

$\frac{ak}{1000}$ das Gewicht der Fettsäuren. Hätte man p g eingewogen, so ist die procentische Ausbeute

$$S = \frac{ak}{10p}.$$

Brünn, Laboratorium für chemische Technologie an der k. k. technischen Hochschule.

262. A. Piutti: Ueber Phtalamidbenzoessäure.

(Eingegangen am 30. Mai.)

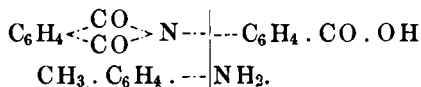
Nachstehende Mittheilung bildet eine Fortsetzung meiner Arbeit über Phtalursäure (Ann. Chem. Pharm. 214, 17) und schliesst sich zunächst an Untersuchungen von Prof. Hugo Schiff über Aldehydverbindungen der Metaamidbenzoessäure und des entsprechenden Amids (Ann. Chem. Pharm. 210, 114 und 218, 185). In diesen letzteren ist nachgewiesen worden, dass die Aldehydderivate des Amidobenzamids bei Einwirkung von Anilin wieder das Amid zurückbilden, indem zugleich der zweiwerthige Aldehydrückstand in das Anilin eintritt. In gleicher Weise (a. a. O. 194) wurde aus Phtalamidobenzamid und Anilin wieder Amid und Phtalanil erhalten.

Im Anschluss hieran habe ich das Verhalten des Anilins zu der bereits von Gabriel (diese Berichte XI, 2262) beschriebenen Phtalamidbenzoessäure eingehender studirt. Es wird hierbei zunächst kein Anilid dieser Säure gebildet und die Reaktion ist ziemlich complexer Natur. In verschiedenen Operationen und unter scheinbar gleichen Verhältnissen verlief die Reaktion in sehr verschiedener Weise und lieferte bald ungefärbte, leicht krystallisirende, hoch schmelzende Körper, bald gefärbte, schlecht krystallisirende, niedrig schmelzende Massen.

In allen Fällen bildeten sich aber grössere Mengen von Phtalanil und immer war in dem Reaktionsprodukt noch Phtalamidbenzoessäure, vorhanden, auch wenn das Anilin in starkem Ueberschusse angewandt wurde.

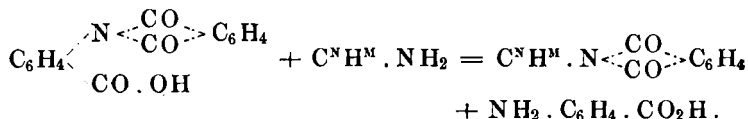
Phtalamidbenzoessäure zerfällt beim Erhitzen für sich in Kohlensäure und in Phtalanil. Es war nun zunächst zu untersuchen, ob die in Anilin gelöste Säure beim Kochen in gleicher Weise zerfalle oder ob das Anilin bei der Bildung des Phtalanils betheiligt sei. Es konnte dies durch die Einwirkung kochenden Paratoluidins entschieden werden. Dient die Base nur als Lösungsmittel, so musste auch in diesem Falle

Phtalanil entstehen. Ist sie aber bei der Umsetzung betheiltigt, so musste sich Tolyphthalimid bilden.



Dieses letztere ist nun auch in der That der Fall. Das Tolyphthalimid wurde in bei 201—202° schmelzenden Krystallen erhalten und aus diesen durch Destillation mit Kalihydrat wieder Paratoluidin abgeschieden.

Da sich bei Einwirkung dieser Basen auf die Phtalamidobenzoësäure keine Kohlensäure entwickelt, so musste sich, wie bei den Versuchen von Hugo Schiff mit den Derivaten des Amidobenzamids wieder Amidobenzoësäure zurückgebildet haben und es konnte dieselbe in der That in den Waschwassern des Rohprodukts der Reaction aufgefunden und daraus als Chlorhydrat abgeschieden werden. — Auch bei Einwirkung von Toluidin war schliesslich noch unveränderte Phtalamidobenzoësäure vorhanden. Die Einwirkung von primären Monaminen auf die Säure erfolgt also nach der Gleichung:



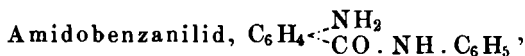
In ähnlicher Weise wird bei Einwirkung von Ammoniak Phtalimid gebildet, welches ich als

Argentammoniumphthalimid, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N} \text{Ag} \cdot \text{NH}_3$, analysirt habe.

Bei Untersuchungen über die Ursache der scheinbar unvollständigen Umwandlung der Phtalamidobenzoësäure, auch beim Kochen mit stark überschüssiger Base, gelangte ich zur auffallenden Thatsache, dass die Umsetzungsprodukte dieser Säure unter gleichen Verhältnissen wieder aufeinander einwirken und wieder Phtalamidobenzoësäure zurückbilden können, so dass sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der Säure und ihren Zersetzungsprodukten herstellt. In solcher Weise habe ich beim Erhitzen von Amidobenzoësäure mit Phtalanil oder Phtalimid unter Abscheidung von Anilin oder Ammoniak wieder reichliche Mengen von Phtalamidobenzoësäure erhalten.

Zur weiteren Aufklärung der hier in einander spielenden Reactionen musste auch die Einwirkung von Anilin auf Amidobenzoësäure besonders studirt werden. Prof. Schiff übergab mir zu diesem Zwecke das krystallisirte Chlorhydrat einer Base, welche er bereits vor einigen Jahren in dieser Reaction erhalten hatte. Es wurde aus salzsäure-

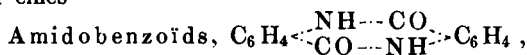
haltigem Wasser umkrystallisirt und daraus durch Ammoniak die bei 129° schmelzende, in silberglänzenden Schuppen krystallisirende freie Base abgeschieden. Analyse der Base und des Chlorhydrats ergeben, dass es



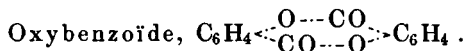
war. Dieses Anilid entsteht nur bei längerem Kochen von Amidobenzoësäure mit überschüssigem Anilin; es ist schon von Engler und Volkhausen (diese Berichte VIII, 35) durch Reduktion des Metanitrobenzanilids erhalten worden. Ihr Präparat bildete lange schon bei 114° schmelzende Nadeln. Den oben angegebenen Schmelzpunkt von 129° habe ich indessen mit meinen Präparaten wiederholt controlirt.

Das Amidobenzanilid giebt mit Furfurol das prachtvoll rothe Derivat, wie es Hugo Schiff mit aromatischen Amidosäuren und den entsprechenden Amidon erhalten hat. Diese Reaktion hat auch im Laufe dieser Untersuchung öfters dazu gedient, um frei gewordene Amidobenzoësäure oder überhaupt aromatische Verbindungen mit Amidgruppen im Benzolkern nachzuweisen. — Das Amidobenzanilid findet sich in grösserer Menge in den oben erwähnten niedrig schmelzenden und weniger gut krystallisirenden Rohprodukten der Einwirkung von Anilin auf Phtalamidobenzoësäure.

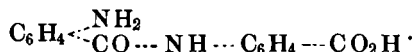
Wird Amidobenzanilid mit Anilin auf etwa 200° erhitzt, so entsteht kein Anilobenzanilid, aber allmählich tritt Anilin aus der Verbindung aus und es bilden sich Anhydride der Amidobenzoësäure. Wird die beim Erkalten erhärtende Masse mit Alkohol ausgekocht, so löst dieser ein Anhydrid, welches dann beim Eindampfen in Warzen krystallisirt, welche gegen 225° schmelzen. Die Analyse entspricht der Formel eines



ähnlich zusammengesetzt wie die entsprechenden



Es kann als das Anhydrid einer früher von Harbordt (Ann. Chem. Pharm. 123, 287) durch Erwärmen von Amidobenzoësäure in Salzsäuregas auf 200° erhaltenen Verbindung betrachtet werden. Dieser letzteren Verbindung kommt wahrscheinlich die Formel zu:

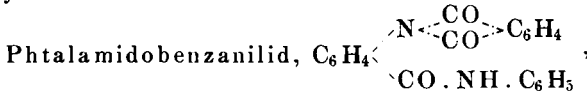


Das Amidobenzoïd ist auch etwas in Benzol, Chloroform und in Aether löslich.

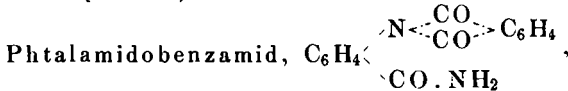
Beim Auskochen der Rohanhydride mit Alkohol bleibt ein weisses amorphes, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver,

welches bei der Analyse dieselben Werthe giebt wie das vorige und ohne Zweifel ein Polyamidbenzoïd ist. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser unverändert gefällt. Die beiden Anhydride werden durch Anilin und Ammoniak auch bei hoher Temperatur unter Druck nicht angegriffen, aber beim Erwärmen mit starker Kalilauge geben sie wieder Amidobenzoësäure.

Aus dem Amidobenzanilid kann endlich durch Schmelzen mit Phtalanhydrid das



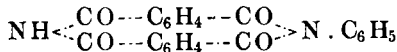
erhalten werden. Die Reaction vollendet sich zwischen 120 und 130° und giebt theoretische Ausbeute. Die Verbindung ist das dem bereits von H. Schiff (a. a. O.) beschriebenen



analoge Anilid.

Aus Alkohol krystallisirt das Anilid in warzenförmigen Aggregaten kleiner Prismen, welche bei 207—209° schmelzen. Beim Erwärmen zersetzt es sich in complexer Weise und giebt eine grössere Menge von Phtalanil. Wird letzteres mit Amidobenzanilid zusammengeschmolzen, so entsteht wieder etwas Phtalamidobenzanilid, aber die Reaction geht nicht so leicht vor sich wie die entsprechende der Amidobenzoësäure.

Wird Phtalimid mit Anilin erhitzt, so geht ersteres allmählich vollständig in Phtalanil über, während Ammoniak entweicht. Umgekehrt wird Phtalanil auch bei höherer Temperatur durch trockenes Ammoniak nicht angegriffen, ebensowenig durch trockene Destillation mit überschüssigen Salmiak. Diese Versuche hatten zum Theil den Zweck, eine Verbindung



darzustellen, welche übrigens auch direkt durch Zusammenschmelzen von Phtalimid mit Phtalanil nicht erhalten werden konnte.

Im Verfolge vorstehender Untersuchungen, welche in der *Gazzetta chimica* ausführlicher dargelegt werden sollen, habe ich noch das Verhalten von Phtalanhydrid zu anderen Amidosäuren und zu einigen sekundären Monaminen geprüft und besitze bereits Resultate mit Asparagin, Asparaginsäure, Diphenylamin, Coniïn und einigen anderen aromatischen Aminen.

Florenz, Prof. Schiff's Laboratorium.