an V aus VI sehr gering sind. Die von mir innegehaltene Reactionsfolge ergibt sich aus nachstehender Formelreihe:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1535 [1888].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2377 [1896].

<sup>3)</sup> Dem Director der Werke Griesheim, Hrn. Prof. Dr. B. Lepsius, bin ich für die Ueberlassung des Präparates zu bestem Danke verpflichtet.  
Gabriel.

Die Ausbeuten auf diesem Wege sind aber im ganzen nicht grösser, als bei der ersten Methode. Zwar ist der Uebergang von 4 zu 5 besser, als von IV zu V, dagegen ist die Ausbeute beim Nitriren des *m*-Tolunitrils [2 zu 3] ungünstiger, als die an *m*-Nitro-*p*-Toluidin (II) aus *p*-Toluidin (I).

Nachstehend die Einzelheiten des Verfahrens:

*m*-Tolunitril<sup>1)</sup> wurde nach dem Sandmeyer'schen Verfahren aus *m*-Toluidin in einer Ausbeute von 50—55 pCt. der Theorie gewonnen.

*p*-Nitro-*m*-tolunitril, ( $\text{CH}_3:\text{CN}:\text{NO}_2 = 1:3:4$ ). In einem von Eiskochsalzmischung umgebenen Becherglase kühlt man 60 g concentrirte Schwefelsäure stark ab, vermischt sie nach und nach mit 10 g *m*-Tolunitril und fügt unter Turbiniren eine gekühlte Auflösung von 10 g Kaliumnitrat in 60 g Schwefelsäure so allmählich hinzu, dass die Temperatur nicht über + 5° steigt. Dann bleibt die Masse noch eine halbe Stunde im Eis stehen und wird schliesslich auf ca. 500 g Eisbrei gegossen. Nach einiger Zeit sammelt sich auf der stark gefärbten Säure eine feste, mikrokrystallinische, gelbe Masse. Sie wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Aus der eineinhalbfachen Menge Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, giebt sie lange, farblose Nadeln (ca. 6—7 g, das sind 44—50 pCt. der Theorie).

Der Nitrokörper darf in seiner schwefelsauren Mutterlauge nicht ohne Kühlung längere Zeit stehen bleiben, sonst zersetzt er sich. Mit Wasserdampf ist er schwer destillirbar. Er schmilzt bei 93—94° und besitzt, wie die weiteren Umsetzungen zeigen, die Constitution  $\text{CH}_3^1:\text{CN}^3:\text{NO}_2^4$ .

Die älteren Angaben über den Schmelzpunkt dieses *p*-Nitro-*m*-tolunitrils, das nach Reissert und Scherk<sup>2)</sup> bei einer ganz eigenartigen Reaction, nämlich der Einwirkung von salpetriger Säure auf 4-Nitro-1-Methylphenylbrenztraubensäure, entstehen soll, sind unzutreffend. Die Notiz genannter Autoren, der Körper schmelze bei 78° theilweise und verflüssige sich erst bei 120°, lässt erkennen, dass sie kein einheitliches Product in Händen hatten.

0.1540 g Subst.: 0.3334 g  $\text{CO}_2$ , 0.0540 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 59.26, H 3.71.

Gef. » 59.22, » 3.89.

Zur Ueberführung in *p*-Amino-*m*-tolunitril,  $\text{C}_8\text{H}_3(\text{CH}_3)^1(\text{CN})^3(\text{NH}_2)^4$ , wurden in einem Erlenmeyer-Kolben ca. 30 g Zinn mit 45 ccm 25-

<sup>1)</sup> v. Buchka und Schachtebeck, diese Berichte 22, 841 [1889]. Vergl. hierzu A. Mellinghoff, Diss., Berlin 1889; F. Ehrlich, Diss., Berlin 1900; F. Reinglass, Diss., Berlin 1891.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 390 [1898].

procentiger Salzsäure übergossen und nach und nach 10 g Nitronitril in Mengen von etwa 0.5 g eingetragen. Jeder neue Zusatz darf erst erfolgen, wenn Krystallnadeln des Nitrokörpers nicht mehr wahrzunehmen sind, und die Wärme soll nicht über 30° steigen. Ist alles Nitril eingetragen, so wird nach dem Zusatz von etwa der gleichen Menge Wasser die Flüssigkeit vom Zinn abfiltrirt und mit ca. 240 ccm 15-procentiger Kalilauge versetzt, wodurch eine starke Trübung entsteht. Man äthert aus und destillirt den Aether ab. Beim Erkalten erstarrt das *p*-Amino-*m*-tolunitril zu einem gelbgrünlichen, krystallinischen Kuchen und wird aus 50-procentigem Weingeist farblos erhalten. Es ist identisch mit der von F. Ehrlich<sup>1)</sup> aus  $C_6H_3(CH_2Cl)(CN)(NO_2)$  dargestellten Base und schmilzt bei 63°<sup>2)</sup>. Die Ausbeute beträgt ca. 7 g, gleich 86 pCt. der Theorie.

*1.3.4-Methyl-phtalsäurenitril*,  $(CH_3:CN:CN = 1:3:4)$ . 10 g *p*-Amino-*m*-tolunitril löst man in 35 g lauwarmer 25-procentiger Salzsäure und 25 ccm Wasser und versetzt allmählich mit einer Auflösung von 5.5 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser. Die so erhaltene Lösung der Diazoverbindung lässt man unter Turbiniren in eine 40° warme Kupfercyanürlösung (aus 25 g Kupfersulfat, 27.5 g Kaliumcyanid und 150 ccm Wasser) einfließen.

Bleibt das Gemisch alsdann sich selbst überlassen, so setzt sich ein gelbbrauner Schlamm theils am Boden des Gefäßes, theils an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Letztere wird abgehoben, der Schlamm mit Wasser ausgeschüttelt und danu ausgeäthert.

Das in den Aether gegangene Dinitril schmilzt, wie auch Glock<sup>3)</sup> angiebt, bei 117°. v. Niementowski<sup>4)</sup> fand den Schmelzpunkt zu 120°. Die Ausbeute beträgt 6--7 g, d. h. 56--65 pCt. der Theorie.

Die Verluste an Material entstehen hauptsächlich dadurch, dass ein Theil des Aminotolunitrils beim Diazotiren in einen gelben Schlamm übergeht, der sich beim Umrühren zusammenballt und aus der Lösung herausgenommen werden muss, da er an der Reaction nicht weiter theilnimmt.

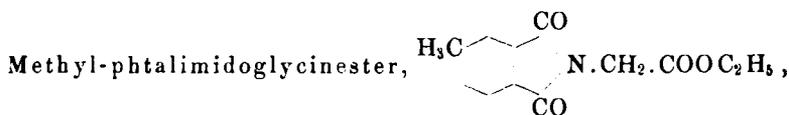
Die Verseifung des Dinitrils zur *1.3.4-Methyl-phtalsäure* vollzieht sich am bequemsten, wenn man je 10 g mit 50 ccm rauchender Salzsäure ( $d = 1.19$ ) im Robr 6 Stunden lang auf 100° erhitzt, den beim Erkalten entstehenden Brei mit heissem Wasser aufnimmt, die Lösung filtrirt, eindampft, den völlig trocknen Rückstand ausäthert und das Extract destillirt, wobei Methylphtalsäureanhydrid vom Schmp. 92° und Sdp. 295° übergeht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3366 [1901].

<sup>2)</sup> Ehrlich giebt 60--61° an.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 2663 [1888].

<sup>4)</sup> Monatsh. für Chem. 12, 624.



konnte ich entweder aus Methylphtalimidkalium oder aus Methylphtal-säureanhydrid erhalten.

Um *Methyl-phtalimidkalium* zu bereiten, löst man 0.5 g Methyl-phtalimid in 20 ccm absolutem Alkohol und setzt 15-procentiges, al-koholisches Kali hinzu, bis die entstehende Fällung nicht mehr zu-nimmt. Das krystallinische Kaliumsalz wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Es ist in Wasser spie-lend leicht löslich.

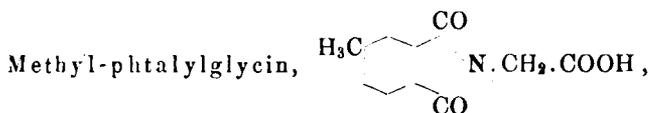
Zur Ueberführung in die Glycinverbindung erhitzt man es mit Chloressigester eine halbe Stunde im Xylolbade. Die beim Abkühlen erstarrte Masse liefert, aus heissem Wasser umkrystallisirt, Methyl-phtalylglycinester vom Schmp. 97°.

0.2907 g Sbst.: 0.6722 g CO<sub>2</sub>, 0.1452 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 63.16, H 5.67.

Gef. » 63.06, » 5.54.

Zweckmässiger bereitet man sich denselben Ester aus dem



zu dessen Gewinnung je 0.8 g Methylphtalsäureanhydrid mit 0.4 g Gly-kocoll im Xylolbad bis zum Aufhören der Wasserabgabe erhitzt wer-den. Zur Analyse wurde das Product aus heissem Wasser umkrystal-lisirt, worin es ziemlich leicht löslich ist, und aus dem es in farblosen Nadeln vom Schmp. 193—194° anschießt.

0.2560 g Sbst.: 0.5598 g CO<sub>2</sub>, 0.0984 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 60.02, H 4.10.

Gef. » 59.64, » 4.27.

Eine Lösung der Säure in der berechneten Menge Ammoniak giebt mit Kupfersulfat sehr kleine, verfilzte Nadeln und mit Silber-nitrat eine weisse Fällung C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N Ag.

0.2167 g Sbst.: 0.0717 g Ag.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N Ag. Ber. Ag 33.13. Gef. Ag 33.0.

In der üblichen Weise mit Alkohol und Salzsäure behandelt, gab das Glycin einen mit dem weiter oben beschriebenen identischen Ester vom Schmp. 97°.

## Umlagerung des Esters.

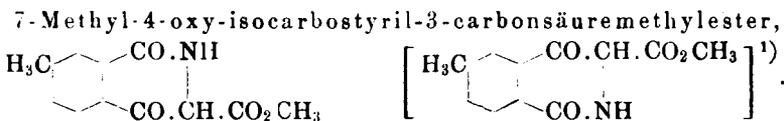
3.6 g Methylphtalylglycinester werden in 12 ccm Holzgeist in einer verschlossenen Kupferblase mit einer Auflösung von 0.8 g Natrium in 24 ccm Holzgeist 2 Stunden auf 100° erhitzt. Der Inhalt besteht nach dem Erkalten aus einer gelbgrünen, weichen Masse, die mit gelben Körnern durchsetzt ist. Löst man ihn in 20 ccm Wasser und versetzt mit 10 ccm ca. 10-procentiger Salzsäure, so entsteht ein dichter, grauweißer Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet wird. Die Substanz krystallisirt aus ca. 35 Theilen Weingeist in fast farblosen Nadeln, die bei 210° zu einer dunklen Flüssigkeit zusammenschmelzen. Die verdünnte, alkoholische Lösung zeigt violettblaue Fluorescenz. Die Ausbeute beträgt ca. 65 pCt. der Theorie.

0.3000 g Sbst.: 0.6724 g CO<sub>2</sub>, 0.1274 g H<sub>2</sub>O. — 0.1950 g Sbst.: 11 ccm N (23°, 756.5 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 61.8, H 4.72, N 6.0.

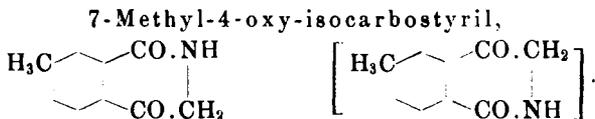
Gef. » 61.1, » 4.72, » 6.3.

Ausser der Umlagerung hat sich also ein Austausch der Aethylgruppen die Methyl-Gruppe vollzogen, d. h. es liegt vor:



In einem Kölbchen mit einer Mischung von 5 ccm concentrirter Schwefelsäure und 5 ccm Wasser über kleiner Flamme am Rückflusskühler erhitzt, geht der Ester (1 g) nach und nach völlig in Lösung, während eine deutliche Kohlensäureentwicklung zu beobachten ist.

Giesst man nach dem Aufhören der Gasentwicklung — nach ca. 1 Stunde — die Flüssigkeit in 40 ccm Wasser, so entsteht eine weisse Fällung, die bald eine röthliche Färbung annimmt. Der Niederschlag wird abgesaugt und auf Thon getrocknet. Die Substanz ist sehr schwer löslich in heissem Wasser oder Aceton, etwas leichter in Weingeist. Die aus diesen Lösungen erhaltenen Krystalle sind fast immer röthlich gefärbt. Der Körper ist



0.0919 g Sbst.: 0.2238 g CO<sub>2</sub>, 0.0438 g H<sub>2</sub>O.

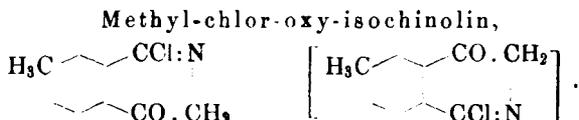
C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 67.01, H 5.14.

Gef. » 66.42, » 5.29.

<sup>1)</sup> Diese und die folgenden in [ ] gesetzten, a priori ebenfalls möglichen Formeln fallen durch die spätere Untersuchung fort.

## Methyl-oxy-isocarbostyryl und Phosphoroxychlorid.

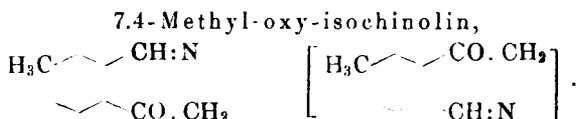
Man erhitzt 3 g Methoxyisocarbostyryl mit 15 ccm Phosphoroxychlorid 5 Stunden lang im Rohr auf 160–170°. Die Lösung wird in Wasser gegossen, filtrirt und mit Ammoniak versetzt, wodurch man einen Krystallbrei erhält, der nach dem Absaugen und Trocknen aus Eisessig umkrystallisirt wird. Die Analyse des Körpers stimmt auf



0.0348 g Sbst.: 0.0702 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ONCl}$ . Ber. Cl 18.35. Gef. Cl 18.30.

Erhitzt man 1 g Methoxyisocarbostyryl mit 5 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 0.27 g rothem Phosphor 1½ Stunde lang im Rohr auf 180°, so entsteht eine klare Lösung, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Der Rohrinhalt wird in ca. 50 ccm warmem Wasser gelöst und die Flüssigkeit filtrirt. Beim Abkühlen scheiden sich feine, verfilzte Krystallnadeln vom Schmp. 162° aus. Die Analyse und die Ueberführbarkeit des Körpers in Methylisochinolin kennzeichnen ihn als

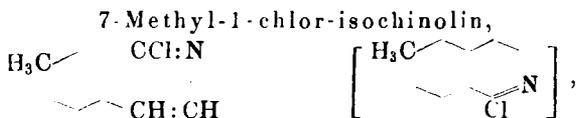


0.1056 g Sbst.: 0.2924 g  $\text{CO}_2$ , 0.0602 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}$ . Ber. C 75.47, H 5.66.

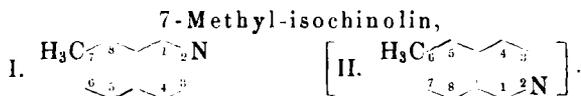
Gef. » 75.52, » 6.33.

Zur Umwandlung in das zugehörige Methylisochinolin wurde das Methoxyisochinolin zunächst in die Chlorverbindung übergeführt. Zu dem Zwecke kocht man 1.6 g Methoxyisochinolin mit 6 ccm Phosphoroxychlorid eine halbe Stunde lang im Kölbchen mit aufgeschliffenem Kühlrohr, wobei eine klare Lösung entsteht. Diese wird auf Eisbrei gegossen, mit festem Natriumcarbonat übersättigt und das dadurch abgeschiedene Oel mit Wasserdampf abgeblasen. Das



ist eine ölige Flüssigkeit von blassgelber Farbe. Von einer Analyse desselben wurde Abstand genommen. Es bildet ein Pikrat vom Schmp. 141°.

Zur Reduction erhitzt man 1.3 g Methylchlorisochinolin mit 0.3 g rothen Phosphor und 6 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) 3 Stunden lang im Rohr auf 180°, wobei eine klare Lösung entsteht; diese übersättigt man mit Kalilauge und treibt das ausgeschiedene Oel mit Wasserdampf ab. Das alkalisch gemachte Destillat wird ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein klares Oel, das beim Abkühlen zu einer festen, weissen Masse vom Schmp. 66° erstarrt, die den charakteristischen Isochinolingeruch zeigt. Der Körper ist



Sein Schmelzpunkt liegt bei 66°.

0.1268 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{10}H_9N$ . Ber. N 9.79. Gef. N 10.22.

Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure giebt mit pikrinsaurem Kalium ein Pikrat vom Schmp. 197°, mit Kaliumdichromat ein sehr schön krystallisirendes Chromat vom Schmp. 126°, mit Platinchlorwasserstoff ein Platinat  $(C_{10}H_9N)_2H_2PtCl_6$ , das unter Zersetzung bei 225° schmilzt.

0.1830 g Sbst.: 0.0514 g Pt.

$(C_{10}H_9N)_2H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 28.02. Gef. Pt 28.08.

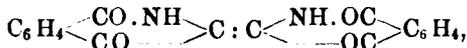
Das a priori ebenfalls mögliche 6-Methylisochinolin (II) (s. Einleitung) ist von Pomeranz<sup>1)</sup> bereits dargestellt worden und zeigt ein von dem vorliegenden abweichendes Verhalten: der Schmelzpunkt von II liegt nämlich bei 83° (gegen 66°) und der des Pikrates bei 212° (gegen 197°). Es bleibt demnach für die auf dem neuen Wege gewonnene Base nur noch die Formel des 7-Methylisochinolins übrig. Daraus folgt weiter, dass für die im Vorangehenden aufgeführten Verbindungen die a priori ebenfalls möglichen, in Klammern [] gesetzten, zweiten Formeln fortfallen und die an erster Stelle aufgezeichneten zutreffen. Zu demselben Ergebniss führt eine weiter unten mitgetheilte Umsetzung.

#### Oxydation des 7-Methyl-4-oxy-isocarbostyrils.

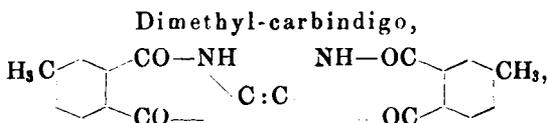
Die röthliche Färbung, die der Körper, namentlich in feuchtem Zustande sehr bald annimmt, wird durch spontane Oxydation hervorgerufen. Lässt man nämlich die bei der Gewinnung des Materials abfallenden Mutterlaugen an der Luft stehen, so scheiden sich nach einiger Zeit feurig roth gefärbte Flocken aus. Das nämliche Product

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 18, 3.

bildet sich schneller, wenn man das Methyloxyisocarbostyryl in verdünnter Kalilauge löst; die tiefgelbe Flüssigkeit überzieht sich an der Luft mit braunrothen, grün-goldig glänzenden Häuten, die sich beim Rühren stark vermehren und nach und nach eine blutrothe Färbung annehmen. Dasselbe Material kann bequemer und in besser filtrirbarer Form erhalten werden, wenn man die Oxydation in saurer Lösung wie folgt ausführt: 1 g Methyloxyisocarbostyryl wird in 40 ccm 20-procentiger heisser Salzsäure gelöst und mit 0.6 g Kaliumdichromat in 25 ccm Wasser versetzt: dabei färbt sich die Flüssigkeit zuerst dunkelroth, dann fallen gelbe Flocken aus, und schliesslich wird die ganze Masse tiefroth. Den Niederschlag saugt man ab und wäscht ihn mit heisser, verdünnter Salzsäure und heissem Wasser. Aus Nitrobenzol umkrystallisirt, bildet die Substanz ein aus rothbraunen, kleinen Nadeln bestehendes Pulver, das beim Reiben einen metallischen, grünen Glanz annimmt. Die vollständige Analogie des neuen Körpers mit dem von S. Gabriel aus Oxyisocarbostyryl hergestellten Carbindigo,



legte die Annahme nahe, dass zwei Moleküle Methyloxyisocarbostyryl zu einem



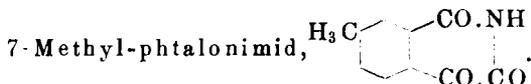
zusammengetreten wären; sie wurde durch die Analyse bestätigt:

0.1181 g Sbst.: 0.2990 g  $\text{CO}_2$ , 0.0466 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. C 69.36, H 4.05.

Gef. » 69.05, » 4.38.

Aehnlich wie beim Oxyisocarbostyryl die weitere Oxydation zu Phthalonimid<sup>1)</sup> führt, kann man das vorliegende 7-Methyl-4-oxyisocarbostyryl oxydiren zu



Zu dem Ende trägt man 2 g Methyloxyisocarbostyryl nach und nach in 20 ccm rauchende Salpetersäure unter Umrühren ein. Die

<sup>1)</sup> S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 35, 2422 [1902].

gelbe Lösung wird mit ca. 30 g Eisstückchen versetzt und dann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis eine Probe auf Zusatz von kaltem Wasser eine reichliche Fällung farbloser Krystalle ergibt. Nun fällt man das Ganze mit Wasser aus und saugt den Niederschlag ab. Aus 50-procentigem Weingeist umkrystallisirt, liefert er sternförmig angeordnete, federartige Nadeln vom Schmp. 213°.

0.1206 g Sbst.: 0.2816 g CO<sub>2</sub>, 0.0434 g H<sub>2</sub>O.

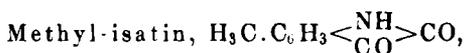
C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 63.49, H 3.71.

Gef. » 63.68, » 3.99.

Das Methylphtalonimid geht beim Lösen in Alkali durch Aufnahme von Wasser in eine Aminsäure über und zwar in die



was sich aus folgender Beobachtung schliessen lässt: 0.34 g Methylphtalonimid werden in 4 ccm *n*-Natronlauge gelöst<sup>1)</sup> und mit einer Lösung von 0.1274 g Natriumhypochlorit in 10 ccm Wasser versetzt. Es entsteht eine klare, gelbliche Flüssigkeit, die beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen gelblichen Rückstand hinterlässt. Er giebt mit wenig heissem Wasser eine Lösung, die sich mit Salzsäure roth färbt und beim Erkalten rothe, strahlenförmig angeordnete Nadeln, Schmp. 169°, auskrystallisiren lässt. Die Substanz wurde durch die Indopheninreaction und durch Analyse als ein

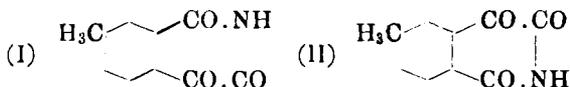


erkannt.

0.1562 g Sbst.: 12 ccm N (19°, 763 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 8.69. Gef. N 8.86.

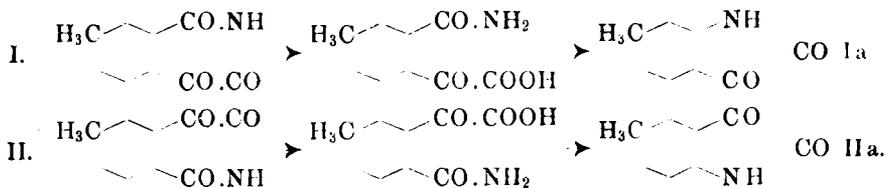
Sieht man von dem oben geführten Constitutionsnachweis für das 7-Methyl-4-oxy-isocarbostyryl zunächst ab, aus dem für das Methylphtalonimid die Constitution I



folgt, so käme für dasselbe noch die Formel (II) in Betracht. Die Constitution des erhaltenen Methylisatins ergibt sich alsdann, je nach-

<sup>1)</sup> Aus dieser Lösung kann man durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure und bei genügender Concentration Nadeln vom Schmp. 173° (unter Schäumen) erhalten, die anscheinend die freie Aminsäure darstellen.

dem man die Formel (I) oder (II) für das Methylphthalonimid wählt, aus folgender Uebersicht:



Der Beweis, dass die Formel Ia für das vorliegende (6)-Methylisatin (und somit I für das Methylphthalonimid) zu wählen ist, liegt nun darin, dass das (5)-Methylisatin (IIa) bereits bekannt und von dem meinigen durchaus verschieden ist. Der Schmelzpunkt des von mir erhaltenen Methylisatins (Ia) liegt nämlich bei  $169^\circ$ , der des *p*-Methylisatins (IIa) von P. Meyer<sup>1)</sup>, wie ich bestätigt fand, bei  $184^\circ$ <sup>2)</sup>. Eine Mischprobe beider Substanzen schmolz bei  $140-143^\circ$ . Auch im Aussehen unterscheiden sich die beiden Körper nicht unwesentlich: das 5-Methylisatin ist tiefroth, das 6-Methylisatin ist orange-gelb. Die Entstehung des Letzteren ist somit eine weitere Stütze für die Richtigkeit der oben gewählten Constitutionsformeln.

Zur Gewinnung der

Methyl-phthalonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)^{(1)}(\text{CO}_2\text{H})^{(3)}(\text{CO.CO}_2\text{H})^{(4)}$ , erhitzt man 1.5 g Methylphthalonimid mit 15 ccm concentrirter Salzsäure eine Stunde lang auf  $110-120^\circ$ . Die erhaltene klare Lösung wird völlig eingedampft und der Rückstand mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt ein dicker Syrup, der ganz allmählich erhärtet, ohne zu krystallisiren. Mit wenig kaltem Wasser befeuchtet, liefert er jedoch sofort kleine, farblose Krystalle, die, auf Thon getrocknet und aus sehr wenig Wasser umkrystallisirt, bei ca.  $103^\circ$  schmelzen. Zur Analyse war die Menge zu gering; sie wurde deshalb in das Silbersalz,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5\text{Ag}_2$ , verwandelt, indem man 0.1 g in wässrigem Ammoniak löste, den Ueberschuss abdunstete und die Lösung mit Silbernitrat versetzte; es entstand eine weisse Fällung:

0.1711 g Sbst.: 0.0871 g Ag.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5\text{Ag}_2$ . Ber. Ag 50.93. Gef. Ag 50.92.

Zur Gewinnung des zugehörigen Hydrazons,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ , oder Hydrazonanhydrids,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$  (?), brachte ich Lösungen von 0.1 g Methylphthalonsäure und von 0.1 g Phenylhydrazinchlorhydrat zusammen. Aus dem Gemisch schieden sich beim Erwärmen auf dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2265 [1883].

<sup>2)</sup> Panaotovic, Journ. für prakt. Chem. [2] 3?, 58.

Wasserbade nach einiger Zeit hellgelbe, büschelförmig zusammengestellte Nadeln ab, die mit verdünntem Weingeist gewaschen wurden. Sie schmolzen unter Schäumen bei 213°.

0.1659 g Sbst.: 14 ccm N (22°, 768 mm).

$C_{16}H_{14}O_4N_2$ . Ber. N 9.39. Gef. N 9.66.

$C_{16}H_{12}O_3N_2$ . » » 10.00.

### 608. Waldemar Findeklee: Ueber Nitro-*m*-toluylsäuren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. October 1905.)

Durch Nitriren des *m*-Cyantoluols wird, wie in der vorangehenden Arbeit ausgeführt worden ist, als Hauptproduct das bei 93° schmelzende Nitro-cyan-toluol von der Constitution  $CH_3:CN:NO_2 = 1:3:4$  erhalten.

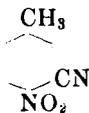
Die angegebene Constitution ist zweifellos, da das Product die 1.3.4-Methylphtaläure liefert.

Die aus dem Nitronitril durch Verseifen mit 10 Theilen rauchender Salzsäure bei 150° (2 Stunden) erhaltene Säure schmilzt bei 134°, enthält also  $CH_3:CO_2H:NO_2 = 1:3:4$ , und diese giebt mit Zinn und Salzsäure eine Aminosäure  $CH_3:CO_2H:NH_2$  vom Schmp. 175°.

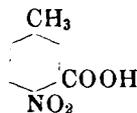
Man hat mithin die Reihe



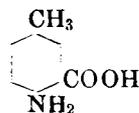
Sdp. 212°



Schmp. 93°



Schmp. 134°



Schmp. 175°.

Hiermit steht eine der Angaben im Beilstein, II, 1337—38 im Widerspruch, der zu Folge die 4-Nitrotoluylsäure bei 219° und die zugehörige 4-Aminotoluylsäure bei 172° schmelzen. Die fragliche Nitrosäure vom Schmp. 219° soll beim Nitriren von *m*-Toluylsäure (neben 2-Nitrotoluylsäure vom Schmp. 182°) entstehen. Vergleicht man nun diese Schmelzpunkte mit den in der Originalarbeit von Jacobsen<sup>1)</sup> aufgeführten, so zeigt sich, dass er gerade umgekehrt den Schmp. 182° für die 4-Nitro- und den Schmp. 219° als den der 2-Nitro-Toluylsäure angiebt. Diese Umkehrung ist durch eine Arbeit von Panaotowicz<sup>2)</sup> veranlasst, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Um zunächst die Angaben Jacobsen's nachzuprüfen, stellte ich eine grössere Menge *m*-Toluylsäure dar, indem ich das *m*-Tolunitril

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2353 [1881].    <sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 62.