

Auffallend ist, daß auch hier wieder durch Erhitzen des Carbinols überwiegend Körper II entsteht, der aus dem Ketochlorid mit Wasser sich nur in untergeordneter Menge bildet.

Benzophenonchlorid und Silberhydroxyd,



3 g Chlorid (Sdp. 165° bei 12 mm Druck) wurden in absolut-ätherischer Lösung mit Silberoxyd aus 5 g Silbernitrat, das, wie früher beschrieben, mit Infusorienerde verrieben war, zwei Stunden auf der Maschine geschüttelt. Der über Chlorcalcium getrocknete Äther hinterließ nach dem Abdestillieren ein rasch krystallisierendes Öl, das, durch Waschen mit niedrig siedendem Petroläther von etwas öliger Beimengung befreit, aus reinem Benzophenon bestand. Schmp. 47—48°, Mischprobe: ebenso. Ausbeute: 1.8 g = 78% der Theorie.

Straßburg i. E. Chemisches Institut der Universität.

365. A. Braun und J. Tcherniac: Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid.

(Eingegangen am 21. Mai 1907.)

Phthalamid wird beim Kochen mit Acetanhydrid leicht angegriffen. Es entstehen mehrere Produkte. Das Hauptprodukt wird auf folgende Weise leicht und rein erhalten:

32.8 g Phthalamid werden mit 120 g möglichst essigsäurefreiem Acetanhydrid am Rückflußkühler rasch erhitzt; bei lebhaftem Kochen löst sich alles in ca. 40 Minuten. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von weißen Nadeln. Man saugt ab, wäscht mit etwas Acetanhydrid aus und hebt das Filtrat, welches beim längeren Stehen Phthalamid ausscheidet, behufs weiterer Behandlung gesondert auf. Die Nadeln werden zuerst mit Eisessig, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. In verschiedenen Darstellungen wurden 13—14 g erhalten. Sie bilden das Hauptprodukt, welches weiter unten näher beschrieben werden soll.

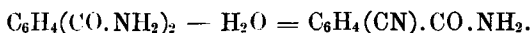
Das oben erwähnte Acetanhydridfiltrat wird zunächst, zur Wiedergewinnung des überschüssigen Acetanhydrids, im Vakuum im kochenden Wasserbade möglichst zur Trockne eingedampft. Der braune Rückstand ist ein ziemlich komplexes Gemisch, er enthält außer 2—3 g des Hauptproduktes die folgenden Substanzen, die durch sukzessive Extraktion mit Petroläther, Ligroin, Benzol und Eisessig isoliert und mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten: Acetylphthal-

imid, Phthalonitril und Phthalimid, daneben auch Acetamid und zuweilen in geringer Menge eine gegen 105° schmelzende Substanz, die aus Petroläther und Essigester in nicht ganz reinem Zustande erhalten wurde und ein Acetylderivat zu sein scheint.

Das Acetyl-phthalimid wurde aus dem Ligroinauszug durch Krystallisation aus Alkohol und Benzol erhalten. Benzol eignet sich vorzüglich zur Reinigung, es löst reichlich beim Erhitzen und scheidet es beim Erkalten fast vollständig aus in prachtvollen weißen Nadeln, die bei $135\text{--}136^{\circ}$ schmelzen.

Das Phthalonitril ist dagegen in Benzol schon in der Kälte sehr leicht löslich. Wenn es sich bloß darum handelt, das Phthalonitril zu isolieren, kann man den nach dem Abdestillieren des Acetanhydrids im Vakuum hinterbleibenden Rückstand mit verdünnter Natronlauge verreiben, das Ungelöste auswaschen und aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle krystallisieren. Man erhält es so in den charakteristischen langen Nadeln, die bei $138\text{--}140^{\circ}$ schmelzen. Ausbeute ca. 3 g.

Hauptprodukt. Die wie oben beschrieben aus Acetanhydrid erhaltenen Nadeln, die ein bemerkenswert reines Rohprodukt darstellen, können zur weiteren Reinigung aus 4—5 Teilen Eisessig umkrystallisiert werden. Essigester scheidet zwar hübsch aus, aber eignet sich kaum für größere Mengen, da er auch beim Kochen wenig löst (ca. 1:125). Die Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_8H_6ON_2$ und zeigt beim Erhitzen ein sehr charakteristisches Verhalten: sie schmilzt bei $172\text{--}173^{\circ}$, um sofort zu erstarren und erst über 200° wieder zu schmelzen. Durch dieses Verhalten und ihre sonstigen Eigenschaften erweist sie sich als identisch mit einer bereits bekannten Substanz, die von Posner¹⁾ aus *o*-Cyanbenzalchlorid und Hydroxylamin erhalten und als *o*-Cyanbenzaldoxim (*syn*-Konfiguration!) angesprochen worden ist. Die neue Bildungsweise zwingt zu einer anderen Auffassung. Am einfachsten ist es, die Substanz als *o*-Cyanbenzamid zu betrachten, durch teilweise Entwässerung des Phthalamids gebildet:

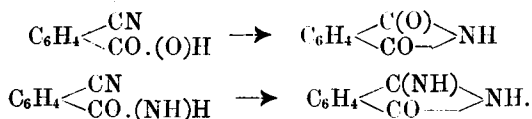


Bei der leichten Zugänglichkeit des Phthalamids wird die Darstellung des *o*-Cyanbenzamids nach der beschriebenen Methode eine leichte und bequeme, wenn auch die Ausbeute an reinem Produkt nur ungefähr die Hälfte der berechneten beträgt.

Verhalten beim Schmelzen. Das *o*-Cyanbenzamid (*o*-Cyanbenzaldoxim) geht beim Schmelzen, wie Posner gefunden hat, in

¹⁾ Diese Berichte 30, 1693 [1897].

eine isomere Substanz über, die bald erstarrt, um beim weiteren Erhitzen erst bei 203° wieder zu schmelzen. Posner betrachtet die letztere als *o*-Cyanbenzamid, was mit unserer Auffassung der Muttersubstanz unvereinbar ist. Es scheint geboten, das Umwandlungsprodukt als Imidophthalimid oder kürzer als Phthalimimid anzusprechen, das aus *o*-Cyanbenzamid ebenso entsteht, wie Phthalimid aus *o*-Cyanbenzoesäure:



Beim Schmelzen größerer Mengen von *o*-Cyanbenzamid, wobei das Phthalimimid zum Teil in weißen Nadeln sublimiert, sieht man, daß die Umwandlung keine ganz glatte ist; es entweicht etwas Wasser und Ammoniak, und im Rückstand läßt sich neben dem Hauptprodukt auch etwas Phthalimid nachweisen. Wird die grüne Schmelze in Alkohol gelöst und filtriert, so hinterbleibt zuweilen auf dem Filter eine geringe Menge einer blauen Substanz.

Die Umwandlung des *o*-Cyanbenzamids findet auch unter dem Einfluß von kaustischem Alkali oder Ammoniak statt. Zur Darstellung des Phthalimimids eignet sich die neue Bildungsweise am besten. Man löst das *o*-Cyanbenzamid möglichst rasch und unter Schütteln in etwas mehr als einem Mol.-Gew. verdünnten Natrons auf, säuert unter Kühlung mit Essigsäure an, saugt ab und trocknet. So werden 85—90 % der berechneten Menge in ziemlich reinem Zustande gewonnen. Man reinigt das Imid am besten durch Krystallisation aus Alkohol und erhält es so in derben, harten, weißen Krystallen vom Schmp. 203°; das durch Schmelzen von *o*-Cyanbenzamid dargestellte und ebenso gereinigte Produkt ist gewöhnlich gelb.

Verhalten gegen Formaldehyd. *o*-Cyanbenzamid und Phthalimimid verhalten sich sehr verschieden gegen Formaldehyd.

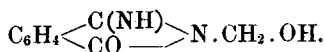
o-Cyanbenzamid löst sich beim Kochen in 9—10 Teilen 40-prozentiger Formaldehydlösung und scheidet sich zum größten Teile beim Erkalten unverändert in weißen Nadeln aus.

Phthalimimid löst sich schon in 2 Teilen kochender Formaldehydlösung und geht hierbei in eine neue Verbindung über, die sich beim Erkalten reichlich in undeutlich krystallinischer Form ausscheidet. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz gab bei der Analyse:

0.1411 g Sbst.: 0.3182 g CO₂, 0.0657 g H₂O. — 0.1164 g Sbst.: 0.2632 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.1258 g Sbst.: 16.9 ccm N (7°, 727 mm).

C₉H₈O₂N₂. Ber. C 61.37, H 4.55, N 15.91.
Gef. » 61.50, 61.66, » 5.17, 5.09. » 15.58.

Die Substanz besitzt demnach die Zusammensetzung eines Oxy-methyl-phthalim-imids, $C_6H_5ON_2.CH_2.OH$, und darf wohl, wenn sie dem Oxymethylphthalimid analog ist, wie folgt formuliert werden:



Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß die Substitution in der anderen Imidogruppe stattgefunden hat.

Das Oxymethyl-phthalim-imid krystallisiert aus Alkohol in weißen, kugeligen Warzen, die bei 145—146° schmelzen und sich darauf langsam zersetzen. Beim längeren Kochen mit Wasser entweicht fortwährend Formaldehyd, während Phtalimid zurückbleibt.

•Verhalten gegen Hypochlorit. In der Hoffnung, *o*-Cyananilin zu erhalten, haben wir *o*-Cyanbenzamid mit alkalischem Hypochlorit in folgender Weise behandelt: 14.6 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) *o*-Cyanbenzamid wurden mit Eisstücken versetzt und dann ein Gemisch von 40 ccm 20-proz. Natron und 190 ccm (statt 177) NaOCl-Lösung von 4.2% zugegeben. Im Verlaufe von anderthalb Stunden löste sich bei zeitweiligem Schütteln fast alles. Die Lösung wurde abfiltriert und das gelbe Filtrat mit Essigsäure angesäuert, wobei es zu einem weißen Brei erstarrte. Der Niederschlag, filtriert, gewaschen und getrocknet, wog ca. 18 g und schmolz bei 222°. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig (205 g) resultierten 15.318 g, von wenig höherem Schmelzpunkt; die Mutterlauge enthielt das hochschmelzende Produkt, welches weiter unten beschrieben wird.

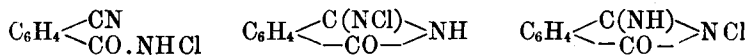
Analyse der aus Eisessig umkrystallisierten Substanz:

0.2074 g Sbst.: 0.4060 g CO_2 , 0.0613 g H_2O . — 0.2658 g Sbst.: 35.1 ccm N (17°, 752 mm). — 0.1875 g Sbst.: 0.1469 g AgCl.

$C_8H_5ON_2Cl$. Ber. C 53.18, H 2.77, N 15.51, Cl 19.66.

Gef. » 53.37, » 3.18, » 15.15, » 19.37.

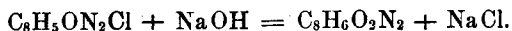
Die Reaktion ist also so verlaufen, daß ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt worden ist, und wie man später sehen wird, außerhalb des Kerns. Von den drei möglichen Formeln:



ist die erste die am wenigsten wahrscheinliche, da unter den Bedingungen der Darstellung das Cyanbenzamid schon isomerisiert gewesen sein mußte. Es bleibt die Wahl zwischen den zwei anderen Formeln, von denen wir die letztere, aus Analogie mit Phtalchlorimid, vorläufig vorziehen.

Daß die Substanz in der Tat ein Derivat des Phtalim-imids ist, geht daraus hervor, daß sie aus letzterem direkt durch alkalisches Hypochlorit erhalten werden kann.

Das Phtalim-chlorimid, wie es demnach genannt werden darf, krystallisiert aus Eisessig in weißen, glänzenden Nadeln, die bei 222—223° schmelzen. Beim Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge wird es vollständig entchlort; neben der Bildung von etwas Kohlensäure und Ammoniak verläuft die Zersetzung hauptsächlich nach:

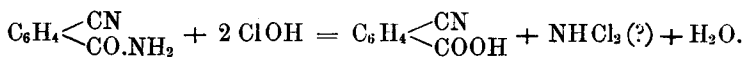


Man kocht das Chlorimid während $\frac{1}{4}$ Stunde mit 3 Mol. doppelt-normalem Natron, kühlt ab und säuert die farblose Flüssigkeit, die gewöhnlich schon etwas ausgeschieden hat, mit Essigsäure an; es fällt ein weißes Pulver nieder, das man aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so kleine, harte, glaspulverartige Krystalle, die bei ca. 345° schmelzen und nach Analyse und Eigenschaften mit *o*-Benzoylenharnstoff identisch sind. Das Produkt läßt sich auch in Dichlorchinazolin überführen, welches, durch Destillation im Vakuum gereinigt, bei 117—118° schmilzt.

Die Ausbeute an rohem *o*-Benzoylenharnstoff beträgt ca. 90% der berechneten.

o-Cyan-benzoesäure aus *o*-Cyan-benzamid. Die dem Amid entsprechende Säure entsteht als Hauptprodukt unter dem Einfluß von neutralem Hypochlorit. Man verfährt wie folgt:

1 Mol. *o*-Cyanbenzamid wird mit wenig Wasser und überschüssigem Natriumbicarbonat fein verrieben, mit Eisstücken und dann mit 2 Mol. Natriumhypochloritlösung versetzt und unter öfterem Schütteln zwei Stunden stehen gelassen. Es tritt der scharfe Geruch nach Chlorstickstoff auf, den man bei der Chlorierung der Amide oft beobachtet:



Man filtriert vom Ungelösten ab (etwa $\frac{1}{10}$ vom Gewichte des angewandten Amids), säuert mit Essigsäure an, äthert aus und versetzt die ausgeätherte Lösung mit Salzsäure; es entsteht ein dicker, weißer Niederschlag, den man nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so weiße, glänzende Nadeln, die beim Erhitzen das bekannte Verhalten der *o*-Cyanbenzoesäure zeigen; sie schmelzen zunächst bei 187—188°, um nach dem Erstarren erst über 220° wieder flüssig zu werden (Phtalimid). Auch die Analyse ergab gut stimmende Zahlen.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt über $\frac{2}{3}$ der berechneten.

Die *o*-Cyanbenzoesäure ist eine viel stärkere Säure als Benzoesäure; sie wird aus ihren alkalischen Lösungen durch Essigsäure nicht ausgeschieden.

Der oben erwähnte, ungelöst gebliebene Teil des Amids enthält möglicherweise in geringer Menge ein Chloramid, da die gut ausgewaschene und getrocknete Substanz beim Erwärmen mit Alkohol unter lebhaftem Aufkochen den Geruch nach Aldehyd entwickelt.

Zusammenfassung.

1) Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phtalamid entsteht als Hauptprodukt *o*-Cyanbenzamid.

2) Das *o*-Cyanbenzamid ist mit dem *o*-Cyanbenzaldoxim von Posner identisch.

3) Außer durch Schmelzen (Posner) geht *o*-Cyanbenzamid auch unter dem Einfluß von kaustischem Alkali oder Ammoniak in eine isomere Verbindung über.

4) Die isomere Verbindung, Posner's *o*-Cyanbenzamid, ist Phtalimimid.

5) Das Phtalimimid gibt, analog dem Phtalimid, ein Oxymethylderivat und ein Chlorimid.

6) Das Phtalimchlorimid erleidet durch Alkali die Hofmannsche Umwandlung zu *o*-Benzoylenharnstoff.

7) Das *o*-Cyanbenzamid wird durch neutrales Hypochlorit in *o*-Cyanbenzoesäure übergeführt.

366. Franz Sachs und Victor Herold: Über Triketone. IV.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Mai 1907.)

Die von dem einen von uns vor etwa 6 Jahren¹⁾ angegebene Methode zur Darstellung vizinaler, aliphatischer Triketone ist bisher die einzige geblieben. Sie beruhte auf der von Paul Ehrlich und Franz Sachs aufgefundenen Reaktion aromatischer Nitrosoverbindungen mit »sauren« Methylenderivaten. Diese beiden Körperklassen verbinden sich bei Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel unter Wasseraustritt zu Azomethinen²⁾, die ihrerseits durch Mineralsäuren wieder unter Wasseraufnahme zerlegt werden, doch erfolgt jetzt die Spaltung im umgekehrten Sinne, wie die Kondensation; an die Stelle der beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe tritt Sauerstoff, und aus der Nitrosogruppe bildet sich der Aminorest. Schematisch läßt

¹⁾ Diese Berichte **34**, 3047 [1901].

²⁾ Diese Berichte **32**, 2344 [1899]; **31**, 2250 [1898].