andere physikalische Modification galactinartiger Materie als das Galactan Müntz's vor uns haben.

Vor Kurzem ist von A. Meyer¹⁾ ein von ihm Lactosin genanntes Kohlehydrat aus den Wurzeln von *Silene vulgaris* gewonnen worden. Diese Substanz unterscheidet sich von β -Galactan namentlich durch die Eigenschaft, nach längerem Kochen mit 80 procentigem Alkohol Krystalle zu bilden, was ich beim β -Galactan nicht zu erreichen vermocht habe; dann auch durch die Eigenschaft, bei der Inversion mit verdünnten Säuren neben Galactose (einen bis jetzt noch nicht näher untersuchten) optisch indifferenten Zucker zu geben. Demnach kann das Lactosin wohl mit Sicherheit als verschieden von dem β -Galactan angesehen werden.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

179. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Phenylisochinolins.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXIV; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Constitution des Isobenzalptthalimidins. In der vorigen Mittheilung²⁾ wurde die Frage discutirt, ob dem Isobenzalptthalimidin die Formel

zu geben sei. Gegen die Auffassung als ein Phenylxyisochinolin (Formel I) liess sich einwenden, dass die Verbindung im Gegensatze zum Oxychinolin, welches mit Alkalien salzartige Derivate liefert, keinen sauren Charakter trägt. Weiterhin wurde bemerkt, dass die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Isobenzalptthalimidin, welche

zum (3)Phenyl-(1)chlorisochinolin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \swarrow \text{CH:C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{CCl:N} \end{array}$, führt,

sich gleich gut unter Benutzung der einen wie der anderen Formel verstehen lässt; denn unter Annahme von I findet Ersatz von Hydroxyl

¹⁾ Diese Berichte XVII, 685.

²⁾ Gabriel, diese Berichte XVIII, 3474.

durch Chlor statt, unter Annahme von II bildet sich aus dem Atomcomplex ---CO.NH--- zunächst die Gruppe $\text{---CCl}_2\text{.NH---}$, welche darnach unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in ---CCl:N--- übergeht.

Nun zeigte sich aber, als man neuerdings grössere Mengen von trockenem Isobenzalphtalimidin und Phosphoroxchlorid bei 100° auf einander wirken liess, beim Oeffnen des erkalteten Digestionsrohres nicht der mindeste Druck von Salzsäuregas; darnach erschien es, als müsse man die aus dem oben angegebenen Grunde bevorzugte Formel II verwerfen, welche ja verlangt, dass bei der Reaction Salzsäure entwickelt wird.

Allein dieser Widerspruch wurde beseitigt durch die Beobachtung, dass das Phenylchlorisochinolin die Fähigkeit besitzt, Salzsäure zu binden; es ist nämlich eine äusserst schwache Base, welche sich erst in einem grossen Ueberschusse concentrirter, heisser Salzsäure löst, aus dieser Lösung durch Wasser unverändert ausfällt, dagegen durch stark saure Platinchloridlösung als ein in röthlich-weissen Nadeln krystallisirendes Platinsalz abgeschieden wird; letzteres zerfällt durch Wasser bereits unter Abscheidung der Base und musste daher zur Analyse mit concentrirter Salzsäure gewaschen werden. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben ein Atomverhältniss von $\text{Pt:Cl} = 1:10$, zeigen also, dass kein normales Salz vorliegt. Die Verbindung soll noch genauer untersucht werden.

Verhalten des Isobenzalphtalimidins gegen salpetrige Säure.

Isobenzalphtalimidin besitzt in gewisser Hinsicht eine ähnliche Constitution wie Benzylidenphtalid und Benzalphtalimidin; da nun die beiden letzteren Verbindungen durch salpetrige Säure leicht in eigenartige Nitroverbindungen übergehen¹⁾, so wurde Isobenzalphtalimidin der Einwirkung des nämlichen Agens unterworfen.

Zu dem Ende löste man 1 Theil Isobenzalphtalimidin in 8 Theilen heissem Eisessig und leitete durch die erkaltete Lösung salpetrige Säure bis zur Grünfärbung; die Flüssigkeit erwärmte sich dabei merklich und erstarrte nach einiger Zeit zu einem gelben Krystallbrei (6 Theile), den man abfiltrirte und mit Alkohol wusch; aus der Mutterlange wurden durch Zusatz von Wasser noch etwa 1.5 Theile der nämlichen Substanz in weniger reinem Zustand abgeschieden. Der Körper schiesst aus siedendem Alkohol, worin er schwer löslich, in kleinen, gelben, derben Krystallen an, löst sich leicht in siedendem Eisessig, wenig in Aether und kaltem, besser in heissem Benzol und Chloroform, sehr wenig in Schwefelkohlenstoff und nicht merklich in Ligroin; er beginnt

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XVIII, 1251 und 2436 ff.

bei etwa 225° zu sintern und schmilzt unter schwacher Gasentwicklung und Bräunung um 245°, giebt mit heisser Natronlauge eine rothgelbe Lösung, welche, wenn eine genügende Menge Natron vorhanden, beim Erkalten ein Natronsalz in haarfeinen, gelben Nadeln abscheidet. Den Analysen zufolge liegt eine Verbindung von der Formel $C_{15}H_{10}N_2O_3$ vor:

	Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_3$	Gefunden
C	67.67	67.67 pCt.
H	3.76	3.98 »
N	10.53	10.67 »

Die Entstehung der vorliegenden Verbindung lässt sich nach Maassgabe der früher geschilderten Beobachtungen durch folgende Gleichungen ausdrücken:

Die leichte Löslichkeit des hiernach als

Nitroisobenzalptthalimidin

zu bezeichnenden Körpers in Alkali macht es jedoch wahrscheinlich, dass der Complex $---\text{CO} \cdot \text{NH}---$ in die Gruppe $---\text{C}(\text{OH}) : \text{N}---$ übergegangen ist, dass also die Nitroverbindung aufzufassen ist als

Die Natriumverbindung des Nitrokörpers (s. o.) ist zu leicht in Wasser und Alkohol löslich, als dass eine Reindarstellung ohne Anwendung sehr grosser Mengen Substanz ausführbar wäre; man führte desshalb das Salz direct in ein entsprechendes alkylirtes Derivat über und zwar in folgender Weise.

Eine Mischung von 1 g Nitrokörper, 1 g Kali, etwa 10 ccm Methylalkohol und etwa 4 g Jodmethyl wurde in ein Digestionsrohr gebracht und die rothgelbe Lösung, welche einen ebenso gefärbten Bodensatz enthielt, 2 Stunden auf 100° erhitzt. Die resultirende gelbe Lösung, welche zunächst Jodkalium und dann blättrige Krystalle ausfallen lässt, wurde eingedampft, mit Wasser versetzt, die ausgeschiedenen gelben Krystalle mit siedendem Alkohol aufgenommen, aus welchem sich beim Erkalten schwefelgelbe, platte Krystalle absetzten. Selbige schmelzen bei 167—169°, sind mässig löslich in heissem Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol, heissem Eisessig, ferner in Aether, schwach in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und nicht in Alkalien.

Die Analyse

Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_3$		Gefunden
C	68.57	68.24 pCt.
H	4.29	4.37 „

lässt erkennen, dass eine monomethylirte Verbindung vorliegt, welche unter Benutzung der zuletzt vorgeschlagenen Formel der Nitroverbindung zu bezeichnen ist als:

(3, 1, 4) Phenylmethoxynitroisochinolin,

Reduction des Nitroisobenzalptthalimidins. Nitroisobenzalptthalimidin unterscheidet sich bei der Reduction von seinem Isomeren, dem Nitrobenzalptthalimidin; während nämlich letzteres durch Behandlung mit Jodwasserstoff und Phosphor die Nitrogruppe völlig verliert¹⁾ und in Benzylptthalimidin übergeht, erhält man, wie folgender Versuch lehrt, aus dem Isokörper die entsprechende Amidoverbindung.

1 Theil Nitroisobenzalptthalimidin wird mit 1 Theil rothem Phosphor und 10 Theilen Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht; die Masse schäumt zunächst stark und sinkt dann bald zu einem dicken Brei zusammen. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt, löst das Filter mit siedendem Alkohol, engt die vom Phosphor abfiltrirte Lösung auf ein kleines Volumen ein, übersättigt sie mit Ammoniak und fügt Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu: es scheiden sich kuglige, aus feinen, gelben Nadeln bestehende Krystalle ab, welche einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt bei 180° zu sintern beginnen, um 190° schmelzen und nach Maassgabe der Analysen als

Amidoisobenzalptthalimidin, ([3, 1, 4]Phenyloxyamidoisochinolin)

anzusprechen sind:

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	76.27	76.64	— pCt.
H	5.09	5.12	— „
N	11.86	—	11.51 „

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2445.

Die Substanz löst sich leicht in Eisessig und heissem Alkohol, mässig in heissem Benzol, schwer in Chloroform und Aether, spurenweise in Schwefelkohlenstoff, nicht merklich in Lignoïn. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge geht die Substanz mit gelber Farbe in Lösung.

Nitroisobenzalptthalimidin und Phosphoroxychlorid. In seinem Verhalten gegen Phosphoroxychlorid zeigt Isobenzalptthalimidin völlige Analogie mit seiner oben erwähnten Nitroverbindung. Kocht man nämlich letztere mit der 3 fachen Menge Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler, indem man zweckmässig kleine Mengen Phosphor-pentachlorid hinzufügt, so entsteht bald ($\frac{1}{4}$ Stunde) eine klare Lösung; selbige wird in gekühlten Alkohol getropfelt: aus der Flüssigkeit scheidet sich bald ein hellgelbes Krystallpulver aus, welches aus kurzen, derben, wohlausgebildeten Nadeln resp. Säulen besteht, bei $155-156^{\circ}$ schmilzt, beim Erwärmen moschasähnlich riecht und ziemlich schwer in Alkohol, leicht in heissem Eisessig, Benzol, Chloroform, ziemlich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und spurenweis in Lignoïn löslich ist.

Die Analyse der Substanz führte zu folgenden Werthen:

	Berechnet für $C_{15}H_9N_2O_2Cl$	Gefunden	
		I.	II.
C	63.27	63.52	— pCt.
H	3.16	3.47	— „
Cl	12.48	—	12.53 „

Die Verbindung kann mithin

(3. 1, 4) Phenylchlornitroisochinolin,

genannt werden; ihre Bildung verläuft im Sinne folgender Gleichung:

Reduction des Phenylchlornitroisochinolins. Da frühere Versuche gelehrt haben, dass chlorirte Phenylisochinoline beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure dasjenige Chloratom gegen Wasserstoff austauschen, welches in der α -Stellung zum Stickstoff sich befindet, so war zu erwarten, dass auch das vorliegende Phenylchlornitroisochinolin bei analoger Behandlung ein chlorefreies Product liefern würde.

Ein Gemisch von gleichen Theilen des Chlornitrokörpers wird mit 5 Theilen Jodwasserstoffsäure gekocht, bis das auf der Oberfläche schwimmende Oel verschwunden ist. Nach $\frac{3}{4}$ stündigem Kochen versetzt man die heisse Flüssigkeit mit siedendem Wasser, kocht, bis die gelbe Trübung verschwunden ist, und filtrirt dann heiss vom rothen Phosphor ab. Das Filtrat scheidet beim Erkalten ein gelbes

Krystallpulver aus, welches aus siedendem Alkohol in schön gelben, glitzernden Individuen (Analyse s. u.) anschiesst. Versetzt man die heisse, wässrige Lösung der gelben Krystalle mit Natronlauge, so entsteht eine Emulsion, die beim Erkalten zu Kryställchen erstarrt. Letztere stellen, aus siedendem Petroleumäther umkrystallisirt, schwach gelbliche Blättchen und Nadelbüschel dar. Die Substanz hat die Formel:

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	81.82	81.45	— pCt.
H	5.46	5.65	— „
N	12.73	—	12.85 „

schmilzt wenig über 100° , löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, mässig in Aether und Ligroin und leicht in Säuren; ihre Lösung in verdünnter Salzsäure giebt mit concentrirter Salzsäure versetzt ein Chlorhydrat in flachen Nadeln und mit Platinchlorid lange, orange-rothe Nadeln eines Platinsalzes. Die weiter oben erwähnten gelben Krystalle stellen das Jodhydrat $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HJ}$ dar:

	Berechnet	Gefunden
J	36.49	36.36 pCt.

Die neue Verbindung ist mithin eine Base und zwar

(3, 4) Phenylamidoisochinolin,

dessen Bildung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

(3, 1) Phenylchlorisochinolin (Schmelzp. $77-78^\circ$) gegen Natriumalkoholat. Die leichte Ersetzbarkeit des Chloratoms in der genannten Verbindung gegen Wasserstoff liess erwarten, dass auch ein Austausch gegen Oxyalkyl möglich sein werde. Zu dem Ende wurde 1.5 g der Chlorverbindung mit 10 ccm Alkohol, in welchem 0.2 g Natrium gelöst war, $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 100° erhitzt, die schwach bräunliche Lösung eingeeengt, mit Wasser versetzt und die dabei ausfallende, ölige, bald erstarrende Masse abfiltrirt, gewaschen und aus lauwarmem Alkohol umkrystallisirt; die resultirenden flachen, farblosen Nadeln schmelzen bei $45-46^\circ$ und haben die Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}$,

	Berechnet	Gefunden	
C	81.93	81.98	— pCt.
H	6.02	6.11	— „
N	5.62	—	5.78 „

sind also nach der Gleichung:

entstanden und stellen mithin

(3, 1) Phenyloxäthylisochinolin

dar. Die Verbindung wird von den üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen; sie ist eine schwache Base, denn sie löst sich in Salzsäure und bildet bei genügendem Säureüberschuss ein feinnadliges Chlorhydrat, welches aber auf Zusatz von Wasser unter Abscheidung der Base zerfällt. Giebt man zur salzsauren Lösung Platinchlorid, so scheidet sich ein schwachröthliches, körniges Platinsalz $(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ab, welches mit Salzsäure gewaschen und bei 50—60° getrocknet folgenden Platingehalt zeigte:

21.28 pCt.; berechnet 21.39 pCt. Platin.

180. S. Gabriel: Ueber die Einwirkung der Salpetrig- resp. Untersalpeter-Säure auf einige ungesättigte Verbindungen.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXV; vorgetragen vom Verfasser.]

Die Beobachtung, dass Benzylidenphtalid und einige seiner Derivate, wie das Benzalphtalimidin und Desoxybenzoincarbonsäureamid, durch Salpetrig- resp. Untersalpeter-Säure in eigenthümliche Nitrokörper übergeführt werden¹⁾, und dass man von den aus Benzylidenphtalid erhaltenen Nitroproducten zu Derivaten des Isochinolins²⁾ gelangen kann, hat mich veranlasst, einige dem Benzylidenphtalid ähnlich constituirte Verbindungen der analogen Behandlung zu unterwerfen. Die bis jetzt erhaltenen Resultate theile ich im Folgenden mit.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1251; 2433.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3470; vergl. auch vorangehende Arbeit.