Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf die secundären Monamine*)

von *A. Piutti*,

Assistent am Laboratorium zu Florenz.

(Eingelaufen den 8. November 1884.)

Wie ich früher (Gazz. chim. **13**, 329) mitgetheilt habe, spaltet sich die Phtalamidobenzoësäure mit primären Aminen im Sinn der allgemeinen Gleichung :

Hieraus wird ersichtlich, dafs diese Säure, indem sie mit dem Amin das substituirte Phtalimid bildet, sich in ihrem Phtalsäuretheil wie Phtalsäureanhydrid verhält. Ich habe daher zunächst die Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf secundäre Monamine untersucht.

Nach der Theorie lassen sich für diese Reaction zwei Fälle voraussehen ; nämlich :

I. Dafs gleiche Molecule Anhydrid und Amin sich direct vereinigen, ohne Austritt von Wasser, und so eine disubstituirte Phtalaminsäure bilden :

II. Dafs 1 Mol. Anhydrid auf 2 Mol. Amin einwirkt, unter Austritt von Wasser, und dafs nun ein vierfach-substituirtes Derivat eines Phtaldiamids entsteht :

Mit den Basen, womit ich meine Versuche angestellt habe, Aethylanilin, Diphenylamin, Piperidin und Coniin, verläuft die Reaction nach beiden theoretisch vorauszusehenden Richtungen.

*) Nach dem Original übersetzt von Stephan Wartheim.

In dem Maße, als sich die substituirte Phtalaminsäure bildet, verbindet sie sich mit der noch nicht in Reaction getretenen Base zu einem Salz, und dieses Salz giebt durch Einwirkung der Wärme, unter Austritt eines Moleculs Wasser, ein substituirtes Diamid.

Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Aethylanilin.

Bekanntlich kann man die Alkylderivate, die aus dem käuflichen, wenn auch gereinigten Anilin dargestellt sind, durch fractionirte Destillation nicht von einander trennen; es bleiben ihnen immer Derivate von o- und p-Toluidin und selbst unangegriffenes Anilin und Toluidin beigemischt.

Ein schon mehrfach fractionirtes Aethylanilinpräparat theilte ich daher in zwei Theile, einen bei 203 bis 209°, einen zweiten bei 209 bis 215° siedenden. Um aus diesen beiden Fractionen, welche immer noch Gemenge waren, die Verbindungen, die ich erzielen wollte, rein zu erhalten, benutzte ich ein Verfahren, das zugleich erlaubt, die einzelnen Constituenten des angewandten Aethylanilins in reinerem Zustand zu gewinnen.

Zu beiden Fractionen fügte ich Phtalsäureanhydrid hinzu und zwar etwa den zwanzigsten Theil der Menge, die man gebraucht hätte, um das Aethylanilin, letzteres als rein angenommen, vollständig in das substituirte Amid überzuführen. Ich erhielt hierauf die Lösung am Rückflusskühler auf einem Asbestbad im Sieden und fractionirte dann. Die erst übergehenden Antheile enthielten das bei der Reaction entstandene Wasser. Das ferner übergehende wasserfreie Destillat unterwarf ich wieder der Einwirkung eines weiteren Zwanzigstels von Phtalsäureanhydrid u. s. w.

Jedesmal blieb im Destillationsgefäße ein häufig krystallinischer Rückstand, aus dem ich mit verdünnter Salzsäure

noch jene geringe Menge freier Base auszog, die bei der Destillation nicht übergegangen war.

Durch diese Behandlung mit Salzsäure wurde der Rückstand fest; er wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, in Alkohol gelöst und durch fractionirte Krystallisation in die einzelnen Verbindungen zerlegt.

So kam ich zu folgenden Resultaten :

Von der Menge des Aethylanilins, dessen Siedepunkt bei 203 bis 209° lag, erhielt ich durch Einwirkung je eines Zwanzigstels Phtalsäureanhydrid in der ersten Behandlung Phenylphtalimid; in der zweiten Phenylphtalimid mit wenig o-Tolylphtalimid; in der dritten o-Tolylphtalimid mit wenig Phenylphtalimid und Aethylanilphtalein; in der vierten o-Tolylphtalimid und Aethylanilphtalein; in der fünften, sechsten und siebenten Aethylanilphtalein, Aethyltoluidinphtalein.

Nach der letzten Behandlung schied sich das Aethylanilin durch fractionirte Destillation in zwei Theile, von denen der eine bei 204 bis 205° siedete und fast reines Aethylanilin war, während der zweite, bei höherer Temperatur übergehende, zum größten Theil aus tertiären Basen bestand und daher der folgenden Fraction zugefügt wurde.

Von diesem bei 209 bis 215° siedenden Theil des Aethylanilins erhielt ich bei Einwirkung eines Zwanzigstels Phtalsäureanhydrid o-Tolylphtalimid, in der zweiten und dritten Behandlung Aethyltoluidinphtalein.

Nun blieb ein Diäthylanilin zurück, das bei 213 bis 215° siedete, mit Oenanthol nur eine leichte Trübung gab und also nur Spuren secundärer Basen enthielt *).

*) Gerade um die Einwirkung der secundären Basen auf Oenanthol und andere Aldehyde zu studiren, hatte ich vor 16 Jahren das Aethylanilin dargestellt, dessen letzte Reste bei der Arbeit des Dr. Piutti dienen sollten. Das Handelsanilin jener Zeit war bekanntlich eine noch viel complicirtere Mischung,

Im Folgenden theile ich zunächst die Resultate mit, die ich bei Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf gereinigtes

als man dies nach den von Herrn Piutti jetzt in dem Rückstand des Aethylanilinpräparats gefundenen Körpern voraussetzen sollte.

Um diese äthylirten Basen darzustellen, bediente ich mich damals nur des zwischen 183 und 185° siedenden Theils des Anilins, aber ich besitze noch immer Fractionen, welche bei und oberhalb 200° siedend und die sich heute nicht mehr im käuflichen Anilin vorfinden. Um mich von den einzelnen Gemengtheilen der Mischung unabhängig zu machen und um ein reines Derivat des Aethylanilins zu erhalten, ungeachtet der Gegenwart einer geringen Menge anderer Basen, bediente ich mich schon damals derselben Methode der fractionirten Reaction, welche ich jetzt von Dr. Piutti bei seiner obigen Arbeit habe anwenden lassen. Ich glaube, daß diese Methode, die mir durch den Gedanken an die fractionirte Präcipitation eingegeben wurde, mit Vortheil auch in anderen ähnlichen Fällen dienen kann.

Die Einwirkung aromatischer Amine auf die Aldehyde, ohne Gegenwart wasserentziehender Agentien, ist in Folge meiner Arbeiten aus den letzten 20 Jahren nach den verschiedensten Richtungen hin untersucht worden, und sie gilt als so charakteristisch für die Aldehyde, daß man in öfteren Fällen ein bezügliches Anilinderivat darstellt, wenn es sich darum handelt, die Aldehydfunctio n irgend einer neuen Verbindung nachzuweisen. Eine der ersten Verbindungen, die ich im Jahre 1864 darstellte, war das Anilinderivat des Oenanthols. Das Naphtalinderivat dieses Aldehyds wurde im Jahre 1873 von Papasogli dargestellt. Bei *allen* diesen Reactionen reagirten Aldehyde und Amine unter Austritt von Wasser. Daher fiel es mir auf, daß neuerdings A. R. Leeds (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 287, Januar 1883), wie es scheint ohne Kenntniß der früheren Arbeiten, angiebt gefunden zu haben, daß Anilin, Naphtalin und Xylidin sich direct mit Oenanthol vereinigen und, *ohne* Ausscheidung von Wasser, außerordentlich bewegliche Flüssigkeiten bilden, die aber nichts destoweniger nicht ohne Zersetzung destillirbar sind. Da ich noch keine Erfahrung in Betreff des Xylidins hatte, unterwarf ich auch diese Base der Einwirkung des Oenanthols; auch in diesem Falle verlief die Reaction auf gleiche Weise und unter Austritt von Wasser, wie in allen anderen Fällen, sowohl wenn ich nach den von Leeds angegebenen

Aethylanilin erhielt, dann beschreibe ich die substituirten Amide, die ich aus der Behandlung der beiden Fractionen der gemischten Aethylaniline gewann, und behalte mir für das Ende dieser Abhandlung die Beschreibung des o-Tolylphthalimids vor, das bisher noch nicht beschrieben wurde.

Aethylphenylphthalaminsäure.

Man erhält diese Säure direct durch Auflösen eines Moleculs Phtalsäureanhydrid in 2 Mol. Aethylanilin. Es entsteht eine teigige, etwas gefärbte, dichroistische Substanz, die man mit Salzsäure behandelt und mit Aether auszieht. Die ätherische Lösung läßt nach dem Verdunsten die Säure fast rein zurück. Wendet man *gleiche* Molecule von Anhydrid und Amin an, so kommt man zu demselben Resultat, aber ein Theil des Phtalsäureanhydrids tritt dann nicht in Reaction.

Die Aethylphenylphthalaminsäure ist ein farbloses, erst nach längerer Zeit Krystalle absetzendes Oel, dichter als Wasser, in dem es etwas löslich ist; sehr löslich aber ist sie in den gewöhnlichen Lösungsmitteln Alkohol, Aether u. s. w. Mit concentrirter Salzsäure zerfällt sie in Phtalsäure und das Chlorhydrat des Aethylanilins. Sie verbindet sich mit den alkalischen Basen zu in Wasser leicht löslichen Salzen.

Aethylphenylphthalaminsaures Kupfer. — Man löst die Aethylphenylphthalaminsäure in der genau nöthigen Menge von Ammoniak. Die nicht sehr concentrirte wässrige Lösung des Ammoniaksalzes versetzt man mit essigsaurem Kupfer, so

Bedingungen arbeitete, als auch, wenn jede Temperaturerhöhung vermieden wurde.

Es wäre wünschenswerth, daß Herr Leeds vor allem die Bedingungen genauer präcisirte, unter denen die von ihm angegebenen Producte der directen Vereinigung von Aldehyden mit primären aromatischen Monaminen erhalten werden können.

Hugo Schiff.

lange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird abfiltrirt, gewaschen, gepresst, von neuem in Wasser suspendirt, wieder abfiltrirt und an der Luft getrocknet. Er ist ein himmelblaues Pulver, in kaltem Wasser etwas löslich; schmilzt man das Salz im Kölbchen, so erstarrt es beim Erkalten zu einer grünen harzigen Masse. In gleicher Weise verhalten sich auch andere in Wasser unlösliche oder wenig lösliche Salze dieser Säure, und im Allgemeinen die Salze aller der substituirten Phtalaminsäuren, die ich untersucht habe.

0,6197 g Kupfersalz, bei 90° getrocknet, hinterließen beim Glühen 0,0825 CuO.

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO})_2\text{Cu}$	
CuO	13,26	13,31.

Dieses Salz verliert schon gegen 100° Aethylanilin, schmilzt bei höherer Temperatur und zerfällt in Aethylanilin und Phenylphtalimid.

Aethylphenylphtalaminsäures Baryum. — Es wurde direct dadurch dargestellt, dafs man das Product der Reaction zwischen Phtalsäureanhydrid und Aethylanilin mit in Wasser suspendirtem kohlen-säurem Baryum behandelte. Es ist in Wasser sehr löslich, löst sich auch in Alkohol, krystallisirt aber daraus nicht. Läfst man die wässerige Lösung langsam im Vacuum verdunsten, so bleibt eine glasähnliche oder weifso-pake Substanz zurück, die leicht Aethylanilin verliert und sich in phtalsäures Baryum umwandelt.

Aethylphenylphtalaminsäures Silber wird in käsigen Klümpchen aus einer Lösung von äthylphenylphtalaminsäurem Ammoniak mit Silbernitrat erhalten. Es schwärzt sich sehr schnell am Licht.

Aethylphenylphtalaminsäures Aethylanilin. — Das durch Auflösen von Aethylanilin in Aethylphenylphtalaminsäure erhaltene Salz krystallisirt nicht. Im Vacuum über Schwefel-

säure wurde es nach langer Zeit zu einer harzigen Masse, die sich mehr und mehr färbte. Es ist sehr löslich in Alkohol, weniger in Aether und in Wasser, in letzterem kalt mehr als warm.

Für die weiteren Umsetzungen bereitete ich eine größere Menge dieses Salzes dadurch, daß ich 2 Mol. Aethylanilin in wenig Alkohol löste und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid hinzufügte. Die alkoholische Lösung wurde verdunstet und der Rückstand mit etwas Wasser wieder aufgenommen; aus dieser Lösung liefs sich mit Aether etwas Aethylanilin ausziehen, das nicht in Reaction getreten war. Bei der Verdunstung des wässrigen Theils indessen erhielt man das Salz des Aethylanilins, durch alle seine Eigenschaften als solches charakterisirt.

Das äthylphenylphthalaminsäure Aethylanilin :

verliert, auf 200° erhitzt, 1 Mol. Wasser und geht in eine feste Verbindung über von der Zusammensetzung :

die nicht ein Derivat des normalen Diamids der Phtalsäure ist, sondern als ein Derivat des asymmetrischen Diamids, als Phtalein des Aethylanilins betrachtet werden muß.

Aethylanilphtalein.

Das durch die Einwirkung der Wärme auf äthylphenylphthalaminsäures Aethylanilin erhaltene Product wurde mehrmals aus Aether krystallisirt. So gewann man sehr schöne, prismatische, glänzende Krystalle, die gegen 140° schmelzen. Sie sind mit dem Product identisch, das man bei den letzten Behandlungen des bei 203 bis 209° siedenden Aethylanilins mit Phtalsäureanhydrid erhielt.

Wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt das Aethylanilphtalein bei 140,5 bis 141,5°. Es ist unlöslich in

Wasser, löslich in warmem Alkohol, in Aether und Benzin. Aus der ätherischen Lösung kann man es bei langsamer Verdunstung in großen einige Centimeter langen Krystallen erhalten. Diese Krystalle zeigen eine charakteristische Zwillingsform; einzeln sind sie in ihrer Form dem Cölestin ähnlich.

Aethylanilphtalein ist in verdünnter oder concentrirter wässeriger Kalilauge unlöslich; in alkoholischer löst es sich, ohne dadurch selbst bei langem Erhitzen zersetzt zu werden. Beim Schmelzen mit Kali hingegen zerlegt es sich leicht und vollständig in Aethylanilin und Phtalsäure. Auf 300° erhitzt spaltet es sich theilweise, aber es bildet sich zurück und setzt sich krystallinisch auf den kalten Stellen der Kolbenwand an. Der aus Alkohol krystallisirte Rückstand giebt wieder die ursprüngliche Substanz.

Ein aus Aether krystallisirtes und bei 100° getrocknetes Präparat wurde der Analyse unterworfen.

0,2305 g Substanz gaben 0,655 CO₂ und 0,1348 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_4O_4(N \cdot C_2H_5 \cdot C_6H_5)_x$	
C	77,41	77,40
H	6,45	6,49.

Aethyltoluidinphtalein.

Bei der zweiten und dritten Behandlung des bei 209 bis 215° siedenden Fractiontheils der gemischten Aethylaniline mit Phtalsäureanhydrid und aus den alkoholischen Mutterlaugen des Aethylanilphtaleins, das bei Behandlung des bei 203 bis 209° siedenden Theils mit Phtalsäureanhydrid entstand, erhielt ich eine Substanz, die nicht krystallisiren wollte, auch nicht aus verschiedenen Lösungsmitteln.

Nach Vertreibung des Alkohols aus der alkoholischen Lösung blieb eine amorphe, durchsichtige, feste und etwas gefärbte Substanz zurück, die sehr leicht schmolz, sich in Salzsäure und concentrirter Kalilauge nicht löste und die ich

durch mehrmaliges Behandeln mit diesen Reagentien und schliesslich durch Erschöpfen mit Aether reinigte.

Die Analyse ergab folgende Werthe :

0,2795 g gaben 0,7982 CO_2 und 0,1758 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_7\text{H}_7)_2$	
C	78,0	77,88
H	7,0	6,98.

Sehr wahrscheinlich ist diese Verbindung das Phtalein des Aethyl-o-toluidins; denn da es sich hier um eine secundäre Aethylbase handelt, so bleiben, nach Abzug des Aethyls, für das andere Radical nur sieben Kohlenstoffatome, und so kann dieses also nur Toluyll sein. Folglich ist das mit dem Phtalyl verbundene Amin ein substituirtes Toluidin. Schliesst man das m-Toluidin aus, das sich im käuflichen Anilin nicht findet, so bleiben nur o- und p-Toluidin zu berücksichtigen.

Da ich nun bei den Behandlungen des ersten Fractions-theils der gemischten Aethylaniline mit Phtalsäureanhydrid das o-Toluylphtalimid frei von p-Verbindung erhielt, so ist es fast gewiss, dass auch das Aethyltoluidin, dessen Derivat das erhaltene Phtalein ist, die isomere o-Verbindung, und daher das Phtalein Aethyl-o-toluidinphtalein ist.

In der That erhielt ich, als ich diese Substanz mit Kali schmolz und destillirte, eine Base von dem Geruch des Geraniums; sie siedete bei 211 bis 215°, gab die Hofmann'sche Carbylaminreaction nicht, charakterisirte sich dagegen durch alle ihre Eigenschaften als ein secundäres Monamin.

In der Literatur findet sich für ein Aethyltoluidin der Siedepunkt 217 bis 218° angegeben (Morley und Abel 1854), doch bezieht er sich gewiss auf eine Mischung von o- und p-Toluidin.

Es ist auffallend, dass das Phtalein des Aethyltoluidins nicht krystallisiren will, wo hingegen das Phtalein des Aethylanilins gut krystallisirt. Diese Erscheinung möchte vielleicht

ihre Erklärung in der Anwesenheit einer geringen Menge einer anderen Substanz finden, welche durch Lösungsmittel nicht davon getrennt werden konnte.

Diphenylphtalaminsäure.

Gleiche Molecule Diphenylamin und Phtalsäureanhydrid schmilzt man in einem Kolben auf einem Asbestbad zusammen. Man läßt die Masse langsam bis auf 250° erkalten und erhält sie etwa eine Stunde auf dieser Temperatur.

Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer grünbraunen Masse, die aus diphenylphtalaminsaurem Diphenylamin besteht und mit Nadeln von Phtalsäureanhydrid durchsetzt ist. Man löst diese Substanz in wenig warmem Alkohol auf und fügt wässeriges Ammoniak hinzu. Das Diphenylamin wird so frei und scheidet sich theils beim Erkalten, theils beim weiteren Verdunsten aus. In der wässrigen Lösung bleiben diphenylphtalaminsaures und phtalsaures Ammoniak. Diese Lösung verliert beim Eindampfen Ammoniak und scheidet gelbe Krusten von Diphenylphtalaminsäure aus, während man aus den sehr concentrirten Mutterlaugen durch Zusatz von Wasser eine weitere Menge derselben Säure gewinnt. Aus den letzten Mutterlaugen erhält man den Rest der Säure durch Fällern mit Salzsäure, Erwärmen des Niederschlags mit Wasser und schließliche Behandlung mit Aether, welcher etwas Phtaläther beseitigt, der sich bei diesen verschiedenen Operationen bildet.

Die wiederholt aus Alkohol krystallisirte Diphenylphtalaminsäure zeigt sich nun in Form von großen, weissen und harten Warzen, oder kleinen glänzenden, dazwischen gelagerten Prismen. Sie schmilzt bei 147 bis 148°, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, sehr löslich in Alkohol.

Bei der Analyse eines zweimal aus Alkohol umkrystallisirten Präparats ergaben sich folgende Resultate :

0,2500 g gaben 0,691 CO₂ und 0,108 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CON} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{COOH} \end{cases}$	
C	75,71	75,36
H	4,73	4,8.

Diese Säure löst sich leicht in Alkalien und wird aus ihren Lösungen durch starke Säuren niedergeschlagen. In Schwefelsäure ist sie in der Kälte löslich, aber durch Zusatz von Salpetersäure erhält man keine Diphenylaminreaction; mit Wasser niedergeschlagen nimmt sie bald eine gelbe Färbung an.

Diphenylphthalaminsaures Silber. — Dieses Salz erhält man aus diphenylphthalaminsaurem Ammoniak mit Silbernitrat. Es ist ein krystallinisches, in Wasser etwas lösliches Pulver. Aus wässriger, nicht erwärmter und im Dunkeln gehaltener Lösung setzt es sich nach einiger Zeit in weissen Warzen ab, die sich aber am Licht sehr schnell schwärzen.

0,311 g hinterliessen 0,079 Ag, also 25,40 pC., während die Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOAg}$ 25,49 pC. verlangt.

Diphenylphthalaminsaures Kupfer ist ein Pulver von himmelblauer Farbe, das man durch Mischung einer Lösung des Ammoniaksalzes mit essigsaurem Kupfer erhält.

Durch doppelte Umsetzung gewinnt man auch das Bleisalz als einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Ebenso erhält man das Baryumsalz, das sich aus einer Lösung von diphenylphthalaminsaurem Ammoniak mit Baryumchlorid nach einiger Zeit in sphärischen Warzen absetzt.

Diphenylphthalaminsaures Diphenylamin. — Die Diphenylphthalaminsäure giebt durch Schmelzen mit 1 Mol. Diphenylamin das diphenylphthalaminsaure Diphenylamin, eine feste, gefärbte, in Aether lösliche, aber daraus nicht krystallisirende Substanz. Lange Zeit auf 300° erhitzt verliert sie nach und nach Wasser, wobei sie sich stark braun färbt und in das entsprechende Phtalein übergeht.

Diphenylaminphtalein.

Man erhält diese Verbindung direct durch mehrstündiges Kochen von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) mit Diphenylamin (2 Mol.) am Rückflusskühler, so lange als man Entwicklung von Wasserdampf beobachtet.

Das Reactionsproduct ist eine feste, stark gefärbte, besonders in warmem Aether, in Benzin und Alkohol lösliche Substanz. Aus der concentrirten ätherischen Lösung scheidet sich eine Kruste wenig gefärbter, durchsichtiger Krystalle ab, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie in der Kälte wenig löslich sind, reinigen lassen und die aus Diphenylaminphtalein bestehen. Diese Substanz krystallisirt aus Alkohol in langen, sternförmig gruppirten Nadeln, die völlig weiß und glänzend sind und bei 238 bis 238,5° schmelzen. Aus Aether oder Benzin krystallisirt sie in starken Prismen.

0,250 g Substanz gaben 0,7505 CO₂ und 0,120 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₀ H ₁₄ O ₃ [N(C ₆ H ₅) ₂] ₂	
C	82,05	81,84
H	5,18	5,33.

Das Diphenylaminphtalein löst sich in wässriger Kalilauge nicht. Schmilzt oder kocht man es mit concentrirtem Kali, so zerfällt es in Diphenylamin und Phtalsäure. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure; fügt man zu dieser Lösung einen Tropfen Salpetersäure, so entsteht eine prächtig violette Färbung, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet. Es setzt sich jetzt eine braune Substanz ab, welche sich in Schwefelsäure wieder mit der angegebenen Färbung auflöst.

Die schwefelsaure Lösung des Diphenylamins zeigt bei gleicher Behandlung eine intensiv himmelblaue Färbung.

Das Diphenylaminphtalein verwandelt sich bei Behandlung mit concentrirter Salpetersäure in eine Nitroverbindung,

die in Alkohol löslich ist und daraus in gelben Blättchen krystallisirt. In Ammoniak färbt sie sich intensiv roth. Die Kaliverbindung ist blutroth, krystallisirt aber selbst aus sehr concentrirter Alkohollösung nicht.

Das Diphenylaminphtalein ist bereits bekannt. E. Lellmann *) hat dasselbe durch Einwirkung von Chlorphталyl auf Diphenylamin erhalten, aber über dessen Constitution sich nicht ausgesprochen.

Die Eigenschaften der nach den beiden verschiedenen Methoden erhaltenen Substanzen sind die nämlichen. Setzt man für das Chlorid des Phtalyls die von Ador **) vorgeschlagene und durch v. Gerichten bewiesene Formel, in der die beiden Chloratome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind :

so müssen wir auch für die Verbindung des Diphenylamins, die man mittelst Phtalylchlorid oder Phtalsäureanhydrid erhält, dieselbe asymmetrische Constitution annehmen; und so kann man daher die Constitution der im Vorhergehenden beschriebenen Phtaleine in der allgemeinen Formel wiedergeben :

Die Constitution dieser Verbindungen giebt zugleich die Erklärung, warum sie nicht die charakteristischen Eigenschaften der wirklichen Amide haben ***).

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 830.

) Daselbst **12, 323.

***) Neben dem Diphenylaminphtalein bildet sich eine in gelben Prismen krystallisirende, bei 256 bis 258° schmelzende Verbindung; sie findet sich in den letzten alkoholischen Mutterlaugen von der

Wie äthylphtalaminsäures Aethylanilin und diphenylphtalaminsäures Diphenylamin in der Wärme Wasser abspalten und die entsprechenden Phtaleine liefern, so könnte man durch Einwirkung der Wärme auf das diphenylphtalaminsäure Aethylanilin zu einem azotirten gemischten Phtalein gelangen. Ich habe daher Diphenylphtalaminsäure in einem geringen Ueberschufs von Aethylanilin aufgelöst und diese Lösung einige Zeit zum Sieden erhitzt. Sie färbte sich dabei stark und Diphenylamin wurde ausgeschieden. Es bildete sich äthylphenylphtalaminsäures Diphenylamin, das mit Salzsäure in Aethylphenylphtalaminsäure und Diphenylamin zerfiel.

Erhitzt man das äthylphenylphtalaminsäure Diphenylamin lange und bis zu höherer Temperatur, so erhält man derartig gefärbte Producte, dafs sie zu einer weiteren Untersuchung nicht einladen.

Piperilenphtalaminsäure.

Ich liefs anfangs für die Reaction von Phtalsäureanhydrid auf Piperidin gleiche Molecule auf einander wirken. Das Phtalsäureanhydrid wurde dem Piperidin allmählich zugesetzt; die Reaction ist von starker Wärmeentwicklung begleitet, so dafs man wohl thut abzukühlen, um kein Piperidin zu ver-

Reinigung jener Substanz, konnte jedoch der geringen Menge wegen nicht weiter verfolgt werden. Ebenso befindet sich in der stark gefärbten ätherischen Lösung, aus der das Phtalein krystallisirte, aufer diphenylphtalaminsäurem Diphenylamin eine Substanz, die in saurer Lösung eine dem Resorcinphtalein von Baeyer ähnliche Fluorescenz besitzt, indessen durch Hinzufügen von Alkali die Farbe verändert und eine sehr schöne azurblaue Fluorescenz annimmt, ähnlich der einer Lösung von zweifach-schwefelsäurem Chinin.

Bei Gelegenheit der Darstellung einer neuen Menge von Diphenylaminphtalein zum Zweck der Lösung anderer Fragen, die sich auf den beweglichen Sauerstoff der Phtalgruppe beziehen, beabsichtige ich auf diese Substanzen zurückzukommen

lieren. Zu Ende der Reaction ist eine Menge völlig weißer, durchsichtiger, in Wasser und Alkohol sehr, in Aether wenig löslicher Krystalle entstanden.

Die wässerige Lösung dieser Krystalle giebt bei Behandlung mit 20 procentiger Kalilauge in der Kälte Piperidin ab; mit essigsaurem Kupfer liefert sie einen hellgrünen Niederschlag, also ein Anzeichen für die Gegenwart einer substituirten Phtalaminsäure *). Mit Salzsäure giebt sie ein farbloses schweres Oel, das Piperilenphtalaminsäure ist. Da sich sonach die Piperilenphtalaminsäure, kaum entstanden, mit dem Piperidin zu einem Salz verbindet, so muß bei ihrer Bildung ein Theil des Phtalsäureanhydrids unangegriffen geblieben sein.

Ich machte mir die Unlöslichkeit des piperilenphtalamin-sauren Piperidins in Aether zu Nutzen und behandelte das Reactionsproduct mit diesem Lösungsmittel; aber das Salz nimmt mit solcher Begierde Wasser auf, daß es bald durch Entwässerung des angewandten Aethers teigig wurde. Ich fügte nun eine kleine Menge Wasser hinzu, um es vollständig zu lösen und behandelte die so gewonnene Lösung wiederholt mit Aether.

Die Phtalsäure, welche sich aus dem Anhydrid bildet, tritt nicht in Reaction.

Nachdem die Piperilenphtalaminsäure aus ihrem Salz abgeschieden ist, nimmt sie Aether vollständig aus der wässerigen Lösung auf. Durch Verdunstung der ätherischen Lösung erhält man einen öligen Rückstand, der fast ganz aus Piperilenphtalaminsäure besteht, während im Wasser saures phtal-

*) Man darf diesen Niederschlag nicht mit dem hellgrünen Niederschlag von Kupferhydroxyd verwechseln, den Piperidin in einer Kupferlösung giebt. Letzterer wird beim Erwärmen schwarz, aber das piperilenphtalamin-saure Kupfer schmilzt zu einer grünen harzigen Masse.

saures Piperidin zurückbleibt, das, selbst lange Zeit im Vacuum über Schwefelsäure gehalten, nicht krystallisirt.

Die Piperilenphtalaminsäure, $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$, ist ein dickes farbloses Oel, in Wasser etwas, in Alkohol sehr löslich. Sie bildet mit den Alkalien leicht lösliche Salze und wird aus ihren Lösungen durch eine starke Säure niedergeschlagen. Durch weitere Einwirkung von Salzsäure wird sie in Piperidinchlorhydrat und Phtalsäure zersetzt.

Piperilenphtalaminsaures Kupfer erhält man aus dem Ammoniaksalz mit essigsäurem Kupfer als hellblauen Niederschlag, der gewaschen, filtrirt, ausgepresst und bei 95° getrocknet wurde.

0,3796 g gaben beim Glühen 0,0565 CuO.

Berechnet für		Gefunden
$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2\text{Cu}$		
CuO	15,07	14,88.

Das saure phtalsäure Piperidin, das man bei der vorhergehenden Reaction neben der Piperilenphtalaminsäure erhält, verliert durch Erhitzen 1 Mol. Wasser und geht so in die gleiche Piperilenphtalaminsäure über, wie folgendes Schema verdeutlicht :

In Folge dessen wurde eine Portion dieses Salzes in einem Kölbchen auf dem Schwefelsäurebad erhitzt. Die Entwicklung von Wasser begann oberhalb 100° und ging bis gegen 200° fort. Bei dieser Temperatur begann Phtalsäure zu sublimiren. Jetzt wurde die Operation unterbrochen; die Masse erstarrte beim Erkalten.

Nach Neutralisation eines Theils mit Ammoniak erhielt man durch essigsäures Kupfer einen Niederschlag von piperilenphtalaminsaurem Kupfer und konnte auch mit Aether eine kleine Menge Piperilenphtalaminsäure ausziehen. Setzte man aber das Erhitzen über 200° fort, so nahm die Menge des

sublimirenden Phtalsäureanhydrids zu und die Piperilenphtalaminsäure zersetzte sich vollständig.

Aether zieht nun aus der Masse eine ölige, in concentrirtem und warmem Kali unlösliche Substanz aus, welche die Eigenschaften eines azotirten Phtaleins zeigt.

Piperilenaminphtalein.

Dieses Phtalein erhielt ich aus Piperidinphtalat, von dem ich noch etwas zu meiner Verfügung hatte. Ich erhitzte dasselbe eine Stunde auf 210° und hörte mit dem Erhitzen auf, als kein Phtalsäureanhydrid mehr sublimirte. Das entstehende, etwas gefärbte und teigige Product wurde mit einer wässerigen concentrirten Kalilösung behandelt. Durch Abkühlen mit Eis scheidet sich das Phtalein aus der Kahlösung als eine etwas consistente Masse aus. In Aether gelöst wird es noch einmal der gleichen Behandlung unterworfen, um sicher alle Phtalsäure zu entfernen.

Nach Verdunstung der ätherischen Lösung erhält man das Phtalein als ein fast farbloses Oel, welches sehr allmählich zu farblosen Nadeln erstarrt, in den gewöhnlichen Mitteln löslich ist, in der Kälte auch in vielem wässerigem Kali. Durch Erwärmen der Kalilösung wird es theilweise ausgeschieden.

Ich habe mit Sorgfalt die Zersetzung durch Schmelzen mit Kali wiederholt und von neuem Piperidin erhalten, das frei wurde, und phtalsaures Kali, das in der Schmelzmasse blieb. Die aus dieser Masse gewonnene Phtalsäure wurde in Phtalsäureanhydrid und in Phenylphtalimid verwandelt *).

*) Bei dieser Gelegenheit prüfte ich das Verhalten der Phtalsäure gegen geschmolzenes Kali. Bei passendem Erhitzen bleibt sie zum größten Theil unangegriffen; nur eine kleine Menge wird zerlegt und ertheilt der geschmolzenen Masse eine purpurne Färbung, welche durch Behandlung mit Wasser verschwindet.

Zur Analyse wurde das so gewonnene Piperilenaminphtalein in einem Trockenschrank auf 80° erwärmt und in das Vacuum über Schwefelsäure gebracht, bis es nicht mehr an Gewicht verlor.

0,258 g gaben 0,6805 CO₂ und 0,186 H₂O.

0,466 g gaben 40,2 cbcm N bei 22,5° und 758 mm Druck, also 37 cbcm N bei 0° und 760 mm = 0,04647 g N.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₄ O ₂ (N.C ₆ H ₁₀) ₂	
C	72,00	71,93
H	8,00	8,05
N	9,33	9,99.

Die Umwandlung des Piperidinphthalats in Piperilenaminphtalein kann man in der Gleichung ausdrücken :

Rob. Schiff beschreibt *) ein Phtalylpiperid, welches er bei Einwirkung von 2 Mol. Piperidin auf 1 Mol. Phtalsäureanhydrid erhielt und zwar beim Arbeiten mit alkoholischen Lösungen. Da die auf diese Weise entstandene Verbindung eine grofse Aehnlichkeit mit meinem auf trockenem Weg dargestellten Präparat hat, habe ich die Reaction genau unter den von dem Autor angegebenen Bedingungen wiederholt. Dabei habe ich immer das gleiche Product erhalten, zu dem ich schon bei der Einwirkung gleicher Molecule von Piperidin und Phtalsäureanhydrid ohne Zuthun von Alkohol gekommen war.

Die Verbindung, die sich aus alkoholischer Lösung durch die *directe* Vereinigung zweier Molecule Piperidin mit einem Molecul Phtalsäureanhydrid bildet, *ohne Elimination von Wasser*, ist also nicht, wie angenommen, Phtalylpiperid, sondern das Piperidinsalz der Piperilenphthalaminsäure. Auch das von R. Schiff beschriebene Additionsproduct mit Brom pafst nach der Brombestimmung (gefunden 49,73 pC.) mehr zu einer Verbindung von vier Bromatomen mit piperilenphthalaminsäurem

*) Gazz. Vol. 9, 33.

Piperidin (berechnet 50,16 pC.), als zum supponirten Tetra-
bromphtslylpiperid (berechnet 51,61 pC.).

Nachdem ich die Identität dieser beiden auf zwei Wegen
dargestellten Substanzen durch Vergleichung ihrer physikali-
schen Eigenschaften und ihres Verhaltens gegen Kali, Salz-
säure und essigsäures Kupfer genügend festgestellt hatte,
habe ich noch außerdem das Silbersalz unter Anwendung des
aus der alkoholischen Lösung gewonnenen piperilenphtalamin-
sauren Piperidins dargestellt und analysirt.

Dieses Salz entsteht beim Hinzufügen von Silbernitrat zu
einer wässerigen Lösung des piperilenphtalaminsauren Salzes.
Es ist ein weißer, in Wasser etwas löslicher Niederschlag;
aus welcher Lösung es in kleinen Warzen oder auch in
schön weißen Krusten krystallisirt, die sich am Licht schnell
färben.

0,4003 g bei 90° getrocknet hinterließen beim Glühen 0,1265 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{10}NCO \cdot C_8H_4COOAg$	
Ag	31,76	31,62.

Das piperilenphtalaminsaure Piperidin :

schmilzt, in einem offenen Kölbchen in dem Schwefelsäurebad
erhitzt, gegen 150°. Bei höherer Temperatur zerlegt es sich
theilweise in Piperidin und Piperilenphtalaminsäure. Die Elim-
ination von Wasser und also seine Umwandlung in Piperilen-
aminphtalein gelingt, wenn man das Piperidinsalz im ge-
schlossenen Rohr, oder besser bei Gegenwart eines wasser-
entziehenden Salzes erhitzt. Mischt man es zu dem Ende mit
wasserfreiem Strontiumchlorid, so tritt die Reaction gegen
200° ein. Man zieht das Product mit Aether aus, wäscht es
mit Kali, unterwirft es von neuem der Behandlung mit Aether
und erhält nach Vertreibung desselben das Piperilenaminphtalein
mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften.

Dibrompiperilenaminphtaleïn. — Zur ätherischen Lösung des Phtaleïns fügt man tropfenweise eine ätherische Bromlösung. Anfänglich bildet sich ein schweres röthliches Oel, das bei langsamem weiterem Hinzufügen von Brom vollständig in glänzenden, zu Gruppen vereinigten Prismen krystallisirt. Diese Krystalle wurden mehrmals mit Aether gewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet.

Bei Behandlung mit Kalilösung gaben sie sich als ein Bromadditionsproduct des Phtaleïns zu erkennen.

Die Brombestimmung wurde nach der von Hugo Schiff modificirten Piria'schen Methode und schliesslich durch Titriren nach Volhard's Methode ausgeführt.

I. 0,1045 g verlangten 4,35 cbcm Normalsilberlösung = 0,0348 Br.

II. 0,1252 g aus Alkohol umkrystallisirte rhombische, etwas gefärbte Tafeln verlangten 4,9 cbcm Normalsilberlösung = 0,0392 Br.

Berechnet für		Gefunden	
$C_8H_4O_2(N.C_5H_{10})_2 + 2 Br$; $C_8H_4O_2(N.C_4H_9)_2 + 4 Br$		I.	II.
Br	34,7	33,8	31,3.
	51,61		

Wenn auch die Ergebnisse der Analysen nicht gut mit der Berechnung stimmen, so ist doch ersichtlich, dafs die dargestellte Substanz das Additionsproduct des Phtaleïns mit zwei Atomen Brom ist und dafs es schon bei der Krystallisation aus Alkohol eine geringe Zersetzung erlitt.

Nach den publicirten Bestimmungen Rob. Schiff's vereinigt sich die jetzt als piperilenphtalaminsäures Piperidin erkannte Verbindung mit vier Atomen Brom, während das Phtaleïn, das durch Wasserentziehung daraus derivirt, nur zwei Bromatome bindet.

Conilenphtalaminsäure.

Die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Coniin ist analog derjenigen auf Piperidin.

Die beiden Substanzen vereinigen sich unter Wärmeent-

wicklung und beim Erkalten entsteht eine gelbe harte fluorescirende Masse, die kaum den Geruch des Coniins hat.

Bei Anwendung gleicher Molecule Anhydrid und Coniin entsteht conilenphtalaminsaures Coniin, während ein Theil des Phtalsäureanhydrids unangegriffen bleibt. Dieses Salz bildet eine harzartige, nicht krystallinische Masse, die man noch directer erhält, wenn man 2 Mol. Coniin in Alkohol auflöst, 1 Mol. Phtalsäureanhydrid zufügt und auf dem Wasserbad eindampft.

Löst man das so gewonnene Salz in wässrigem Alkohol und neutralisirt die Lösung mit Salzsäure, so erhält man durch Abkühlung eine Menge von farblosen Nadeln, in Warzen vereinigt, die aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt werden.

Diese Krystalle bestehen aus Conilenphtalaminsäure.

0,2395 g gaben 0,6185 CO_2 und 0,1645 H_2O .

	Berechnet für $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CON} \cdot \text{C}_8\text{H}_{11}$	Gefunden
C	69,82	69,83
H	7,63	7,62.

Die Conilenphtalaminsäure schmilzt bei 155° . Eben dargestellt, besteht sie aus farblosen, schwach glänzenden Krystallen, die sich mit der Zeit bräunen und opak werden. Beim Umkrystallisiren aus siedendem wässrigem Alkohol setzt sie sich theilweise in saures phtalsaures Coniin um, welches nicht krystallisirt. Sie ist wenig in Aether und Wasser löslich, etwas mehr in Benzin, leicht in wässrigem Ammoniak, aus dem sie nach Zusatz von Salzsäure wieder auskrystallisirt. Das Ammoniaksalz dieser Säure giebt mit Baryumchlorid keinen Niederschlag, wohl aber mit essigsauerm Blei und mit Silbernitrat solche von weißer Farbe, die wenig oder gar nicht in Wasser löslich sind.

Conilenphtalaminsaures Kupfer. — Man erhält dieses

Salz mittelst essigsauren Kupfers als ein hellgrünes Pulver, das in Wasser wenig löslich ist.

0,1845 g bei 100° getrocknet gaben beim Glühen 0,025 CuO.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_8H_{16}N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2)_2Cu$	
CuO	13,23	13,55.

Conilenaminphtalein.

Das conilenphtalaminsäure Coniin :

in einem geschlossenen Gefäß bis auf 200° erhitzt, verwandelt sich nicht in das entsprechende Phtalein. Erhitzt man aber bei einer höheren Temperatur, z. B. auf einem Asbestbad oder in offenem Kolben, so wird Wasser frei und zu gleicher Zeit destillirt auch etwas Coniin.

Das entstehende Product ist gefärbt. Man behandelt es zunächst mit concentrirter Kalilauge und zieht es dann mit Aether aus; den Rückstand der ätherischen Lösung wäscht man mit Salzsäure und nimmt ihn wieder mit Aether auf.

Der ätherischen Lösung entzieht man schliesslich die Salzsäure, welche sie enthält, durch Schütteln mit einigen Tropfen Kalilösung.

Nach Entfernung des Aethers bleibt das Conilenphtalein in der Form eines dicken, fast ungefärbten Oels zurück, das schwach nach Coniin riecht. Vollständig trocken bildet es eine feste, amorphe, wenig fluorescirende Masse.

Zur Analyse wurde das Phtalein auf 80° erwärmt und im Vacuum bis zu constantem Gewicht getrocknet.

0,804 g gaben 0,8357 CO₂ und 0,254 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_4O_2(N \cdot C_8H_{16})_2$	
C	75,0	74,97
H	9,37	9,31.

Das Conilenaminphtalein ist in den gewöhnlichen Lösungs-

mitteln leicht löslich. Es löst sich auch leicht in einer kalten wässerigen Auflösung von Kali oder Ammoniak, aus der es beim Erwärmen ausfällt; beim Erkalten wird es fest. Concentrirte Kalilauge verändert es auch in der Wärme nicht; nur beim Schmelzen mit Kali zerfällt es in Coniin und Phtalsäure.

Ich konnte dieses Phtalein trotz Anwendung verschiedener Lösungsmittel und Bedingungen nicht in krystallinischer Form erhalten.

Bromconilenaminphtalein. — Brom in ätherischer Lösung reagirt auf Conilenaminphtalein in gleicher Lösung unter Entstehung eines röthlich gefärbten Additionsproducts, das nicht krystallisirt und allmählich Brom verliert. Diese Verbindung entspricht wahrscheinlich derjenigen, die das Piperilenaminphtalein unter gleichen Bedingungen bildet.

Bisher hatte man azotirte Phtaleine nicht erhalten, mit Ausnahme der Diphenylverbindung L e l l m a n n 's, deren Natur aber nicht erkannt worden war und einer mit dem Phtalimid isomeren Verbindung, die Kuhara beschrieb*), aber selbst nicht wieder darstellen konnte.

Diese azotirten Phtaleine leiten sich direct von den Salzen ab, welche die bezüglichen Phtalaminsäuren mit den entsprechenden Basen bilden. Für diese Säuren und Salze können folgende allgemeine Formeln nicht in Zweifel gezogen werden :

Würde die Elimination von Wasser aus diesen Salzen

*) Bull. 28, 519.

auf die gewöhnliche Weise erfolgen, wie dies bei den Salzen der Amine der Fall ist, so würden symmetrische Diamide der Phtalsäure entstehen von der allgemeinen Formel :

Phtalsäurediamide dieser Art sind bis jetzt gänzlich unbekannt, ebenso wie das normale Diamid der Phtalsäure.

Andererseits unterscheiden sich normale Diamide in ihren charakteristischen Eigenschaften merklich von den in dieser Mittheilung als azotirte Phtaleine beschriebenen Verbindungen.

Während die normalen Amide der Säuren fast alle gut krystallisiren, haben wir unter diesen Abkömmlingen Verbindungen, die durchaus nicht krystallisiren wollen.

Die Diamide werden von einer mehr oder weniger warmen Kalilauge, die nicht einmal sehr concentrirt zu sein braucht, leicht angegriffen, die azotirten Phtaleine hingegen widerstehen auch der concentrirtesten und warmen Kalilauge; um sie zu zersetzen, muß man sie mit dieser Base schmelzen.

Schon diese Eigenschaften lassen erkennen, daß man es nicht mit normalen Amidem zu thun hat, und dazu kommt, daß man für eine dieser Verbindungen, für das Diphenylaminphtalein, die Constitution von dem Dichlorphtalyl ableiten kann, für das die asymmetrische Formel jetzt allgemein angenommen ist.

Um die Bildung dieser Verbindungen zu erklären, muß man annehmen, daß das Wasserstoffatom der Säure nebst demjenigen des secundären Amins ein Sauerstoffatom in der Form von Wasser eliminiren, und daß dieses Sauerstoffatom nicht vom Carboxyl der Phtalaminsäure, sondern vom Carbonyl genommen wird, das schon einen Rest des Monamins bindet. So muß nothwendigerweise der einwerthige Rest des als Base functionirenden Monamins eine der zwei frei werdenden Valenzen des Kohlenstoffs sättigen, während die andere Valenz

sich an den Sauerstoff bindet, welcher dann die beiden Kohlenstoffatome in derselben Weise vereinigt, wie im Phtalsäureanhydrid :

Nach diesen Betrachtungen über die Constitution dieser azotirten Phtaleine gebe ich im Folgenden eine Uebersicht derselben, zusammen mit den Säuren, von welchen sie abgeleitet werden können :

Orthotolylphtalimid.

Kommen wir jetzt auf die Producte der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf den ersten bei 203 bis 209° siedenden Theil der gemischten Aethylaniline zurück. Ich erhielt neben

dem Phenylphtalimid eine in weissen Warzen krystallisirende, gegen 179° schmelzende Substanz, welche in Alkohol reichlicher als das Phenylphtalimid löslich war.

Diese Substanz verhielt sich gegen Kalilauge wie ein substituirtes Phtalimid, indem sie damit eine flüssige flüchtige Base und Phtalsäure gab.

0,265 g Substanz gaben 0,7362 CO₂ und 0,1138 H₂O.

Diese Werthe stimmen mit den für die Formel des Tolylphtalimids :

berechneten überein.

	Berechnet	Gefunden
C	75,95	75,77
H	4,64	4,76.

Ich hatte schon bei der Zersetzung der Phtalamidbenzoë-säure mit p-Toluidin das p-Tolylphtalimid erhalten, das in langen, gegen 201° schmelzenden Nadeln krystallisirt; das jetzt analysirte Tolylphtalimid mufs also die o-Verbindung sein, da die m-Verbindung schon dadurch ausgeschlossen ist, dafs sich im käuflichen Anilin kein m-Toluidin findet.

Ich wollte nichts desto weniger zu besserem Beweise dieses Tolylphtalimid durch directes Ausgehen vom o-Toluidin darstellen. Die so gewonnene Substanz zeigte sich nach allen Beziehungen als identisch mit dem o-Tolylphtalimid, das ich bei der oben besprochenen Reaction erhalten habe.

Prof. Schiff's Laboratorium in Florenz.