

Beim Erhitzen wird die Substanz nur theilweise zersetzt, theilweise sublimirt sie; sie oxydirt sich nicht so leicht wie das Mercaptan, reducirt merklich weder Eisenchlorid noch Kaliumbichromat und entfärbt Chamäleonlösung beim Kochen. In Schwefelsäure lösen sich die Krystalle auf; beim Erwärmen zeigt sich dieselbe blaue Färbung, welche Baumann und Preusse¹⁾ am Phenylmercaptan wahrnahmen.

485. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Benzylidenphtalids (II).

(Aus dem Berl. Univers.-Laborat. No. DCIV; vorgetragen vom Verf.)

I. Einwirkung des Ammoniaks und Aethylamins auf Benzylidenphtalid.

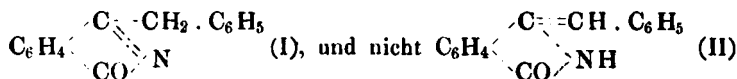
Nach den früheren Mittheilungen²⁾ über vorliegenden Gegenstand wirkt Ammoniak auf Benzylidenphtalid unter Wasseraustritt gemäss der Gleichung

$C_{15}H_{10}O_2 + NH_3 - H_2O = C_{15}H_{11}NO$ (Phtalimidylbenzyl), während es sich mit Aethylamin ohne Abgabe von Wasser nach der Gleichung



zum Aethylamid der Desoxybenzoïncarbonsäure vereinigt.

Aus diesen Ergebnissen konnte man schliessen, dass dem Phtalimidylbenzyl die Formel



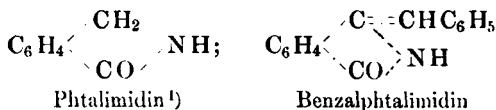
zukomme; wäre nämlich die letztere Formel richtig, so hätte aus Aethylamin und Benzylidenphtalid unter Wasseraustritt voraussichtlich eine Verbindung entstehen müssen, welche statt Imid (NH) die Gruppe (NC₂H₅) enthält.

Bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes hat sich nunmehr gezeigt, dass die verschiedene Wirkung des Ammoniaks resp. Aethylamins auf die verschiedenen Versuchsbedingungen zurückzuführen ist; wie die nachstehende Untersuchung lehrt, giebt nämlich Ammoniak resp. Aethylamin zunächst in alkoholischer Lösung das Amid resp. Aethylamid der Desoxybenzoïncarbonsäure, und diese beiden Verbin-

¹⁾ Zeitschrift für physiolog. Chem. V, 321.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1257.

dungen verlieren erst unter dem Einfluss wasserentziehender Körper, z. B. des Eisessigs, der zum Umkrystallisiren benutzt wurde, {die Elemente des Wassers, indem Phtalimidylbenzyl resp. methyliertes Phtalimidylbenzyl entsteht. Hiernach verdient die Formel II vor der Formel I den Vorzug, und es erscheint zweckmässig, die Bezeichnung Phtalimidylbenzyl mit dem Namen Benzalptalimidin zu vertauschen:



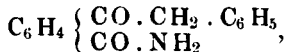
Auch die bereits früher beschriebenen und später zu erwähnenden Reactionen des Benzalptalimidins sind mit der neuen Formulirung ebenso gut und zum Theil besser vereinbar: im Verhalten gegen Untersalpetersäure tritt z. B. die Analogie zwischen Benzalptalimidin und Benzylidenphtalid deutlicher hervor (s. unten).

Endlich sei im Voraus erwähnt, dass auch aus einem anderen Phtalidabkömmling, der Phtalylessigsäure, durch Einwirkung des Methylamins Verbindungen gewonnen worden sind, die ebenfalls als Abkömmlinge des Phtalimidins erscheinen (vergl. die folgende Abhandlung).

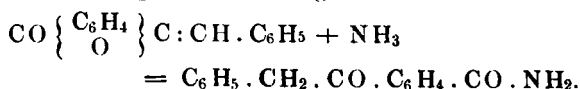
Benzylidenphtalid und Ammoniak. Wird das Gemisch von Benzylidenphtalid mit alkoholischem Ammoniak²⁾ nach 2—3 stündiger Digestion bei 100° durch Kochen von Ammoniak befreit und die concentrirte Lösung stehen gelassen, so erstarrt sie zu einem Brei schneeweisser, feiner Nadeln, welche sich ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol, ferner in kochendem Wasser lösen und unter vorangehender Sinterung bei 165—166° schmelzen; sie gaben bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	75.31	75.48	—	pCt.
H	5.44	5.71	—	»
N	5.86	—	6.28	»

Es liegt also Desoxybenzoïncarbonsäureamid,



vor, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:



¹⁾ Gräbe, diese Berichte XVIII, 1408.

²⁾ vgl. diese Berichte XVIII, 1257.

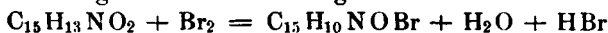
Löst man das Amid in siedendem Eisessig und fügt siedendes Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu, so scheiden sich die gelben, bei 182—183° schmelzenden Blättchen des Benzalptthalimidins (Phtalimidylbenzyls) ab. Die nämliche Verbindung erhält man, wenn man das Amid in concentrirter Schwefelsäure löst, 24 Stunden stehen lässt, dann in Wasser giesst und die Fällung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Beim Kochen mit Natronlauge geht das Amid zunächst in Lösung, später fällt ein Theil als Benzalptthalimidin aus, während der andere unter Ammoniakabgabe als Desoxybenzoïncarbonsäure in Lösung verbleibt. Erhitzt man das Amid über seinen Schmelzpunkt, so entweicht Wasser und Ammoniak, es entsteht also offenbar Benzalptthalimidin und Benzylidenptthalid; ersteres wurde im Rückstand nachgewiesen.

Eine Auflösung molekularer Mengen von Amid und Brom in trockenem Chloroform entfärbt sich durch gelindes Erwärmen; dabei scheidet sich unter dem Chloroform an den Gefässwandungen eine Wasserschicht ab, Bromwasserstoff entweicht, und der nach Verdunsten der Lösung verbleibende Rückstand stellt nach Umkrystallisiren aus Alkohol glänzende, bei 210° schmelzende Nadeln von Brombenzalptthalimidin, $C_{15}H_{10}NOBr$ (= Phtalimidylbrombenzyl¹⁾), dar,

	Berechnet	Gefunden
Br	26.67	26.73 pCt.

deren Entstehung durch die Gleichung




zu geben ist.

Benzylidenptthalid und Aethylamin vereinigen sich beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösung, wie früher gezeigt, zum Aethylamid der Desoxybenzoïncarbonsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NHC_2H_5$, vom Schmelzpunkt 139—140°. Man kann statt der alkoholischen Aethylaminlösung mit gleichem Erfolge auch 33 procentige, wässrige Lösung, welche man mit ca. 5 Volumen Alkohol vermischt, anwenden. Löst man das Aethylamid in siedendem Eisessig und fügt dann siedendes Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu, so fallen beim Erkalten Oeltröpfchen, welche nach längerem Stehen (24 Stunden) erstarren; die Substanz schieft aus verdünntem, lauem Alkohol in wohlausgebildeten Blättchen an, löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Ligroïn, Chloroform, Alkohol und Benzol, sintert gegen 70° und schmilzt bei 75—77°.

Den Analysen zufolge

	Berechnet für $C_{17}H_{15}NO$	I.	II.	III.	
C	81.93	82.19	82.02	—	pCt.
H	6.02	6.28	6.19	—	»
N	5.62	—	—	5.82	»

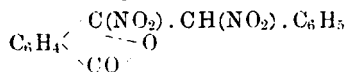
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1260.

Benzalptaläthimidin, C_6H_4 

Der Versuch, durch Einwirkung von Jodäthyl auf Benzalptalimidin zur vorliegenden Aethylverbindung zu gelangen, blieb erfolglos; selbst bei 200° fand keine Reaction statt.

Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine benzolische Lösung von Benzylidenphtalid entsteht, wie früher¹⁾ gezeigt wurde, eine Verbindung, welche sich vom Ausgangsmaterial durch einen Mehrgehalt der Elemente N_2O_4 unterscheidet, und welche vorläufig als Dinitrobenzylidenphtalid bezeichnet worden ist²⁾.

2) Der Name »Dinitrobenzylidenphthalid« ist insofern nicht richtig gewählt, als die Verbindung nicht durch Substitution, sondern durch Addition von 2NO_2 aus dem Benzylidenphthalid hervorgegangen ist: man müsste sie also im Hinblick auf die vorläufige Formel



vielmehr »Dinitrobenzylphthalid« nennen. Es scheint aber überflüssig, schon jetzt den Namen zu ändern, wo es noch unentschieden ist, ob ein Dinitroproduct vorliegt: denn das eine Stickstoffatom (d. h. das im Phthalylrest befindliche) tritt schon beim Kochen mit Alkalilösung resp. Eisessig in Form von $\text{HO}\cdot\text{NO}$ aus, scheint also nicht in Form von $(\text{O}=\text{N}=\text{O})^{\text{I}}$ sondern als $(\text{O}=\text{N}=\text{O})^{\text{I}}$ vorhanden zu sein. Das zweite Stickstoffatom, d. h. dasjenige, welches im sogenannten Nitrobenzylidenphthalid noch verblieben ist, sollte zwar,

Dies Resultat erscheint auffällig, da Tönnies¹⁾ bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf ungesättigte Verbindungen, z.B. Anethol, Furfurbutylen, Phenylbutylen Addition von N_2O_3 beobachtete.

Die Aufnahme von $2NO_2$ ist dagegen von Guthrie²⁾ am Amylen und von Semenoff³⁾ am Aethylen wahrgenommen worden, als diese Kohlenwasserstoffe mit Untersalpetersäure in Berührung kamen.

Nun enthielt zwar die von mir benutzte salpetrige Säure, da sie aus arseniger Säure und Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.35 bereitet worden war, ursprünglich keine Untersalpetersäure⁴⁾, sie konnte aber in Berührung mit der benzolischen Lösung des Benzylidenphtalids in Untersalpetersäure zerfallen sein: diese Annahme erscheint in der That zulässig, da es gelang, Dinitrobenzylidenphtalid aus Untersalpetersäure und Benzylidenphtalid darzustellen. Im Anschluss an diesen Versuch, welcher das Dinitrobenzylidenphtalid seiner Bildung nach dem Amylennitrit Guthrie's und dem Aethylnitrit Semenoff's an die Seite stellt, wurden ähnliche ungesättigte Verbindungen der analogen Behandlung unterzogen.

1. Benzylidenphtalid in benzolischer Lösung zeigt, wenn man die durch Calcination von Bleinitrat entwickelte Mischung von Untersalpetersäure und Sauerstoff einleitet — welche auch bei den später zu beschreibenden Versuchen in Anwendung kam — dieselben Erscheinungen, wie sie gelegentlich der Einwirkung von salpetriger Säure (S. 1251 dies. Jahrg.) beschrieben wurden, nur ist die gesättigte Lösung nicht grün sondern rothbraun gefärbt. Die Isolirung des Dinitrobenzylidenphtalids geschah genau ebenso, wie am angegebenen Orte. Zur Gewinnung grösserer Mengen der Substanz ist übrigens der bequemen Darstellung halber die salpetrige Säure der Untersalpetersäure vorzuziehen.

da die Lösung des letzteren in Alkali auf Säurezusatz Phenylnitromethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$, liefert, in der That als Nitrogruppe vorhanden sein; doch spricht andererseits die überraschende Leichtigkeit, mit welcher das zweite Stickstoffatom bei der Behandlung des Nitrobenzylidenphtalids mit Phosphor und kochender Jodwasserstoffsäure als Ammoniak (s. unten) eliminiert wird, eher für die Gruppierung ($O \cdots N \equiv O$), d. h. für einen Salpetrigäther, wogegen aber wiederum die Unfähigkeit des Mononitroproductes beim Kochen mit Alkali seinen Stickstoff als Salpetersäure abzugeben, angeführt werden kann.

Die weiter unten zu erwähnenden N_2O_4 -Additionsproducte, deren Constitution voraussichtlich derjenigen des Dinitrobenzylidenphtalids analog ist, mögen Dinitriure genannt werden.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1511; XIII, 1845; Tönnies und Staub, XVII, 850.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 116, 247; 119, 83.

³⁾ Zeitschr. Chem. Pharm. 7 (1864), 137.

⁴⁾ Lunge, Diese Berichte XI, 1641.

2. Stilben, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Eine Lösung von Stilben in 5 Theilen Benzol erwärmt sich beim Durchleiten von Untersalpetersäure und erstarrt bald zu einem Krystallbrei. Die Krystalle werden abgesogen und mit Alkohol ausgewaschen. Sie sind schwer in heissem Alkohol, besser in heissem Eisessig löslich und schiessen aus letzterem in glasglänzenden, langen Nadeln an, welche erst um 300^0 langsam unter Grünfärbung und Entwicklung nitroser Gase schmelzen und sich gleichzeitig verflüchtigen.

Den Analysen zufolge liegt vor

Stilbendinitrür, $(C_6H_5)_2 : C_2H_2 : (N_2O_4)$.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	61.76	61.57	— pCt.
H	4.41	4.64	— „
N	10.29	—	10.24 „

Die Untersuchung dieser Verbindung ist noch nicht abgeschlossen.

3. Zimmtsäure. Man löst die Säure in 5 Theilen trockenem, siedendem Benzol, lässt erkalten und leitet Untersalpetersäure durch den Krystallbrei, welcher dabei unter freiwilliger Erwärmung in eine klare Lösung übergeht. Dieselbe scheidet nach einiger Zeit, besonders beim Reiben mit einem Glasstab, wasserklare Krystalle ab, welche man nach 1—2 Stunden abfiltrirt und mit Benzol auswäscht, da sie bei längerer Berührung mit der Mutterlauge langsam wieder verschwinden würden. Die Krystalle schmelzen auf dem Wasserbad unter Aufschäumen und zerfallen auch nach wenigen Stunden unter Gasentwicklung und Hinterlassung eines zähen Harzes, wenn man sie behufs Trocknung über Schwefelsäure stellt.

Eine Analyse des Körpers liess sich daher nicht vornehmen, allein aus seinem Verhalten kann man mit einiger Gewissheit die Zusammensetzung erschliessen.

Werden nämlich die Krystalle mit Wasser übergossen, so gehen sie unter Entwicklung von Kohlensäure und braunen Gasen in eine gelbe, krystallinische Materie über, welche aus lauwarmem, wässrigem Alkohol in prächtigen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt $57-58^0$ anschiesst, mit Wasserdampf flüchtig ist, stechend riecht, bei der Analyse auf die Formel $C_8H_7NO_2$ stimmt:

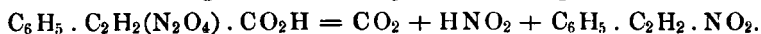
	Ber. für $C_8H_7NO_2$	Gefunden
C	64.43	64.70 pCt.
H	4.70	4.91 „

kurzum Phenylnitroäthylen, (Nitrostyrol) $C_6H_5 \cdot CH:CHNO_2$ darstellt¹⁾.

¹⁾ Prieb, Diese Berichte XVI, 2591; Erdmann, Diese Berichte XVII, 412.

Die nämliche Zersetzung wird beobachtet, wenn man die weissen Krystalle mit Alkohol übergiesst: Kohlensäure entweicht, Nitrostyrol bleibt im Alkohol gelöst, nur werden keine nitrosen Gase frei, da sie auf den Alkohol reagiren.

Der Zerfall der weissen Krystalle berechtigt zu der Annahme, dass Zimmtsäuredinitrür, $C_6H_5 \cdot C_2H_2(N_2O_4)CO_2H$, vorliegt, und von ihrem Zerfall giebt alsdann folgende Gleichung Rechenschaft:



Das Dinitrür scheint bei niedriger Temperatur beständiger zu sein, seine Analyse gelingt daher vielleicht im Winter.

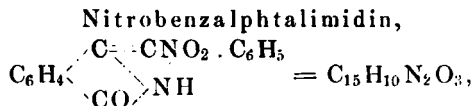
Um die Art der Bindung des Stickstoffs in den vorangehend erwähnten N_2O_4 -Additionsproducten zu ermitteln, sollen dieselben der Reduction unterworfen werden, und zwar zunächst das Amylennitrit, $C_5H_{10}(NO_2)_2$, welches am leichtesten zu beschaffen ist; es findet sich die Angabe (Beilstein, Handb. org. Chem., 329), dass selbiges durch Zinn und Salzsäure allen Stickstoff als Ammoniak verliert.

Sehr wahrscheinlich ist der Bildung des Phenylnitroäthylens, wie sie Erdmann¹⁾ bei Einwirkung salpetriger Säure auf Zimmtsäure beobachtete, die Entstehung des Dinitrürs vorangegangen.

III. *Einwirkung von Untersalpetersäure resp. salpetriger Säure auf Benzalphtalimidin und Desoxybenzoïncarbonsäureamid.*

Wie in der vorigen Abhandlung (S. 1261) mitgeteilt wurde, entstehen beim Durchleiten von salpetriger Säure durch eine benzolische Lösung von Benzalphtalimidin (Phtalimidylbenzyl) zwei Körper: $C_{15}H_{12}N_2O_4$ und $C_{15}H_{10}N_2O_3$. Weitere Versuche haben gezeigt, dass dieselben Verbindungen bequemer aus dem Desoxybenzoïncarbonsäureamid (statt aus Benzalphtalimidin) in der nämlichen Weise erhalten werden können; beispielsweise wurden aus 9 g Amid in ca. 50 g Benzol gewonnen 4.5 g $C_{15}H_{12}N_2O_4$ und 2.5 g $C_{15}H_{10}N_2O_3$.

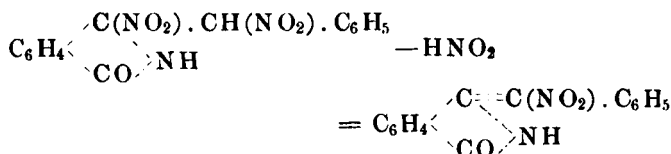
Es ergab sich ferner, dass man die nämlichen Substanzen auch erhält, wenn man statt der salpetrigen Säure Untersalpetersäure in Anwendung bringt.



(= Phtalimidylnitrobenzyl l. c.). Um die Bildung des genannten Körpers aus Benzalphtalimidin zu verstehen, kann man annehmen, dass ähnlich wie beim Benzylidenphtalid, Stilben u. s. w. (siehe das

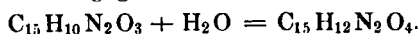
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 327.

Vorangehende) zunächst ein Molekül N_2O_4 unter Lösung der Doppelbindung fixirt wird, und dass darauf die Elemente der salpetrigen Säure austreten:



Für diese neue Formel¹⁾ des Nitrobenzalphtalimidins gegenüber der alten spricht ferner eine weiter unten zu beschreibende Umsetzung. Der Entstehung des Nitrobenzalphtalimidins aus dem Amid der Desoxybenzoïn-carbonsäure geht höchst wahrscheinlich die Bildung des Benzalalphtalimidins voraus.

Wirkung der Natronlauge auf Nitrobenzalphtalimidin. Nitrobenzalphtalimidin löst sich beim Erwärmen in heisser, verdünnter Natronlauge unter vorübergehender Rothfärbung auf; Säurezusatz ruft in der entstandenen, hellgelben Lösung zunächst Trübung dann einen pulverigen Niederschlag hervor, welcher aus feinen, schwefelgelben Kryställchen besteht, bei ca. 145° zu sintern beginnt, zwischen $147-150^\circ$ unter Aufschäumen schmilzt und darnach wieder erstarrt. Die neue Verbindung ist eine Säure, sie löst sich leicht in Ammoniak und fixem Alkali und treibt aus Carbonaten, z. B. Baryumcarbonat, Kohlensäure aus. Aus den Elementaranalysen der Säure und noch besser aus denjenigen ihrer Salze ergibt sich, dass sie aus dem Nitrobenzalphtalimidin durch Aufnahme eines Moleküls Wasser, also nach folgender Gleichung gebildet ist:



	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	I.	II.	III.
C	63.38	62.05	—	62.55 pCt.
H	4.23	4.71	—	4.66 »
N	9.86	—	9.81	— »

Die neue Säure, Nitrobenzalphtalimidinsäure, wurde mit Wasser unter Zusatz von Baryumcarbonat gekocht und die resultierende, filtrirte, gelbe Lösung zur Krystallisation hingestellt; es schied sich ein Baryumsalz in gelben, langen, beiderseitig zugespitzten Nadeln resp. derben, kurzen Prismen ab, welche bei 100° unter Wasserverlust

¹⁾ Da sich Nitrobenzalphtalimidin in Nitrobenzylidenphtalid überführen lässt (s. u.), so sprechen die Gründe, welche für die Existenz einer Nitrogruppe in der letzteren Verbindung angeführt wurden (vergl. die Note S. 2436) auch für die Annahme der Nitrogruppe im erstgenannten Körper.

rothgelb wurden, ohne ihre Wasserlöslichkeit einzubüssen; das Salz hat die Formel $C_{15}H_{11}N_2O_4 \text{ ba} + 3\frac{1}{2}H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	15.20	15.72 pCt.
Baryum	16.53	16.61 »

Aus einer Lösung des Baryumsalzes wurde die Säure mit Salzsäure ausgefällt, mit kaltem Wasser gewaschen, bei 100^0 getrocknet und gewogen und im Filtrat das Baryum als Sulfat bestimmt; als Gewichtsverhältniss von Baryumsulfat zu Säure wurde

gefunden 0.4104, berechnet 0.4102.

Aus der Lösung des Baryumsalzes fällt auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz $C_{15}H_{11}N_2O_4 Ag$ als schwerlösliches, gelblich-weisses, mikrokristallinisches Pulver, dessen Analyse ergab:

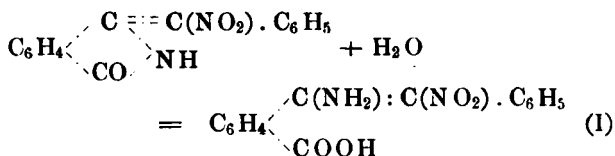
	Ber. für $C_{15}H_{11}N_2O_4 Ag$	Gefunden
Ag	27.62	27.30 pCt.

Lässt man das trockene Silbersalz 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Jodäthyl in Berührung und kocht das Reactionsproduct mit Alkohol aus, so bleibt Jodsilber zurück, und aus der Lösung scheiden sich beim Stehen schwefelgelbe, ringsum ausgebildete, derbe Krystallkörner ab, welche bei $154-155^0$ schmelzen, bald darauf aufschäumen und dann zu Krystallen erstarren, um erst gegen 200^0 wieder zu schmelzen (Rückbildung von Nitrobenzalphtalimidin); die Krystallkörner stellen der Analyse zufolge den Aether der Nitrobenzalphtalimidinsäure $C_{15}H_{11}N_2O_4 \cdot C_2H_5$ dar:

	Berechnet	Gefunden
C	65.39	65.70 pCt.
H	5.13	5.44 »

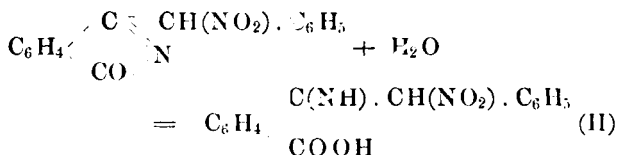
Versucht man in analoger Weise aus Jodmethyl den Methyläther der Säure zu bereiten, so erhält man lediglich Nitrobenzalphtalimidin: der Methyläther scheint also sehr leicht in letzteres und Methylalkohol zu zerfallen.

In Berührung mit Acetylchlorid geht die Säure in Nitrobenzalphtalimidin zurück. Die Entstehung und Constitution der Nitrobenzalphtalimidinsäure lässt sich folgendermassen veranschaulichen:



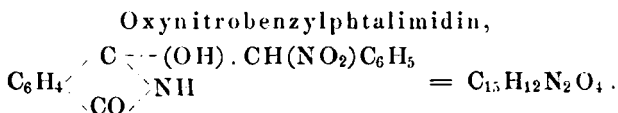
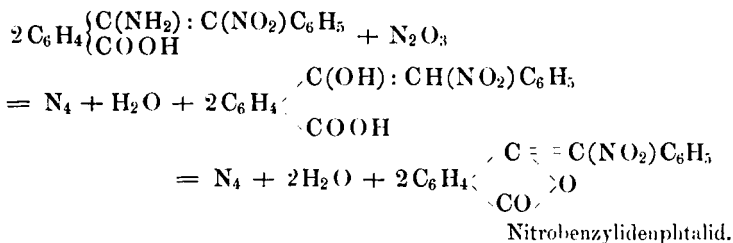
während nach der früher aufgestellten Formel des Nitrobenzalphtal-

imidins (diese Berichte S. 1262) der Vorgang wie folgt aufzufassen wäre:



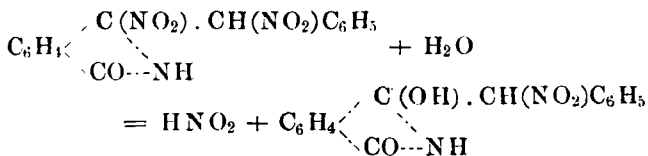
Für die Formel I, nach welcher die Säure als eine Amidoverbindung aufzufassen ist, spricht jedoch die folgende Reaction.

. Uebergiesst man die Säure mit Benzol und leitet salpetrige Säure durch die Flüssigkeit, so tritt unter Aufschäumen Erwärmung und Lösung ein, Wasserstreifen erscheinen an den Gefässwandungen und beim Verdunsten der gelben Benzollösung bleibt Nitrobenzylidenphthalid zurück; dieses Resultat erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, dass durch die salpetrige Säure die Amidogruppe der Nitrosäure zunächst in die Hydroxylgruppe verwandelt, und darnach aus letzterer und der Carboxylgruppe — beide befinden sich in Orthostellung zu einander — die Elemente des Wassers unter Bildung eines inneren Anhydrides ausgetreten sind; der Verlauf findet demnach in folgenden Gleichungen seinen Ausdruck:



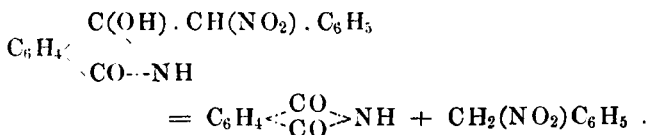
Die neben dem Nitrobenzalphtalimidin auftretende Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (s. o. und Seite 1261) stellt ein farbloses, aus wohl ausgebildeten, wasserklaren Rhomben resp. Blättchen bestehendes Pulver dar; es wird in besonders schönen Krystallen erhalten, wenn man während des Durchleitens der salpetrigen oder Untersalpeter-Säure nicht stark kühlt, sondern die Flüssigkeit sich soweit erwärmen lässt, dass Lösung eintritt, wonach unmittelbar die Abscheidung der farblosen Krystalle erfolgt. Die Verbindung ist voraussichtlich im Sinne

folgender Gleichungen aus dem hypothetischen N_2O_4 -Additionsproduct des Benzalptthalimidins entstanden:



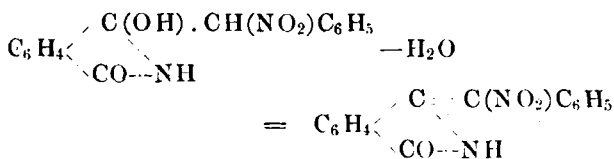
Eine Verbindung von zuletztstehender Formel kann man als Oxynitrobenzylptthalimidin bezeichnen. Die im Folgenden beschriebenen Umsetzungen des Körpers lassen sich mit der angenommenen Constitutionsformel bequem in Einklang bringen.

Kocht man die Verbindung mit Wasser, so zerfällt sie glatt in Nitromethylbenzol, welches mit den Wasserdämpfen übergeht, und in Phtalimid, welches im Kolben zurückbleibt:



Die nämliche Umsetzung vollzieht sich, wenn man den Körper in siedendem Alkohol löst. Dieselben Zersetzungsproducte wurden ferner neben beträchtlichen Mengen Harz beobachtet, als man die Substanz beträchtlich über ihren Schmelzpunkt erhitzte.

Mit Acetylchlorid übergossen, geht das Oxynitrobenzylptthalimidin nach und nach unter freiwilliger Erhitzung mit gelber Farbe in Lösung; bald darauf fallen schön ausgebildete Krystalle von Nitrobenzalptthalimidin aus, deren Menge sich durch Zusatz von Alkohol noch erhöht; die Reaction findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung:

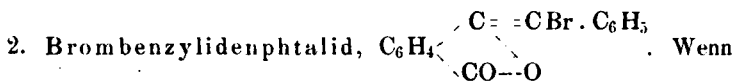
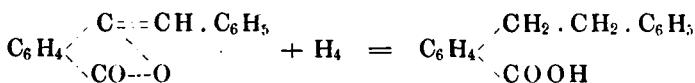


IV. Reduction von Derivaten des Benzylidenphtalids.

1. Benzylidenphtalid. Durch Erhitzen von *o*-Desoxybenzöincarbonsäure mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 190° erhält man, wie bereits früher gezeigt ¹⁾ *o*-Dibenzylcarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche übrigens, was in jener Arbeit anzuführen

¹⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte XI. 1020.

vergessen wurde, bei 130–131.5° schmilzt. Dieselbe Säure lässt sich bequemer bereiten, indem man Benzylidenphthalid mit etwa 1 Theil rothem Phosphor und ca. 5 Theilen Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) 1 Stunde lang am Rückflusskühler kocht, darnach den Kolbeninhalt mit Wasser versetzt, filtrirt und das Ungelöste mit Ammoniak erwärmt; der überschüssige Phosphor bleibt zurück, während Dibenzylcarbonsäure in Lösung geht; sie wird durch Säure abgeschieden. Die Reduction verläuft also wie folgt:



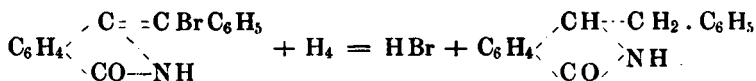
man Benzylidenphthaliddibromür schmilzt, so entweicht, wie bereits erwähnt, neben Bromwasserstoff etwas Brom¹⁾. Der Versuch wurde nunmehr quantitativ ausgeführt in der Art, dass die Erhitzung [auf 145°, schliesslich 180°] in einem U-rohr vor sich ging und die entwickelten Gase durch einen trockenen Luftstrom in einen Kaliapparat übergetrieben wurden. Die Gewichtsabnahme des U-rohres, ebenso wie die Gewichtszunahme des Kaliapparates gaben übereinstimmend 21.48 pCt. [auf angewandte Substanz bezogen], während sich 21.20 pCt. als Gewichtsverlust berechnet, wenn 1 HBr aus $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$ austritt. Das freie Brom wurde im Inhalt des Kaliapparates nach Zusatz von Jodkalium und Salzsäure mit Natriumhyposulfit titrimetrisch bestimmt und nur zu etwa $\frac{1}{30}$ des Gesamtgewichtsverlustes, d. h. zu ca. 0.67 pCt. gefunden: der nach dem Schmelzen verbliebene Rückstand ist also im Wesentlichen Brombenzylidenphthalid $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br} = \text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2 - \text{HBr}$ und besitzt die oben angegebene Constitution. Die Verbindung schmilzt im rohen Zustand unscharf etwa um 160°, sie lässt sich nicht durch Umkrystallisiren reinigen, scheint sich vielmehr dabei zu zersetzen, wie der beständig schwankende Schmelzpunkt der resultirenden Producte erkennen lässt.

Dieses Brombenzylidenphthalid geht wie Benzylidenphthalid (s. o.) durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (6 Theilen) und rothem Phosphor (1 Theil) in *o*-Dibenzylcarbonsäure über.

3. Brombenzalphtalimidin (= Phtalimidylbrombenzyl; vergl. diesen Jahrg. S. 1260) giebt ebenso wie die vorangehende Verbindung beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (10 Theilen) und rothem

¹⁾ Vergl. diese Berichte XVII, 2527.

Phosphor (1 Theil) Brom ab und verwandelt sich in Benzylphtalimidin¹⁾ nach der Gleichung



4. Nitrobenzalphtalimidin wird unter denselben Bedingungen gleichfalls in Benzylphtalimidin¹⁾ übergeführt.

5. Nitrobenzylidenphtalid. Da, wie unter 2. gezeigt wurde, Brombenzylidenphtalid durch Reduction in Dibenzylcarbonsäure und Bromwasserstoff übergeht, lag die Vermuthung nahe, dass Nitrobenzylidenphtalid unter den nämlichen Bedingungen dieselbe Säure neben den Reductionsproducten der salpetrigen Säure liefern würde. Der Versuch führte indess zu einem anderen Resultat.

Trägt man ein Gemisch von 10 Theilen Nitrobenzylidenphtalid und 5 Theilen rothem Phosphor portionsweise in 40 Theile erhitze Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) ein, so erfolgt jedesmal heftige Reaction unter Aufschäumen; nachdem alles eingetragen, kocht man das Gemisch noch 1 Stunde am Luftkühlrohr, lässt erkalten, decantirt die wässrige Flüssigkeit vom zähen Oel, welches den überschüssigen Phosphor enthält, kocht letzteres mit dem etwa 15fachen Volumen Alkohol, filtrirt die alkoholische Lösung vom Phosphor ab und engt sie auf ein kleines Volumen ein; beim Erkalten und Reiben geseht die braune Lösung zu einem Krystallbrei, den man absaugt und mit wasserhaltigem Alkohol so lange abwäscht, bis das Filtrat farblos erscheint. Die auf dem Filter verbliebene weisse Masse erhält man durch Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Alkohol in farblosen, platten Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn lösen, bei 90—91° schmelzen und die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ aufweisen.

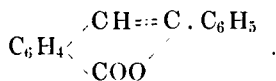
Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$		Gefunden
C	81.08	80.80 pCt.
H	4.50	4.68 »

Die Substanz ist mithin isomer mit dem Benzylidenphtalid und möge daher den Namen

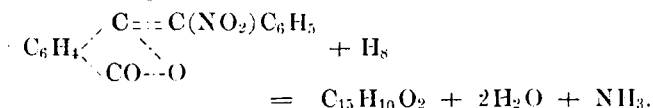
Isobenzylidenphtalid, oder kürzer Isobenzalphtalid erhalten; auch im Verhalten stellt sie sich ihrem Isomeren an die

¹⁾ Diese Verbindung wurde früher (diese Berichte XVIII, 1263) Benzylphtalidin genannt, muss aber in Folge der abgeänderten Nomenclatur Gräbe's (diese Berichte XVIII, 1408) als Benzylphtalimidin, und ihr Nitrosoderivat als Benzylnitrosophtalimidin (statt Benzylnitrosophtalidin) bezeichnet werden.

Seite; sie ist ebenfalls ein Lacton und besitzt, wie die nachstehend beschriebenen Umsetzungen erkennen lassen, die Constitution



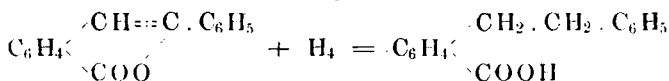
Da neben dem Isobenzalptalid Ammoniak bei der Reduction des Nitrobenzylidenphthalids entsteht, so ergibt sich für die Reaction folgende Gleichung:



Erhitzt man ein Gemisch von je 1 Theil Isobenzalptalid und rothem Phosphor mit 6 Theilen Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) 2½ Stunden auf 200°, verdünnt den Rohrinhalt darnach mit Wasser und extrahirt den unlöslichen Antheil mit Ammoniak, so geht in die Lösung Dibenzyl-*o*-carbonsäure (Schmp. 130—131.5°), deren Identität ausserdem durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt wurde:

Ber. für C ₁₅ H ₁₀ O ₂ .Ag	Gefunden
Ag 32.43	32.50 pCt.

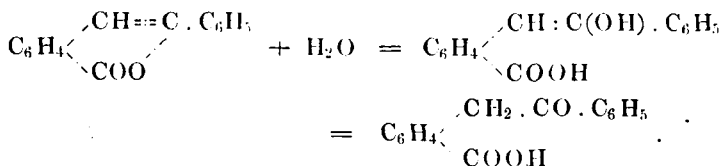
Die Reduction verläuft also folgendermassen:



Isobenzalptalid ist unlöslich in Ammoniak und in kalten, fixen Alkalilösungen; kocht man es jedoch mit einer Lösung von fixem Alkali, so löst es sich schliesslich, und wenn man nunmehr Salzsäure hinzufügt, so gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei haarfeiner, blendend weisser Nadeln; selbige sind leicht löslich in Alkohol und aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirbar, beginnen bei etwa 140° zu sintern, schmelzen bei 162—163° und schäumen bald darnach auf. Die Substanz hat die Formel C₁₅H₁₂O₃:

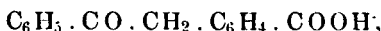
	Berechnet	Gefunden
C	75.00	74.92 pCt.
H	5.00	5.41 „

sie ist mithin durch Aufnahme eines Moleküls Wasser aus dem Isobenzalptalid entstanden:

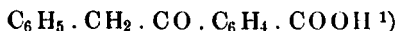


Hiernach erscheint sie als eine Carbonsäure des Desoxybenzoins, und zwar soll sie als

β -Desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure,



bezeichnet werden, da bereits eine andre Desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure



vom Schmelzpunkt 74—75°, die zum Unterschied das Präfix α erhalten mag, bekannt ist.

Die neue Verbindung zeigt alle Eigenschaften einer Säure, sie löst sich leicht in Ammoniak und fixem Alkali, geht beim Kochen mit aufgeschlammtem Baryumcarbonat in Lösung, und diese Lösung giebt mit Silbernitrat ein Silbersalz als flockigen Niederschlag, welcher bei der Analyse folgenden Silbergehalt zeigte:

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{AgO}_3$	Gefunden
Ag 31.12	30.75 pCt.

Das Verhalten der β -Desoxybenzoïncarbonsäure gegen Natriumamalgam lässt erkennen, dass in der That eine Ketonsäure vorliegt; setzt man nämlich die alkalische Lösung der Säure (oder die wässrig-alkoholische Lösung des Isobenzalpthalids) der Wirkung überschüssigen Natriumamalgams aus und übersättigt die Lösung nach 24—48 Stunden (ev. nach Verjagung des Alkohols) mit Salzsäure, so entsteht eine Emulsion, welche bald krystallinisch erstarrt. Die Kryställchen schmelzen bei etwa 125—127°, sind leicht in Aether sowie in Alkohol, schwieriger in Chloroform löslich und scheiden sich am besten aus verdünnter Essigsäure langsam als Krystallpulver ab; sie lösen sich aber nur partiell in Ammoniak und verdünntem Alkali, es bleibt eine geringe Emulsion zurück, und dieselbe Erscheinung wiederholt sich, so oft man die aus der ammoniakalischen Lösung gefällte Säure wieder zu lösen versucht.

Es wurde daher von der Analyse der freien Säure Abstand genommen und nur ein Silbersalz analysirt, welches durch Lösen der Säure in Barytwasser, Füllen des Barytüberschusses mit Kohlensäure und Zusatz von Silbernitrat zum klaren (zuvor aufgekochten) Filtrat als flockiger Niederschlag ausfiel:

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{AgO}_3$	Gefunden
Ag 30.94	31.43 pCt. ²⁾

¹⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1019.

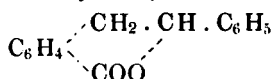
²⁾ Das beim Glühen des Silbersalzes hinterbliebene Silber enthielt geringe Mengen Kohle; daher das zu hohe Resultat.

Hiernach ist die freie Säure als

β -Toluylenhydrat-*o*-carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{array}$

aufzufassen. Sie ist isomer mit der früher ¹⁾ beschriebenen nunmehr als α -Verbindung zu bezeichnenden Säure, welche indess nicht in freiem Zustand existirt, sondern sofort in das entsprechende Lacton $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ übergeht. Die β -Säure geht ebenfalls, wenn auch nicht so leicht wie die α -Verbindung, in ein Lacton über; dies zeigte sich schon an der vorher erwähnten Beobachtung, dass stets ein Theil der Säure seine Löslichkeit in Ammoniak verliert. Die Umwandlung in das Lacton vollzieht sich aber leicht und vollständig, wenn man die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt; dabei entweicht Wasser unter Aufschäumen, und die verbleibende, syrupöse Masse schießt aus wässrigem, heissem Alkohol in farblosen, derben Nadeln resp. Säulchen vom Schmelzpunkt 89—90° an, welche nicht in Ammoniak und kaltem sondern erst in heissem, fixem Alkali löslich sind. Die Analyse derselben lässt mit hinreichender Sicherheit erkennen, dass das

Lacton der β -Toluylenhydrat-*o*-carbonsäure,



vorliegt:

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Gefunden
C	80.36	79.82 pCt.
H	5.36	5.38 »

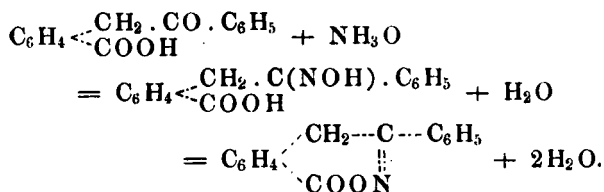
Die Einwirkung des Hydroxylamins auf β -Desoxybenzoïncarbonsäure verläuft in ganz analoger Weise, wie sie bei der α -Säure ²⁾ vor sich geht. Ein Gemisch gleicher Theile salzsaures Hydroxylamin und β -Säure wird mit etwa 20 Theilen Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure im Rohr circa 5 Stunden auf 100° erhitzt, dann die Lösung verdunstet, der zähe Rückstand mit Wasser ausgekocht und in wenig siedendem Alkohol gelöst; beim Erkalten derselben scheiden sich flache, schwachröthliche Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 137—139° ab, welche leicht von Alkohol und Chloroform, nicht von Ammoniak und kalter, dünner Natronlauge aufgenommen werden; mit heisser, verdünnter Lauge geben sie eine Lösung, aus welcher auf Zusatz concentrirter Natronlauge ein leicht wasserlösliches Natriumsalz in Krystallnadeln ausfällt. Die bei 137—139° schmelzende Substanz hat die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2$:

¹⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1021.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1260.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO_2$	I.	Gefunden II.	III.
C	75.95	75.40	75.78	— pCt.
H	4.64	4.80	5.00	— »
N	5.91	—	—	6.01 »

ist also nach folgender Gleichung entstanden:



und mithin Lacton der β -Benzylphenylacetoxim-*o*-carbonsäure zu nennen, wobei die Bezeichnung β den Unterschied der neuen Verbindung von der älteren isomeren (Schmelzpunkt 116—117°), welche α -Verbindung genannt werden mag, ausdrücken soll.

Die engen Beziehungen, welche nach vorstehenden Versuchen Isobenzalptalid mit Benzylidenptalid respective α - mit β -Desoxybenzoïncarbonsäure verknüpfen, legten es nahe, auch

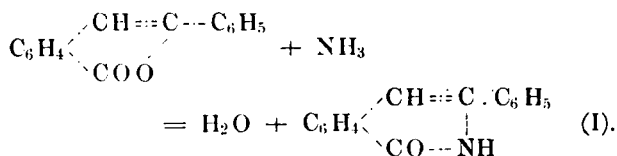
die Einwirkung des Ammoniaks auf Isobenzalptalid und β -Desoxybenzoïncarbonsäure

zu prüfen.

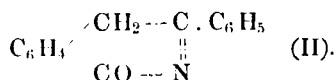
β -Desoxybenzoïncarbonsäure liefert, mit Ammoniak gelöst und bei 100° eingedampft, eine Krystallmasse, welche zum Theil aus unveränderter Säure, zum Theil aus einer in Ammoniak unlöslichen, bei 197° schmelzenden Verbindung besteht, die man bequemer wie folgt bereitet. Isobenzalptalid wird mit etwa 15 Theilen alkoholischem Ammoniak 10 Stunden in geschlossenem Rohr auf 100° erhitzt; es tritt zunächst Lösung ein, später scheiden sich demantglänzende, derbe Nadeln resp. Säulchen ab, deren Menge beim Erkalten des Rohres noch zunimmt. Die Substanz schmilzt bei 197°, löst sich nur sehr wenig in kaltem, etwas besser in heissem Alkohol und besitzt den Analysen zufolge die Formel $C_{15}H_{11}NO$:

	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO$	Gefunden
C	81.45	80.85 pCt.
H	4.98	5.10 »
N	6.34	6.35 »

Eine derartig zusammengesetzte Verbindung ist aus Isobenzalptalid und Ammoniak unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden, und dieser Vorgang lässt sich durch folgende Formeln geben:



Die zweite mögliche Formel wäre



Die neue Verbindung ist also isomer mit Benzalphtalimidin und möge daher als

Isobenzalphtalimidin

bezeichnet werden. Die Formel II entspricht der älteren, die Formel I der neuerdings für das Benzalphtalimidin aufgestellten Constitution zur Entscheidung zwischen beiden Formeln soll das Verhalten des Isobenzalphtalids gegen Methylamin u. s. w. geprüft werden.

Aus dem Isobenzalphtalimidin kann man durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid den Sauerstoff völlig eliminiren, während Benzalphtalimidin bei analoger Behandlung lediglich ein Chlorsubstitutionsproduct¹⁾ liefert.

Man erhitzt zu dem Ende ein Gemisch von Isobenzalphtalimidin und ca. 1.5 Theilen Pentachlorphosphor unter Zusatz von etwas Trichlorphosphor im Einschlussrohr etwa 4 Stunden auf ca. 200—220°. Das Rohr zeigt nur schwachen Druck und enthält eine strahlig krystallinische Masse, welche beim Zusatz von Alkohol unter starker Erhitzung fast völlig in Lösung geht, um sich beim Erkalten grösstentheils und zwar in haarfeinen Krystallen (A) wiederabzuscheiden; die Mutterlange giebt mit Wasser vermischt, eine bald erstarrende Emulsion, welche sich in wenig heissem Alkohol unter vorangehender Schmelzung löst, beim Erkalten in platten, zu Rosetten vereinten Nadeln vom Schmelzpunkt 70—75° wiederausfällt und noch nicht in einer zu mehreren Analysen genügenden Menge erhalten werden konnte. Das Hauptproduct (A) ist nur wenig in kaltem Alkohol löslich, schmilzt bei 162—163° und ist nach der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{NCl}_2$ zusammengesetzt:

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{NCl}_2$	I.	Gefunden	II.	III.	IV.	
C	65.69	65.27	65.46	—	—	—	pCt.
H	3.29	3.50	3.51	—	—	—	»
N	5.11	—	—	5.30	—	—	»
Cl	25.91	—	—	—	—	26.03	»

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1260.

Für die Bildung des Chlorkörpers kann man folgende Gleichung aufstellen:



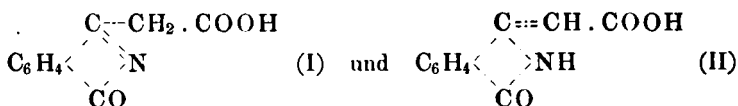
Zur Aufklärung seiner Constitution sind weitere Versuche im Gange.

486. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Methylenphthalids.

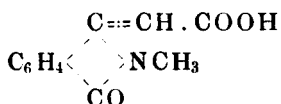
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCV; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

(Eingegangen am 15. August.)

W. Roser ¹⁾ hat gezeigt, dass das von Michael und mir beschriebene, aus Ammoniak und Phtalylessigsäure entstehende Phtalylacetamid ²⁾ nicht die ihm zugeschriebene Constitution besitzt, sondern eine Säure ist. Er hat sie Phtalimidylessigsäure genannt und von den beiden für sie in Frage kommenden Formeln

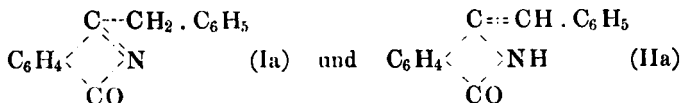


die erstere bevorzugt, weil er durch Einwirkung von Methylamin auf Phtalylessigsäure nicht die entsprechende methylierte Verbindung



zu erhalten vermochte.

Derselbe Forscher bringt nun die Phtalimidylessigsäure hinsichtlich der eigenthümlichen Bindungen des Stickstoffs in Beziehung zum Benzalphtalimidin (Phtalimidylbenzyl), für welches ebenfalls zwei Formeln:



¹⁾ Diese Berichte XVII, 2623.

²⁾ Diese Berichte X, 1556.