Salpetersaure Verbindung,

Die Amidosäure löst sich in warmer, verdünnter Salpetersäure und beim Erkalten setzen sich feine, weisse Nadeln ab, die bei 214° schmelzen.

0,2226 g gaben 17,1 ccm Stickgas bei 11° und 778 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	9,2	9,7

Ueber das Tolylphtalid;

von H. Limpricht.

(Eingelaufen am 31. Juli 1900.)

Das Tolylphtalid,

welches 1886 Gresly¹⁾ zuerst darstellte, ist später kaum näher untersucht worden. Gresly selbst behandelte es mit Benzol und Aluminiumchlorid und erhielt dabei eine Triphenylmethancarbonsäure, wie Guyot²⁾ 1897 erkannte; im hiesigen Laboratorium³⁾ wurde es in den letzten Jahren mehreremal bearbeitet und ich will die dabei erzielten Resultate hier im Auszuge mittheilen.

Das von Gresly angewandte Verfahren zur Darstellung des Tolylphtalids — gelindes Erwärmen der weingeistigen Lösung der Toluylbenzoësäure mit Zink und Salzsäure — giebt gute Ausbeute, doch scheint mir das Folgende bequemer zu sein: Die in überschüssigem Ammoniak (ein Vol. concentrirtes

¹⁾ Diese Annalen **234**, 235.

²⁾ Bull. soc. chim. **17**, 980.

³⁾ Diese Annalen **299**, 305.

Ammoniak und zwei Vol. Wasser) gelöste Toluylbenzoëssäure wird nach Zusatz von Zinkstaub etwa zwei Stunden am Rückflusskühler gelinde erwärmt, dann mit heissem Wasser verdünnt und filtrirt. Das Filtrat setzt nach 24 Stunden geringe Mengen Tolylphtalid in weissen Nadeln ab, die Hauptmenge jedoch erst nach dem Ansäuern mit Salzsäure. Auch in dem auf dem Filter bleibenden Zinkstaub ist noch ein Rest enthalten, der leicht mit kochendem Weingeist ausgezogen werden kann. Die Niederschläge werden nochmals in heissem Weingeist gelöst, aus dem sich beim Erkalten vollkommen weisses Tolylphtalid absetzt. Die Mutterlauge giebt nach der Concentration noch einige Krystalle dieser Verbindung und zuletzt einen Syrup, der — je nach der Dauer der Digestion mit Zinkstaub — mehr oder weniger Methylbenzylbenzoëssäure,

und noch andere Verbindungen enthält, deren Natur nicht aufgeklärt ist. Nur mag noch erwähnt werden, dass daraus sehr leichtlösliche, unter 100° schmelzende Krystalle gewonnen wurden, die bei der Verbrennung der bei 133° schmelzenden Methylbenzylbenzoëssäure entsprechende Zahlen gaben.

Das Tolylphtalid krystallisirt in zolllangen, flachen, farblosen Nadeln, die bei 129° schmelzen und bei 15 mm Druck unverändert überdestillirt werden können. In heissem Wasser ist es nicht, in heissem Weingeist leicht, in kaltem weniger löslich. Von Aether wird es ziemlich leicht, von Aceton, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht gelöst.

Das Tolylphtalid löst sich auch in den Alkalien, sogar in den kohlensauen Salzen. Es verwandelt sich dabei unter Aufnahme von Wasser in die Säure:

die aber nicht isolirt werden kann, sondern bei dem Versuche sie mit Säuren aus ihren Salzen abzuscheiden, das Wasser wieder abgibt und als Tolylphtalid niederfällt. Beim Erwärmen mit Wasser und Soda geht das Tolylphtalid langsam in Lösung und nach dem Eindampfen zur Trockne entzieht kochender Weingeist dem Rückstande ein Natriumsalz, dessen wässrige Lösung mit Salzsäure wieder reines Tolylphtalid giebt.

Bei anhaltendem Erwärmen des Tolylphtalids mit Ammoniak und Zinkstaub wird unter Aufnahme von 2 H *Methylbenzylbenzoësäure* gebildet.

Die Lösung des Tolylphtalids in Natronlauge mit so viel Kaliumpermanganat erwärmt, dass auf ein Mol. Tolylphtalid ein Atom Sauerstoff kommt, liefert *Toluybenzoësäure*:

Wendet man auf ein Mol. Tolylphtalid eine vier At. Sauerstoff entsprechende Menge Permanganat an, so entsteht, wie vorauszusehen, *Benzophenondicarbonsäure*,

Schmelzp. 235°.

Bromsubstitutionsproducte des Tolylphtalids bilden sich beim Erwärmen seiner Lösung in Tetrachlorkohlenstoff mit Brom. Die Versuche wurden mit 1 und 2 Mol. Brom in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt und diese auf dem Dampfapparate so lange erwärmt, bis die Farbe des Broms verschwunden war. Bei Anwendung von 1 Mol. Brom blieb beim Verdunsten des Lösungsmittels ein mit Krystallen durchsetztes Oel zurück, das mit Aether abgespült wurde. Die aus Weingeist umkrystallisirte Verbindung enthält nur 8,3 pC. Brom, während das Monobromsubstitutionsproduct 26,2 pC. Brom verlangt. Aehnlich waren die Erscheinungen bei Anwendung von 2 Mol. Brom, es resultirten wieder ein Oel und Krystalle (Schmelzp. 237°), die 34,8 pC. Brom enthielten; offenbar ein Gemenge mehrerer

Substitutionsproducte. Um zu gut definirten Verbindungen mit annehmbaren Formeln zu gelangen, hätten die Versuche in grösserem Maassstabe ausgeführt werden müssen, was wegen der Kostbarkeit des Materials unterblieb.

Phosphorpentachlorid wirkt auf Tolylphtalid erst in höherer Temperatur ein. Werden gleiche Mol. der Verbindungen mit Schwefelkohlenstoff erwärmt, so destillirt dieser ab und beim Erwärmen des trocknen Rückstandes im Wasserbade tritt nur langsam Reaction ein. Erst beim Erwärmen mit einer kleinen Flamme verflüssigt sich die Masse, ohne Chlorwasserstoff zu entwickeln. Nach Abtreiben des Phosphoroxychlorids im Vacuum bei 100° bleibt ein dickes, bernsteingelbes Oel, das in Weingeist gelöst reichlich Krystalle von Tolylphtalid liefert, die nach einmaligem Umkrystallisiren chlorfrei sind. Die mit Phosphorpentachlorid entstandene Verbindung, wahrscheinlich

bläht sich beim Erhitzen in einer kleinen Retorte bis auf 150—160° unter Chlorwasserstoffentwicklung stark auf und zuletzt bleibt eine schwarzblaue, blasige Masse, die ausser in Nitrobenzol in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist; aber aus der Nitrobenzollösung werden beim Fällen mit Benzol nur schwarze, amorphe Massen abgeschieden.

Das nach Entfernung des Phosphorchlorids bei 100° zurückbleibende bernsteingelbe Oel wurde in Benzol gelöst und nach Zusatz von Aluminiumchlorid 24 Stunden in gelinder Wärme stehen gelassen. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Abblasen mit Wasserdampf liess sich aus dem zurückbleibenden Harz bei Behandlung mit geeigneten Lösungsmitteln *Tolyldiphenylmethancarbonsäure*,

abscheiden.

Das *Tolylphtalid* liefert beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure keine der Anthrachinongruppe angehörende Verbindung, sondern es entsteht — wie bei dem Ditolyphtalid — eine Sulfosäure. Wasser bringt in der Lösung keinen Niederschlag hervor und nach der Sättigung mit Baryumcarbonat oder Calciumcarbonat gewinnt man auch in Weingeist leicht lösliche Salze, die von Aether aus der weingeistigen Lösung als weisse, amorphe Niederschläge gefällt werden. Die von verschiedenen Darstellungen herrührenden Präparate gaben bei der Analyse schlecht übereinstimmende Zahlen.

Die concentrirteste *Salpetersäure* und eine Mischung derselben mit concentrirter Schwefelsäure führen das Tolylphtalid in Nitroverbindungen über, von welchen das Mononitro- und Trinitrotolylphtalid untersucht wurden. Es ist oben erwähnt, dass bei der Oxydation aus dem Tolylphtalid Toluylbenzoesäure entsteht, es ist daher verständlich, dass neben den Nitroverbindungen des Tolylphtalids auch solche der Toluylbenzoesäure angetroffen werden.

Nitrotolylphtalid,

In mit Eis gekühlte Salpetersäure von 1,50 spec. Gew. trägt man nach und nach etwa $\frac{1}{10}$ Tolylphtalid, das sich sogleich unter rasch verschwindender Braunfärbung löst. Nach einstündigem Stehen giesst man in kaltes Wasser und löst den Niederschlag in warmem Weingeist, aus dem sich nach 24 Stunden der grösste Theil der Nitroverbindung abgeschieden hat. Die Mutterlaugen liefern nach der Concentration nur noch wenig derselben, dagegen grosse Mengen leicht löslicher, syrupförmiger Producte, die bei längerem Stehen allerdings krystallinisch erstarren, deren vollständige Trennung jedoch nicht erreicht werden konnte.

Das Nitrotolylphtalid krystallisirt in kleinen, schwach gelblichen Nadeln und Blättchen, die bei 137° schmelzen. Im Röhrchen mit einer kleinen Flamme erhitzt, tritt plötzlich Zersetzung ein, wobei ein gelbes Oel entweicht und Kohle zurückbleibt.

0,2582 g gaben 12,2 ccm Stickgas bei $15,2^{\circ}$ und 778 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	5,2	5,5

In wässrigem Ammoniak ist das Nitrotolylphtalid in der Kälte kaum, in der Wärme wenig mit schwach blauer Farbe löslich; weingeistiges Ammoniak giebt eine blaue Lösung, deren Färbung in der Kälte langsam, beim Erwärmen schneller verschwindet und beim Verdunsten wieder unverändertes Nitrotolylphtalid liefert. In Sodalösung ist das Nitrotolylphtalid in der Wärme kaum auflöslich, in weingeistigem Kali löst es sich vollständig und Wasser bringt einen dunkeln Niederschlag hervor, der sich aus weingeistiger Lösung in braunen Krystallwarzen absetzt. Der Farbstoff lässt sich leicht durch Erwärmen mit wenig Holzgeist entfernen und bei nochmaligem Umkrystallisiren erhält man kaum gefärbte Warzen von Nitrotolylphtalid.

Amidotolylphtalid,

Zur weingeistigen Lösung des Nitrotolylphtalids wird die berechnete Menge saurer Zinnchlorürlösung gefügt, im Wasserbade der Weingeist entfernt und nach Zusatz von Wasser mit Soda ausgefällt. In dem Zinnniederschlage ist die Amidoverbindung enthalten, die ihm durch Auskochen mit Weingeist entzogen wird.

Weisse, vierseitige, rhombische Tafeln, die bei 144° schmelzen, leicht in Weingeist, wenig in Aether löslich sind.

0,1830 g gaben 0,5049 CO_2 und 0,0941 H_2O .

0,2941 g „ 15,3 ccm Stickgas bei $16,2^{\circ}$ und 764 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	75,3	75,2
H	5,4	5,7
N	5,8	6,1

Salzsaures Amidotolylphtalid, $C_{15}H_{11}(NH_2)O_2, HCl$.

Die Amidoverbindung löst sich leicht in erwärmter Salzsäure und die Flüssigkeit erstarrt bei nicht zu starker Verdünnung unter Abscheidung langer, feiner Nadeln. Sie sind in Wasser und Weingeist ziemlich leicht löslich und beim Kochen der wässrigen Lösung scheidet sich Amidotolylphtalid ab. Bei 205° tritt Zersetzung ein.

0,3605 g gaben 0,1858 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	12,8	12,7

Salpetersaures Amidotolylphtalid ist schwerer löslich als die salzsaure Verbindung und wird aus der Lösung der letzteren auf Zusatz von Salpetersäure gefällt. Aus heissem Wasser krystallisirt es in sehr feinen, langen Nadeln.

Das Nitrotolylphtalid wird auch bei mehrstündigem Erwärmen seiner weingeistigen Lösung mit Zinkstaub und Ammoniak zu Amidotolylphtalid reducirt, dabei bleibt aber die Einwirkung nicht stehen, sondern es bildet sich zugleich Methylamidobenzylbenzoësäure. Letztere Säure wird auch direct aus dem Amidotolylphtalid mit Ammoniak und Zinkstaub gewonnen. Schon Klosmann⁴⁾ hat vor drei Jahren die Beobachtung gemacht, dass aus der Nitrotoluyllbenzoësäure beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak die beiden Reductionsproducte, Amidotolylphtalid und Methylamidobenzylbenzoësäure, sich bilden; die von ihm gemachten Beobachtungen über Zusammensetzung und Eigenschaften sind jedoch bisher nur in seiner Dissertation gedruckt worden.

⁴⁾ Diese Annalen **299**, 310.

Annalen der Chemie **314**. Bd.

Trinitrotolylyphtalid, $C_{15}H_9(NO_2)_3O_2$.

Bei längerer Einwirkung der Salpetersäure auf Tolylyphtalid, oder wenn dieses in eine mit Eis gekühlte Mischung von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure eingetragen wird, entsteht die Trinitroverbindung. Der Niederschlag, welcher sich nach dem Eingiessen in Wasser absetzt, wird mit verdünnter Sodalösung digerirt und der dann bleibende Rückstand in grossen Mengen Weingeist oder besser Aceton in der Siedehitze gelöst.

Aus der Lösung in Aceton gewinnt man das Trinitrotolylyphtalid in weissen, mikroskopischen Blättchen, die bei 215° schmelzen, kaum in Aether, schwer in siedendem Benzol und Eisessig, leicht in heissem Nitrobenzol löslich sind. Auch von Salpetersäure (1,40 spec. Gew.) wird es in gelinder Wärme gelöst und krystallisirt beim Erkalten unverändert wieder aus. Wässrige Kalilauge wirkt nicht ein, weingeistige löst es mit tief grüner und weingeistiges Ammoniak mit tief blauer Farbe, die bald in Grün übergeht und dann verschwindet.

0,1690 g gaben 16 cem Stickgas bei 6° und 770 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	11,7	11,9

(Geschlossen am 11. December 1900.)