

In einer ausführlichen Abhandlung werde ich noch Näheres über die Aenderung des Schmelzpunktes der Metasäure und ihrer Gemische, je nachdem man die geschmolzene Masse rasch oder langsam erkalten lässt, mittheilen.

Zum Schlusse bemerke ich noch mit Hinweis auf eine Angabe von L. Liebermann (diese Berichte X, 862), dass nicht nur die Benzoësäure, sondern auch die drei Nitrobenzoësäuren ebenfalls, wenn auch in weit geringerem Grade mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

München, den 13. Juni 1877.

Laboratorium des Polytechnikums.

300. Rud. Biedermann: Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf aromatische Diamine.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXXII.)

Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.

Im Verlauf meiner Untersuchung über die Einwirkung der Anhydride zweibasischer Säuren auf zweisäurige Basen habe ich mich des Phtalsäureanhydrids bedient, und ich bin dabei zu einem ähnlichen Resultate gelangt, wie bei der gemeinschaftlich mit Hrn. Conen ausgeführten und früher mitgetheilten Untersuchung über die Einwirkung des Bernsteinsäureanhydrids auf Meta-Phenylendiamin¹⁾, nämlich dass der Säurerest nicht in den Benzolkern eines aromatischen Diamins eintritt, sondern dass bei dieser Condensation stets die NH_2 -Gruppen Wasserstoff verlieren.

Zunächst habe ich Toluyldiamin (Schm. 99°) und Phtalsäureanhydrid auf einander reagiren lassen. Wenn die beiden Substanzen, zu gleichen Molekülen etwa, einfach zusammengesmolzen und so lange eben bei der Schmelztemperatur erhalten werden, bis keine Wasserentwicklung mehr stattfindet, so erhält man eine braun gefärbte harte Masse, die an heisses Wasser noch etwas Toluyldiamin und etwas Phtalsäure abgibt. Wird sodann die Masse mit Alkohol ausgekocht, so löst sich in diesem ein Theil, während der unlösliche Rest aus Eisessig krystallisirt zu erhalten ist.

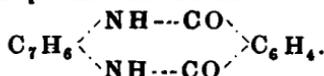
Aus der alkoholischen Lösung krystallisirten seideglänzende Nadeln von lebhaft goldgelber Farbe, der Körper aus der essigsäuren Lösung scheidet sich in harten schneeweissen Krystallen ab.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1668.

Die erstere Verbindung gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Theorie.		Versuch.					
C ₁₅	180	71.42	71.65	71.41	verl.			
H ₁₂	12	4.76	4.96	4.45	4.96			
N ₂	28	11.11	—	—	—	10.93	10.95	11.07
O ₃	32	12.71	—	—	—	—	—	—
	252	100.00						

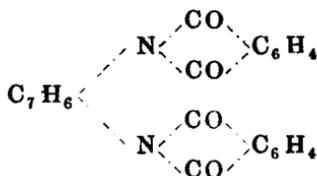
Diese Zahlen entsprechen der Formel:



Es ist Monophthalyltoluyldiamin. Der Körper schmilzt bei 192°. Sehr geringe Beimengungen drücken den Schmelzpunkt erheblich herab, so dass eine sehr häufig wiederholte Umkrystallisation erforderlich wird, wobei als Lösungsmittel Nitrobenzol sich von besonders gutem Erfolg erwiesen hat.

Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem nur sehr wenig. Von kaltem Alkohol wird er wenig, von heissem reichlich gelöst, ebenso von Nitrobenzol und von Essigsäure. Beim Kochen mit Natronlauge zerfällt er schnell in Toluyldiamin und Phthalsäure. Dieselbe Zersetzung erleidet er durch concentrirte Salzsäure. Verdünnte Salzsäure dagegen giebt Anlass zur Entstehung eines neuen Körpers, über den ich weiter unten ein paar Worte sagen werde.

Derjenige Theil, welcher in Alkohol unlöslich, dagegen aus Essigsäure krystallisirt zu erhalten war, erwies sich durch die Analyse als Diphtalyltoluyldiamin:



	Theorie.		Versuch.		
C ₂₃	276	72.25.	72.12	—	—
H ₁₄	14	3.66	4.10	—	—
N ₂	28	7.32	—	7.80	7.90
O ₄	64	16.77	—	—	—
	382	100.00			

Das Diphtalyltoluyldiamin ist in Wasser und Alkohol ganz unlöslich. Heisser Eisessig löst es und scheidet es beim Erkalten in kleinen glänzenden Krystallen aus. Schmelzpt. 232°—233°. Beim Kochen mit Natronlauge wird es nur allmählig zersetzt. Salzsäure übt keinen Einfluss darauf aus.

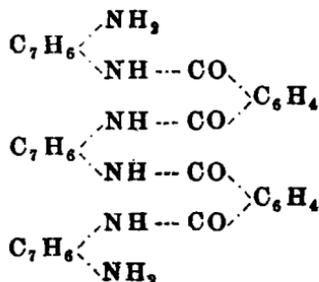
Ich habe die Umstände der Einwirkung von Phtalsäure auf Toluylendiamin in mannigfacher Weise abgeändert. Wenn Anhydrid und Base unter Zusatz von Phosphoranhydrid oder von concentrirter Schwefelsäure mit einander erhitzt werden, so entstehen ebenfalls die beiden eben beschriebenen Körper; die Ausbeute ist dabei indessen gering.

Ich liess auch Phtalylchlorid auf salzsaures Toluylendiamin einwirken. Wiederum blieb der Benzolwasserstoff intact und die erwähnten Condensationsproducte entstanden.

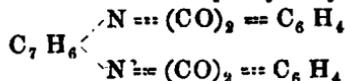
Bei Anwendung wasserentziehender Mittel von geringerer Kraft entsteht vorwiegend das gelbe Monophtalyltoluylendiamin. Dies ist z. B. der Fall, wenn man mit essigsäurem Natrium schmilzt, oder dasselbe der alkoholischen Lösung zufügt und erhitzt.

Als ich starken Alkohol als wasserentziehendes Mittel benutzte, entstand fast ausschliesslich der gelbe Körper. Eine alkoholische Lösung von Toluylendiamin und Phtalsäureanhydrid wurde so lange gekocht, bis der Alkohol verdampft war. Alsdann wurde die Masse mit Wasser behandelt, worin sich nur wenig löst. Durch Lösen in Alkohol und Krystallisiren erhält man das Monophtalyltoluylendiamin rein.

Wird dieser Körper mit verdünnter Salzsäure gekocht, so zersetzt er sich nicht sofort unter Wasseraufnahme in seine Bestandtheile, sondern so entsteht ein Zwischenproduct, indem drei Moleküle ein Molekül Phtalsäure abspalten. In wässriger Lösung findet sich das salzsaure Salz einer Base von der Formel



Es bleibt ein geringer unlöslicher Rückstand, und dieser ist Diphtalyltoluylendiamin. Das freiwerdende Molekül Phtalsäure lagert sich also an ein viertes Molekül Monophtalyltoluylendiamin und bildet



Das salzsaure Salz der Basis krystallisirt in hübschen rhombenartigen Blättchen und liefert mit Platinchlorid ein röthlich hellgelbes Platinsalz. Dies gab bei der Analyse 19.16 pCt. und 19.14 pCt. Pt,

während die Formel $C_{37}H_{34}N_6O_4(HCl)_2 \cdot PtCl_4$ 19.35 pCt. verlangt. Die Base selbst ist sehr löslich in Wasser und schwer in reinem Zustande zu erhalten. Bei wiederholtem Eindampfen des salzsauren Salzes, besonders in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure, wird noch mehr Phtalsäure abgespalten, und es entsteht salzsaures Toluyldiamin.

Hierbei erwähne ich, dass dieser basische Körper gleichzeitig auch von Hrn. Rob. Schiff in Rom erhalten worden ist. Dieser Herr hatte eine Mittheilung darüber bereits für die Veröffentlichung niedergeschrieben, als er durch die Lectüre meiner früheren Notiz Kenntniss davon nahm, dass ich mich schon seit längerer Zeit mit diesem Gegenstande beschäftige. Er stellte mir in Folge dessen in sehr loyaler Weise seine Arbeit zur Verfügung. Er hat die Muttersubstanzen in alkoholischer Lösung auf einander reagiren lassen, ähnlich wie ich es oben beschrieben habe und aus dem gelben Körper das Platinsalz der Basis erhalten. Ich theile die von ihm erhaltenen analytischen Zahlen der Platinbestimmung mit.

	Theorie.	Versuch.
Pt	19.35 pCt.	18.85 pCt. 19.11 pCt.

Bei der grossen Aehnlichkeit, welche das Verhalten der Anhydride mit dem der Aldehyde zeigt — eine Aehnlichkeit, die z. B. neuerdings in dem von Hrn. Baeyer aus Furfurol und Essigsäure dargestellten Körper



und in der von den HH. Michael und Gabriel aus Phtalsäureanhydrid und Essigsäure erhaltenen Verbindung



festgestellt worden ist — war eigentlich zu erwarten, dass der Anhydridsauerstoff verschiedenen NH_2 -Gruppen Wasserstoff entziehen würde, also etwa wie bei der zuletzt beschriebenen Basis Diphtalyltritoluyldiamin; denn so verhalten sich in der Regel die Aldehyde. Es entsteht aber in beträchtlicher Menge der in Essigsäure lösliche, schwer schmelzbare Körper, beim Toluyldiamin sowohl, als auch bei den Phenylendiaminen.

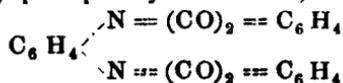
Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Paraphenylendiamin.

Lässt man Phtalsäureanhydrid auf Paraphenylendiamin¹⁾ in vorhin erwähnter Art auf einander einwirken, so zeigen sich ganz aus-

¹⁾ In Bezug auf die Darstellung der Phenylendiamine durch Destillation eines Gemisches der salzsauren Salze mit Soda aus kleinen Retorten will ich erwähnen, dass die Operation sehr gut vor sich geht, wenn man einen guten Wärmeleiter, z. B. Eisenspäthe hinzumischt.

loge Verhältnisse. Auch hier erhält man einen in Alkohol und einen in Essigsäure löslichen Körper.

Das Diphtalylparaphenylendiamin,



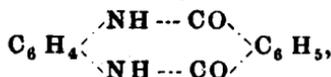
krystallisirt aus Essigsäure, in der er ziemlich schwer löslich ist, in harten, glänzenden Nadeln, welche bei 295° schmelzen, wobei die Substanz schwarz wird.

Die Analyse ergab:

	Theorie.		Versuch.	
C ₂₃	264	71.73	71.77	—
H ₁₂	12	3.26	4.06	—
N ₂	28	7.61	—	7.86
O ₄	64	17.40	—	—
	<u>238</u>	<u>100.00</u>		

Sein Verhalten gegen Reagentien ist durchaus dasjenige der entsprechenden vorhin beschriebenen Toluylendiaminverbindung.

Das Monophthalylparaphenylendiamin,



ist nur durch häufige Krystallisation aus Alkohol einigermaßen rein zu erhalten; doch behält die Masse, ein Pulver von sehr kleinen Krystallen, immer einen Stich ins Grauliche. Schmelzpunkt 182°.

	Theorie.		Versuch.	
C ₁₄	168	70.59	70.20	—
H ₁₀	10	4.20	4.20	—
N ₂	28	11.76	—	11.55
O ₂	22	13.45	—	—
	<u>238</u>	<u>100.00</u>		

Wird dieser Körper mit verdünnter Salzsäure erwärmt, so liefert die von einem unlöslichen Rückstand (Diphtalylparaphenylendiamin) getrennte Lösung das gut krystallisirende salzsaure Salz einer Base C₃₄H₂₅N₄O₄(NH₂)₂.

Dieses giebt eine gelbe Platinchloridverbindung, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein zu erhalten ist. Die Analyse desselben ergab 21.02 und 20.02 pCt. Pt, während die Theorie 19.78 pCt. Pt verlangt.

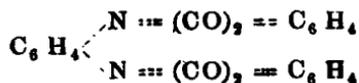
Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Meta-Phenylendiamin.

Wir haben hier durchaus dieselben Erscheinungen wie vorhin, so dass wir über Darstellung u. s. w. kein Wort zu verlieren brauchen.

Das Diphthalylmetaphenylendiamin ist aus Eisessig krystallisirt zu erhalten. Es ist in reinem Zustand weiss; es schmilzt bei 252° und sublimirt bei sehr hoher Temperatur.

	Theorie.	Versuch.	
C	71.73	71.22	—
H	3.26	3.50	—
N	7.61	—	7.85.

Dies sind die von der Formel



verlangten Zahlen.

Das Monophthalylmetaphenylendiamin ist nur schwierig durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein zu erhalten. Es krystallisirt in kleinen Wärzchen, die ich nicht ganz farblos, sondern stets etwas bräunlich gefärbt bekommen konnte. Schmelzpunkt 178°.

Die braune Farbe hatte Einfluss auf die Analyse:

	Theorie.	Versuch.	
C	70.59	69.57	—
H	4.20	4.49	—
N	11.76	—	11.51

Das Verhalten gegen Reagentien ist vollkommen dasjenige der analogen Verbindungen. Mit verdünnter Salzsäure zersetzt, giebt diese Verbindung eine Base, die ein hübsches gelbes Platinsalz bildet. Auf die Analyse desselben wurde bei der vollkommenen Aehnlichkeit, die sich mit den correspondirenden Körpern zeigte, verzichtet.

Toluylendiamin, welches Hr. Lenssen aus Paratoluidin durch Acetyliren, Nitriren und Reduciren dargestellt hatte (Schmelzp. 80°), lieferte Diesem und mir beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid zwei farblose Körper, von denen der in Alkohol lösliche bei 104°, der aus Essigsäure krystallisirte bei 272° schmilzt.

Alle diese Verbindungen geben mehr oder weniger leicht krystallisirte Nitrosstitutionsproducte, die noch nicht näher untersucht worden sind. Beim Hinzufügen von Kaliumnitrit zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der basischen Verbindungen entstehen, wie es scheint, gelbe krystallinische Nitrosoderivate, die vielleicht nicht ohne Interesse sind.

Auffallend erscheint es mir noch, dass das Monophthalyltoluylendiamin leuchtend gelb gefärbt ist, während alle die andern analogen (auch die isomere) Verbindungen farblos sind, abgesehen von leichten Färbungen ins Graue und Braune, die wohl geringen Verunreinigungen zuzuschreiben sind.

Wenn die Diamine mit Phtalsäureanhydrid sehr stark erhitzt werden, so bilden sich dunkel gefärbte Producte, die sich zum Theil

in Alkohol, zum Theil in Essigsäure mit hochrother Farbe lösen, und deren Lösung eine sehr lebhaft grüne Fluorescenz zeigt. Die Körper sind aus diesen Lösungen nur in amorphem Zustande zu erhalten und noch nicht näher untersucht worden. Auf Zusatz von Brom scheiden sich unlösliche roth gefärbte Bromverbindungen aus. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier den Phtaleinen analoge Körper vorliegen.

Im Anschluss an diese Untersuchung steht die Prüfung der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Harnstoffe und Amide zweibasischer Säuren. Beim Zusammenschmelzen mit Harnstoff selbst entsteht unter Kohlensäure- und Ammoniakabspaltung Phtalimid (den Schmelzpunkt desselben fand ich bei 228—229° liegen¹⁾). Beim Kochen des Anhydrids und Harnstoffs mit starkem Alkohol scheint eine moleculare Verbindung von Phtalsäure und Harnstoff zu entstehen, welche schon unter Wasser schmilzt und bei stärkerem Erhitzen ebenfalls Phtalimid liefert. Auch durch Behandlung von Harnstoff mit Phtalylchlorid entsteht dieser Körper und anstatt Kohlensäure entwickelt sich Phosgengas.

Correspondenzen.

301. R. Gerstl: Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

3785. W. R. Lake, London. (O. Holden, New-York.) „Legierungen zum Schutze von Eisen gegen Oxydation, Corrosion u. s. w.“
Datirt 30. Oktober 1875.

3804. J. Finney, Winlaton, Engl. „Mittel gegen die Klauenseuche.“
Datirt 2. November 1875. P. P.

3826. Cornforth, Ratcliff und Ratcliff, Birmingham. „Leuchtgasfabrikation.“
Datirt 3. November 1875. P. P.

3831. H. Hahn, London. (E. J. Daschbach, Pittsbury, Penns., V. St.) „Leuchtgas aus Petroleum.“
Datirt 4. November 1875. P. P.

3860. W. Crookes, F. R. S., London. „Verwandlung von Lichtstrahlen in mechanische Kraft.“
Datirt 5. November 1875.

Gegenstand des Patentes ist das bekannte Crookes'sche Radiometer.

¹⁾ Vgl. Michael, diese Berichte X, 579.