

*p*-Cyanbenzalchlorid und Benzol.

10 g Cyanbenzalchlorid in 50 g Benzol wurden mit 12 g Aluminiumchlorid zusammengebracht und nach der ersten, heftigen Einwirkung ungefähr 12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten versetzte man das Reactionsproduct mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure und viel Wasser, wonach sich ein braun gefärbtes Oel abschied. Dies wurde mit Aether ausgezogen, der Aether sammt dem Benzol verjagt und als Rückstand ein dickes, dunkles Oel gewonnen, das nach dem Auflösen in warmem Alkohol grosse, gelbliche Prismen vom Schmp.  $100^{\circ}$  ergab. Es ist mithin das von O. Fischer dargestellte

*p*-Cyantriphenylmethan,  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

Ausbeute 8 g. Durch alkoholisches Kali wird es zu der *p*-Carbonsäure vom Schmp.  $161-162^{\circ}$  verseift.

## 427. S. Gabriel und J. Colman: Ueber eine Umlagerung der Phtalimidoketone.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. August.)

Wie vor Kurzem (S. 980) gezeigt wurde, kann man

Phtalylglycinester,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ ,

durch Natriumäthylat umlagern in

Oxyisocarbostyrylcarbonester,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \quad \text{NH} \\ \text{C}(\text{OH}) : \dot{\text{C}} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$ .

Dagegen blieb der Versuch ohne Erfolg, das Benzylphtalimid,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , welches sich vom Phtalylglycinester nur dadurch unterscheidet, dass es statt des Carboxäthyls die Phenylgruppe am Methylen enthält, unter analogen Bedingungen umzuwandeln

in  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \quad \text{NH} \\ \text{C}(\text{OH}) : \dot{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$ .

Wir haben jetzt geprüft, ob die gewünschte Reaction eintritt bei solchen Körpern, welche an Stelle des Carboxäthyls einen Säurerest  $\text{CO} \cdot \text{R}$ , z. B. Acetyl oder Benzoyl, enthalten. Derartige Verbindungen liegen in dem Acetyl- und Phenacyl-Phtalimid vor, welche vor längerer Zeit von C. Goedeckemeyer<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium dargestellt worden sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2684.

Die folgende Beschreibung lässt erkennen, dass diese Körper leicht im erwarteten Sinne umgelagert werden können.

1. Acetonylphtalimid,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ .

Man löst 6.6 g Acetonylphtalimid, Schmp. 124<sup>1)</sup>, in 30 ccm warmem Holzgeist und fügt dazu eine Lösung von 1.2 g Natrium in 30 ccm Holzgeist. Die Mischung färbt sich sofort dunkelbraun und wird etwa 1 Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Alsdann fügt man Aether hinzu, so lange sich gelbe Krystalle (Natriumsalz) abscheiden, saugt diese ab, löst sie in heissem Wasser und fügt zur Lösung verdünnte Essigsäure, wodurch schwach gelbliche Nadeln ausfallen. Die neue Verbindung ist löslich in Ammoniak und Alkalien, kaum in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig und stellt, aus 50-procentiger Essigsäure unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, farblose Nadeln dar. Sie färbt sich von etwa 230° an allmählich tief dunkel und schmilzt bei etwa 270° zu einer tiefschwarzen Flüssigkeit zusammen.

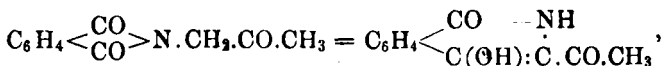
Nach den Analysen:

0.1786 g Sbst.: 0.4260 g  $\text{CO}_2$ , 0.0743 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1742 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 759 mm).

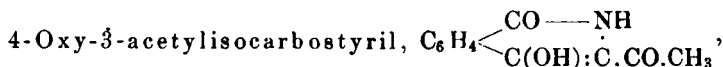
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$ . Ber. C 65.02, H 4.43, N 6.90.

Gef. » 65.05, » 4.62, » 7.15,

ist der Körper thatsächlich mit dem Ausgangsmaterial isomer. War nun die Umlagerung analog wie beim Phtalylglycinester, d. h. gemäss dem Schema verlaufen:



so lag also



vor.

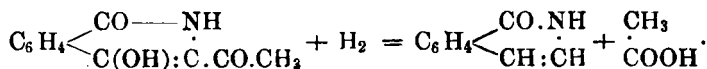
Um zu prüfen, ob die Substanz ein Isocarbostyrylderivat ist, wurde sie (2.5 g) mit rothem Phosphor (0.8 g) innig gemischt und mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° 3 Stunden auf 170° erhitzt. Der Rohrinhalt, eine völlig klare Lösung, schied beim Erkalten ein sandiges Krystallpulver ab, welches aus viel kochendem Wasser oder wenig heissem Alkohol in farblosen, derben Nadeln anschoss.

Nach Schmelzpunkt (207—209°) und Analyse (Gef. N 9.59, Ber. N 9.66 für  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ ) sowie durch seine Ueberführbarkeit in Isochinolin (mittels glühenden Zinkstaubs) und in 1-Chlorisochinolin<sup>2)</sup>

1) S. Gabriel und G. Pinkus, diese Berichte 26, 2198.

2) S. 985.

(mittels Phosphoroxychlorids) ist der Körper Isocarbostyryl, dessen Bildung aus dem Oxyacetylisocarbostyryl durch folgende Gleichung auszudrücken ist:

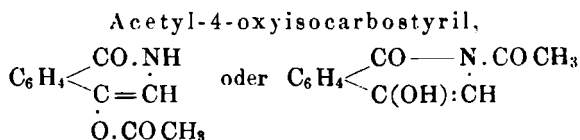


Die als Nebenproduct angenommene Essigsäure wurde nicht nachzuweisen versucht, doch spricht für ihr Auftreten das weiter unten beschriebene Verhalten der analogen Benzoylverbindung.

Die leichte Abspaltbarkeit des Acetyls ist verständlich, wenn man bedenkt, dass es an einem Kohlenstoffatom steht, das andererseits an .C(OH) haftet, oder dass die Verbindung, wenn man ihr nicht die oben gewählte Enolform, sondern die Ketoform  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{NH} \\ \text{CO} \text{CH} \text{CO} \text{CH}_3 \end{array}$  zuschreibt, den Rest .CO.CH.CO.CH<sub>3</sub> eines leicht spaltbaren β-Diketons aufweist.

Ein mit dem vorangehend beschriebenen isomeres Acetyl-derivat des Oxyisocarbostyryls lässt sich aus Letzterem direct wie folgt bereiten:

Man kocht 1.5 g 4-Oxyisocarbostyryl mit 9 ccm Essigsäureanhydrid, wobei keine Lösung eintritt; dagegen wird die Flüssigkeit in sehr kurzer Zeit völlig klar, wenn man dem siedenden Gemisch einige Körnchen Chlorzink hinzufügt; nach 5 Minuten lässt man die rothe Lösung erkalten, wobei sie zu einem Krystallbrei geseht. Das Ganze wird in etwa 100 ccm kochendes Wasser gegossen, wobei es sich bis auf Spuren löst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und filtrirt; das Filtrat scheidet farblose Krystallnadeln vom Schmp. 207—208° aus, welche ein



darstellen.

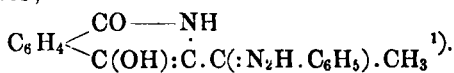
0.1903 g Sbst.: 11.8 ccm N (28°, 761 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. N 6.90. Gef. N 6.87.

In dem durch Umlagerung des Acetonylphtalimids erhaltenen 4-Oxy-3-acetylisocarbostyryl kann die Anwesenheit eines Carbonyls leicht durch Umsetzung mit Phenylhydrazin nachgewiesen werden. Es wird zu diesem Zwecke 0.5 g Oxyacetylisocarbostyryl in 10 ccm Phenylhydrazin verrührt und durch Erwärmen auf 110° in Lösung gebracht; nach wenigen Minuten senkt sich aus der heissen Flüssigkeit ein gelbes Krystallpulver zu Boden; nach 1/2-stündigem Erhitzen im

Wasserbade lässt man erkalten, saugt die Kryställchen ab und wäscht sie mit Alkohol. Sie bestehen aus mikroskopischen, citronengelben, sechseckigen Plättchen, färben sich von etwa 240° an allmählich dunkel und schmelzen bei 250° zu einer tiefdunklen Flüssigkeit unter heftigem Schäumen zusammen.

Der Körper ist ein Phenylhydrazon des 4-Oxy-3-acetylisocarbostyrls,



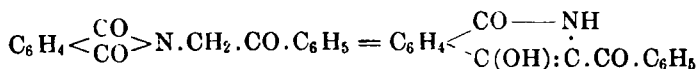
0.1455 g Sbst.: 0.3706 g CO<sub>2</sub>, 0.0717 g H<sub>2</sub>O. — 0.1873 g Sbst.: 25 ccm N (30°, 760 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 69.22, H 5.12, N 14.33.

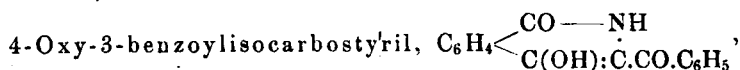
Gef. » 69.47, » 5.48, » 14.47.

## 2. Phenacylphtalimid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.N:C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

Eine Lösung von 2.6 g Phenacylphtalimid in 100 ccm heissem Methylalkohol färbt sich auf Zusatz einer Lösung von 0.4 g Natrium in 25 ccm Holzgeist rötlich-gelb; nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler verdünnt man das Gemisch mit 250 ccm heissem Wasser und säuert mit verdünnter Essigsäure an, wobei die Färbung in Hellgelb umschlägt und während des Erkalten ein citronengelber Krystallbrei ausfällt. Die neue Substanz lässt sich aus absolutem Alkohol umkrystallisieren, besteht aus haarfeinen, gelben Nadelchen und schmilzt bei 196–198° unter vorangehender Sinterung. Sie ist durch Umlagerung des Phenacylphtalimids im Sinne der Gleichung



entstanden, also als



aufzufassen.

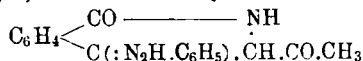
0.1731 g Sbst.: 0.4569 g CO<sub>2</sub>, 0.0676 g H<sub>2</sub>O. — 0.0956 g Sbst.: 4.4 ccm N (29°, 764 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 72.45, H 4.15, N 5.23.

Gef. » 71.99, » 4.34, » 5.09.

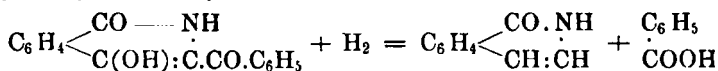
Wird die vorliegende Substanz (1.5 g) mit rothem Phosphor (0.5 g) und Jodwasserstoffsäure (10 ccm; Sdp. 127°) im Rohr 3 Stunden

<sup>1)</sup> Hat das 4-Oxy-3-acetylisocarbostyrl in der Ketoform (s. oben) mit Phenylhydrazin reagiert, so könnte das Hydrazon auch die Formel



besitzen.

lang auf 170° erhitzt, so erhält man einen farblosen Krystallbrei, der nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser sich zum Theil in Ammoniak löst. Der ammoniaklösliche Antheil ist Benzoësäure, der ammoniakunlösliche ist Isocarbostyryl vom Schmp. 208°; somit ist das Oxybenzoylisocarbostyryl nach dem Schema

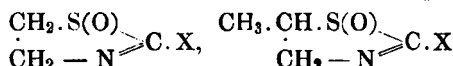


reducirt, beziehungsweise gespalten worden.

#### 428. Fritz Saulmann: Ueber einige Thiazoline und Oxazoline.

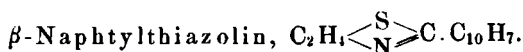
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

Unter Benutzung der von S. Gabriel <sup>1)</sup> angegebenen Methoden habe ich von der  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -Naphtoësäure und von der  $p$ -Brombenzoësäure ausgehend Thiazoline, resp. Oxazoline der allgemeinen Formeln



dargestellt, in welchem X =  $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, resp.  $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, resp. Br.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> bedeutet.

##### I. Thiazoline.



2 g  $\beta$ -Naphtoësäurethiamid werden mit 14 ccm Aethylenbromid am Rückflusskühler ca. 17 Stunden gekocht. Unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff scheidet sich aus der Lösung ein dunkelgefärbter Niederschlag ab, den man abfiltrirt, auf Thon presst und dann kurze Zeit unter Zusatz von Thierkohle mit Wasser kocht. Die Lösung scheidet beim Erkalten bromwasserstoffsäures  $\beta$ -Naphtylthiazolin aus, das sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren lässt, und aus dem die freie Base mit Ammoniak niedergeschlagen werden kann. Sie ist farblos, löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol und schmilzt bei 80°.

Sie lässt sich auch wie folgt bereiten: 1.8 g Naphtoësäure-Thiamid werden mit 2 g Bromäthylaminbromhydrat gut gemengt und unter Umrühren im Glycerinbad auf 150--160° 1 Stunde erhitzt. Das Reactionsproduct,  $\beta$ -Naphtylthiazolinbromhydrat, wird mit 50 ccm Wasser erwärmt und filtrirt. Aus dem Filtrat wird die Base wie zuvor isolirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 157; 24, 783; 29, 2609.