

561. W. Roser: Ueber das sogenannte Phtalylacetamid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von Gabriel als Phtalylacetamid bezeichnete Verbindung, welche entsteht, wenn Phtalylessigsäure in Ammoniak gelöst wird, besitzt nicht die dieser Bezeichnung entsprechende Constitution, denn dieselbe ist eine Säure, wie sich schon aus ihrer Darstellung ergibt; sie muss aus der ammoniakalischen Lösung durch Zusatz von Säure abgeschieden werden. Ich habe einige Salze dieser vielleicht Phtalimidylelessigsäure zu nennenden Verbindung dargestellt.

Das Calciumsalz der Phtalimidylelessigsäure fällt beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorcalcium als weisses, krystallinisches Pulver aus, welches in Wasser beinahe unlöslich ist. Das lufttrockene Salz ist nach der Formel $C_{10}H_6O_3N + \frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt, das Krystallwasser entweicht beim Trocknen über 100° .

	Berechnet	Gefunden
Calcium	9.21	9.55 pCt.
Wasser	4.14	3.79 »

Das Baryumsalz, durch Kochen der Verbindung mit frisch gefälltem Baryumcarbonat oder wie das Calciumsalz dargestellt, ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen Prismen; es hat die Zusammensetzung $C_{10}H_6O_3N + 2H_2O$, das Krystallwasser entweicht beim Trocknen über 100° .

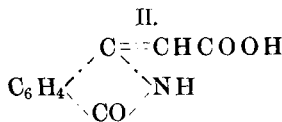
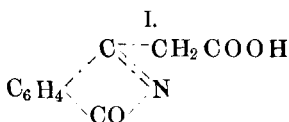
	Berechnet	Gefunden
Baryum	23.41	23.54 pCt.
Wasser	12.30	11.08 »

Das aus dem Baryumsalze durch Umsetzung mit Silbernitrat erhaltene Silbersalz ist in Wasser unlöslich und nicht krystallinisch. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_6O_3NAg$.

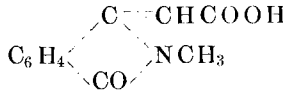
	Berechnet	Gefunden
Silber	36.49	36.29 pCt.

Wenn man die Phtalimidylelessigsäure mit Alkalien kocht, wird Ammoniak abgespalten und aus der Lösung wird durch Säuren Acetophenoncarbonsäure abgeschieden.

Die Phtalimidylelessigsäure wird, da sie Carbonate zersetzt, das Carboxyl der Phtalylessigsäure noch enthalten und es kommen für sie daher nur die folgenden Constitutionsformeln in Frage:

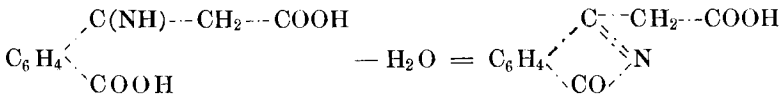


Von diesen gebe ich der ersteren den Vorzug, weil die zweite auch die Entstehung einer Verbindung



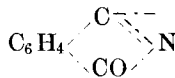
bei der Einwirkung von Methylamin auf Phtalylessigsäure erwarten lässt; eine solche entsteht jedoch nicht, selbst beim Erwärmen der Lösung von Phtalylessigsäure in Methylamin; man erhält schliesslich Acetphenoncarbonsäure.

Es liegt nahe, für die Entstehung der Phtalimidylelessigsäure eine intermediäre Bildung von Benzoylessig-*o*-carbonsäure anzunehmen, welche dann zuerst das Carbonyl-Sauerstoffatom gegen Imid austauscht; schliesslich würde eine Wasserabspaltung stattfinden:

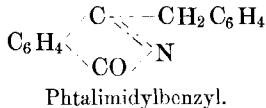


Dann müsste jedoch die Benzoylessig-*o*-carbonsäure im Entstehungszustand leichter mit Ammoniak reagiren, als die schon gebildete Säure, denn diese verändert sich, in Ammoniak gelöst, nicht wie die Phtalylessigsäure, sie liefert keine Phtalimidylelessigsäure.

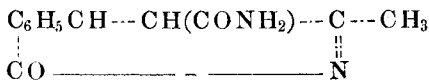
Dass Verbindungen mit der eigenthümlichen Atomgruppe



aus den entsprechenden Ketonensäuren entstehen können, hat schon Gabriel beobachtet, denn nach ihm liefert die Desoxybenzoincarbon-säure mit Ammoniak behandelt die Verbindung



Auch aus der Phenylacetylbernsteinsäure entsteht (nicht veröffentlichte Beobachtung von Herrn A. Weltner) bei Einwirkung von Ammoniak eine Verbindung, welcher er die Constitution



nuschreibt.

Danach würde diese Verbindung den obigen entsprechen und vermuthlich geben alle γ - und δ -Ketonensäuren mit Ammoniak derartige Körper, welche vielleicht zu Pyrrol resp. Pyridin in näherer Beziehung stehen.

Das Phtalylpropionamid von Gabriel ist mit grosser Wahrscheinlichkeit als Phtalimidylpropionsäure, als das Homologe der Phtalimidylessigsäure zu bezeichnen.

Reducirt man die Phtalimidylessigsäure in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich dunkelviolett, und Salzsäure fällt eine beinahe schwarze, nicht näher untersuchte Verbindung.

562. H. Hager: Ueber die Einwirkung von Chlorameisensäureäther auf Paranitranilin.

[Aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 14. November.)

Vorliegende Arbeit, die auf Veranlassung des Hrn. Prof. Hübner unternommen und unter steter Leitung desselben ausgeführt wurde, schliesst sich eng an die ebenfalls aus dem hiesigen Laboratorium stammende von Rudolph an, der einige Derivate beschrieb, die er durch Einwirkung von Chlorameisensäureäther auf Orthonitranilin erhielt¹⁾.

p-Nitrophenylurethan (Phenylparanitrourethan).

Man erhält dasselbe in Form einer dunkel- bis hellbraunen krystallinischen Schmelze bei ungefähr 3stündigem Erhitzen von 6 g Paranitranilin mit 6 g Chlorameisensäureäther in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 120—130° C. unter reichlicher Entwicklung von Salzsäuregas. Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich mit dunkelbrauner Farbe in Alkohol, aus welchem sie in langen, seidenglänzenden, hell- bis dunkelbraunen Nadeln krystallisirt, die bei 129° C. schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
für C_6H_4 $\begin{matrix} \text{I} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$		
$\begin{matrix} \text{p} \\ \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$		
C	51.43	51.54 pCt.
H	4.76	4.96 »
N	13.33	13.54 »
O	30.48	— »

In den eingedampften Mutterlaugen fand sich stets in sehr geringen Mengen ein krystallisirter, blauer, metallisch glänzender Körper

¹⁾ Diese Berichte XII, 1295.